中国材料工程大典

中国机械工程学会 中国材料研究学会



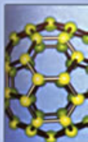
中国材料工程大典编委会





第14卷 粉末冶金材料工程





韩凤麟 马福康 曹勇家 主编



化学工业出版社

CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

中国材料工程大典

中国机械工程学会 中国材料研究学会



中国材料工程大典编委会

第14卷 粉末冶金材料工程

韩凤麟 马福康 曹勇家 主编



化学工业出版社

·北 京·

（京）新登字 039 号

内容简介

中国材料工程大典是中国机械工程学会和中国材料研究学会共同组织全国 39 位院士、百余位各学科带头人、千余位材料工程专家共同执笔编写，全面反映当今国内外材料工程领域发展的最新资料和最新成果，集实用性、先进性和权威性于一体的大型综合性工具书。中国材料工程大典包括材料工程基础、钢铁材料工程、有色金属材料工程、高分子材料工程、无机非金属材料工程、复合材料工程、信息功能材料工程、粉末冶金材料工程、材料热处理工程、材料表面工程、材料铸造成形工程、材料塑性成形工程、材料焊接工程、材料特种加工成形工程、材料表征与检测技术等内容，涵盖了材料工程的各个领域，将最新的实用数据（特别是与国际接轨的标准数据）、图表与先进实用的科研成果系统地集合起来，并附应用实例，充分展示了材料工程各领域的现状和未来。中国材料工程大典不仅可以满足现代企业正确选材，合理用材，应用先进的材料成形加工技术，提高产品质量和性能，降低产品成本，增强产品市场竞争力的需要，而且对推动中国材料科学与材料成形加工技术的不断创新，促进制造业的发展，提高我国制造业的竞争能力，具有重要的现实意义。

本书为第 14 卷，粉末冶金材料工程。主要内容包括金属粉末生产与特性、金属粉末性能测试与相应标准、成形与固结、后续加工与质量控制、粉末冶金材料、粉末冶金材料应用与新发展等。

本书主要供具有大专以上文化水平，从事材料工程研究的工程技术人员在综合研究和处理粉末冶金材料工程的各类技术问题时使用，起备查、提示和启发的作用，也可供研究人员、理工院校的有关师生参考。

图书在版编目（CIP）数据

中国材料工程大典. 第 14 卷，粉末冶金材料工程/韩凤麟，马福康，曹勇家主编 .—北京：化学工业出版社，2005.8
ISBN 7-5025-7316-X

Ⅰ. 中… Ⅱ. ①韩…②马…③曹… Ⅲ. ①材料科学②粉末冶金—材料 Ⅳ. ①TB3②TG156

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2005）第 094437 号

中国材料工程大典
第 14 卷
粉末冶金材料工程
中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会
韩凤麟　马福康　曹勇家　主编
责任编辑：周国庆　陈志良　李骏带
责任校对：陶燕华
封面设计：雷嘉琦
*
化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里 3 号　邮政编码：100029）
购书咨询：（010）64982530
（010）64918013
购书传真：（010）64982630
http://www.cip.com.cn
*
新华书店北京发行所经销
北京蓝海印刷有限公司印装
开本 880mm×1230mm 1/16　印张 67¾　字数 3150 千字
2006 年 1 月第 1 版　2006 年 1 月北京第 1 次印刷
ISBN 7－5025－7316－X
定价：200.00 元

序

材料是当代社会经济发展的物质基础，也是制造业发展的基础和重要保障。进入21世纪以来，随着经济全球化的发展和中国的崛起，现代制造业的重心正不断向中国转移。据统计，今天中国制造业直接创造国民生产总值的1/3以上，约占全国工业生产的4/5，为国家财政提供1/3以上的收入，占出口总额的90%。但是与发达国家相比，我国制造业的水平不高、自主创新能力不足、高端市场竞争力还不强。我国虽然已是世界制造业大国，但还不是世界制造业强国。在有关因素中，材料工程基础薄弱是制约我国制造业发展的关键因素。广义的材料工程包括材料制备、测试和加工成形过程。为了提高我国制造业的水平和竞争力，突破材料工程这个薄弱环节，中国机械工程学会和中国材料研究学会牵头，会同中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会共同组织编撰《中国材料工程大典》（简称《材料大典》），其目的是力图为我国制造业提供一部集科学性、先进性和实用性于一体的综合性专业工具书。以满足广大科技工作者的迫切需求，为科技自主创新和我国制造业的崛起加强技术基础。

经过5年多的艰苦努力，《材料大典》终将出版了。这部共26卷约7000万字的巨著，是39位两院院士和1200余位参编专家教授们辛勤劳动的智慧结晶。有的作者为此牺牲了健康，如一位退休了的总工程师，为了把他多年的研究成果和实践经验写成书稿，由于长时间写作，导致眼睛视网膜脱落……。这种敬业精神与坚强毅力是值得我们学习铭记的。借此机会，我们要感谢中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会的支持。这些学会的众多专家教授积极参与了《材料大典》编写工作，与中国机械工程学会和中国材料研究学会的专家教授一起完成这项艰巨任务，从而使《材料大典》在完整性与先进性、科学性与实用性的结合上得到了加强；我们要感谢科学技术部、国防科学技术工业委员会、国家自然科学基金委员会、中国科学技术协会、中国科学院、中国工程院，以及各协作单位对编写工作的大力支持和积极帮助；我们也要感谢师昌绪院士等顾问的殷切指导，他们在编委会的两次工作会议上提出了许多重要的意见和建议，平时也给予了经常关心和指导，使我们少走了许多弯路；我们还要对关心和支持《材料大典》编写工作的科研院所、院校、企业以及有关人员表示感谢。没有大家的支持与协同，就不可能有《材料大典》的成功编写和顺利出版。

《材料大典》既总结了10多年来在材料工程方面的最新数据、图表及科研成果，还汇集了国内外在材料工程方面的成熟经验和先进理念，它体现了科学性、先进性和实用性的结合。可供具有大专以上文化水平的有关工程技术人员查阅使用，也可供理工院校的师生参考。

编撰《材料大典》涉及范围广，难度大，书中不可避免地会存在一些缺点和不足之处，恳请各位读者指正。

中国机械工程学会理事长
中国材料工程大典编委会主任

2005年9月23日

前　　言

本书为《中国材料工程大典》中的卷目之一。

粉末冶金既是制造高新材料的重要工艺，有时还是惟一的方法，同时也是多、快、好、省地制造形状复杂、高精度金属零件的先进金属成形技术。因此，粉末冶金产业相继开发了三大领域，一为难熔金属与硬质合金工具材料，二为永磁材料，特别是稀土永磁材料。这两大类材料基本上都只能用粉末冶金工艺生产。第三大领域是将材料制造与金属成形相结合，逐渐形成的特种金属成形技术。

本卷内容主要包括概论、金属粉末生产与特性、金属粉末性能测试与相应标准、成形与固结、后续加工与质量控制、粉末冶金材料、粉末冶金材料应用与新发展等7篇，共约300万字。

参加本卷编写的有北京科技大学、钢铁研究总院、北京有色金属研究总院、北京航空材料研究院、北京市粉末冶金研究所、哈尔滨工业大学、西北有色金属研究院、中南大学、华中科技大学、华南理工大学、北京工业大学、台湾大学、杭州粉末冶金研究所、北京安泰科技公司、株洲硬质合金集团公司、嘉兴中达自润轴承公司、中国机械通用零部件工业协会粉末冶金分会等单位的专家教授共 46 名。最后由韩凤麟、曹勇家、马福康进行统稿。

各篇的主编如下:

第1篇　概论	韩凤麟	
第2篇　金属粉末生产与特性	韩凤麟	夏志华
第3篇　金属粉末性能测试与相应标准	张晋远	
第4篇　成形与固结	果世驹	
第5篇　后续加工与质量控制	贾成厂	
第6篇　粉末冶金材料	曹勇家	马福康　易建宏
第7篇　粉末冶金材料应用与新发展	王尔德	韩凤麟

本书遵循“科学性、先进性及实用性”的精神，认真总结粉末冶金领域里的科研成果，以及成熟的实践经验，还详细介绍了ISO粉末冶金技术标准，并注重吸收国外先进实用的科研成果，力求反映当代世界粉末冶金材料工程技术的最新进展。

本书主要供从事粉末冶金、金属材料、机械制造、汽车制造、家电、农机、航天航空、电工与电子技术、核工业及武器制造等领域的技术与管理人员使用，也可供科研人员、理工院校的有关师生参考。

在本书即将出版之际，对一直关心、支持并指导本书编写的黄培云院士和有关单位与个人致以衷心的感谢。由于编写时间紧迫与编者水平有限，书中不当之处，敬请读者指正，并提出宝贵意见。

韩凤麟

马福康

曹勇家

2005年9月21日

目　　录

第1篇　概论 ······ 1

第1章　粉末冶金发展史 ······ 3

1　古代块炼铁技术——粉末冶金的雏形 ······ 4

2　近代粉末冶金的兴起 ······ 5

3　20世纪——粉末冶金蓬勃发展时期 ······ 5

3.1　硬质合金 ······ 5

3.2　机械零件 ······ 6

3.3　电触头材料和磁性材料 ······ 7

4　20世纪中后期开发的粉末冶金技术 ······ 8

4.1　粉末冶金新工艺 ······ 8

4.2　粉末冶金新材料 ······ 9

5　我国粉末冶金发展简况 ······ 11

第2章　21世纪初粉末冶金世界市场与应用进展 ······ 13

1　全球粉末冶金行业市场动态 ······ 13

1.1　粉末冶金结构零件 ······ 13

1.2　铜粉和铜基合金粉 ······ 14

1.3　硬质合金 ······ 15

1.4　粉末基磁体 ······ 16

2　北美、欧洲及亚洲/大洋洲地区的粉末冶金市场 ······ 17

2.1　北美的粉末冶金市场 ······ 17

2.2　欧洲的粉末冶金市场 ······ 18

2.3　亚洲与大洋洲的粉末冶金市场 ······ 19

2.4　中国的粉末冶金零件市场 ······ 19

3　粉末冶金应用进展 ······ 20

3.1　大批量生产的粉末冶金汽车零件 ······ 20

3.2　价格可行的高性能粉末冶金零件 ······ 22

3.3　先进的粉末冶金材料 ······ 22

第3章　硬质合金生产工艺的进展 ······ 26

1　硬质合金原料粉末制备工艺的进展 ······ 26

1.1　铝热还原（碳化）工艺 ······ 26

1.2　等离子体还原生产纳米级钨粉 ······ 26

2　超细硬质合金投人工业生产 ······ 26

3　梯度组织硬质合金得到广泛应用 ······ 29

3.1　有意造成合金内不同部位的碳含量差异以形成梯度组织 ······ 29

3.2　有意造成合金内不同部位的氮含量差异以形成梯度组织 ······ 29

3.3　真空烧结冷却过程中使WC-β-Co合金压块表面富集β相 ······ 30

4　表面涂层技术不断发展 ······ 30

4.1　通过优化涂层金相组织改善涂层的表面粗糙度 ······ 31

4.2　改善基体合金的成分和组织 ······ 32

5　成形工艺的进展 ······ 33

5.1　挤压成形工艺达到相当高的水平 ······ 33

5.2　其他成形工艺的进展 ······ 33

6　工艺过程的可控性及自动化程度显著提高 ······ 33

第4章　常用粉末冶金工艺与设计 ······ 35

1　粉末冶金工艺设计的一般考虑 ······ 35

2　粉末冶金生产工艺 ······ 35

3　粉末冶金成形工艺的比较 ······ 40

4　零件制造工艺的比较与选择准则 ······ 41

5　粉末冶金零件设计准则 ······ 43

5.1　常规模压结构零件设计准则 ······ 43

5.2　烧结金属含油轴承设计准则 ······ 44

5.3　粉末锻造设计准则 ······ 45

5.4　金属注射成形设计准则 ······ 45

第5章　粉末冶金生产工艺模型与设计 ······ 47

1　粉末成形工艺模型与设计 ······ 47

1.1　金属粉末的模压成形 ······ 47

1.2　金属粉末注射成形 ······ 50

1.3　热等静压 ······ 51

2　热等静压工艺模型化 ······ 52

2.1　经验模型 ······ 53

2.2　微观模型与机理 ······ 53

2.3　HIP的宏观模型 ······ 55

2.4　Ashby HIP6.0模型的验证 ······ 58

参考文献 ······ 62

第2篇　金属粉末生产与特性 ······ 65

第1章　雾化法 ······ 67

1　雾化粉末的一般特性 ······ 67

1.1　粒度 ······ 67

1.2　颗粒形状 ······ 68

1.3　纯度 ······ 68

1.4　化学组成与显微组织 ······ 69

2　水雾化 ······ 69

2.1　工艺参数 ······ 69

2.2　粒度 ······ 71

2.3　粒度分布 ······ 72

2.4　粉末特性 ······ 73

3　油雾化 ······ 74

4　气雾化 ······ 74

4.1　工艺参数 ······ 76

4.2　气体雾化模型 ······ 76

4.3　气体雾化粉末 ······ 77

4.4　超音速气体雾化和内部混合喷嘴 ······ 78

5　离心雾化 ······ 79

5.1　旋转盘雾化和旋转杯雾化 ······ 79

5.2　旋转电极工艺 ······ 80

5.3　离心雾化的模型 ······ 81

6　其他雾化方法 ······ 81

第2章　化学法与电解法 ······ 83

1　氧化物还原法 ······ 83

2　溶液沉淀法 ······ 84

3　热离解法 ······ 85

4　其他化学方法 ······ 85

5　电解法 ······ 85

第3章　脆性与延性材料的机械研磨 ······ 87

1　研磨原理 ······ 87

2　研磨设备 ······ 90

3　研磨参数和粉末特性 ······ 93

4　机械研磨技术的进展 ······ 97

第4章　铁粉与钢粉生产 ······ 98

1　铁粉生产 ······ 98

1.1　用铁氧化物还原生产铁粉 ······ 98

1.2 电解铁粉生产 …… 107
1.3 羰基铁粉生产 …… 109
1.4 用水雾化法生产铁粉 …… 110
2 钢粉生产 …… 113
2.1 水雾化普碳钢粉与低合金钢粉 …… 114
2.2 部分扩散合金化钢粉 …… 122
2.3 黏结剂处理的粉末 …… 122
2.4 工具钢粉 …… 125
2.5 不锈钢粉 …… 126
2.6 高温合金粉 …… 127
第5章 非铁金属与合金粉末生产 …… 129
1 铜粉与铜合金粉生产 …… 129
1.1 还原铜氧化物生产铜粉 …… 129
1.2 电解铜粉生产 …… 131
1.3 雾化铜粉生产 …… 135
1.4 水法冶金法铜粉生产 …… 137
1.5 铜合金粉生产 …… 138
2 锡粉生产 …… 140
3 镍基粉末生产 …… 141
3.1 羰基合物气相冶金法生产镍粉 …… 141
3.2 水法冶金法生产镍粉 …… 144
3.3 雾化法生产镍合金粉 …… 148
3.4 机械合金化 …… 149
4 钴基粉末生产 …… 151
4.1 水法冶金法 …… 151
4.2 钴氧化物还原 …… 152
4.3 雾化 …… 152
5 铝粉与铝合金粉生产 …… 153
5.1 历史背景 …… 153
5.2 气雾化 …… 153
5.3 粒度分布 …… 157
5.4 粉末形态 …… 158
5.5 表面氧含量 …… 159
5.6 化学和物理性能 …… 160
5.7 应用 …… 161
6 钛粉与钛合金粉生产 …… 161
6.1 化学还原法 …… 162
6.2 氢化/脱氢工艺 …… 163
6.3 气雾化 …… 164
6.4 等离子体旋转电极法 …… 166
6.5 机械合金化 …… 166
7 难熔金属粉末生产 …… 167
7.1 钨粉和碳化钨粉生产 …… 167
7.2 其他难熔金属 …… 173
第6章 金属粉末特性 …… 177
1 粉末的整体特性与表面特性 …… 177
1.1 表面分析 …… 177
1.2 微分析 …… 179
1.3 整体分析 …… 181
2 粉末的粒度和粒度分布 …… 184
2.1 粒度 …… 185
2.2 粒度分布 …… 185
2.3 平均粒度 …… 186
2.4 测量方法 …… 187
3 粉末的表面积、密度与孔隙度 …… 188
3.1 气体吸附法 …… 188
3.2 透过法 …… 189
3.3 比重计法 …… 191
3.4 压汞法 …… 192
4 粉末的容积性能 …… 196
4.1 粉末流动 …… 196
4.2 黏聚强度 …… 196
4.3 摩擦性 …… 198
4.4 松装密度 …… 199
4.5 振实密度 …… 200
4.6 流动性 …… 201
4.7 偏聚倾向 …… 202
4.8 自然坡度角 …… 203
5 粉末的取样与分级 …… 204
5.1 粉末取样 …… 204
5.2 粒度分级 …… 208
5.3 筛分方法 …… 210
6 金属粉末的爆炸性和自燃 …… 214
6.1 金属粉末的爆炸性 …… 214
6.2 金属粉末的自燃性 …… 218
7 金属粉末的毒性 …… 219
7.1 颗粒性状 …… 219
7.2 管理机构和标准 …… 219
7.3 铍 …… 219
7.4 镍 …… 220
7.5 铁 …… 220
7.6 镁 …… 220
7.7 钴 …… 221
7.8 钼 …… 221
7.9 铜 …… 221
7.10 银 …… 222
7.11 金 …… 222
7.12 铝 …… 222
7.13 钨 …… 222
7.14 锡 …… 222
7.15 钛 …… 223
7.16 钽 …… 223
7.17 锆 …… 223
7.18 铂族金属 …… 223
7.19 铅 …… 223
第7章 金属粉末压制性，烧结体尺寸变化及混合 …… 225
1 金属粉末的压缩性与成形性 …… 225
1.1 压缩性 …… 225
1.2 生坯强度 …… 229
2 烧结金属压坯的尺寸变化 …… 232
2.1 标准试验方法 …… 233
2.2 尺寸公差 …… 233
2.3 生产实例 …… 234
3 金属粉末的合批与预混合及黏结剂处理 …… 235
3.1 合批和预混合的参数 …… 235
3.2 粉末特性的影响 …… 236
3.3 合批和预混合用设备 …… 237
3.4 金属粉末的混合工艺 …… 238
参考文献 …… 241
第3篇 金属粉末性能测试与相应标准 …… 243
第1章 金属粉末性能的测试 …… 245
1 粒度分析 …… 245
1.1 粒度分析基础知识 …… 245
1.2 粒度分析方法 …… 249
1.3 团粒的表征 …… 270
2 粉末颗粒形状的表征 …… 270
3 比表面积的测定 …… 272

3.1 从粉末粒度分布数据和形体系数计算 ……… 272
3.2 气体吸附法 ……… 273
3.3 压汞法 ……… 274
3.4 X射线小角散射法 ……… 274
第2章 粉末性能测试方法国际标准要点 ……… 275
1 ISO 3954：1997 粉末冶金用粉末——取样方法 ……… 275
2 ISO 9276-1：2001 粒度分析结果的表述 第1部分：图解表示法 ……… 277
3 ISO 9276-2：2001 粒度分析结果的表述 第2部分：由粒度分布计算平均粒度/直径和各次矩 ……… 278
4 ISO 9276-4：2001 粒度分析结果的表述 第4部分：分级过程的表征 ……… 280
5 ISO 3923-1：1979 金属粉末 松装密度的测定 第1部分：漏斗法 ……… 284
6 ISO 3923-2：1981 金属粉末 松装密度的测定 第2部分：斯科特Scott容量计法 ……… 285
7 ISO 3953：1993 金属粉末 振实密度的测定 ……… 286
8 ISO 4490：2001 金属粉末 流动性的测定 标准漏斗法（霍尔流量计法） ……… 286
9 ISO 3927：2001 金属粉末（不包括硬质合金粉末）在单轴压制中压缩性的测定 ……… 287
10 ISO 3995：1985 金属粉末 用矩形压坯横向断裂测定压坯强度 ……… 289
11 ISO 4492：1985 金属粉末（不包括硬质合金粉末） 与压制和烧结有关的尺寸变化的测定 ……… 290
12 ISO 4497：1983 金属粉末 干筛分法测定粒度 ……… 292
13 ISO 10076：1991 金属粉末 粒度分布的测定 液体中重力沉降光衰减法 ……… 292
14 ISO 10070：1991 金属粉末 稳流条件下粉末层透气性试验 外比表面积的测定 ……… 294
15 ISO 4491-1：1989 金属粉末 用还原法测定氧含量 第1部分：总则 ……… 296
16 ISO 4491-2：1997 金属粉末 用还原法测定氧含量 第2部分：还原时的质量损失（氢损）法 ……… 297
17 ISO 4491-3：1997 金属粉末 用还原法测定氧含量 第3部分：可被氢还原氧 ……… 298
18 ISO 4491-4：1989 金属粉末 用还原法测定氧含量 第4部分：还原提取法测定总氧含量 ……… 300
19 ISO 4496：1978 金属粉末 铁、铜、锡和青铜粉末中酸不溶物含量的测定 ……… 301
20 ISO 13944：1996 含有润滑剂的金属粉末 润滑剂含量的测定 修正的索格利特（Soxhlet）萃取法 ……… 302
21 ISO 13762：2001 粒度分析 X射线小角散射法 ……… 303
参考文献 ……… 306
第4篇 成形与固结 ……… 307
第1章 成形与压制工艺 ……… 309
1 粉末的成形与固结工艺 ……… 309
1.1 粉末成形技术 ……… 309
1.2 粉末压制方法 ……… 310
1.3 获得高密度的固结方法 ……… 312
1.4 粉末连续成形方法 ……… 314
1.5 烧结 ……… 314
1.6 工艺的选择 ……… 314
2 粉末的处理与润滑 ……… 315
2.1 粉末的处理 ……… 315
2.2 润滑剂对铁及不锈钢粉末成形工艺过程的影响 ……… 318
3 金属粉末的力学性状与粉末压制模型 ……… 325
3.1 金属粉末压制的结构模型 ……… 325
3.2 具有延性颗粒的金属粉末的结构模型 ……… 332
3.3 粉末材料的结构特性与函数的实验确定 ……… 332
3.4 粉末于模具中压制时的数字模拟 ……… 335
4 粉末冶金压机与模具 ……… 338
4.1 粉末成形压机 ……… 338
4.2 模具系统 ……… 343
4.3 模具设计 ……… 347
4.4 模架 ……… 349
5 温压 ……… 349
5.1 温压工艺 ……… 350
5.2 温压致密化机理 ……… 350
5.3 温压系统 ……… 350
5.4 温压材料的性能 ……… 351
5.5 磁性材料温压成形 ……… 353
5.6 温压的潜在应用 ……… 353
6 冷等静压 ……… 354
6.1 冷等静压设备 ……… 354
6.2 包套和模具 ……… 355
6.3 冷等静压工艺 ……… 357
6.4 冷等静压的应用 ……… 358
第2章 金属粉末轧制 ……… 359
1 粉末轧制与致密金属轧制的区别 ……… 359
2 粉末轧制变形区的形成 ……… 359
3 金属粉末常规轧制成形法 ……… 360
4 粉末轧制法生产多孔性和致密板、带材的几种工艺方案 ……… 361
5 粉末轧制材料的烧结 ……… 362
5.1 粉末生带坯烧结炉 ……… 362
5.2 烧结时间对粉末带材性能的影响 ……… 362
5.3 烧结温度对粉末带材性能的影响 ……… 362
5.4 粉末生带坯高温短时间烧结的可能性及其应用 ……… 363
5.5 粉末带材烧结时出现的表面缺陷及其消除方法 ……… 363
6 轧制金属粉末用轧机 ……… 364
6.1 粉末轧机的特点 ……… 364
6.2 国外常用的几种粉末轧机 ……… 365
7 粉末轧制供料装置 ……… 366
7.1 粉末轧制供料料斗及其结构特点 ……… 366
7.2 工业用机动供料漏斗 ……… 368
8 影响粉末轧制带材性能的主要因素 ……… 369
8.1 粉末性能的影响 ……… 369
8.2 粉末轧制工艺因素的影响 ……… 370
9 粉末轧制材料及其应用 ……… 373
9.1 粉末轧制多孔性材料 ……… 373
9.2 金属及合金粉末板、带材 ……… 374
第3章 粉末注射成形 ……… 380
1 概述 ……… 380
1.1 粉末注射成形的基本概念 ……… 380
1.2 粉末注射成形的优点 ……… 380
2 粉末注射成形工艺 ……… 384

2.1 PIM用粉末原料 …… 384
2.2 黏结剂 …… 387
2.3 注射料的制备与性能 …… 390
2.4 注射成形 …… 393
2.5 黏结剂的脱除 …… 395
2.6 烧结 …… 400
3 粉末注射成形材料及其性能 …… 406
3.1 粉末注射成形材料 …… 406
3.2 粉末注射成形材料的性能 …… 407
3.3 生产者间的差异 …… 414
4 粉末注射成形产品应用及市场 …… 414
4.1 PIM市场 …… 414
4.2 应用领域举例 …… 414
第4章 烧结工艺与技术 …… 419
1 固结原理与生产工艺模型 …… 419
1.1 压坯的固结 …… 419
1.2 收缩与致密化 …… 420
1.3 显微组织 …… 421
1.4 力学性能 …… 421
1.5 单元系金属粉末压坯的烧结 …… 422
1.6 烧结均匀化 …… 423
1.7 粉末、合金系与均匀化变量 …… 424
1.8 活化烧结与液相烧结 …… 424
1.9 生产工艺模型化 …… 428
2 烧结炉与烧结气氛 …… 431
2.1 连续烧结炉 …… 431
2.2 钟罩式烧结炉 …… 433
2.3 真空烧结炉 …… 433
2.4 烧结气氛气体 …… 433
2.5 烧结炉各区（带）气氛气体配置 …… 440
2.6 保护气氛气体安全注意事项 …… 441
3 烧结生产实践 …… 442
3.1 铁基材料的烧结 …… 443
3.2 不锈钢的烧结 …… 449
3.3 高速钢和工具钢的烧结 …… 454
3.4 铜基合金的烧结 …… 459
3.5 铝和铝合金的烧结 …… 462
3.6 硬质合金的烧结 …… 466
3.7 钨和钼的烧结 …… 470
3.8 钨基重合金的烧结 …… 472
3.9 钛的烧结 …… 473
3.10 镍和镍合金的烧结 …… 474
4 反应烧结 …… 476
4.1 反应烧结类型 …… 476
4.2 燃烧合成反应烧结 …… 476
4.3 工艺参数对液相形成的影响 …… 478
4.4 加压反应烧结 …… 481
5 液相烧结 …… 481
5.1 热力学和动力学因素 …… 484
5.2 烧结阶段 …… 485
5.3 制备过程的考虑 …… 486
5.4 液相烧结的应用 …… 486
5.5 超固相线液相烧结 …… 487
5.6 瞬时液相烧结 …… 489
5.7 活化液相烧结 …… 490
6 冷烧结－高压固结 …… 490
6.1 冷烧结试验技术 …… 491
6.2 粉末压制过程致密化 …… 491
6.3 冷烧结机理 …… 493
6.4 冷烧结工艺过程 …… 493
第5章 熔渗与组合烧结 …… 498
1 熔渗工艺 …… 498
1.1 熔浸机理 …… 498
1.2 熔浸工艺 …… 499
1.3 熔浸材料系统 …… 500
1.4 熔浸制品 …… 505
2 组合烧结 …… 510
2.1 烧结接合 …… 510
2.2 熔渗接合 …… 511
2.3 钎焊接合 …… 512
3 组合烧结应用实例 …… 513
第6章 燃烧合成 …… 517
1 概述 …… 517
2 燃烧合成的基本理论 …… 518
2.1 燃烧理论 …… 518
2.2 热力学和动力学 …… 521
2.3 燃烧化学和化学合成 …… 522
3 燃烧合成技术 …… 525
3.1 概述 …… 525
3.2 SHS制取粉末 …… 525
3.3 SHS致密化技术 …… 528
3.4 SHS冶金、涂层和焊接 …… 529
3.5 反应加工技术 …… 530
4 燃烧合成材料 …… 532
4.1 金属间化合物 …… 532
4.2 陶瓷 …… 533
4.3 硬质合金和金属陶瓷 …… 535
4.4 复合材料和梯度材料 …… 536
4.5 有机物 …… 537
第7章 高密度固结原理与生产工艺 …… 539
1 金属粉末热等静压 …… 539
1.1 概述 …… 539
1.2 热等静压粉末致密化机理 …… 539
1.3 热等静压的基本工艺及参数 …… 541
1.4 热等静压成形用包套 …… 541
1.5 热等静压的压力介质 …… 543
1.6 热等静压压机 …… 543
1.7 热等静压技术的应用 …… 545
1.8 热等静压技术发展展望 …… 547
2 粉末挤压成形 …… 547
2.1 概述 …… 547
2.2 粉末挤压分类及其工艺 …… 548
2.3 粉末挤压成形技术的应用 …… 551
2.4 粉末挤压成形技术的新发展 …… 552
3 热压 …… 552
3.1 概述 …… 552
3.2 热压模具 …… 553
3.3 热压的加热方式、气氛和设备 …… 554
3.4 热压的应用 …… 555
3.5 展望 …… 558
第8章 粉末锻造 …… 559
1 粉末锻造的类别 …… 559
1.1 粉末热锻 …… 559
1.2 粉末冷锻 …… 560
2 粉末原料的选择 …… 560
3 预成形坯的设计 …… 563
4 预成形坯的变形与致密 …… 563
5 预成形坯的锻造 …… 564

5.1 多孔性预成形坯锻造时的变形特征 …… 564
5.2 锻造工艺参数对锻件密度的影响 …… 565
5.3 预成形坯的锻前预热 …… 565
6 粉末锻造对模具与设备的要求 …… 567
7 合金材料与零件的粉末锻造 …… 567
7.1 行星齿轮的粉末烧结锻造 …… 567
7.2 连杆的粉末锻造 …… 567
7.3 高速钢的粉末锻造 …… 569
7.4 高温合金的粉末等温锻造 …… 569
7.5 12Cr2Ni4A 和 18Cr2Ni4WA 钢的粉末锻造 …… 570
7.6 铝合金的粉末锻造 …… 570
7.7 钛合金的粉末锻造 …… 571
8 粉末喷射锻造 …… 572
9 粉末锻造钢的性能数据 …… 572
参考文献 …… 582

第5篇 后续加工与质量控制 …… 587

第1章 铁基粉末冶金制品的热处理 …… 589
1 烧结钢热处理的特点 …… 589
1.1 烧结钢的组织特点 …… 589
1.2 合金元素在烧结钢热处理中的作用 …… 590
2 烧结钢的热处理工艺 …… 591
2.1 烧结钢的整体淬火-回火 …… 591
2.2 烧结钢的感应淬火 …… 591
2.3 烧结钢的渗碳和碳氮共渗 …… 592
2.4 烧结钢的氮碳共渗 …… 592
2.5 烧结硬化 …… 593
2.6 烧结钢的水蒸气处理 …… 594
3 烧结钢的热处理指南 …… 594
3.1 烧结钢热处理后的力学性能 …… 594
3.2 烧结钢热处理注意事项 …… 594
第2章 粉末冶金制品的后续加工 …… 596
1 烧结钢的切削性与切削加工 …… 596
1.1 烧结钢的切削性 …… 596
1.2 烧结钢的切削加工 …… 606
2 粉末冶金零件含浸树脂 …… 612
2.1 浸渗方法 …… 612
2.2 浸渗用树脂 …… 613
2.3 性能 …… 613
3 烧结零件尺寸公差的改进 …… 615
3.1 基体粉末 …… 615
3.2 成形 …… 618
3.3 零件的密度及密度分布 …… 620
3.4 生坯运送 …… 620
3.5 烧结 …… 620
3.6 热处理 …… 621
3.7 与尺寸变化相关各种因素的综合影响 …… 621
3.8 复压（精整） …… 623
3.9 检测 …… 623
4 焊接与连接工艺 …… 624
4.1 粉末冶金材料的焊接特点 …… 624
4.2 粉末冶金材料的连接方法 …… 624
4.3 粉末冶金材料的连接要点 …… 626
第3章 质量控制与评定 …… 628
1 粉末冶金制品的生产规划与质量控制 …… 628
1.1 统计过程控制的概念 …… 628
1.2 Shewhart 控制图 …… 628
1.3 合理取样 …… 630
1.4 粉末冶金生产过程规划 …… 631
1.5 质量控制与检验 …… 632
1.6 生产过程控制 …… 633
1.7 检验注意事项 …… 634
1.8 缺陷检查 …… 634
1.9 Shewharts 缺陷数据控制图 …… 635
1.10 公差控制 …… 636
2 后续加工的质量控制与检验 …… 637
2.1 后续加工 …… 637
2.2 生产过程控制方法 …… 639
2.3 连续改进与实例 …… 640
2.4 总结 …… 641
3 粉末冶金零件的试验与评定 …… 641
3.1 尺寸评定 …… 641
3.2 密度测量 …… 643
3.3 表观硬度和显微硬度 …… 645
3.4 力学性能测试 …… 645
3.5 裂纹探测 …… 646
3.6 超声波检验 …… 647
第4章 粉末冶金材料金相学 …… 649
1 试样准备 …… 649
2 自动研磨与抛光 …… 651
3 手工研磨与抛光 …… 651
4 金属粉末颗粒 …… 653
5 宏观检验 …… 653
6 扫描电子显微镜（SEM） …… 653
7 微观检验 …… 657
8 粉末冶金材料的显微组织 …… 658
9 典型显微照片 …… 674
参考文献 …… 682

第6篇 粉末冶金材料 …… 683

第1章 铁基粉末冶金材料 …… 685
1 铁基粉末冶金材料 …… 685
1.1 合金化方法 …… 686
1.2 铁基粉末冶金材料 …… 687
1.3 烧结材料的热膨胀系数与断裂韧度 …… 699
1.4 铁基粉末冶金材料的切削性 …… 699
1.5 铁基烧结材料的力学性能 …… 701
1.6 粉末冶金结构零件的应用 …… 703
2 渗铜烧结钢 …… 705
2.1 熔渗的基本条件 …… 705
2.2 常规（部分）渗铜钢 …… 706
2.3 材料 …… 706
2.4 熔渗工艺过程 …… 708
2.5 充分熔渗的渗铜烧结钢 …… 709
2.6 熔渗零件评定 …… 710
第2章 粉末冶金不锈钢与工具钢 …… 711
1 粉末冶金不锈钢 …… 711
1.1 粉末冶金不锈钢的发展和分类 …… 711
1.2 粉末冶金不锈钢的制取工艺 …… 712
1.3 粉末冶金不锈钢钢种及性能 …… 715
1.4 粉末冶金不锈钢的应用 …… 722
1.5 全致密粉末冶金不锈钢 …… 724
2 粉末冶金高速工具钢 …… 726
2.1 概述 …… 726
2.2 粉末冶金高速钢的生产工艺 …… 727
2.3 粉末冶金高速钢的热处理 …… 731
2.4 粉末冶金高速钢的质量特性 …… 732
2.5 粉末冶金工具钢的发展 …… 737

2.6 粉末冶金高速钢的应用举例 …… 740
第3章 非铁金属基粉末冶金材料 …… 744
1 粉末冶金铜基合金与复合材料 …… 744
1.1 铜粉 …… 744
1.2 铜合金粉 …… 745
1.3 粉末压制 …… 746
1.4 烧结 …… 747
1.5 铜基合金的性能与应用 …… 749
1.6 氧化物弥散强化铜材料 …… 754
2 粉末冶金铝合金及铝基复合材料 …… 757
2.1 工艺 …… 757
2.2 成分及性能 …… 759
2.3 应用和展望 …… 763
3 粉末冶金钛合金 …… 765
3.1 粉末冶金钛合金的特点 …… 765
3.2 粉末冶金钛合金的制造工艺路线 …… 765
3.3 粉末冶金钛合金的特性与制件 …… 765
3.4 钛基复合材料和金属间化合物 …… 771
3.5 粉末冶金钛合金的新型制造技术 …… 772
3.6 粉末冶金钛合金的应用与发展 …… 772
4 粉末冶金铍 …… 774
4.1 概述 …… 774
4.2 性质 …… 774
4.3 制备工艺 …… 776
4.4 粉末冶金铍合金 …… 780
4.5 铍的应用 …… 780
4.6 安全与环保 …… 781
5 粉末冶金高温合金 …… 781
5.1 粉末冶金高温合金的成分 …… 781
5.2 粉末冶金高温合金的制造技术 …… 782
5.3 粉末冶金高温合金的新进展 …… 786
第4章 难熔金属与硬质合金 …… 788
1 难熔金属 …… 788
1.1 钼及其合金 …… 788
1.2 锆及其合金 …… 789
1.3 铌、钽及其合金 …… 790
2 钨基合金 …… 790
2.1 钨基重合金 …… 790
2.2 电工用钨基合金 …… 794
3 硬质合金 …… 797
3.1 概述 …… 797
3.2 硬质合金的制造工艺原理 …… 800
3.3 硬质合金的特性 …… 805
3.4 硬质合金的加工 …… 809
3.5 硬质合金的应用 …… 810
3.6 硬质合金的检测及质量控制技术 …… 812
3.7 硬质合金材料和制备技术的发展 …… 813
4 金属陶瓷 …… 815
4.1 概述 …… 815
4.2 制备工艺 …… 816
4.3 几种主要的金属陶瓷 …… 818
第5章 粉末冶金材料性能 …… 820
1 高性能粉末冶金零件材料的力学性能 …… 820
1.1 二次压制/二次烧结 …… 821
1.2 温压 …… 822
1.3 表面致密化 …… 823
1.4 粉末锻造 …… 823
1.5 注射成形 …… 828
1.6 全致密不锈钢 …… 828
2 粉末冶金零件的疲劳与断裂 …… 829
2.1 粉末冶金材料 …… 829
2.2 孔隙度的作用 …… 831
2.3 影响疲劳性能与断裂性能的其他因素 …… 833
2.4 提高动力学性能的措施 …… 833
3 粉末冶金合金的耐磨性 …… 833
3.1 磨损分类 …… 833
3.2 影响耐磨性的因素 …… 834
3.3 粉末冶金耐磨合金 …… 835
3.4 表面技术与热喷涂 …… 838
3.5 表面硬化合金粉 …… 840
3.6 全密度钴合金 …… 840
4 粉末冶金合金的耐蚀性 …… 841
4.1 耐蚀性试验 …… 842
4.2 粉末冶金不锈钢 …… 847
4.3 工艺参数对粉末冶金不锈钢耐蚀性的影响 …… 848
4.4 粉末冶金高温合金 …… 851
第6章 粉末冶金材料标准与材料性能测试方法标准要点 …… 853
1 ISO 5755：2000（E）烧结金属材料 规范（GB/T 19076—2003） …… 853
2 粉末冶金材料性能测试方法标准要点 …… 859
2.1 ISO 2738：1999 可渗性烧结金属材料 密度的测定 …… 859
2.2 ISO 2738：1999 可渗性烧结金属材料 开孔率的测定 …… 859
2.3 ISO 2738：1999 可渗性烧结金属材料 含油率的测定 …… 860
2.4 ISO 2739：1973 烧结金属衬套 径向压溃强度测定法 …… 861
2.5 ISO 2740：1999 烧结金属材料（不包括硬质合金）拉伸试样 …… 861
2.6 ISO 3312：1987 烧结金属材料和硬质合金弹性模量测定 …… 862
2.7 ISO 3325：1996 烧结金属材料（不包括硬质合金）横向断裂强度的测定方法 …… 862
2.8 ISO 3369：1975 致密烧结金属材料和硬质合金 密度测定方法 …… 862
2.9 ISO 4003：1977 可渗透性烧结金属材料气泡试验孔径的测定 …… 863
2.10 ISO 4022：1987 可渗透性烧结金属材料流体渗透性的测定 …… 864
2.11 ISO 4498－1：1990 烧结金属材料（不包括硬质合金）表观硬度的测定 …… 867
2.12 ISO 4507：2000 渗碳、碳氮共渗的烧结铁基材料表面硬化层深度的测定与鉴定（显微硬度法） …… 867
2.13 ISO 5754 烧结金属材料（不包括硬质合金）无切口冲击试样 …… 868
2.14 ISO/TR 14321：1997 烧结金属材料（不包括硬质合金）的金相制备与观察 …… 869
参考文献 …… 872
第7篇 粉末冶金材料应用与新发展 …… 877
第1章 粉末冶金结构零件 …… 879
1 汽车制造用粉末冶金结构零件 …… 879
1.1 概述 …… 879
1.2 粉末冶金零件在汽车发动机中的应用 …… 880
1.3 粉末冶金零件在汽车变速器中的应用 …… 883

1.4 减震器中的粉末冶金零件 …… 884
2 粉末冶金齿轮 …… 886
2.1 粉末冶金齿轮的制造流程 …… 886
2.2 用粉末冶金法制造齿轮的优点与不足 …… 887
2.3 粉末冶金齿轮材料的选择 …… 887
2.4 粉末冶金齿轮的设计和模具 …… 888
2.5 粉末冶金齿轮的成形 …… 889
2.6 齿轮性能 …… 891
第2章 粉末冶金轴承 …… 894
1 粉末冶金自润滑轴承 …… 894
1.1 烧结金属含油轴承在机电工业中的作用 …… 894
1.2 烧结金属含油轴承的发展历程 …… 895
1.3 烧结金属含油轴承的生产过程 …… 896
1.4 烧结金属含油轴承的润滑原理 …… 897
1.5 烧结金属含油轴承的特性 …… 898
1.6 烧结金属含油轴承的材料种类、性能和用途 …… 899
2 粉末冶金特种材料轴承 …… 905
2.1 烧结铜合金－钢双金属滑动轴承 …… 905
2.2 烧结金属－石墨轴承 …… 907
第3章 粉末冶金摩擦材料 …… 911
1 摩擦材料基本知识 …… 911
1.1 摩擦材料及相关问题 …… 911
1.2 摩擦材料种类 …… 914
1.3 各种摩擦材料说明 …… 915
2 粉末冶金摩擦材料的分类、组成、制造方法及性能 …… 916
2.1 发展史 …… 916
2.2 分类 …… 916
2.3 材料组成 …… 917
2.4 制造方法 …… 917
2.5 性能 …… 917
3 粉末冶金摩擦材料制品 …… 921
3.1 主要用途 …… 921
3.2 制品示例 …… 921
第4章 多孔性金属材料 …… 924
1 多孔性金属材料分类 …… 924
1.1 粉末烧结多孔材料 …… 924
1.2 金属纤维多孔材料 …… 924
1.3 泡沫金属多孔性材料 …… 925
1.4 烧结复合丝网材料 …… 925
1.5 微孔金属膜材料 …… 925
2 多孔性金属材料的制备方法 …… 925
2.1 粉末烧结多孔材料的制备方法 …… 925
2.2 金属纤维多孔性材料的制备方法 …… 927
2.3 泡沫金属多孔性材料的制备方法 …… 927
2.4 沉积法制备金属多孔材料 …… 928
2.5 多孔性金属材料的其他制备方法 …… 929
2.6 多孔性金属材料的辅助加工和再生处理 …… 929
3 多孔性金属材料的性能与表征 …… 930
3.1 孔隙的表征 …… 930
3.2 过滤性能 …… 930
4 多孔性金属材料的应用 …… 933
4.1 过滤与分离 …… 933
4.2 电极材料 …… 933
4.3 流体分布与控制 …… 933
4.4 其他用途 …… 933
第5章 粉末冶金电触头材料 …… 934
1 电触头及电触头材料的基本概念 …… 934
1.1 电触头和电触头材料 …… 934
1.2 电触头材料的基本性能 …… 934
1.3 电触头材料的分类 …… 934
2 常用电触头材料组成元素的基本性能数据 …… 935
3 粉末冶金银基电触头材料 …… 936
3.1 银基电触头材料的特性与分类 …… 936
3.2 银－镍、银－铁电触头材料 …… 936
3.3 银－钨、银－钼电触头材料 …… 937
3.4 银－氧化物电触头材料 …… 937
3.5 银－石墨电触头材料 …… 939
3.6 银基电触头材料使用中的几个问题 …… 939
4 粉末冶金钨（钼）基电触头材料 …… 940
4.1 钨（钼）基电触头材料的特性 …… 940
4.2 钨（钼）基电触头材料的牌号及性能 …… 941
4.3 钨（钼）基电触头材料的制取 …… 942
4.4 钨（钼）基电触头材料的应用 …… 942
4.5 钨－铜型电触头在电弧下的烧蚀行为 …… 943
4.6 关于整体电触头 …… 944
5 粉末冶金真空电触头材料 …… 944
5.1 真空电触头材料的特性 …… 944
5.2 真空电触头材料的分类 …… 944
5.3 常用的粉末冶金真空电触头材料 …… 945
5.4 钨（钼）系真空电触头材料 …… 945
5.5 铬铜系真空电触头材料 …… 945
6 粉末冶金滑动电触头材料 …… 948
6.1 滑动电触头材料的特性 …… 948
6.2 滑动电触头（电刷）材料的分类、性能和应用 …… 948
6.3 滑动电触头材料的制取 …… 949
第6章 粉末冶金磁性材料 …… 950
1 永磁材料 …… 950
1.1 Sm－Co系永磁体 …… 950
1.2 R－Fe－B系磁体 …… 955
1.3 Sm－Fe－N系黏结磁体 …… 963
2 软磁材料 …… 966
2.1 烧结软磁材料 …… 966
2.2 压粉磁芯（软磁复合材料） …… 971
第7章 粉末冶金金刚石工具材料 …… 975
1 粉末冶金技术是金刚石工具发展的推动力 …… 975
1.1 粉末冶金技术将天然金刚石工业推向盛世 …… 975
1.2 高温高压合成金刚石依靠粉末冶金技术而迅猛发展 …… 975
1.3 烧结金刚石聚晶体制造以粉末冶金技术为基础 …… 975
2 人工合成金刚石品种 …… 976
2.1 高温高压合成磨料级金刚石 …… 976
2.2 金刚石聚晶体 …… 976
2.3 化学气相沉积金刚石膜 …… 977
3 金刚石与金属合金的浸润性及金刚石表面金属化 …… 977
3.1 金刚石与金属合金的浸润性 …… 977
3.2 金属合金与金刚石结合界面物相的微区分布 …… 978
3.3 金刚石表面金属化技术 …… 978
3.4 金刚石表面金属化模型 …… 979
3.5 金刚石表面金属化的几种途径 …… 979
4 粉末冶金法制造金刚石工具的工艺 …… 979
4.1 基本工艺流程 …… 979
4.2 胎体粉末 …… 979

4.3 烧结工艺 …… 980
4.4 热压工艺 …… 980
4.5 松装浸渍和冷压浸渍 …… 980
5 金刚石工具胎体材料性能及成分 …… 982
5.1 金刚石工具对胎体性能的基本要求 …… 982
5.2 胎体合金骨架与耐磨性调节 …… 982
5.3 胎体合金组元的烧结性与力学性能 …… 983
5.4 胎体合金对金刚石的可焊性 …… 983
5.5 常用胎体材料合金元素作用综述 …… 984
6 金刚石工具制造工艺概述 …… 985
6.1 金刚石砂轮修正工具 …… 985
6.2 金刚石岩层钻头 …… 987
6.3 金刚石锯切工具 …… 989
6.4 金刚石磨具 …… 991
第8章 纳米材料与机械合金化 …… 993
1 纳米材料 …… 993
1.1 纳米材料的概念 …… 993
1.2 纳米材料的种类 …… 993
1.3 纳米材料的性质 …… 997
1.4 纳米材料的制备 …… 1000
1.5 纳米材料的应用 …… 1005
2 机械合金化工艺、材料及应用 …… 1007
2.1 概述 …… 1007
2.2 机械合金化工艺及设备 …… 1007
2.3 机械合金化原理 …… 1009
2.4 机械合金化粉末 …… 1010
2.5 机械合金化材料 …… 1013
第9章 喷射成形技术、材料及应用 …… 1016
1 概述 …… 1016
2 喷射成形技术的特点 …… 1016
3 喷射成形的基本原理 …… 1016
4 喷射成形工艺的技术优势 …… 1017
5 喷射成形存在的主要问题 …… 1017
6 喷射成形工艺参数的预测及优化 …… 1017
6.1 喷射成形的工艺过程 …… 1017
6.2 喷射成形沉积物的冷却和凝固 …… 1018
6.3 喷射成形工艺参数的选择及优化 …… 1018
7 喷射成形的设备及工艺 …… 1021
8 喷射成形技术的应用现状 …… 1022
8.1 铝基合金 …… 1022
8.2 钢铁 …… 1023
8.3 铜合金 …… 1023
8.4 高温合金 …… 1024
8.5 金属基复合材料 …… 1024
8.6 锌合金 …… 1025
第10章 金属粉末的直接应用 …… 1026
1 金属粉末在材料连接中的应用 …… 1026
1.1 金属粉末在电弧焊中的应用 …… 1026
1.2 金属粉末在钎焊中的应用 …… 1030
2 金属粉末在火焰切割中的应用 …… 1037
3 金属粉末在表面工程中的应用 …… 1040
3.1 粉末涂层技术 …… 1040
3.2 金属粉末在涂层技术中的应用 …… 1043
4 金属粉末的特殊用途 …… 1047
4.1 金属粉末用途归纳 …… 1047
4.2 复印机用粉末 …… 1051
4.3 片状金属粉末颜料 …… 1052
4.4 燃料和推进剂 …… 1054
4.5 填充物 …… 1056
4.6 食物增铁用铁粉 …… 1057
4.7 改善环境 …… 1057
4.8 材料替代 …… 1057
4.9 电磁应用 …… 1057
参考文献 …… 1059

第



篇

概 论

主 编 韩凤麟

编 写 李祖德 韩凤麟 张荆门
李元元 肖志瑜

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

第1章 粉末冶金发展史

18世纪末开始复兴并在20世纪得到蓬勃发展的粉末冶金技术，既是一门被誉为“Advanced metallurgy”的先进技术，却又有着古老的历史。作为粉末冶金雏形的块炼铁技术，在远古时期便是人类制取铁器的惟一手段。著名学者R Kieffer和W Hotop在其专著《Sintereisen und Sinterstahl》中所首肯的观点：“在许多情况下，冶金古代史简直就是粉末冶金古代史”[1]，充分反映出古代粉末冶金技术在人类生产活动和社会生活中的重要地位。而在近代两个世纪中，粉末冶金作为一种高新技术，为满足社会生产和科学技术发展的需要，不断为人类提供各种具有关键作用的材料和产品，并跻身于先进金属成形工艺之列。粉末冶金材料已成为当今工业、农业和科学技术不可或缺的重要工程材料，粉末冶金材料的发展丰富了材料学的内容。表1.1-1所列出的粉末冶金历史中的重大技术成果，可作为以上论断的印证。

表1.1-1 粉末冶金发展中的重大技术成果

首次出现的年代	材 料	起源地和发明者
公元前2500年前	块炼铁	小亚细亚人
公元13世纪	烧结铂粒	南美洲印加人
1809年	烧结铂	Knight，Cock，Wollaston
1826年	粉末冶金法工业规模制造铂币	俄国Sobolevsky
1829年	由海绵铂制造致密铂（Wollaston法）	英国Wollaston
1855年	补牙汞齐	Townsend
1870年	金属粉末制造轴承材料	美国S Gwynn
1897年	糊膏法制造锇	奥地利Auer von Welsbach
约1890年	金属－碳电刷	德国炭刷工业
1908年	多孔性零件（轴承）	德国Löwendahl
1909年	不同金属粉末固态合金化研究	G Masing，G Tammann
1909年	延性钨	美国W D Coolidge
1917～1921年	W－Pt，W－Cu，W－Ag复合金属	Gebauer
1923年	WC基硬质合金	德国Schröter，Skaupy
1923年	金属过滤器	Claus
1922～1929年	金刚石－金属复合材料	Diener，Gauthier，Never等
1929～1935年	WC－TiC－TaC基硬质合金	奥地利P Schwarzkopf，R Kieffer，Becker，Comstock
1933年	铁氧体磁性材料	日本武井
1934～1941年	烧结磁铁	Howe，Kieffer，Hotop，Ritzau，Kalischer
1935年以后	高质量铁粉生产	BASF，Hametag，DPG，Höganäs，Mannesmann
1935年以后	烧结铁和烧结钢机械零件	Kieffer，Hotop，Benesovsky，Zapf，Schwarzkopf等
1938年	W－Ni－Cu重合金	G H Price
1950年	Fe、Ni、Cu和特殊合金的粉末轧制	Naeser
1952年	烧结铝（SAP）	美国Alcoa公司Irmann
1953年	非晶态合金粉末材料	H Schlesinger，H C Brown
1955年	热等静压	美国Battele研究所
1957年	烧结耐热钼基合金（TZM）	Climax，Sylvania，Metallwerk Plansee
1958年	快速凝固	苏联I V Salli
1959年	TiC基硬质合金	美国Ford公司Hunenik
1960年	U(Th)－碳化物基烧结核燃料	General Atomic，Metallwerk Plansee，Dragon，Nukem
1961年	钢结硬质合金	美国Chromalloy公司
1962年	T.D.Ni	美国Dupont公司

[1] 原文是：…die Frühgeschichte der Metallurgie in vielen Fällen die Frühgeschichte der Pulvermetallurgie schlechtweg ist.

续表 1.1-1

首次出现的年代	材　料	起源地和发明者
1965年	粉末冶金高速工具钢	美国 Crucible Steels 公司
1965年	磁性液体	美国 S S Pappel
1967年	燃烧合成	苏联 A G Merzhanov，Borovinskaya 等
1969年	硬质合金 TiC，TiN 涂层	Metallgesellschaft，Krupp，Sandvik，Metallwerk Plansee
1970年	超塑性高温合金	美国 S H Reichman
1970年	机械合金化	美国 J S Benjamin
1970年	喷射成形	英国 A R E Singer
1980年	注射成形	美国 R Wiech，D Revers
1983年	钕铁硼永磁材料	日本住友公司
1984年	纳米粉末材料	德国 R Birringer 等

1　古代块炼铁技术——粉末冶金的雏形

在人类社会进化过程中，铁器促进了社会生产力的飞速发展，从而成为一项伟大的技术成就。人类社会由于使用铁器而从铜器时代进入先进的铁器时代。人类使用铁至少已有5 000年历史，首先从陨铁开始。以人工铁制造铁器，可以追溯到大约公元前2500年以前；而铁器时代一般认为始于公元前19世纪以前。最初的人工制铁，是采用固体碳还原铁矿石的方法。所得产物称为块炼铁，呈海绵状。制取块炼铁只需800～1 000℃的温度，这使人类得以绕过当时无法克服的熔炼铁的高温障碍。这种方法以富铁矿砂为原料，以木炭为还原剂。矿石经过烘干、焙烧、磨碎、洗选和筛选等工序进行选矿，与木炭混合（或夹层）后放在炼铁炉中，以木炭加热，通过还原反应而得块炼铁。最后将块炼铁加热锻打，排出杂质，使其致密，制成所需要的器物，包括各种农具、工具和兵器。从原始的人工制铁，可以看到粉末冶金的历史渊源。当然，人类很早就使用了金属粉末和金属氧化物粉末，但这些粉末的制取和应用与粉末冶金全过程不完全等同，并且，对社会生产力的影响也无足轻重。

世界上最早发明块炼铁技术的可能是小亚细亚人。在两河流域北部发掘的公元前2500年前的文物中有人工铁匕首把手；土耳其东部发掘的公元前2500～2700年王墓文物中有人工铁匕首。公元前1370年，赫梯王国征服擅长铁器生产的米坦尼王国后，垄断冶铁术并禁止任何铁器出口近两个世纪。后来冶铁术传入两河流域和埃及。

波斯萨珊王朝（公元224～651年）的镔铁制品是以块炼铁为原料采用先进的固体渗碳炼钢法制成。这种镔铁制品经叙利亚的大马士革传入欧洲，故而镔铁又被称为“大马士革钢”。其表面经植物酸腐蚀而呈现各种各样的花样，在当时被视为珍品。镔铁制品传入我国是在南北朝时期（公元5～6世纪）。直到宋、元时期（公元10～14世纪），我国西北边疆地区仍有镔铁生产。

印度铁器时代始于公元前13世纪以前。古印度块炼铁技术水平相当高，公元4世纪印度人用块炼铁锻焊出举世闻名的德里铁柱和达尔铁柱。德里铁柱高7.2 m，重6 t，含0.08%C、0.11%P、0.006%S；达尔铁柱高12.5 m，重7 t，含0.02%C、0.28%P。

欧洲铁器时代从公元前1000年前后哈尔施塔特文化开始。15世纪前铁制兵器和工具均采用块炼铁锻焊技术制造。块炼铁技术在欧洲延续了2 500年以上。直到18世纪，炼钢仍以块炼铁渗碳炼钢法为主。

我国块炼铁技术开始于公元前800～700年，铸铁始于公元前700年，均在西周晚期。可能是由于我国古代青铜冶铸技术发达，推迟了块炼铁的出现。目前出土的最早块炼铁制品，为西周晚期古虢国墓葬玉柄铁剑和铜柄铁剑。春秋时期铁器的大量应用，提高了劳动生产力并加速井田制的崩溃，为建立先进的封建生产关系奠定了物质基础，是春秋战国时期社会大变革的重要因素。湖北大冶铜绿山出土的战国中晚期铁凿，其化学成分为：0.06%C、0.05%Mn、0.06%Si、0.12%P、0.009%S、0.01%Cr、0.01%Ni及0.17%Cu，质地相当纯净。战国晚期掌握了块炼铁渗碳淬火技术，并在此基础上增加锻打折叠次数，是“百炼钢”技术的萌芽。西汉为我国块炼铁技术发展的顶峰时期。刘胜墓葬（公元前113年入葬）的铁器，是百炼钢技术发展过程中的产物，无论从造型和缕纹，还是从质地和金相组织，均显示出精妙绝伦的技艺。图1.1-1和图1.1-2分别为西汉刘胜墓葬暖炉和错金书刀。佩剑和错金书刀的硬度和韧性达到完美结合，其组织均匀，非金属夹杂物较细。佩剑经渗碳淬火，其刃部硬度较高，为HV900～1170；而内部较软，硬度为HV220～300。错金书刀经局部淬火，刃部具有马氏体组织，硬度较高（HV570）；而刀背未淬火，为珠光体组织，硬度较低（HV260），便于镂刻嵌入金丝。



图1.1-1　刘胜墓葬暖炉

通高31.5 cm，口径26.2 cm。由炉身、承灰盘和三条炉腿铆成

古代块炼铁锻焊技术虽然没有直接采用金属粉末，但其固态致密化原理与现代粉末冶金是相通的。因此可以说，古代块炼铁技术是现代粉末冶金的雏形。古代块炼铁技术作为制造海绵铁的技术，在现代得到了复兴和发展。瑞典Höganäs公司根据S.Esienrin的发明，于1930年开始用固态直接还原法生产海绵铁。现代直接还原铁（DRI），是电炉冶炼优质钢和特殊钢的理想原料。以铁精矿粉为原料采用还原法



图 1.1-2 刘胜墓葬错金书刀

通长 42.4 cm。错金作纤细云雷纹图案，金丝直径 0.08 ~ 0.12 mm

生产的海绵铁粉，现在已成为制造粉末冶金机械零件的主要原料之一。

2 近代粉末冶金的兴起

18 ~ 19 世纪欧洲采用粉末冶金法制铂，是古老粉末冶金技术的复兴和近代粉末冶金技术的发端。这一时期，还出现了几种冷压低熔点合金。

早在 1742 年哥仑布发现美洲新大陆之前，印加人于 13 世纪便以与现在制造硬质合金相似的方法制铂，用作装饰品。其原料为天然铂粒，以能润湿铂粒的低熔点、抗氧化的 Au - Ag 合金作为粘结剂。合金含 Pt26% ~ 72%，Au16% ~ 64%，Ag3% ~ 15%，Cu4%。

1755 年，Lewis 通过 Pb - Pt 合金高温氧化制得具有可加工性的海绵铂。1781 年 Achard 将 Pt - As 合金加热使砷挥发而制得海绵铂，并用热锤法将其制成致密铂。1790 年 Jannetty 进行化学容器工业生产采用的制铂方法，即以此工艺为基础。

18 世纪有一件鲜为人知的史实：伟大的俄国化学家 M B 罗蒙诺索夫（1711 ~ 1765 年）曾涉足有关粉末冶金的领域。他建立的工厂在生产有色玻璃、马赛克流纹玻璃和玻璃珠时，广泛采用各种非铁金属和矿物颜料粉末，给产品着色，并对粉末破碎机理进行了研究。在其 1752 ~ 1763 年期间的著作中，介绍了粉末制造和分级的各种方法；还阐述了"烧结"的概念："烧结是转变粉末体……按要求使其具有一定形状，然后缓慢加热变成石块一样坚硬的物质"。

19 世纪制铂技术有明显进步。1809 年 Knight 用化学沉淀法制取铂粉，将其加热到高温并加压，得到铂块，然后锻制成致密体。1826 年俄国将预成形的铂粉压坯经高温烧结制取卢布，是粉末冶金第一次工业规模生产。其工艺过程是：将筛分的铂粉装于铸铁筒中，以螺旋压机压制，压坯置于瓷窑中在高温下煅烧 1.5 天。同一时期俄国另一种方法是，用螺旋压机压制装于环形铁模中的铂粉，加热到赤热，再进行压制，最后经轧制获得铂币。

1829 年公布的 Wollaston 法在粉末冶金近代复兴中具有重要意义。Wollaston 用化学法以氯化铵铂制出海绵铂，研磨海绵铂制成铂粉并筛分和除去杂质，以沉降法分出细颗粒，在其发明的卧式肘节压机上压制成形。经缓慢干燥后，加热到 800 ~ 1 000℃左右，趁热进行锻造，制得致密铂，再轧制成薄板。用这种铂板制造的坩锅是当时质量最好的铂器皿。Wollaston 法历经 30 年而不衰，直到 1859 年 Sainte-Claire、Deville 和 Debray 研究出熔炼法制铂之后，才逐渐退出历史舞台。

19 世纪中叶，人们用可搓揉的金属汞齐补牙，这种材料以冷烧结制成，是粉末冶金最老的产品之一。1870 年，美国 S Gwynn 发表的专利开创了自润滑轴承材料的先河。他将 99 份锡粉（锉削而得）与 1 份石油焦混合，加热搅拌，然后将混合物装入模中，以很高的压力压制成形。用这种方法制造的轴承，装机运转中勿需另外补加油或润滑剂。19 世纪 80 年代，人们用粉末压制法制造了几种低熔点合金。W Spring 将铋、铅、镉、锡的锉屑以 750 MPa 压力压制，制成伍德合金（实际上是机械混合物），其物理 - 力学性能如密度、强度等与熔炼合金相近。W Hollock 将松散压制的铅、铋、锡锉屑混合物于稍低于合金估计熔化温度的温度下长时间加热，制造出罗氏铋合金。

制取难熔金属是继块炼铁之后粉末冶金对人类社会作出的又一大贡献。1880 年，爱迪生发明电灯，为粉末冶金难熔金属的问世和发展提供了契机。爱迪生的竹炭丝灯寿命不长，使用不便，成为电灯进入寻常百姓家的障碍。难熔金属由于耐高温而成为灯丝材料的首选。1898 ~ 1900 年使用锇丝（奥地利 Plansee 金属工厂 Auer von Welsbach 用其发明的糊膏法制取），1903 ~ 1911 年使用钽丝（用糊膏法加真空处理制取），还使用类似工艺制取的钨丝、锆丝和钒丝，均由于韧性差而不理想。1909 年，美国通用电气公司 W D Coolidge 在多方帮助和支持下，研究成功延性钨制造方法，并取得专利。延性钨的出现，才真正使爱迪生的电灯为人类带来光明。

Coolidge 法过程如下：用氢还原细三氧化钨粉而得钨粉，将钨粉压制，压坯于 1200℃预烧以提高强度。将预烧坯两端夹住通以低电压大电流密度的电流，加热到接近 3000℃进行最终烧结，其致密程度接近 90%。在 2 000℃左右将烧结坯旋锻成棒材。最后在较低的温度下将棒材逐步拉制成细丝。此法是一典型的粉末冶金过程，至今仍是生产白炽灯灯丝的标准方法。W D Coolidge 制得的钨在 2000℃能进行加工，并在室温下仍保持延性，是粉末冶金一项划时代重大成就。基于此，W D Coolidge 论文 "The Production of Ductile Tungsten" 发表之日——1910 年 5 月 17 日才得以成为近代粉末冶金的诞生日。

这一时期，钨、钼、钽、铌等在各工业部门广泛应用的难熔金属，其制取工艺方面均取得重要进展。1909 年，G Masing 和 G Tammann 的研究证明，由不同金属粉末组成的金属系，当达到一定温度便开始发生固态扩散而形成合金。这一成果对同时期烧结材料的制取工艺，提供了理论依据。

从 18 世纪中叶将固态加热致密化的概念引入制铂，到 1909 年延性钨问世，其间历时大约 150 年。采用粉末冶金工艺制取铂、难熔金属以及其他金属合金材料的成功，构成了粉末冶金复兴时期，近代粉末冶金从此登上科学技术舞台。

3 20 世纪——粉末冶金蓬勃发展时期

20 世纪初，粉末冶金以一项重大发明——硬质合金，开始了它的蓬勃发展时期。30 年代，另一项典型的粉末冶金产品——机械零件，随着汽车工业的发展而兴起，并在 50 年代以后开始快速发展。形成产业的还有电触头合金、磁性材料、多孔性材料和难熔金属及其合金等。

3.1 硬质合金

(1) 硬质合金的发明

硬质合金作为一种工具材料，是为适应加工业发展要求而出现的。爱迪生的灯泡引发延性钨的出现，而为了解决拉制细钨丝的拉丝模问题，又连锁引发 20 世纪初工具材料的革命。1923 年德国 Osram 灯泡公司 Skaupy 和 Schröter 将碳化钨与 10%左右的铁族元素粉末混合，用粉末冶金法制得硬质合金，并获得著名的 "Schröter 专利"。以硬质合金制造拉丝模，成功取代了来源极度困难的金刚石。1923 ~ 1926 年

Osram公司与Krupp（克虏伯）公司合作，对Schröter专利进行完善，在Krupp公司开始生产硬质合金。1927年以"Wiedia"（wie Diamant，即像金刚石）的商标出售，并且扩大应用到金属切削及其他领域。

美国比德国发展稍晚一些。1925年根据Schröter专利开始制造硬质合金。1928年通用电气公司生产硬质合金，牌号为Carboloy。1930年前苏联莫斯科灯泡厂制造名为Победит的WC-Co合金，钴含量为10%。日本1930年由住友株式会社和东京芝浦制作所分别生产了名为Igetalloy和Tungalloy的硬质合金。

（2）合金系列的形成

WC-Co合金的进一步发展主要在两个方面：开发耐磨性更高的合金和强度更高的合金。1929年德国制成晶粒较细的牌号H1合金。1930年和1932年德国制成钴含量分别为11%（牌号G2）和15%（牌号G3）的WC-Co合金，以后，钴含量一直增加到30%为止。WC-Co合金系列基本形成。

为适应钢材切削加工需要，出现了WC-TiC-Co合金，这是继Schröter专利之后硬质合金的一项重要进展。1930～1935年，R Kieffer等人研究WC-TiC-Co合金。按照R Kieffer的方案生产了含16%、14%和4%～5%TiC三种合金，分别发展为德国1942年标准中的S1、S2、S3三个牌号。美国和前苏联于这一时期也开发了WC-TiC-Co合金。1932年美国Comstosh公司和Firth Sterling公司生产WC-TiC-TaC-Co合金。

从Schröter专利公布到第二次世界大战，经过大约20年的发展，硬质合金牌号系列形成。具有代表性的是1942年德国制订的标准，从使用角度将硬质合金划分为G、H、S、F四类，分别用于：铸铁加工、硬铸铁加工、一般钢材加工和钢材精加工。按化学组成划分，二战后硬质合金已形成三大类：WC-Co类（或加入少量碳化钽、碳化铌、碳化钒）、WC-TiC-Co类和WC-TiC-TaC（NbC）-Co类。1958年国际标准化组织经16国参加的委员会会议通过，制订了切削加工用硬质合金标准ISO/TC29/GT9，将合金按被加工条件分成三类：K类、P类和M类。

（3）20世纪50年代以后的新发展

50年代以后，世界硬质合金工业发展迅速，2000年世界硬质合金总产量为33 000 t，大约为50年前的10倍，已经取代高速钢成为最主要的刀具材料。这一时期研究工作的注意力集中在针对不同的使用条件，谋求提高合金性能和最佳性能搭配。从优化组织结构入手，开发出许多优秀的新型合金材料，同时产品的精度显著提高。

1）细晶粒合金和超细晶粒合金

60年代瑞典Coromant厂通过严格控制碳化钨粒度和添加碳化钽（铌），首先制造了HIP、SM、HM等细晶粒合金优秀牌号。HIP于1964年出品，它将耐磨性与韧性较理想地结合起来。

超细晶粒合金问世表明硬质合金牌号在硬度与强度结合方面获得成功。1968年瑞典首先制成这种合金，牌号为RIP。美国于1969年，日本于1970年分别制造了这类合金。我国现已能生产WC晶粒为0.6 μm的WC-6Co合金。

2）碳化钛基和碳氮化钛基硬质合金

碳化钛基合金作为刀具材料于1959年由美国Ford公司Humenik研究成功。奥地利R Kieffer等人于1968～1970年发现氮化钛在TiC-Ni系中的良好作用，在碳化钛基合金基础上加入氮化钛并对成分作某些调整，制成具有良好综合性能的Ti（C，N）基合金。20世纪80年代以来，Ti（C，N）基合金获得迅速发展。90年代初日本可转位刀具中，这种合金产量已超过1/4。

3）涂层硬质合金

1959年，原联邦德国金属公司制成碳化钛涂层硬质合金刀片。1962年瑞典Coromant厂开始研究气相沉积碳化钛涂层刀片，于1969年上市。40年来，涂层硬质合金一直是硬质合金刀具领域关注的重点，涂层硬质合金已逐渐成为先进切削加工不可缺少的刀具材料。发达国家使用涂层合金刀片已占硬质合金刀片总量的80%以上。

4）梯度组织硬质合金

瑞典Sandvik凿岩工具公司于20世纪80年代末开发出三个具有梯度组织的球齿用牌号DP55、DP60和DP65。表层不含TiC-WC相的TiC-WC-Co合金也属于梯度组织合金，适于作为涂层刀片的基体，尚在研究之中。

此外，这一时期开发出的具有特色的合金还有：碳化铬基硬质合金、钢结硬质合金、非均匀结构硬质合金、粗晶粒硬质合金以及新型黏结金属硬质合金等。纳米结构硬质合金目前尚处于研究阶段。

3.2 机械零件

（1）粉末冶金机械零件的出现和发展初期

粉末冶金机械零件的第一个产品是多孔性金属轴承，或称自润滑轴承。1870年Gwynn专利的轴承，就其组织和工艺，并不属于粉末冶金典型产品，但其自润滑的基本思想后来得到继承。1908年，德国Löwendahl获得多孔性零件的专利，1916年美国通用电气公司E G Gilson提出青铜含油轴承专利，所制订的自润滑轴承材料和工艺原理沿袭至今基本未变。Gilson材料的特点是青铜组织中均匀分布细小的石墨夹杂（体积分数为40%），所含孔隙可浸入2%（质量分数）油。1923年，Claus取得金属过滤器制造工艺和设备的专利。1927年，美国通用电气公司将自润滑轴承投入工业生产，最初用于汽车。同时，还推广到电冰箱压缩机及其他工业部门。1930年，德国开始大规模生产Cu-10Sn青铜含油轴承。

青铜含油轴承的生产和应用，对铁基含油轴承与烧结机械结构零件问世起了促进作用。1936年德国开始生产铁基含油轴承和简单的铁基结构零件。二战期间，由于匮乏铜，德国和意大利的机关枪弹和炮弹几乎全部采用浸以石蜡的烧结铁弹带。1943年生产枪械零件和烧结钢零件，由此促进了抗拉强度超过700 MPa烧结钢零件的投产。美国1938年已大量生产普通轴承和结构零件，研制成功烧结钢油泵齿轮。1940年美国通用汽车制造公司将使用的油泵齿轮全部改由粉末冶金制造。

烧结金属摩擦材料第一份专利是P Schwarzkopf等人提出的，其基体为铜基合金。1929年，美国开始研制烧结金属摩擦材料。1932年，美国General Metal公司首先将烧结摩擦材料投产，烧结金属钮扣式离合器片在飞机上采用。1937年，美国S K Wellman等人创制了钟罩炉加压烧结法，一直沿用至今。前苏联于30年代初开始研制粉末冶金摩擦片，1941～1942年，第一批摩擦片用于航空发动机。40年代，粉末冶金摩擦片的应用扩大到工程机械、汽车、拖拉机和坦克等领域。

（2）二战后的过渡时期

40年代，美国和欧洲的粉末冶金均已进入工业化生产。50年代初期，铜基自润滑轴承仍为粉末冶金主要产品。此后，铁基机械零件如齿轮、凸轮及其他结构零件逐渐发展起来。战后几年内，金属粉末用量一度下滑，1945年全世界铁、铜粉用量为16 000 t。但是，不到几年便得到扭转。1952年，全世界铁、铜粉总消耗量即跃升至50 000 t。

1953年，美国和欧洲已能生产多种结构零件，包括不同类型的齿轮、截面形状较为复杂的零件和两个台面的零件。英国Glacier Metal公司发明用雾化预合金粉生产钢背铜铅轴瓦，商品名称为DU。

二战后烧结金属摩擦材料生产和应用不断扩大。20世纪50至60年代，前苏联、美国、英国、德国、捷克研制了铁基摩擦材料。60年代，日本新干线高速电车采用粉末冶金铜基摩擦材料制动闸瓦。70年代初，喷洒法投入生产，用于制造铜基摩擦材料。70年代，各种类型高载荷量飞机制动装置，包括米格、伊尔、波音707、波音743和三叉戟等，均采用烧结金属摩擦片。

随着粉末冶金工业的发展，标准化工作提到日程上来。1950年，美国第一个粉末冶金材料标准（轴承）由美国试验材料学会（ASTM）提出。1965年，美国金属粉末工业联合会发布了"标准35"。德国（DIN）和日本（JIS）等国也制订了本国的粉末冶金标准。国际标准化组织制订了ISO粉末冶金系列标准。

（3）20世纪60年代后的迅速发展

60年代以后，汽车、家电、电子、办公机械和农机工业的发展为粉末冶金产品提供了广阔的市场。80年代全世界金属粉末年产量超过500 000 t（其中制品为400 000 t），为30年前的10倍。60年代，粉末冶金工业的年增长率平均为18%，大大超过传统工业。粉末冶金作为一种具有竞争力的金属成形工艺的地位业已确立，其制品作为高质量的可靠产品逐渐得到用户认可。

60年代以来，粉末冶金工业的生产技术和产品技术取得了长足进步。优质铁粉和铁合金粉使产品性能和尺寸精度得以提高，促进了承受繁重载荷关键零件的开发。同时，铁基材料性能显著提高，60年代强度为200～500 MPa，70年代达到500～1 000 MPa，淬火态则高达1 400 MPa。先进压机系统和烧结炉系统投入生产应用，为高效率成形多台面、高精度、复杂形状零件和提高产品性能及其一致性，提供了基本保证。粉末锻造使机械零件达到全致密和获得高性能成为可能，增加了粉末冶金机械零件的品种，扩展了应用领域。等静压技术的发展促进了各种类型管状、带螺纹、带凹槽等异形零件及多孔性金属过滤器的开发。金属注射成形在80年代获得迅速发展，作为一种近终形和终形成形技术，促进了高精度、高性能和形状复杂零件的开发，明显增加粉末冶金零件的品种，扩大了应用领域。

3.3 电触头材料和磁性材料

电触头材料和磁性材料作为粉末冶金的分支领域，在20世纪30～40年代形成产业。

（1）电触头材料

1921年，Gebauer首先研制成功Ag－W触头材料，但直到30年代才得到工业应用，主要用于低压线路保护电器。当时触头银含量为60%～70%。1935年和1939年，粉末冶金Ag－W合金和Ag－Ni合金分别问世。40年代初出现的粉末冶金Ag－CdO材料（85%～90% Ag），以其优良的耐电磨损性和抗熔焊性获得广泛应用。40年代开发的Ag－WC触头材料，降低了接触电阻和温升。这一时期开发的银基触头，其银含量均在85%以上，因此，节银成为此后开发工作的一项任务。50年代后期发明了熔渗法，成为制造Ag－W和Cu－W合金触头的主要方法，并用于Ag－WC合金的制造。60年代前期，强电开关电器所用触头合金已经定型为Ag－金属或Cu－金属、Ag－非金属或Cu－非金属、Ag－金属氧化物以及Ag－金属碳化物等几种材料。1963年，原联邦德国Doduco公司和日本中外电气工业公司研制成功双金属铆钉机，为发展复合触头材料提供了有利手段。60年代后期开发的共沉淀法，可以获得细而均匀的Ag－CdO粉末，使触头合金性能大为提高。70年代，采用烧结挤压法制造Ag－石墨材料，其密度接近理论值，石墨呈纤维状分布于银基体中，使电寿命和耐磨性比普通粉末冶金法制造的成倍提高。该工艺至今仍是制造高性能Ag－石墨材料的首选，也是改善触头材料可加工性的有效方法。1971年，英国Vacuum Interupter公司首创Cu－Cr合金，为高压大电流真空断路器提供了一种性能优良的材料。80年代Ag－SnO_2材料出现，因其不含有毒的金属镉，故在某些场合有取代Ag－CaO的趋势。这一时期，节银的研究工作很有成效，开发了不少节银的触头材料新品种。

集电电刷的出现与含油轴承同期，其原料为铜粉和石墨粉，制造工艺也与含油轴承相似，早期由Löwendahl和Gilson取得专利。与电触头材料同属难熔金属复合材料的钨基重合金，也取得重大发展。

（2）软磁材料

铁氧体出现较早，是一种只能用粉末烧结方法制造的磁性材料。1909年Hilpert研究了用作磁性材料的铁氧体，并获得德国专利。1932年和1933年，日本加藤和武井对软磁铁氧体和硬磁铁氧体的一系列研究，使铁氧体向实用化迈出第一步。1935年和1936年，三菱电机公司和东京电气化学工业公司相继生产出售铁氧体。1952年，荷兰Philips研究所的Gorter研制出磁亚铅酸盐型铁氧体，以Ferroxdure商品名称销售。1957年，Philips研究所开发出高周波特性很好的软磁铁氧体，以Ferroxplana商品名称销售。同一时期，法国Bertaut和美国Gillery研制出柘榴石型铁氧体。这是一种用途广泛的软磁材料，适于用作微波回路元件、照明变调器元件、音响放大和延迟装置元件等。1961年永井健三用坡莫合金系粉末，研制出性能良好的录音用粉末磁性材料。

铁粉磁芯应用大约始于1920年。当时Polydoroff用氢还原铁粉制成铁粉芯，用于1 500 kHz高频无线电调谐电路。20世纪30年代，英国Neosid公司用极细的羰基铁粉生产软磁元件。非晶态磁粉芯是80年代发展起来的新型磁性材料。

（3）永磁材料

1902年以碳钢制作永磁体，其最大磁能积$(BH)_{max}$为2～3 kJ/m^3。30年代出现Alnico（铝镍钴）永磁元件，用铸造和粉末冶金两种方法生产。50年代末铁氧体永磁材料投入市场，逐渐动摇了Alnico的统治地位，成为硬磁材料的主角，1990年全球产量为430 000 t，我国为35 000 t（其中出口4 000 t）。1998年，我国软磁铁氧体产量为46 000 t，永磁铁氧体为243 000 t，成为铁氧体主要生产国。

1967年，Sm－Co（钐钴）系永磁出现，70年代形成生产。1983年6月，日本住友公司率先宣布研制成功新型永磁材料Nd－Fe－B（钕铁硼）。稀土永磁发展更为迅速，1977～1987年，10年间全球产量增加50倍，产值增加18倍。其中，Nd－Fe－B永磁后来居上，发展最快。20世纪90年代，Nd－Fe－B永磁取代铁氧体永磁，成为永磁材料的主角。1994～1998年，全球Nd－Fe－B磁体产量的年增长率高达24%～34%。1995年，日本和中国产量分别为1 930 t和1 820 t，占全球41%和39%。1999年全球烧结Nd－Fe－B产量12 910 t，我国5 180 t，占全球产量的40%，居全球之冠。日本居第二位，占39.5%。

黏结永磁是70年代出现的永磁材料新品种，发展迅速。美国GM公司作为Nd系黏结磁体用磁粉的开发厂家，从1987年开始供应磁粉，1994年大量生产各向异性黏结磁体用磁粉。黏结稀土永磁是新一代永磁材料，市场销售额以20%～30%的平均递增率飙升，某些场合有取代烧结永磁的趋势。日本、美国、欧洲已有上百家公司的产品投入市场。

我国是稀土资源大国，稀土金属的储量占世界的70%～80%。1969年，我国开始稀土永磁的开发。90年代以来，稀土永磁材料发展迅速，逐步成为稀土永磁材料主要生产国。1999年，Nd－Fe－B和Sm－Co产量合计达5 477 t。

4　20世纪中后期开发的粉末冶金技术

20世纪50年代以来，为适应科学技术飞速发展对材料性能和成形技术提出的更高要求，开发了多项粉末冶金新工艺和新材料。这些新工艺包括：热等静压、燃烧合成、快速凝固、喷射成形、机械合金化、粉末注射成形、温压成形、快速全向压制、粉末锻造、热挤压、爆炸固结、大气压力烧结、微波烧结等。新材料包括：粉末冶金高速钢、稀土永磁材料、金刚石－金属工具材料、粉末冶金高温合金、粉末冶金高强度铝合金、粉末冶金钛合金、纳米粉末材料和非晶态合金粉末材料等。这些新工艺和新材料，扩展了粉末冶金的内涵，彼此相辅相成，其成果相得益彰。新工艺因开发出性能优秀的新材料而确立了其科学技术价值，而新材料惟其应用了某些新工艺才得以问世。

4.1　粉末冶金新工艺

（1）热等静压

热等静压（HIP）是在冷等静压（CIP）基础上发展起来的。冷等静压又称液静压或水静压，出现较早。1913年，Madden获冷等静压技术的专利。1936年，美国应用冷等静压技术制造钨钼条材，1942年用于制造钨钼管材。此后不久，德国应用冷等静压技术制造大型钨制品。

热等静压技术始于1955年，当时美国Battele Columbus实验室的R Dayton等四名科学家，为了解决核燃料元件制造中锆包覆锆铀合金的问题，提出了“气压连接”的设想，建立了第一台热等静压机。其压力缸以304不锈钢锻成，长91.44 mm，外径 ϕ14.29 mm，内径 ϕ4.76 mm，压力13.78 MPa，温度816～900℃，热壁结构，以氦为工作介质。至1960年该所采用气压连接技术成功制造了350根核燃料元件。20世纪60年代，热等静压技术应用领域扩大，向材料制备和加工的方向发展。1969年，瑞典ASEA公司建立了第一台预应力钢丝缠绕结构的Quintus冷热等静压设备，成为以后等静压设备的主要结构形式。60年代末70年代初，美国坩锅公司和瑞典通用电气公司采用热等静压技术成功进行粉末高速钢生产。70年代，热等静压技术被用于制造粉末冶金高温合金涡轮盘和粉末冶金钛合金结构件。1978年，日本住友特殊金属公司采用热等静压技术生产铁氧体。热等静压已与快速凝固、机械合金化、燃烧合成等新技术结合，用于制取粉末冶金新材料。

（2）粉末锻造

20世纪60年代末出现的粉末锻造（PF），是铁基粉末冶金材料和零件制造技术的重大突破。它将粉末冶金工艺与精密锻造结合起来，适于制造要求力学性能高的铁基结构零件。

粉末锻造最初见于1941年，当时将海绵铁粉压坯采用热锻制成高射炮的弹药供给棘爪，密度为7.8 g/cm^3。直到1968年，美国GM汽车公司研制成功粉末锻造后桥差速器齿轮，并于1970年与Cincinnati公司合作建立世界上第一条粉末锻造自动生产线，这项技术才重新兴起。1981年，日本丰田汽车公司全自动粉末锻造生产线投产，生产连杆和离合器外圈。据1990年报道，美国Ceracon公司制造的粉末锻造4601钢下孔钻头（用于钻井气动机构），重22.6 kg。德国Krebsöge公司于1992年建立了全自动粉末锻造生产线，连杆的生产率为5秒钟1件，当年粉末锻造连杆的使用量达到650 000件。该公司粉末锻造连杆“断开工艺”，可减少切削加工工序，降低生产成本，提高连杆负载能力。

粉末锻造使粉末冶金机械零件达到全致密并获得高性能，因而增加了粉末冶金机械零件的品种，扩大了应用领域。粉末锻造主要用于生产汽车零件，如发动机连杆、变速器凸轮、轴承圈、发动机阀座、离合器毂、链锯链轮、手动扳手，以及各种齿轮等。汽车连杆是发动机中承受强烈冲击和高动态应力的典型零件，粉末锻造连杆可靠性高，已在大量使用中得到证明。

（3）燃烧合成

燃烧合成（CS）最初称为自蔓延高温合成（SHS），兴起于20世纪60年代。1967年，前苏联科学院化学物理研究所Brovinskaya、Skoro和Merzhanov等人发现钛硼混合物自蔓燃烧合成现象。60年代末，发现许多金属和非金属难熔化合物的燃烧合成现象，并将这种依靠自身反应发热来合成材料的技术称为自蔓燃高温合成。1972年，自蔓燃高温合成开始用于粉末的工业生产，前苏联化学物理研究所建造了年产难熔金属粉末10～20 t的实验设备。1975年，开始把自蔓燃高温合成与烧结、热压、热挤、轧制、爆炸、堆焊和离心铸造结合，研究直接制造陶瓷、金属陶瓷和复合管材等致密材料。1976年，前苏联开发出200多种材料。1977年，E J Juganson获得制造陶瓷内衬复合钢管的美国专利。80年代，日本Odawara用铝热－离心法制造出长5.5 m，内径 ϕ165 mm的大尺寸陶瓷内衬复合钢管，应用于输送铝液和地下热水。

20世纪80年代以后，自蔓燃高温合成技术开始在世界范围内发展。美国、中国、日本和欧洲在自蔓燃高温合成基础上开发了一系列材料反应加工技术，称为非常规自蔓燃高温合成技术。随着自蔓燃高温合成内涵的扩展，许多学者认为“燃烧合成”比“自蔓延高温合成”更能反映过程的实质。

燃烧合成的反应温度高，使杂质充分挥发，产品纯度高；反应时间短，容易获得微米级、亚微米级甚至纳米级粉末；致密化温度低，勿需高温炉，节能。而且，燃烧合成以其工艺的特点适于制取高性能、特殊结构的产品。燃烧合成产品已有：磨料、高温润滑剂、二硅化钼加热体、硬质合金、形状记忆合金、难熔金属碳化物、氮化物、硼化物、硅化物、氧化物、氢化物、金属间化合物、高温结构合金、复合材料、梯度材料、耐火材料、铁氧体、纳米材料、有机物，以及环保材料等。

（4）快速凝固

快速凝固技术（RS）直接促进了新一代材料的出现。金属或合金在快速凝固过程中，其组织结构和固溶能力发生很大变化。快速凝固技术是细化组织、消除偏析、提高合金固溶度，制取非晶态粉末材料、微晶级和纳米晶级合金材料的有效手段。

1960年，P Duwez用液态喷雾淬火法首次获得非晶态合金 $Au_{70}Si_{30}$。20世纪50年代初，亚音速气流雾化法被普遍应用。1976年，美国Pratt－Whitney飞机公司发明了旋转盘雾化法，冷却速率为 10^5～10^6 K/s，随后投入工业生产。著名的超声雾化法为瑞典人发明，据1983年报道，美国麻省理工学院（MIT）的H T Grant对其作了改进。

除粉末冶金高速钢、粉末冶金高温合金、粉末冶金高强度铝合金以外，快速凝固对发展镍合金、钛合金、铁合金、铜合金和非晶态合金也作出了贡献。20世纪80年代初，用快速凝固镍基高温合金粉制造飞机燃气蜗轮发动机零件。

（5）喷射成形

喷射成形或称雾化沉积，是金属材料制造和成形的一种新工艺。喷射成形技术的创新在于，将液态金属雾化（快速凝固）与雾化熔滴沉积（熔滴动态致密固化）结合，在一步冶金操作中完成全部过程，即用单一工序直接转化液态金属为具有一定形状的、快速凝固组织、整体致密（相对密度可高达99.5%～99.8%）的高性能材料成形坯或半成形坯。这项技术最早见于1958年J Brennan关于金属喷射工艺生产半成品的美国专利。然而，直到1968年才由英国Swansea大学A R E Singert提出喷射成形的概念。1974年，经英国Osprey

金属公司 R Brooks 等人进一步研究，发展成称为“osprey process”的喷射成形技术，用于制备棒坯和管坯。该公司成功实现了不锈钢沉积预制坯锻造，取得两项专利。

20 世纪 80 年代是喷射成形技术发展并逐步进入产业化的重要阶段。1980 年，英国 Aurora 钢铁公司发明“控制喷射成形法（CSD）”，可一次雾化生产 2 t 工具钢。1985 年后，美国麻省理工学院提出液相动态压实法（Liqid Dynamic Compaction，LDC），以高压气雾化或超声气雾化细小液滴喷射成形，制取铝、镁等轻金属合金。1991 年，瑞典 Sandvik Steel 公司率先应用喷射成形技术生产不锈钢管和复合钢管。

工业实践证实了喷射成形的技术经济价值。与铸锭冶金工艺（IM）和粉末冶金工艺（PM）相比，Osprey 法制造管材的生产成本比 PM 降低 40% 以上。喷射成形技术通用性强，灵活性大，适合制造多种金属材料和型材，为颗粒增强金属基复合材料、涂层材料和覆层双性能材料提供有利成形手段，并且可以生产盘、柱、管、环、板、带等多种型材产品和半成品坯。生产效率高，可达 25 ~ 200 kg/min，产品重量可达 1 t 以上。喷射成形可改善材料组织，减少杂质污染，提高产品性能。

（6）机械合金化

机械合金化（MA）是一种用高能球磨方法制取粉末新材料的技术，可以合成常规方法难以合成的偏离平衡态的“不可能的”合金（impossible alloys）。这项技术起初是为制取氧化物弥散强化和 γ' 相沉淀硬化的镍基高温合金而开发的，后来发展成为生产各种弥散强化镍基、钴基、铁基、钛基和铝基粉末材料的系统方法。1970 年，美国国际镍公司 J S Benjamin 首先报道用机械合金化制造氧化物弥散强化镍基合金（ODS），所生产的 MA754（$Ni-20Cr-0.6Y_2O_3$）是第一个机械合金化粉末产品，用于制造 F－18 战斗机等三种飞机燃气蜗轮发动机的叶片。70 年代开发了氧化物弥散强化的镍基、铁基、铝基和镁基材料。70 年代末 80 年代初，机械合金化技术研究相继取得许多重大突破。1979 年，White 用机械合金化制取超导材料 Ni_3Sn，发现球磨后的粉末经扩散退火后转化成非晶结构。1983 年，Koch 等人采用机械合金化由 Ni、Nb 的单质混合粉直接制得 $Ni_{60}Nb_{40}$ 非晶态和纳米相合金。80 年代另一重大发现是，用这种方法可以超出相图的约束，制取多元素过饱和合金。

概括起来，机械合金化在科学技术上的价值，在于通过下述机理创造各种新型材料：①细化弥散相；②细化颗粒或使其晶粒达到纳米级；③使有序金属无序化，转变成非晶态；④扩展固溶度，使在液态和固态均不互溶及熔点相差悬殊的金属形成合金；⑤在低温下引发化学反应。

可用机械合金化技术制取的材料有：弥散强化合金、铝合金、金属基复合材料、磁性材料、厌溶金属合金、储氢材料、金属间化合物、形状记忆合金、非晶态材料、纳米晶粉末材料等。机械合金化技术与液态急冷法相比，可以制取后者所不能得到的某些非晶态合金。

（7）金属注射成形

金属注射成形（MIM）起源于 20 世纪 20 年代后期。二战期间，气相扩散浓缩铀工艺所采用的镍过滤管是用有机黏结剂成形的。70 年代末，Raymond Wiech 和 Donald Revers 发明金属注射成形 Wiech 技术，并于 1980 年取得专利。1979 年，Wiech 等组建的 Parmatech 公司有两项粉末注射成形产品获得国际粉末冶金大会设计奖，引起工业界的注意。80 年代中期粉末注射成形技术进入蓬勃发展时期，采用粉末注射成形技术成形高性能材料开始进入制造技术的前沿领域。

金属注射成形将塑料注射成形与粉末冶金工艺完美结合起来，特别适合制造用常规粉末冶金方法不能或难以成形的特殊形状的零件。其工艺特点是，使加热软化的注射料在压力下流动，均匀充填模腔各个部位将其形状拷贝下来，从而获得几何形状与模腔完全相同的坯件。其优势在于可大批量生产具有形状复杂、高精度和高性能的零件，且成本低。粉末注射成形零件精度高，是一种近终形和终形成形技术。在生产条件下零件尺寸精度达 ±0.5%，而“精密金属粉末注射成形”技术则达 ±0.1%。粉末注射成形使用的粉末原料粒度在20 μm以下，活性大，使烧结坯达到高密度且分布均匀，因而性能好且各部位一致。

注射成形的产品已应用于汽车、钟表、医疗器械、通用器械、电动工具、五金工具、加工工具、计算机、微电子、办公机械、纺织机械、食品机械、飞机、火箭、体育娱乐器具以及武器等领域。

4.2 粉末冶金新材料

（1）粉末冶金高速钢

传统熔炼铸造法制造的高速钢，其钢锭不可避免会产生合金成分不均和粗大莱氏体偏析，这已成为其组织结构的痼疾，长期困扰着冶金学家。正是粉末冶金工艺成功解决了传统冶金工艺这一问题，消除了宏观偏析，使晶粒细化，性能显著提高且各向同性，为生产超高合金含量高速钢提供了可行途径。1965 年，美国 Crucible Materials 公司发明粉末冶金高速钢，1971 年投产，年产量 1 200 t，以 CPM（Cracible Particle Metallurgy）系列共 10 余个牌号销售。瑞典 Söderfors 公司是世界上生产这种钢材的最大厂家之一，其气雾化－热等静压生产线于 1970 年投产。1994 年，法国高速钢公司（Erasteel）所属瑞典 Sörderfors 厂采用钢包精炼法（Electro－Slag－Heating，ESH）对气雾化前钢液进行精炼，将非金属夹杂减少 90%，获得高纯净钢，进一步提高了粉末冶金高速钢的质量。

粉末冶金高速钢优良的组织和性能，得益于快速凝固制粉与热等静压、热挤压致密化工艺的结合。粉末冶金法能够生产常规冶金法难以和不能生产的高合金、富碳化物高速钢。粉末冶金高速钢中的合金总量高达 30% 以上仍具有均匀的组织；钒含量高达 9.8% 时可磨削性仍然良好。这一成分设计准则也可应用于其他高合金工具钢。此外，粉末冶金工艺允许加入硫来提高高速钢的可磨削性，而不降低其力学性能。

粉末冶金高速钢用于制造工具，主要是模具和异形刀具，特别适于切削加工韧性淬硬钢、耐热高合金钢、奥氏体不锈钢、镍基高温合金、钛铝合金等，是航空工业用于切削加工难加工的高温合金和钛合金的优秀刀具材料。此外，还用来制作高强度、耐磨损和抗疲劳的结构零件，如汽车内燃机配件和飞机发动机轴承。美国粉末冶金高速钢的用量已超过熔炼高速钢。

（2）稀土永磁

稀土永磁合金是稀土金属（Sm、Nd、Pr 等，以 R 表示）与过渡金属（Co、Fe 等，以 TM 表示）形成的一类高性能永磁材料。通常将 1967 年出现的 $SmCo_5$（1－5 型）、1977 年出现的 Sm_2TM_{17}（2－17 型）和 1983 年出现的 Nd－Fe－B 分别称作第一代、第二代和第三代稀土永磁材料。其最大磁能积 $(BH)_{max}$ 分别为：

$SmCo_5$	160 kJ/m³
Sm_2TM_{17}	200 ~ 240 kJ/m³
Nd－Fe－B	240 ~ 400 kJ/m³

1983 年 6 月日本住友公司率先宣布研制成功新型永磁材料 Nd－Fe－B（钕铁硼），最大磁能积 $(BH)_{max}$ 可达 280 kJ/m³（35MGOe）。Nd－Fe－B 系永磁材料号称永磁之王，90 年代最大磁能积 $(BH)_{max}$ 实验室水平达 416 kJ/m³（52MGOe）。1993 年开发的超高性能的 Nd－Fe－B 永磁材料，其 $(BH)_{max}$ 达 431 kJ/m³

(54.2MGOe)。

Nd-Fe-B永磁主要用于各种电机、起动机、音响设备、核磁共振成像、磁悬浮、波束控制、机器人、测量仪表、办公机械、传感器、磁耦合轴承和继电器等。

1969年，我国开始第一代稀土永磁的研究开发工作，20世纪80年代初已能批量生产第一代和第二代稀土永磁体，用于行波管等高级磁性器件。1983年底，钢铁研究总院研制成功Nd-Fe-B材料，其最大磁能积 $(BH)_{max}$ 达240 kJ/m³ 左右，1987年将 $(BH)_{max}$ 提高到415 kJ/m³ 以上。

(3) 粉末冶金高温合金

粉末冶金高温合金（或称粉末超合金）是制造高推比新型航空发动机零部件的最佳材料。粉末冶金高温合金与传统铸锻合金相比，其晶粒细小，组织均匀，无宏观偏析，合金化程度高，屈服强度高，疲劳性能高，加工性能好。粉末冶金方法可以实现近终形工艺成形，因而节约材料，成本低。粉末冶金高温合金主要用于制造航空发动机的涡轮盘、压气机盘、鼓筒轴、封严盘、封严环、导风轮及涡轮盘高压挡板等高温承力转动零件。在粉末冶金高温合金领域开展研究的有美国、俄国、英国、法国、德国、加拿大、中国、日本、意大利、瑞典以及印度等国，其中，美国、俄罗斯处于领先地位。

1969年，M M Allen首先用粉末冶金方法生产Astroloy高温合金。1970年，S M Reichman研究低碳In-100粉末冶金高温合金，获得超塑性；1972年美国Pratt-Whiney飞机公司以其制造F-100发动机使用的压气机盘和涡轮盘等11个部件，装在F15、F16飞机上。P&W公司仅以粉末冶金涡轮盘和凝固涡轮叶片两项重大革新，就使F-100发动机的推重比达到8的世界先进水平。至1984年，该公司使用粉末高温合金盘已超过3万件。1988年，GEGE公司研制出第二代粉末冶金高温合金René88DT。此后，在美国军用及民用飞机上，均使用René88DT粉末盘。1997年，P&W公司以DT-PIN100合金制造双性能粉末盘，装在第四代战斗机F22的F119发动机上。

前苏联的研究工作始于20世纪60年代末，1978年，正式在军用航空发动机上使用粉末冶金高温合金涡轮盘。80年代末研制出ПС-90A民用航空发动机盘件，至1993年已累计生产各类粉末高温合金盘件2.5万个，至1995年装机使用盘、轴类件总数已超过4万件。

(4) 粉末冶金高强度铝合金

早在20世纪40年代中期，美国铝工业公司（Alcoa）便开始进行烧结铝的研究。1952年，该公司开发了第一代粉末冶金铝合金材料（SAP）。这是一种 $Al-Al_2O_3$ 弥散强化型合金，具有优异的高温强度和热稳定性。

70年代出现的快速凝固技术、机械合金化技术和复合技术，促成粉末冶金高强度铝合金问世，并在80年代得到迅速发展。快速凝固和机械合金化使铝合金产生质的飞跃，其组织明显细化，基本消除偏析，合金成分设计范围大大扩展，抗拉强度、弹性模量、耐腐蚀性和疲劳性能全面提高，特别是断裂韧性与强度兼顾得较好。快速凝固工艺可获得亚稳相，析出细小的弥散体，这是铸锭冶金技术所无法实现的。

出于宇航工业的需要，美国、前苏联、英国、原联邦德国、日本、法国等多个国家对快速凝固铝合金进行了研究和开发。美国快速凝固铝合金7090（Al-8.0Zn-2.5Mg-1.0Cu-1.5Co）和7091（Al-6.5Zn-2.5Mg-1.5Cu-0.4Co）已商品化，Lockhead公司的S-3飞机机翼使用7091合金后重量减轻了116 kg。美国Alcoa公司将快速凝固7090合金用于制造波音757-200飞机主起落架梁撑杆和主起落架舱门的绞链、动筒配件、底座、齿轮等传动装置，减重15%。

快速凝固耐磨铝硅合金在日本和德国已获应用。日本在80年代开始采用快速凝固Al-Si合金粉末制造汽车发动机阀门弹簧座和连杆，相应构件的重量减轻60%和30%，使发动机速度大为提高。住友电工采用快速凝固高硅Al-Si合金制造汽车空调压缩机转子和叶片，使整个压缩机减重40%。1997年，德国PEAK公司开始批量生产过共晶Al-Si合金棒坯，最大尺寸 ϕ300 mm×2 500 mm。棒坯经加工制成Benz最新一代V8和V12发动机汽缸衬套。

(5) 粉末冶金金刚石-金属工具材料

粉末冶金技术于20世纪20年代进入金刚石工具制造业，逐步取代机械卡固法和青铜浇铸嵌镶法而占据主导地位。以粉末冶金法制造金刚石-金属工具，工艺简便，成本低，效率高，产品质量优良。1930年，以粉末冶金工艺（混合-压制-烧结）制造的金刚石砂轮和锯片诞生，并迅速在硬质材料加工中广泛应用。20世纪30年代末期，粉末冶金浸渍法制造的金刚石地质钻头投入应用。40年代，大型复杂型面金刚石石油钻头出现，在地质、石油硬地层钻探中显示出威力。

1953年和1954年，瑞典和美国成功合成金刚石。人造金刚石粒度较细，适合制造磨具的要求，但机械卡固无法将工具成形。以粉末冶金法制造人造金刚石工具，是粉末冶金技术对金刚石工业再一次推动。粉末冶金人造金刚石工具包括：砂轮修整工具，金属研磨工具，拉丝模，石油和地质钻头，建筑工程施工工具，半导体加工工具，以及石材、玉器、玻璃和陶瓷加工工具等。

高温高压烧结金刚石聚晶体（PCD，polycrystallinity diamand）的出现，结束了磨料级金刚石限于制作磨具的历史，是金刚石工具业一项重大成就。烧结聚晶体的综合力学性能优于天然金刚石，它不存在解理面，性能各向同性，耐冲击性较好，而且，使金刚石加工中产生的大量金刚石微粉得到利用。金刚石复合片即烧结金刚石聚晶/硬质合金复合体，由金刚石聚晶体层复合在硬质合金基体上构成，具有良好的综合性能。

人造金刚石聚晶体出现于20世纪60年代，1964年美国GE公司Da Lai首次取得以金属黏结剂促使金刚石颗粒之间产生直接结合的美国专利。英国于1966年、前苏联于1967年报道了有关这方面的研究成果。1972年，美国GE公司公布并随后生产的Compax，是具有代表性的产品。我国郑州磨料磨具磨削研究所于1969~1971年对PCD进行了研制，1972年在国际上首次将PCD金刚石烧结体JRSN用于岩层钻进。1987年我国研制成功人造金刚石/硬质合金复合材料。

(6) 纳米粉末材料

纳米材料包括纳米粉末材料、纳米多孔材料和纳米致密材料。纳米粉末微粒尺寸一般在1~100 nm范围。对这一粒度范围粉末系的研究，可追溯到19世纪60年代胶体化学诞生的时候。20世纪40年代也有此粒度范围粉末的报道，只不过称为超细粉末，定义粒度范围为0.01~0.1 μm（或以Å为度量单位）。1962年，久保发现金属超微粒子与宏观物体的热性质不同，提出久保效应。1963年出版的H H Hausner所编的《New Types of Metal Powders》一书中介绍，用60 kW电子束炉制备的铁、铝、镍、铜、铬、钼、钽和钨粉，其粒度小于0.5 μm。1984年，R Berringer和H Gleiter等人采用惰性气体蒸发与原位压制、烧结方法获得纳米晶金属块体，并首次提出纳米晶材料的术语，纳米粉末材料作为一种工程材料才正式登上科技舞台。在1990年召开的首届世界纳米科学技术学术会议上，正式提出将纳米材料科学列为材料科学的一个新的分支。90年代研究工作取得进展，应用逐渐增加。

制取纳米材料有多种方法，粉末冶金法是常用的一种。

采用机械合金化技术制取纳米晶材料，能合成许多采用熔体快淬、蒸发冷凝等技术不能获得的新型合金材料，而且，工艺简单，生产效率高，实用化可能性大。将纳米级粉末通过在过冷液相区进行烧结制成块体材料，其关键是防止纳米晶粒在烧结过程中长大。热压、热等静压、反应热压、微波烧结、放电等离子体烧结、等离子体活化烧结以及激光烧结，是已被采用的烧结技术。

纳米颗粒的尺度处于原子、分子、原子团簇与宏观物体（包括大于100 nm的粉末颗粒）的过渡段，其性态既不同于分子和原子等微观粒子，又与宏观物体差别很大。纳米颗粒具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应，因而具有某些独特的性质。这些性质在催化、滤光、光吸收、储氢、传感、磁介质、医疗、保健以及结构材料、工具材料等方面，有着喜人的应用前景。纳米粉末材料的开发，拓展了粉末冶金材料的领域。

（7）非晶态合金粉末材料

非晶态合金亦称玻璃态合金。这一类金属和合金的原子结构不是长程有序，而是处于原子无序的液态“冻结”状态。制取非晶态合金的最早工作是J Kramer进行的，他于1934年和1937年报道以蒸发沉积法成功制取非晶态合金。1950年，A Brenner等人用电沉积法制成Ni－P非晶态合金。1958年，R B Pond的熔体快淬－破碎法获得美国专利。1960年，加利福尼亚理工学院P Duwez等人直接将熔融金属喷雾淬火制成非晶态合金$Au_{70}Si_{30}$。1969年，宾夕法尼亚大学采用圆筒离心急冷法，1970年哈佛大学采用双辊法获得非晶态合金带材。此后，以快速凝固技术制取非晶态合金引起人们高度重视。1973年，美国Allied公司首先将非晶态合金带材商品化。20世纪80年代，非晶态合金成为材料学界热点开发项目之一，人们对其制取技术和应用进行了大量的研究。

非晶态合金材料的价值在于其独特的性能，包括磁性能、电性能、力学性能和耐腐蚀性能。非晶态合金粉末材料主要用作磁性材料，还可用作耐磨材料、耐蚀材料、结构材料、涂层材料、钎焊材料、储氢材料、金刚石工具黏结剂和催化剂等。1978年，Alcoa公司以热压法制造出MA87铝合金坯块，经轧制后锻成飞机零件。1982年，R Ray用$Ni_{53}Mo_{36}Fe_9B_2$非晶态合金粉末材料采取反玻璃化措施制成微晶合金，以其制成铝合金铸造模寿命比H13钢高1倍。1984年，美国Allied公司已有非晶态合金粉末材料产品上市：低频用铁基非晶磁粉芯PS－21和1～50 Hz用镍基非晶磁粉芯PMB－1。20世纪80年代，非晶态合金粉末在磁粉芯、磁性流体、黏结磁体等方面已有应用。

80年代中期，我国冶金部钢铁研究总院采用常规雾化工艺，研制成功$M_{80}S_{20}$和FCP两种铁基非晶态合金粉末材料。1989年，上海钢铁研究所以非晶态带材破碎球磨制得$Fe_{47}Ni_{29}V_2Si_8B_{14}$粉末，用硅树脂为黏结绝缘剂经压制成形，制得高频磁粉芯，用作光通讯的光端机高频扼流圈。

5 我国粉末冶金发展简况

我国在建国初期只有小规模粉末冶金生产。1948年，大连钢厂（原大华电气冶金厂）小量生产钨钴类硬质合金，当年产量为2 658 kg。1949年，上海利培化工厂小量生产钨、钼粉。1952年，上海灯泡厂小量生产Ag－W、Cu－W、Ag－CdO合金触头材料。1953年，上海灯泡厂研制成功直径ϕ0.18 mm钨丝并投产。同年，中国科学院冶金陶瓷研究所和上海中国纺织机械厂研制成功青铜含油轴承。1954年，北方工具厂建立硬质合金车间。1955年，中国纺织机械厂铜基含油轴承投入生产。1956年，北京华北无线电器材联合厂引进原民主德国技术和装备，建成粉末冶金AlNiCo磁性材料生产线并投产。同年，前苏联援建的北京电子管厂（设钨钼车间）投产。1957年，北京华北无线电器材联合厂研制成功取代滚动轴承的铁基含油轴承。

1958年是对我国粉末冶金事业发展具有重大意义的年份。两项粉末冶金主要产品——机械零件和硬质合金的规模生产从这一年起步。当年春天，第一机械工业部在北京召开全国粉末冶金铁基含油轴承推广会。会后全国办起几十个铁基含油轴承生产点，包括上海合金轴瓦厂、宁波轴承厂、武汉辉煌轴承厂等，我国粉末冶金机械零件工业生产拉开帷幕。前苏联援建的株洲硬质合金厂投产，标志着我国硬质合金工业的建立。这两大事件成为我国粉末冶金工业发展史上的里程碑。

20世纪60年代是我国粉末冶金工业创业时期。1961年，在一机部支持下，我国第一个粉末冶金机械零件专业化生产厂——北京天桥粉末冶金厂成立。嗣后，建立粉末冶金机械零件专业化生产厂的还有宁波（1964年）、上海（1965年）及武汉、益阳、洛阳、阳泉等地。1964年，长春第一汽车制造厂开始在汽车上采用铁基粉末冶金零件。同年，杭州齿轮箱厂粉末冶金摩擦片车间投产。1965年，上海粉末冶金厂建成长38.5 m隧道窑还原铁粉生产线。上海第二冶炼厂（1960年）和重庆冶炼厂（1964年）分别建立粉末冶金分厂和车间，生产非铁金属粉末。20世纪60年代中期，我国粉末冶金机械零件工业初具雏形。

株洲硬质合金厂设计能力年产500 t，产品为钨钴类、钨钛钴类硬质合金及钨镍合金。投产后，对前苏联原工艺进行了完善并作出几项重要改进，包括湿法冶炼、碳化钨的碳含量控制、合金烧结工艺等，并且研制成功一系列新牌号，包括：细晶粒硬质合金牌号YG6X（1962年）、钨钛钽钴类合金牌号YW1和YW2（1964年）、TiC基硬质合金牌号TH7和TH10（1967年）。该厂以其雄厚的实力，成为全国硬质合金行业生产技术、应用技术和情报中心，带动了我国硬质合金工业的发展。1970年，我国自主设计的硬质合金和钨钼制品大型生产厂自贡硬质合金厂建成投产。

20世纪60年代，冶金部钢铁研究院、冶金部北京有色金属研究院、一机部上海材料研究所、中国科学院冶金研究所、中国科学院金属研究所、中南矿冶学院，以及1964年成立的北京市粉末冶金研究所等单位，开展了粉末冶金材料和制品的研究工作，取得了一批重要研究成果并投入生产，包括：烧结铜铅合金－钢背双金属轴瓦，金刚石－金属修整工具，飞机用铁基刹车片，W－Ni－Cu重合金，羰基镍粉，弥散强化烧结铝，镍、不锈钢和蒙乃尔合金多孔性过滤器，粉末冶金铍，微孔分离膜，碳化钨基钢结硬质合金等。

1958年，中南矿冶学院设置粉末冶金专业。1961年，北京钢铁学院和东北工学院设置粉末冶金专业。

20世纪60年代中期，我国粉末冶金生产、科研和教学已基本形成体系。

20世纪70年代，我国粉末冶金事业进一步发展。粉末冶金机械零件方面，各生产厂家在提高产品质量和开发新品种上均取得了成绩。粉末冶金金属－塑料复合材料、烧结青铜浸塑料－钢背复合材料和粉末锻造投入生产。铁粉生产厂家加大了扩大生产规模和提高产品质量的工作力度。1979年，全国建成17条隧道窑铁粉生产线，倒焰窑逐渐淘汰。随后，铁粉精还原工艺投入生产。

进入80年代以后，汽车、家用电器、电子通讯和办公机械等行业的发展，特别是引进主机上粉末冶金零件的国产化，对粉末冶金零件生产提出了更高、更迫切的需求。正是由于这种强有力的拉动，80年代中期，我国不少厂家通过加强技术改造和引进国外先进生产技术，使生产水平登上了新台阶。1982～1989年，北京粉末冶金二厂、杭州粉末冶金

研究所、宁波粉末冶金厂、上海粉末冶金厂和厦门粉末冶金厂等引进项目相继投产。1987年，鞍钢冶金粉末厂引进原联邦德国 Mannesmann Demag 水雾化铁粉生产线投产。1990年，武钢粉末冶金公司万吨级还原铁粉工程建成投产。

硬质合金工业在20世纪80年代的发展，更是令世界瞩目。1988年，株洲硬质合金厂引进瑞典 Sandvik 硬质合金及涂层刀片生产线投产，生产技术具有国际先进水平。自贡硬质合金厂和其他硬质合金厂也引进了国外先进生产技术。1993年，我国硬质合金产量为7 100 t，居世界首位。

这一时期，粉末冶金科学技术前沿学科的研究工作取得了许多新成果，包括：快速凝固、燃烧合成、机械合金化、喷射成形、注射成形、稀土永磁材料、粉末冶金高温合金、非晶态合金粉末材料、纳米粉末材料等。

编写：李祖德（北京市粉末冶金研究所）

第 2 章　21 世纪初粉末冶金世界市场与应用进展

粉末冶金是一种节材、省能、投资少、见效快、无污染，而且适合大批量生产的少无切削、高效金属成形工艺，同时也是制造特殊金属材料的重要技术。实际上，粉末冶金可用不同工艺，将各种粉末状金属与合金固结成近终形或最终形零件生坯，然后于保护气氛中在低于主要金属组分熔点的温度下烧结，通过粉末颗粒间的冶金结合，赋予零件材料以力学强度与各种物理性能。

虽然上世纪 20 年代就开始用粉末冶金生产硬质合金、烧结金属含油轴承等制品，但一直到 20 世纪 70 年代与 80 年代，才发展成一种大批量生产粉末冶金结构零件与其他先进产品的具有竞争能力的金属成形技术。

几十年来，粉末冶金行业开发与生产了许多新型结构的工程材料与制品，诸如高密度、高强度粉末冶金结构零件、烧结金属含油轴承、烧结金属过滤器、烧结金属摩擦材料、金属注射成形（MIM）零件、烧结硬质合金切削工具与耐磨零件、超硬金刚石工具、粉末基硬磁与软磁零件以及粉末冶金半成品，诸如粉末工具钢、难熔金属材料与制品、高温合金等。随着大量的新产品、新材料、新工艺、新装备的开发，生产工艺的不断改进，产品质量的不断提高，到 21 世纪初，粉末冶金行业已发展成为成长最快、以高新技术为核心的金属成形产业。全世界粉末冶金各领域的年销售额已超过了 200 亿美元，见图 1.2-1（图中不包括金属粉末等的销售额）。

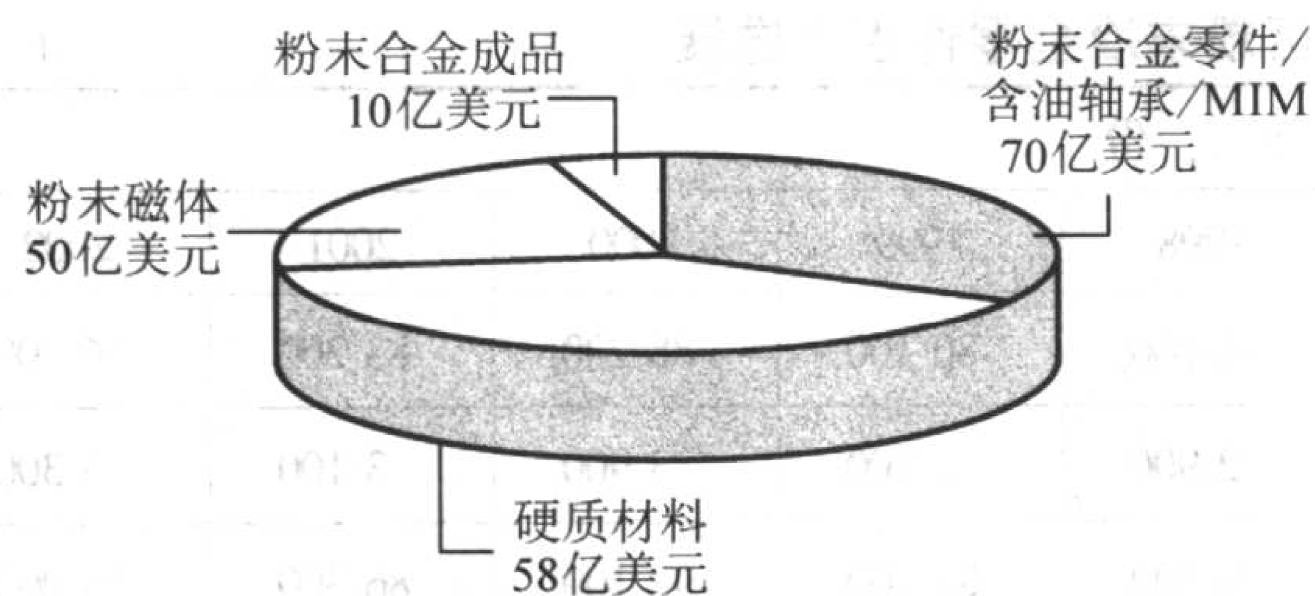


图 1.2-1　2000 年全世界粉末冶金各领域的产值

粉末冶金行业的增长，一方面是由于诸如汽车、电动工具、家用器具、办公机械、军械、航空－航天等行业产量的增大，更重要的是由于新产品、新材料、新工艺、新装备的开发与应用，以及对已有产品与生产工艺的不断改进、创新，不仅增强了粉末冶金行业的价格竞争优势，而且与传统的金属成形工艺（铸、锻、焊及切削加工）相比，使粉末冶金技术在技术上也具有显著优势。用粉末冶金工艺制造机械结构零件，不仅节材、省能（见图 1.2-2），而且可制造用常

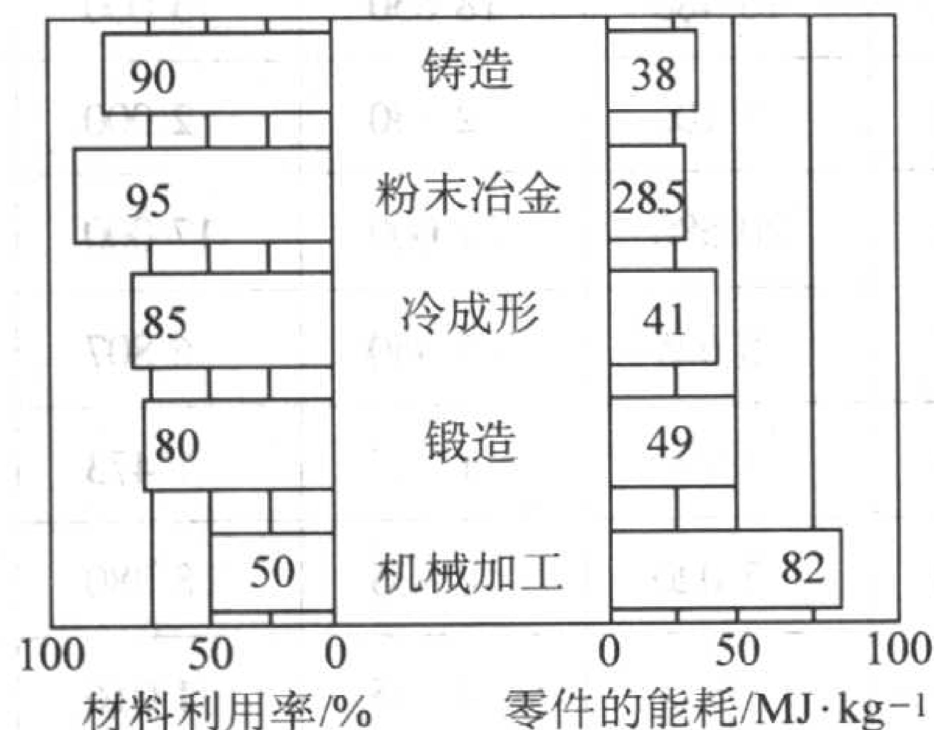


图 1.2-2　各种生产工艺的材料利用率与能耗

规熔铸与切削加工无法生产的材料与零件（见图 1.2-3）。因此，粉末冶金一直是汽车制造业关注的一项金属成形工艺。在粉末冶金结构零件总产量中，用于汽车制造业者，在北美约占 70%（2001 年），西欧 80%（2001 年），日本 88%（2002 年），中国 27%（2003 年）。这些粉末冶金零件主要用于发动机、变速器、底盘、制动器、悬挂及转向机构等。在汽车制造中消耗的烧结硬质合金数量也相当大，使用粉末基磁体的电动汽车的数量也在日益增多。

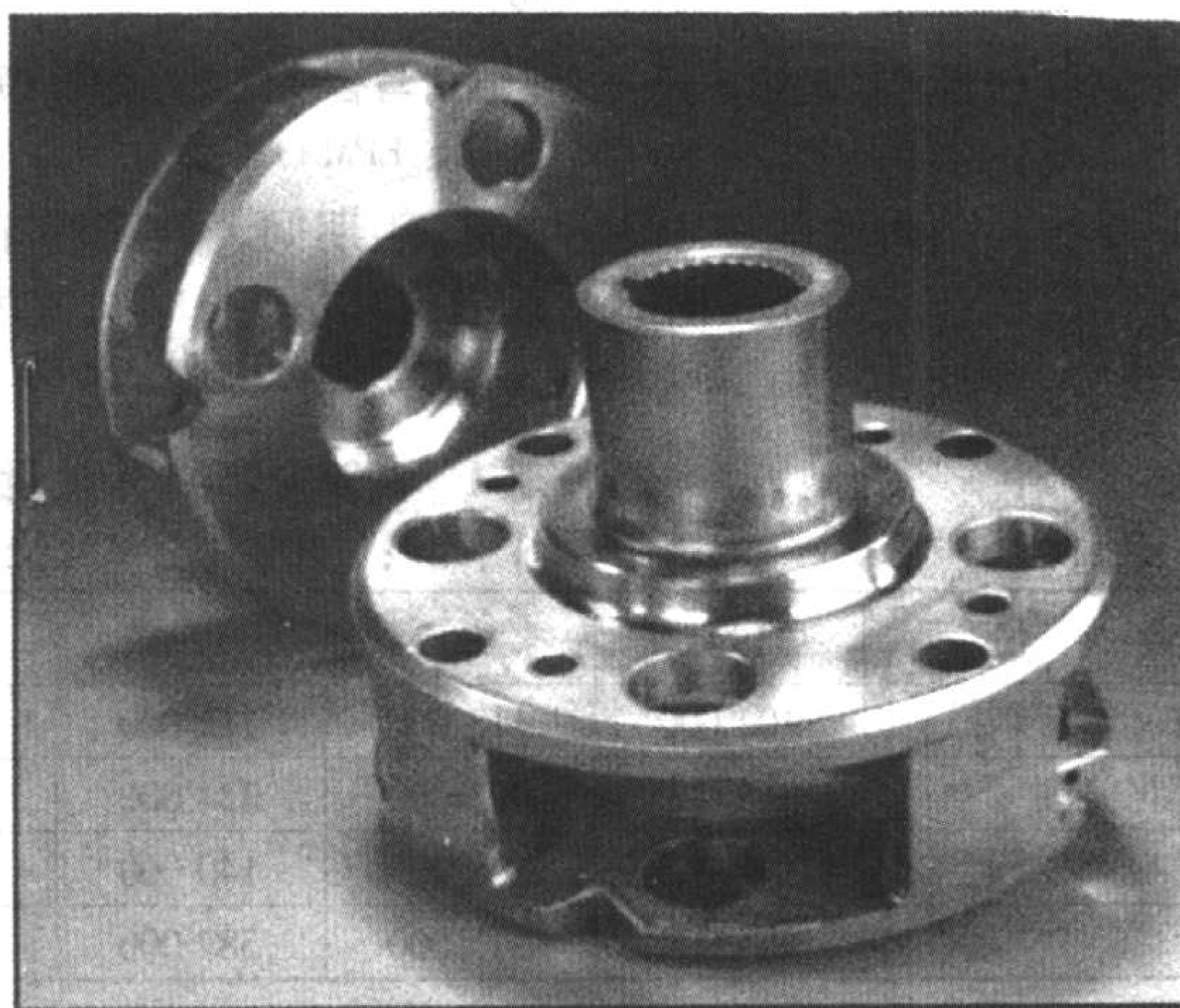


图 1.2-3　汽车变速器中的粉末冶金行星齿轮托架

1　全球粉末冶金行业市场动态

现在，全世界粉末冶金生产企业已超过了 3 000 家，实际上粉末冶金产品已是一个多领域的全球性市场。除在欧、亚及南北美设有生产厂的少数跨国公司，诸如 GKN 外，大部分粉末冶金生产企业都是中、小型公司，产品供给当地市场的需要。

1.1　粉末冶金结构零件

按照重量，铁基粉末冶金零件领域产量最大，2000 年全世界产量超过了 76 万吨（见图 1.2-4 与表 1.2-1）。南、北美约占总产量的一半，欧洲、亚洲及大洋洲合占其余一半。据美国能源部工业技术办公室 2001 年发表的资料，2000 年粉末冶金零件的年销售额为 50 亿美元，比 10 年前增长一倍多；共有粉末冶金生产企业 700 家，雇员 30 300 人；生产的产品包括：压制－烧结零件、粉末锻造零件、金属注射成形（MIM）零件及等静压制品。这里讲的压制－烧结零件中包括由铁粉、铝粉及铜基粉末生产的零件与制品，特殊粉末冶金制品，诸如高温合金、多孔性制品、摩擦材料、电子技术用的带材、高强永磁体、硬质合金切削工具与耐磨零件及工具钢等。

北美 2001 年的铁粉装运量虽下跌 13%，达到 368 000 t，但 2002 年上升 12.4%，又回升到了 394 255 t。铁粉的总装运量中约 93.5%用于粉末冶金零件与摩擦材料生产。

在欧洲，1991～2000 年 10 年间，由于产量与销售额倍增，对粉末冶金产品的需求也骤增。尽管 2001 年欧洲市场也呈现疲软，但粉末冶金级铁粉的销售量仍略高于 2000 年，达到了约 168 000 t，其中包括估计的中、东欧粉末冶金生产用的 18 000 t。

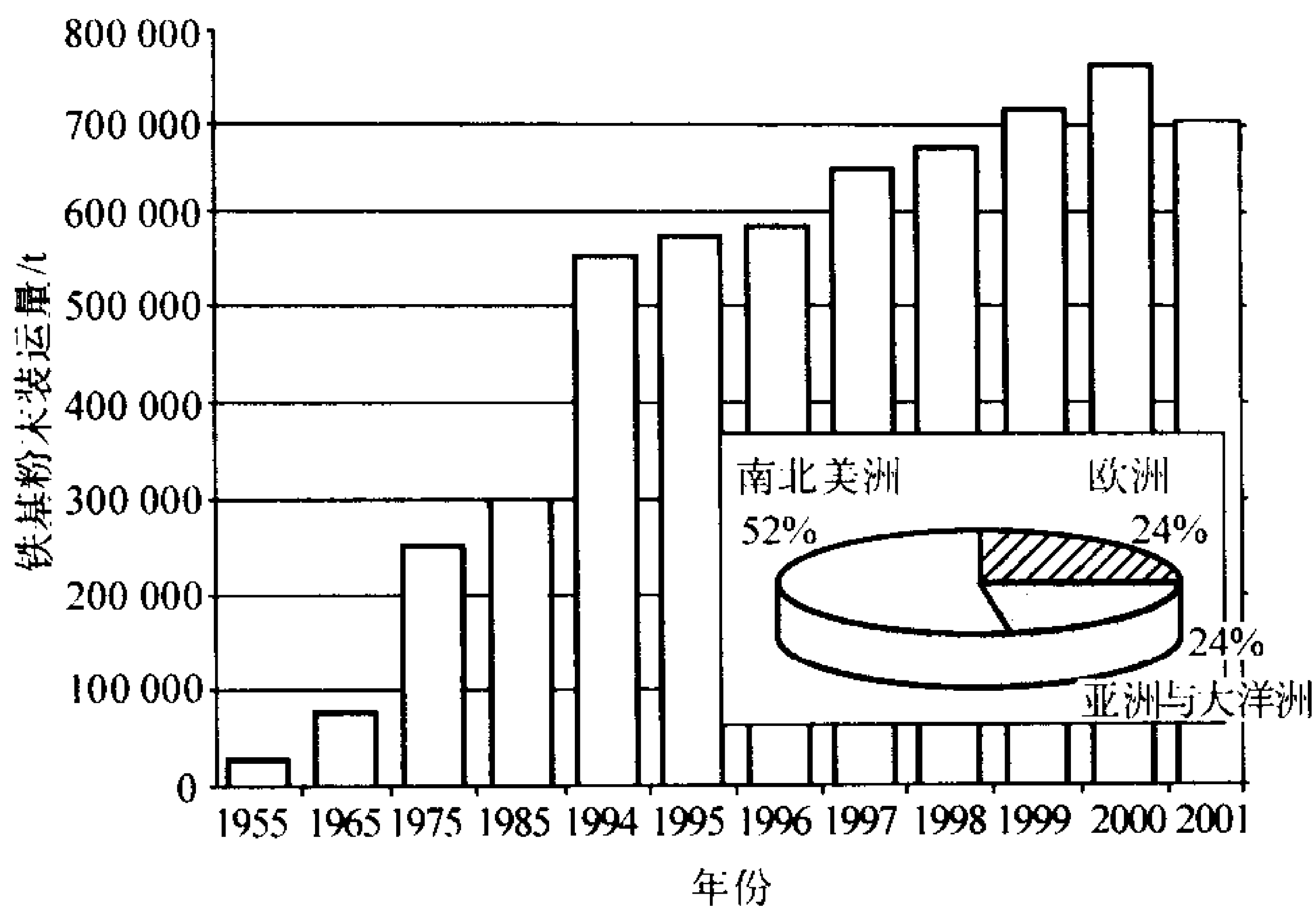


图 1.2-4 全世界铁基粉末的装运量趋向与各地区市场的份额
（资料来源：MPIF，JPMA，EPMA）

亚洲与大洋洲地区在 1994 ~ 2002 年期间，铁基粉末冶金零件产量增长了 37%，中国增长最快，从 13 067 t 增长到了 33 642 t，增长 157%，韩国与中国台湾地区分别增长 80.3% 与 80.5%，见表 1.2-2。日本基本上没有增长，这是由于日本的铁基粉末冶金零件的产量在 1970 ~ 1990 期间，随着汽车产业的快速增长而平稳上升，进入 90 年代后，因泡沫经济破灭，汽车生产下降与外移，粉末冶金铁基零件生产一直处于停滞状态，见图 1.2-5 与表 1.2-2。

1.2 铜粉和铜基合金粉

铜粉与铜基合金粉末的领域和铁基粉末有所不同。铜粉用作铁基混合粉的合金添加剂，铜基合金粉末也用于制造粉末冶金制品，诸如铜基含油轴承、铜基摩擦材料、碳刷及烧结金属过滤器。这些产品的市场大部分已经成熟，例如，铜基含油轴承已使用了 80 多年，因此，市场扩展的机会已不像铁基粉末冶金领域那么多。图 1.2-6 所示为 1994 ~ 2001 年全世界铜粉与铜基合金粉末的装运量和各地区市场份额。表 1.2-3 所示为全世界铜粉与铜基粉末 1994 ~ 2002 年间的装运量。按地区看，1994 ~ 2002 年期间，南、北美铜粉与铜基粉末市场没有什么变化，亚洲与大洋洲地区增长了 25.6%，欧洲地区约增长了 23%。从铜粉与铜基粉末的世界市场来看，南、北美约占 43%，欧洲约占 33%，亚洲与大洋洲约占 24%。

表 1.2-1 1994 ~ 2003 年全世界铁基粉末（包括不锈钢粉）的装运量
（资料来源：MPIF、JPMA 及 EPMA，再加上对南美与东欧的估计数） t

年 份	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
欧洲（包括东欧）	104 000	113 000	113 000	133 000	144 000	145 000	162 000	168 000	165 365
南、北美洲	315 000	325 000	334 000	370 000	390 000	420 000	425 000	368 000	394 255
亚洲与大洋洲	135 000	138 000	140 000	144 000	138 000	149 000	173 000	169 000	175 321
合计	554 000	576 000	587 000	647 000	672 000	714 000	760 000	705 000	734 941

表 1.2-2 1994 ~ 2002 年亚洲与大洋洲地区粉末冶金零件生产进展 t

国家或地区	材料类别	年份								
		1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
日本	铁基	81 000	83 200	82 200	84 700	76 600	80 100	88 200	83 200	86 700
	铜基	3 000	3 200	3 100	3 300	2 900	3 300	3 900	3 100	3 300
	合计	84 000	86 400	85 300	88 000	79 500	83 400	92 100	86 300	90 000
中国	铁基	13 067	15 008	15 963	17 652	20 514	24 880	26 876	27 487	33 642
	铜基	1 582	1 013	2 081	1 403	1 490	825	3 334	3 720	3 849
	合计	14 649	16 021	18 044	19 055	22 004	25 705	30 210	31 207	37 491
韩国	铁基	13 170	16 655	18 615	17 710	17 718	—	22 550	26 160	23 746
	铜基	1 380	920	1 144	1 150	1 056	—	928	1 299	236
	合计	14 550	17 575	19 759	18 860	18 774	—	23 478	27 459	23 982
中国台湾	铁基	11 083	12 500	12 000	14 700	17 700	18 480	18 850	15 000	20 000
	铜基	1 700	1 900	1 800	1 800	1 800	2 100	2 150	2 000	1 900
	合计	12 783	14 400	13 800	16 500	19 500	20 580	21 000	17 000	21 900
印度	铁基	4 180	4 560	5 000	4 650	4 500	5 625	6 950	6 807	—
	铜基	770	840	1 500	1 400	1 360	1 395	1 485	1 473	—
	合计	4 950	5 400	6 500	6 050	5 860	7 020	8 435	8 280	—
澳大利亚	铁基	2 275	2 684	2 373	2 357	2 158	—	2 385	1 916	1 832
	铜基	93	52	47	53	45	—	111	51	178
	合计	2 368	2 746	2 420	2 410	2 203	—	2 496	1 967	2 010

续表 1.2-2

国家或地区	材料类别	年份								
		1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
马来西亚	铁基	2 555	3 012	3 785	3 750	3 171	4 091	4 573	4 494	5 008
	铜基	32	40	40	50	69	65	59	50	32
	合计	2 587	3 052	3 825	3 800	3 240	4 156	4 632	4 554	5 040
新加坡	铁基	546	874	996	1 060	1 050	1 025	980	768	905
	铜基	548	522	462	510	430	515	614	457	544
	合计	1 094	1 396	1 458	1 570	1 480	1 540	1 594	1 225	1 449
泰国	铁基	—	357	433	346	802	1 240	2 021	2 366	3 488
	铜基	—	0	0	0	0	0	0	0	0
	合计	—	357	433	346	802	1 240	2 021	2 366	3 488
合计	铁基	127 876	138 850	141 365	146 925	144 213	148 928	160 805	161 391	175 321
	铜基	9 105	8 487	10 174	9 666	9 150	8 901	11 035	10 677	10 039
	合计	136 981	147 337	151 539	156 591	153 363	157 829	176 840	172 068	185 360

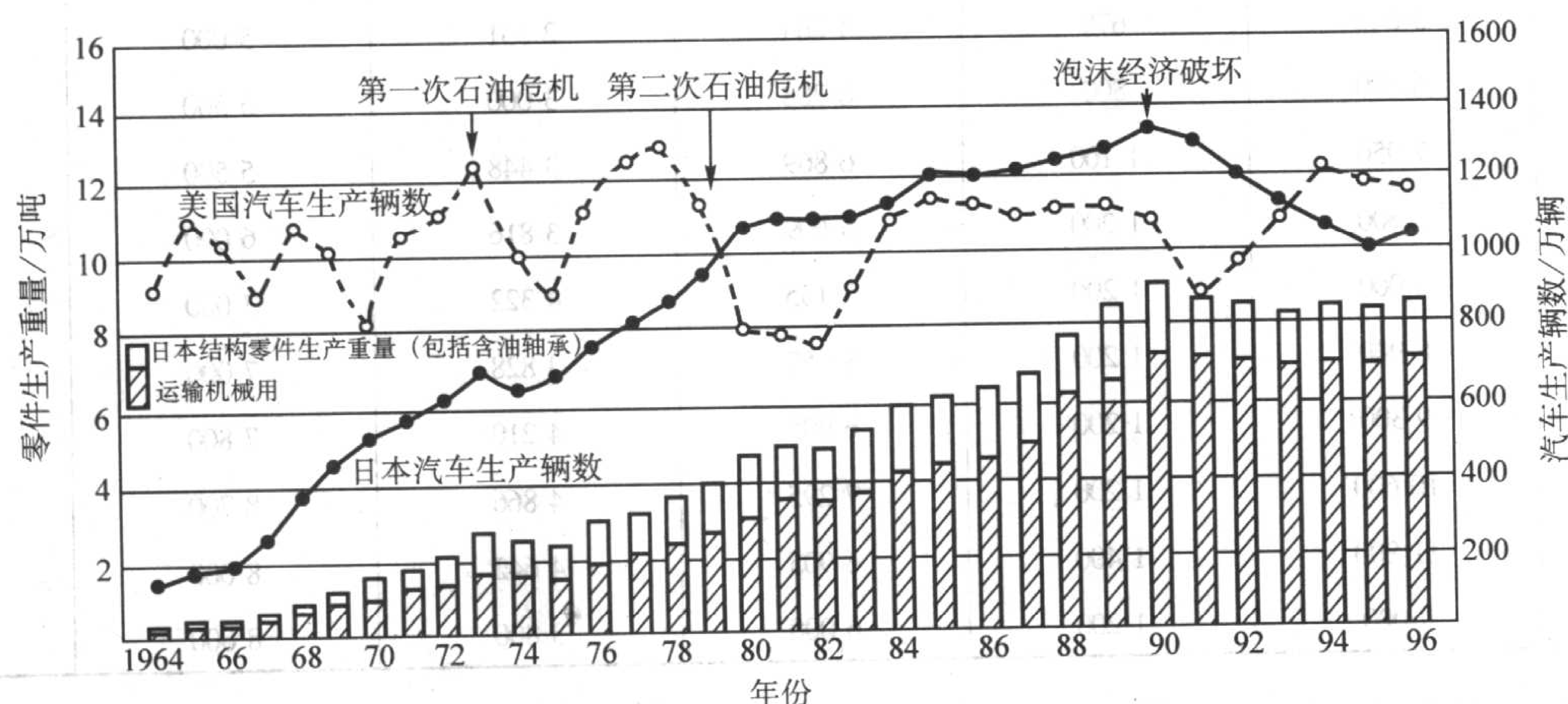


图 1.2-5　日本粉末冶金零件生产与日本、美国汽车产量的关系

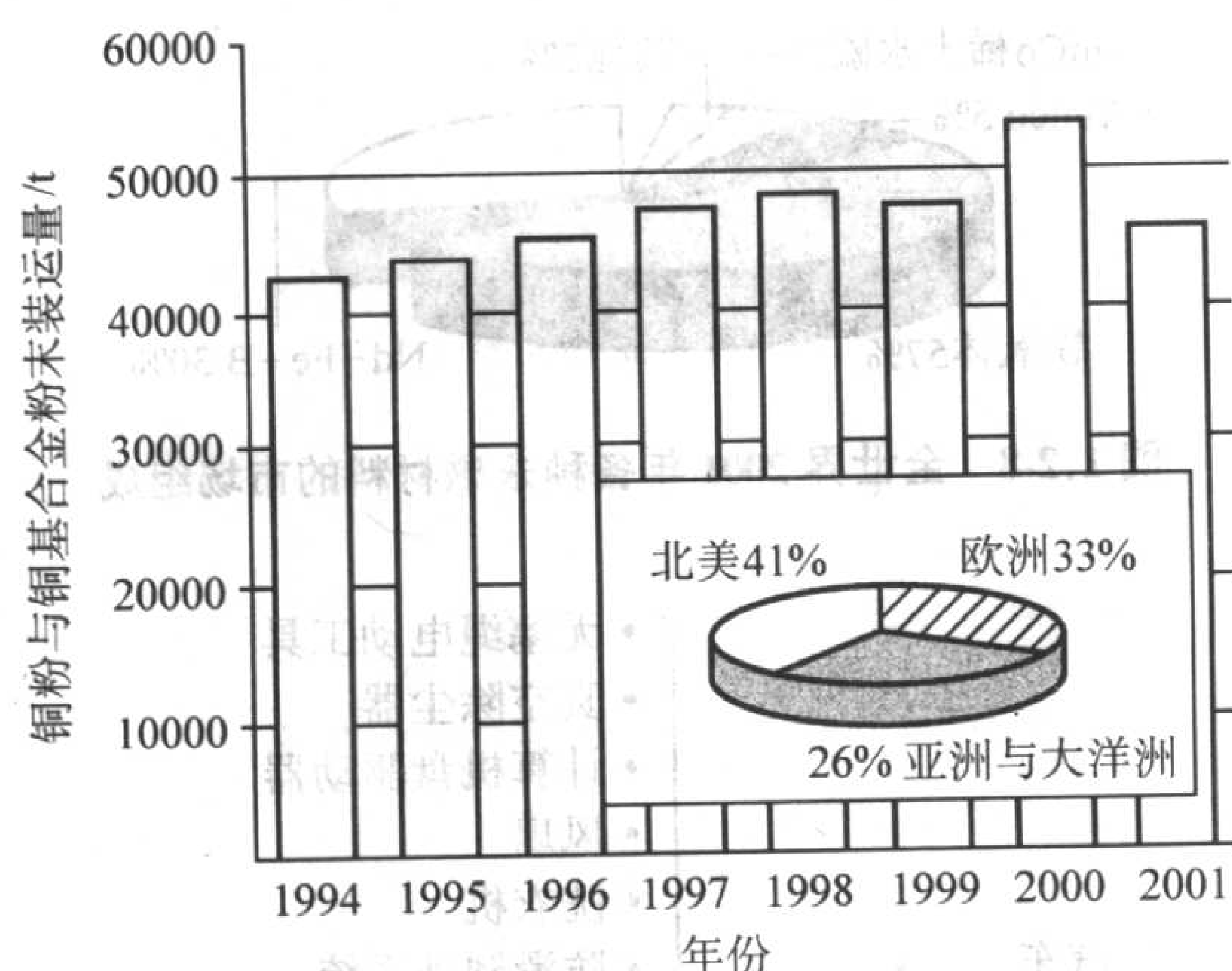


图 1.2-6　全世界 1994 ~ 2001 年间铜粉与铜基合金粉末装运量与地区市场所占份额

（资料来源：MPIF、JPMA、EPMA）

1.3　硬质合金

以钴粘结的碳化钨基硬质合金，是 1926 年德国 Widia 公司首先生产的。全世界 2000 年硬质合金产量估计为 33 000 t。其产量按地区分布为：中国 8 500 t，美国约 6 000 t，日本 4 500 t，印度约 1 500 t，前苏联约 2 000 t，欧洲其余地区约 8 500 t，世界其余地区约 2 000 t。2000 年世界硬质合金及其工具的总销售额应不低于 88 亿美元。现在全世界生产硬质合金的企业约有 600 ~ 700 家。

表 1.2-4 所示为 1988 ~ 2002 全世界各地区硬质合金的生产进展。从这个表中可看出，从 1988 到 2002 年，15 年间，世界硬质合金的产量增长了约 43%。在这 15 年间，包括中国在内的其他地区增长了 1 倍，西欧增长了约 50%，美国增长了约 46%，东欧则降低了约 65%。

在 2001 年全世界硬质合金市场中，西欧约占 37%，东欧占 4%，北美占 21%，中国等占 24%，日本占 14%，见图 1.2-7。

在上世纪最后 10 年以来，硬质合金的世界市场中，金属切削用可转位刀片增加较少，其它产品增加较多，诸如加工集成电路板的硬质合金微钻（非金属切削）、高速线材轧机用硬质合金轧辊、生产合成金刚石用硬质合金顶锤，以及筑路机械用挖路齿等。

自 1993 年以来，烧结硬质合金生产的主要原料钨的产量，在 30 000 ~ 35 000 t 之间窄范围内浮动。中国是钨的主要生产国，在 1999 年的世界产量中约占 85%。其余原料来源于包括俄国与美国的战略储备。估计在某些国家用钨废料作原料的高达 30%，由于鼓励应用废料的增多，钨的价格将增高。

表 1.2-3 全世界 1994～2002 年间铜粉与铜基粉末的装运量

（资料来源：MPIF、JPMA、EPMA） t

年份	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
欧洲（包括东欧）	13 000	14 000	14 500	15 500	16 500	16 000	18 500	15 500	14 000
南、北美洲	21 000	21 100	20 800	22 200	22 800	22 900	23 000	18 800	20 570
亚洲与大洋洲	8 500	9 000	10 200	9 700	9 150	8 900	11 035	10 677	10 039
合计	42 500	44 100	45 500	47 400	48 450	47 800	52 535	44 977	44 609

表 1.2-4 1988～2002 年全世界硬质合金的产量 t

年份	西欧	东欧	美国	日本	其他（包括中国）	合计
1988	7 780	3 370	4 709	3 008	4 000	22 867
1989	7 600	2 500	4 892	3 199	4 000	22 191
1990	7 600	2 000	4 951	3 357	4 000	21 908
1991	6 800	1 000	4 794	3 097	4 000	19 691
1992	6 500	800	4 857	2 641	4 500	19 298
1993	5 640	675	4 264	2 531	5 000	18 110
1994	6 800	800	6 708	3 000	5 500	22 808
1995	7 950	1 100	6 869	3 448	5 500	24 867
1996	7 600	1 200	6 609	3 816	6 000	25 225
1997	8 000	1 200	7 155	4 322	7 000	27 677
1998	8 900	1 200	8 057	3 828	7 000	28 985
1999	9 300	1 200	6 995	4 210	7 800	29 505
2000	10 600	1 200	7 295	4 866	8 700	32 661
2001	11 800	1 400	6 905	4 642	8 000	32 747
2002	9 000	1 200	6 000	3 800	8 000	28 000

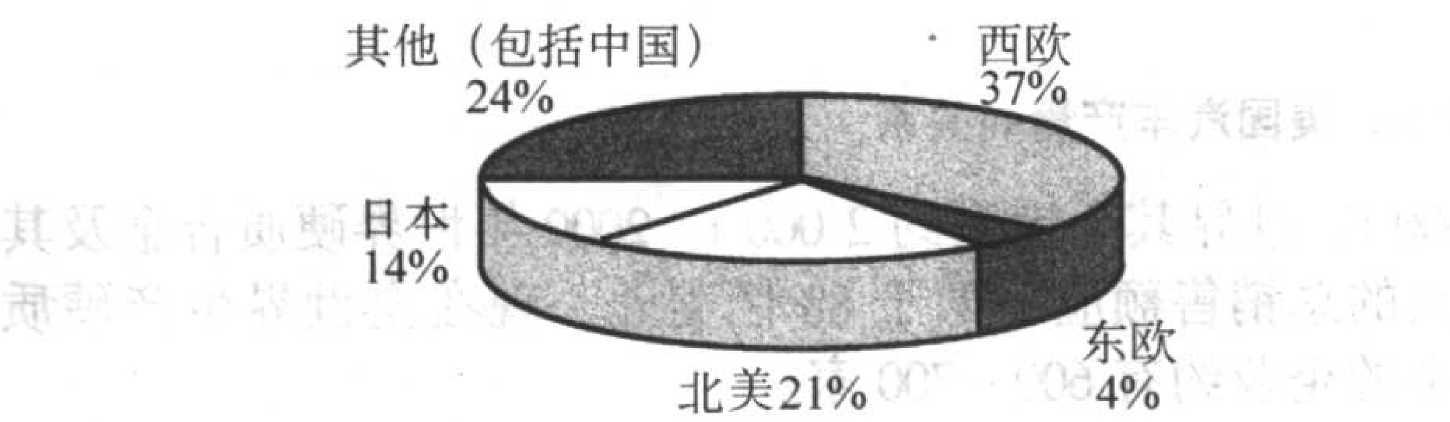


图 1.2-7 全世界 2001 年烧结碳化钨－钴硬质合金产量的分布

1.4 粉末基磁体

全世界 2001 年永久磁体的市场销售额约为 50 亿美元，其中 1980 年开发出的 Nd－Fe－B 永磁体约占 30%，见图 1.2-8。市场份额是依据销售额而不是产量，这是因为 Nd－Fe－B 粉价格较高，每千克约 143 美元。按照销售额估计，铁氧体永磁体约占 57%，SmCo 稀土永磁体与 Alnico 磁体各占约 5%。铁氧体永磁体由于单价低，按照重量计算，产量占大部分。这些永久磁体用于不断增长的计算机中的小型马达，许多流行的消费性电工与电子产品，以及应用数量在快速增长的汽车与工业产品中用的电动机。较新开发的永久磁体，诸如 Nd－Fe－B 磁体，由于磁能积的增高，使得设计工程师能够开发新装置，诸如小型 PC 盘驱动器、核磁共振成像、高效 DC 马达、传感器等。鉴于 Nd－Fe－B 永磁体磁能积高，对于用于计算机、家庭娱乐系统中的 CD 与 DVD ROM 驱动轴马达，以及用于启动照相机与摄像放像机变焦距透镜的马达等特别有吸引力，在这些应用中不但要求永磁体性能高，而且体积越小越好。图 1.2-9 示黏结稀土永久磁体的可能用途。关于粉末冶金磁性材料更详细的情况，见本卷第 7 篇。

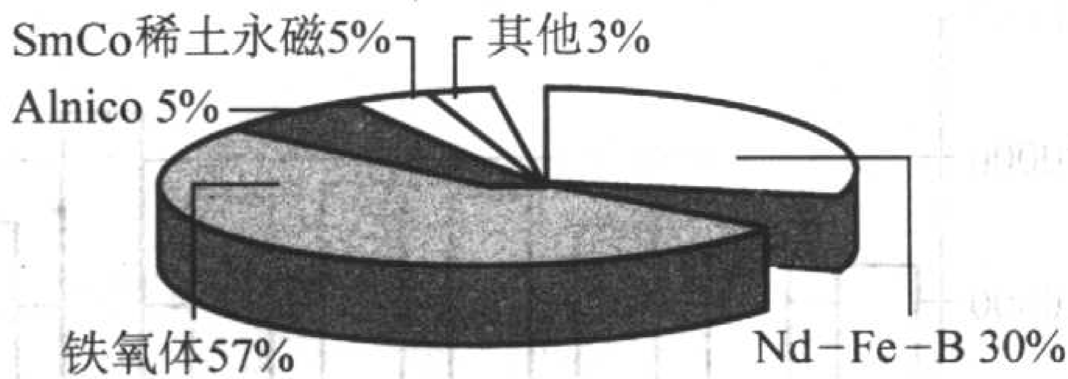


图 1.2-8 全世界 2001 年各种永磁材料的市场组成

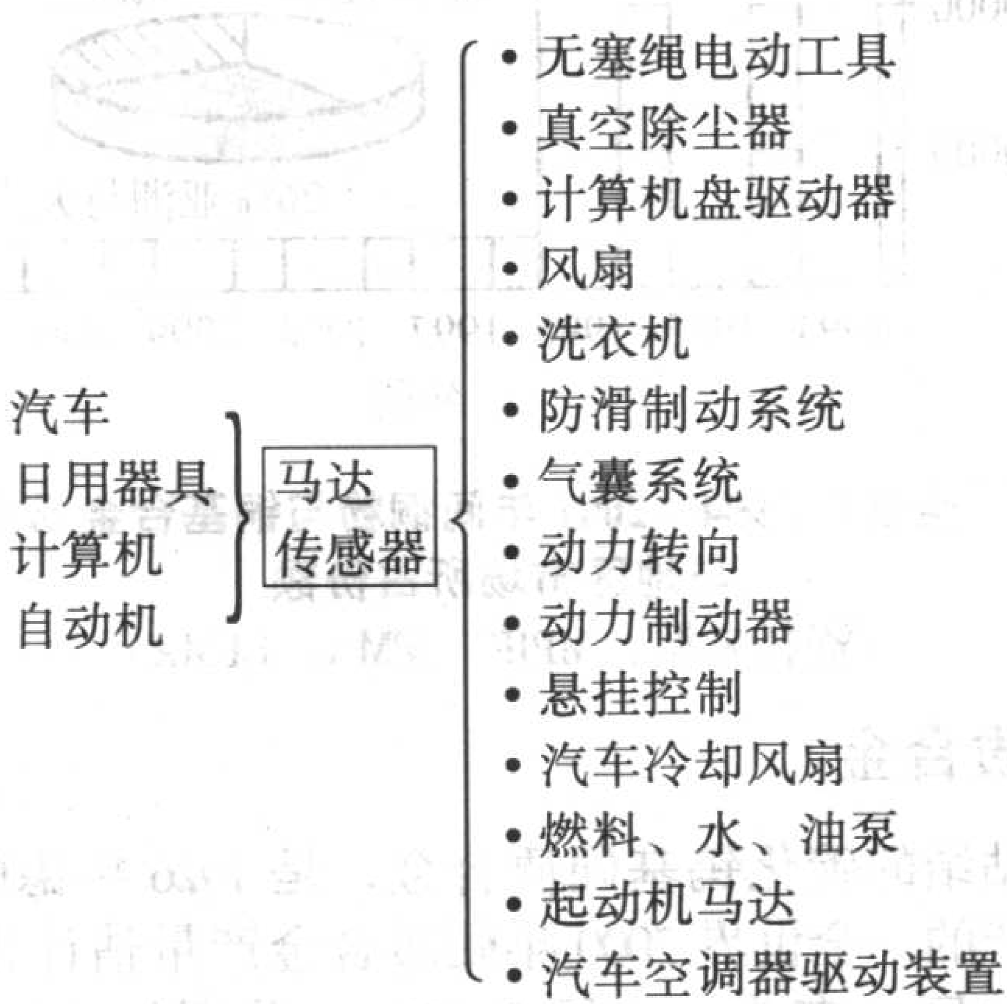


图 1.2-9 黏结稀土永磁体的可能用途

2　北美、欧洲及亚洲/大洋洲地区的粉末冶金市场

由上述不难看出，在世界粉末冶金各领域的市场中，按产量的重量，汽车用粉末冶金结构零件是最大、最重要的粉末冶金市场，而且其发展速度最快。

2.1　北美的粉末冶金市场

图 1.2-10 所示为北美的铁粉装运量，图 1.2-11 所示为北美的铜粉与铜基粉末装运量。由图 1.2-10 可看出，2002 年北美的铁粉装运量比 2001 年增高了 12.4%，达到了 394 255 t（434 298 st）；其中用于粉末冶金零件的铁粉跃升 13%，达到了 370 596 t（408 236 st），基本上回复到了 2000 年的水平404 282 t（445 343 st）。由此可算出，北美的铁粉装运量中用于粉末冶金零件者为 94%。这一点和欧洲及日本是不同的。

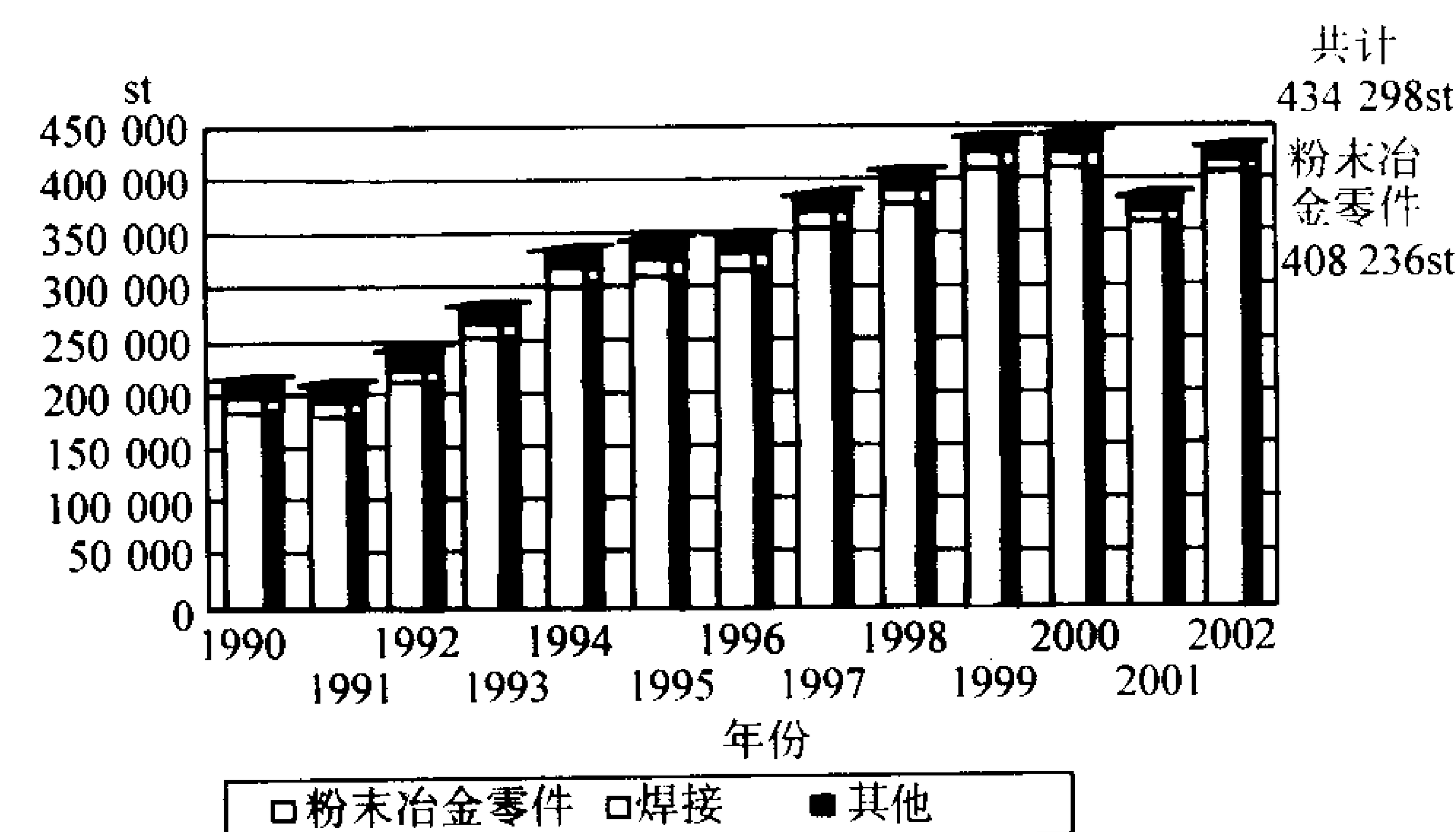


图 1.2-10　北美铁粉的装运量

注：1 st = 0.908 t

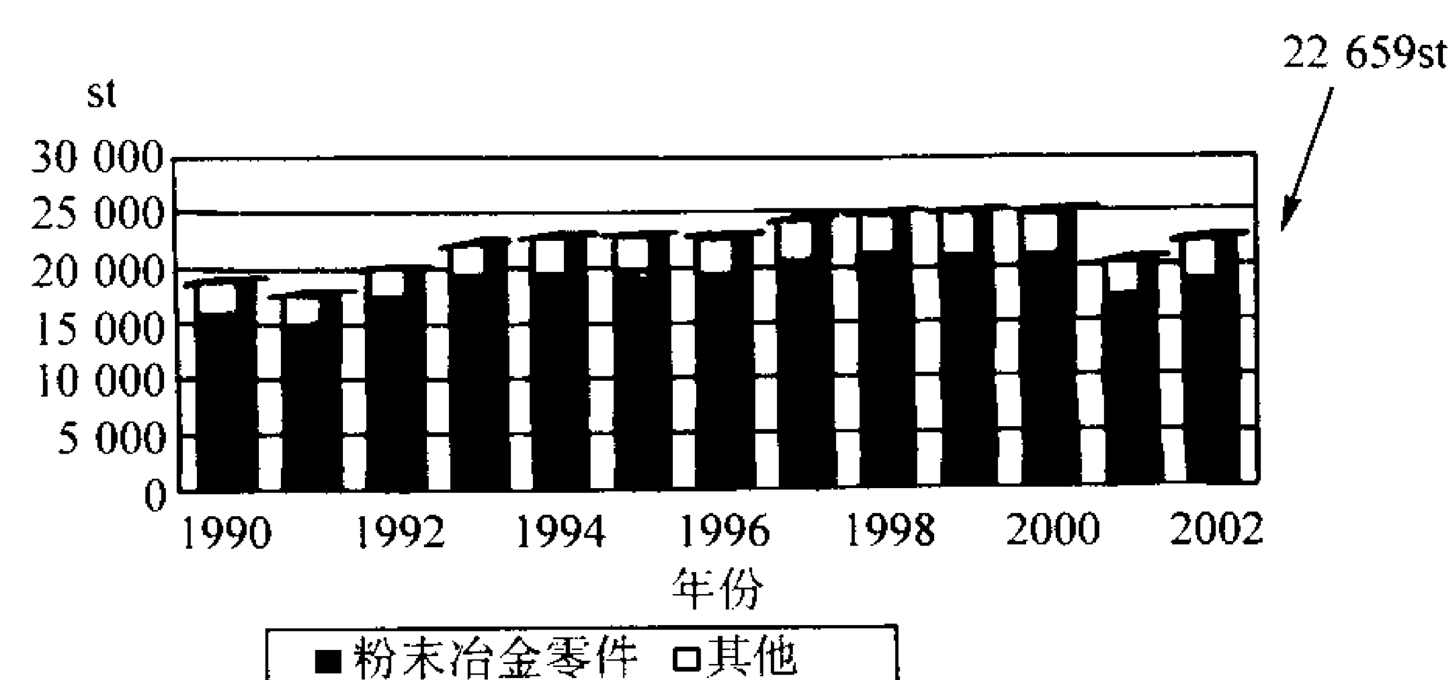


图 1.2-11　北美铜粉与铜基粉末的装运量

注：1 st = 0.908 t

由图 1.2-11 知，北美 2002 年铜粉与铜基粉末的装运量比上一年度增高了 9.2%，达到 20 570 t（22 659 st），其中用于粉末冶金零件者增长 7.1%，达到 17 106 t（18 844 st）。烧结金属含油轴承用铜粉约占其中的 55%。

北美 2002 年铁粉、铜粉以及粉末冶金零件的快速回升，主要是由于美国轻型车辆的产量增高到了 1 670 万辆。

在 2002 年生产的北美普通家庭用汽车中装用的粉末冶金零件增长了 4%，达到 17.7 kg，见表 1.2-5。相比之下，1977 年仅为 7 kg。

由图 1.2-12 可看出，美国家用车辆中的粉末冶金零件装用量一直在增长，计划 2004 年车型中每辆车将增高到 18.8 kg。从表 1.2-5 中可看出，在粉末冶金零件增长的同时，其他材料与产品，诸如铸铁与锌压铸件都在减少。因此，粉末冶金零件在汽车领域市场的不断扩大，虽然随着汽车产量的增减而波动，但更重要的是，在于不断地开发新产品，挖掘汽车领域的潜在市场，也就是提升平均每辆车的粉末冶金零件用量。从图 1.2-12 可看出，在这方面，美国与西欧、日本及中国的差距有多么大。

表 1.2-5　1977 ~ 2003 年美国普通家用车中粉末冶金零件装用量　kg

年份	1977	1987	1991	1999	2000	2001	2002	2003
普通钢板、带钢、条钢	904.9	661.8	608.3	634.6	621.7	610.8	614.3	615.7
中等与高强度钢	56.7	103.4	109.1	148.8	153.5	159.2	165.5	172.3
不锈钢	11.8	14.5	16.8	22.91	24.0	24.7	25.5	25.7
其他钢材	25.4	25.2	18.8	11.34	10.2	11.5	12.7	12.1
铁	245	208.6	195.5	161	159.6	156.2	155.5	149.1
塑料与塑料复合材料	76.2	100.5	107.9	111.13	112.5	114.6	116.1	116.1
铝	44.0	66.2	75.3	107.05	111.2	116.2	121.8	126.1
铜、黄铜	17.5	20.9	20.9	20.64	20.8	20.8	21.8	22.7
镁铸件	0.4	1.1	2.3	3.18	3.6	3.8	4.1	4.3
锌压铸件	17.2	8.2	7.9	5.44	5.2	5.0	4.8	3.9
粉末冶金零件	7.0	8.8	10.6	15.65	16.3	17.0	17.73	18.2
橡胶	68.0	61.5	61.5	64.4	65.2	65.9	66.6	67.7
玻璃	39.7	39.0	39.0	44.0	44.6	44.6	45	44.8
流体与其他润滑剂	90.7	83.0	78.9	88.0	89.7	88.7	90	90
其他材料	58.1	38.8	34.7	46.72	49.8	59.3	56.4	58
合计	1 662.5	1 441.5	1 387.5	1 485.1	1 487.9	1 498.3	1 518	1 527

现在，美国的大部分新汽油发动机中都已采用粉末锻造的连杆与粉末冶金轴承盖。仅粉末锻造连杆现在年产量就达 45 000 t 左右，约占全部粉末冶金零件产量的 12%。

此外，在汽车市场中，近年来新开发的粉末冶金产品还有不锈钢排气法兰、传感器环、发动机中的可变阀定时装置（VVT）、变速器的行星齿轮托架等。

汽车变速器的行星齿轮托架一般是由铸铁切削加工制造，现正为新近开发的高强度粉末冶金行星齿轮托架所取代，

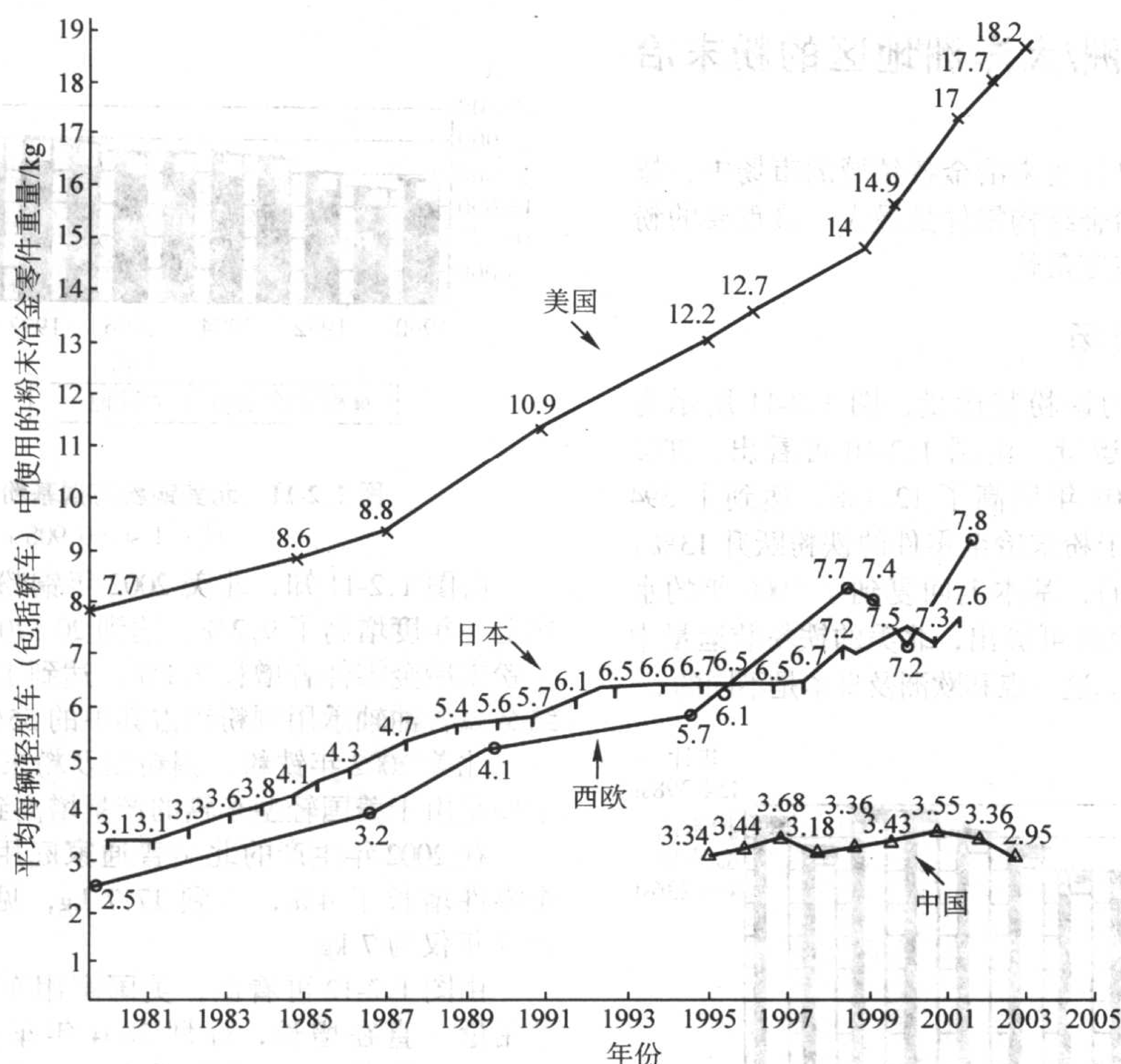


图 1.2-12　美国、西欧、日本及中国平均每辆轻型车（包括轿车）**中使用的粉末冶金零件重量的进展**

因为粉末冶金行星齿轮托架不但可承受异常扭矩载荷，而且可大量降低生产成本。另外，粉末冶金零件生产厂商还将提供包括行星齿轮托架、小齿轮及齿圈在内的整套组合件。

可变阀定时装置（VVT）是汽车发动机中的一个组合件，其中装有 0.9～2.7 kg 粉末冶金零件。

美国的粉末冶金半成品市场中，粉末冶金工具钢年销售量约为 3 631 t，据说其中约 50%用于制造拉刀。粉末冶金零件生产中用的阴模也在用粉末冶金工具钢制作。

据说，美国正在用热等静压生产镍基与钴基高温合金溅射靶材、锻造与冲压模具，生产航空发动机的镍基高温合金零件方面正日益扩大，还为宇航飞船发动机开发了重 162 kg 的新的热等静压粉末冶金高温合金零件。

金属注射成形零件正在成为粉末冶金零件的一个重要市场，关于这方面的情况见本卷第 4 篇第 3 章粉末注射成形。

2.2　欧洲的粉末冶金市场

据估计，西欧 2001 年 5 个粉末冶金领域市场的产值为 61 亿欧元，见图 1.2-13。其中硬质合金与金刚石工具合计 50%，粉末冶金结构零件、烧结金属轴承及金属注射成形制品合计 23%，磁体与粉末冶金半成品合计 27%。

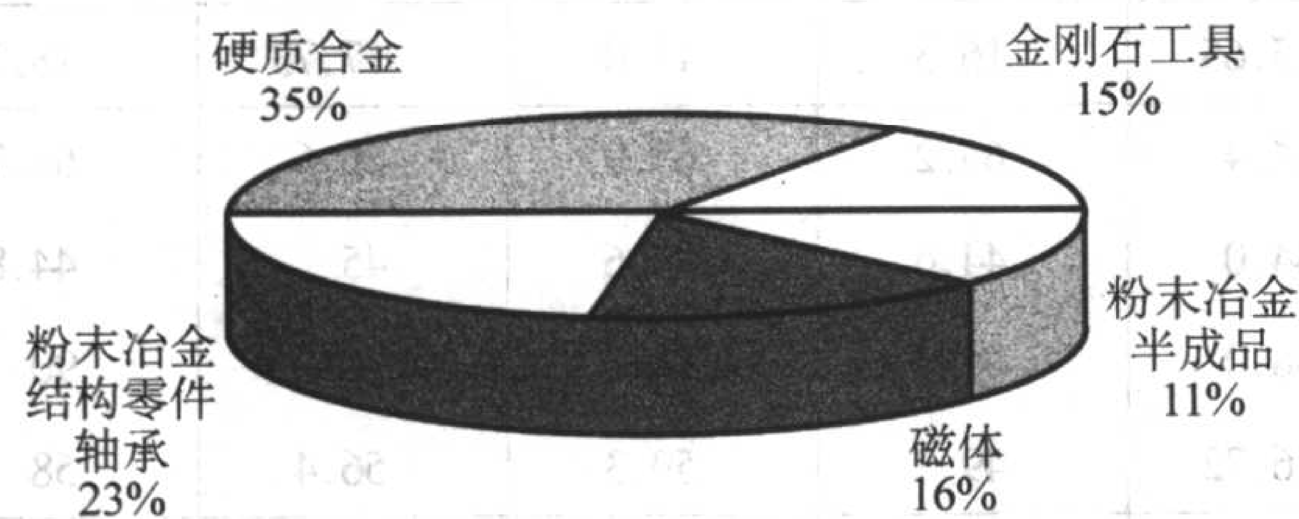


图 1.2-13　西欧 2001 年粉末冶金产品产值的份额（合计 61 亿欧元）（资料来源：EPMA）

与上一年度相比，西欧 2002 年的粉末冶金用铁粉装运量下降不多，为 1.63%，达 147 365 t，而铜粉装运量却减少 311.3%，降低到了 12 826 t。

在 1994～2002 年期间，西欧粉末冶金零件的粉末用量从 93 600 t 增高到了 160 191 t，9 年间增长 71%。2002 年粉末冶金零件约 80%销往汽车市场。

图 1.2-14 所示为欧洲 2001 年粉末冶金零件产量（按国家）的分布。在欧洲的粉末冶金市场中，德国的粉末冶金结构零件约占 23%，产量约 40 000 t，销售额为 3.5 亿欧元；用于工具与耐磨零件的烧结硬质合金的销售额约为 10 亿欧元，永磁材料约为 2.5 亿欧元。在 1995～2000 年期间，粉末冶金制品的销售额的年增长率约为 10%，出口的市场增长最快。

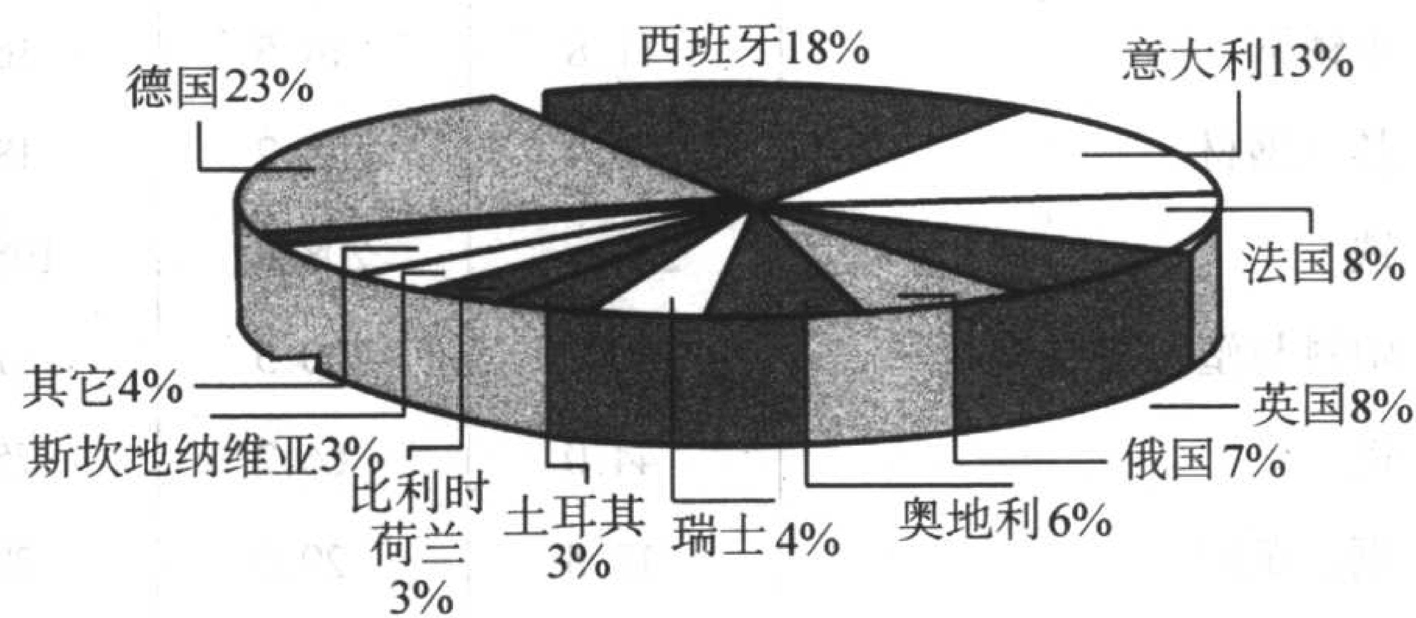


图 1.2-14　欧洲 2001 年粉末冶金零件产量的市场分布（按国家）

在欧洲 2001 年的粉末冶金零件市场中，西班牙位居第二，其铁基与非铁基粉末冶金零件超过了 30 000 t，在欧洲市场中占有的份额为 18%。

在 1991～2000 年期间，意大利的铁基粉末冶金零件产量从 12 000 t 增大到了 24 000 t，增长 1 倍。非铁基与不锈钢粉末冶金零件增长更快，从 1991 年的 1 000 t 增大到了 2000 年的 2 630 t，10 年间增长 1.6 倍。

意大利的粉末冶金零件市场发展趋向和其他欧洲国家有所不同。其粉末冶金零件的市场分布是，汽车 53.3%（欧洲平均约为 80%），仪器与机械设备（包括锁）23.6%，电动工具 13.4%及日用器具 9.8%。意大利意在避开竞争激烈的汽车市场，大力开发非汽车领域的粉末冶金零件市场。

许多欧洲分析家认为，未来中欧与东欧粉末冶金零件市

场增长潜力最大。前苏联1990年粉末冶金产量曾达到过71 600 t，但随着前苏联解体，粉末冶金零件的生产陷入停滞状态。2001年，由于俄罗斯汽车生产的增长，铁基粉末冶金零件的产量比上一年度增长4%，达到了12 000 t，见表1.2-6。在俄制汽车中，平均每辆汽车的粉末冶金零件重量约为4 kg。

表1.2-6所示为1986～2002年中欧与东欧铁基粉末冶金零件的产量。

乌克兰、斯洛伐克、白俄罗斯、波兰以及罗马尼亚、保加利亚及南斯拉夫等国铁基粉末冶金零件的产量合计约6 000 t。

表1.2-6 中欧与东欧粉末冶金零件的产量 t

年份	1986	1990	2001	2002
俄国	32 800	37 400	12 000	12 500
乌克兰	22 270	22 150	1 500	1 500
白俄罗斯	4 800	7 540	600	600
斯洛伐克	—	—	3 000	3 000
其他	—	—	900	1 400
合计	59 870	67 090	18 000	19 000

2.3 亚洲与大洋洲的粉末冶金市场

亚洲与大洋洲地区的粉末冶金零件市场，在1994～2002年期间，从136 981 t增长到185 360 t，增长35.3%，其中铁基粉末冶金零件增长37%，铜基零件增长10.3%，见表1.2-2。在这9年间，中国的铁基粉末冶金零件增长157%，韩国与中国台湾增长80%，日本增长7%。

日本的粉末冶金零件市场，在1994～2002年间增长缓慢，可能与日本的粉末冶金零件生产厂商随着日本汽车制造厂在国外设厂有关。据有关资料，从1988～2003年，日本的主要粉末冶金零件生产厂商住友电工、日立粉末冶金、日本活塞环、日本Porite、三菱マテリアル等，先后在日本国外建立了多家独资或合资企业，生产粉末冶金零件，其中在美国6家、中国大陆4家、韩国2家、中国台湾1家、马来西亚3家、泰国6家、新加坡2家。

另一方面，在日本经济长期处于低迷状态下，进入90年代后，日本粉末冶金零件市场能够基本上保持稳定或略有增长，主要是加大了新产品开发的力度，使得平均每辆汽车的粉末冶金零件用量从1991年的5.7 kg增高到了2002年的7.6 kg，增长33.3%。

日本的铁基粉末冶金零件市场在90年代虽无起色，进入21世纪后才有所增长，但日本的铁粉市场在90年代却一直在缓慢增长，见表1.2-7。从表1.2-7可看出，日本的非粉末冶金铁粉市场从1991到2002年增长了42%。在这12年间，铁粉出口增长2.17倍，这可能与日本在国外建立的粉末冶金零件生产企业有关。

表1.2-7 日本铁粉与铜粉的市场 t

年份	1991	1993	1995	1997	1999	2000	2001	2002
	铁粉							
粉末冶金用	101 472	94 951	96 026	95 337	92 045	101 829	96 487	104 648
其他用	42 092	44 694	49 870	50 960	52 553	59 324	57 050	59 934
出口	12 123	11 692	19 196	16 332	25 827	30 598	30 112	38 422
合计	155 687	151 337	165 092	162 629	170 425	191 751	183 649	203 004
	铜粉							
粉末冶金用	5 964	5 325	5 584	5 379	5 138	5 567	4 775	5 566
其他用	1 336	1 062	1 064	1 033	944	1 025	921	1 014
出口	368	317	589	524	542	636	376	441
合计	7 668	6 704	7 237	6 936	6 624	7 228	6 072	7 021

2.4 中国的粉末冶金零件市场

中国的粉末冶金零件工业，从1958年铁基含油轴承生产开始，迄今已有45年历史。在45年中，粉末冶金零件市场的发展大体上可分为以下三个阶段：

1958～1990年——汽车维修配件、农机零件、轻纺配件为主的阶段；

1991～2000年——汽车配套零件、家电零件、电动工具零件、摩托车零件、农机零件为主的阶段；

2000年以后——随着中国汽车工业进入高速发展期，粉末冶金汽车零件市场正在迅速扩大。

图1.2-15所示为中国粉末冶金零件的产量（1991～2003年），在这12年间的年增长率为16.7%。

图1.2-16所示为1991～2003年中国汽车的产量、粉末冶金零件产量及平均每辆汽车用粉末冶金零件的重量。由图可看出，粉末冶金汽车零件产量的增长在2000年以后明显加快。

表1.2-8所示为2003年中国粉末冶金零件的生产统计。表1.2-9所示为2003年中国粉末冶金零件市场的构成。

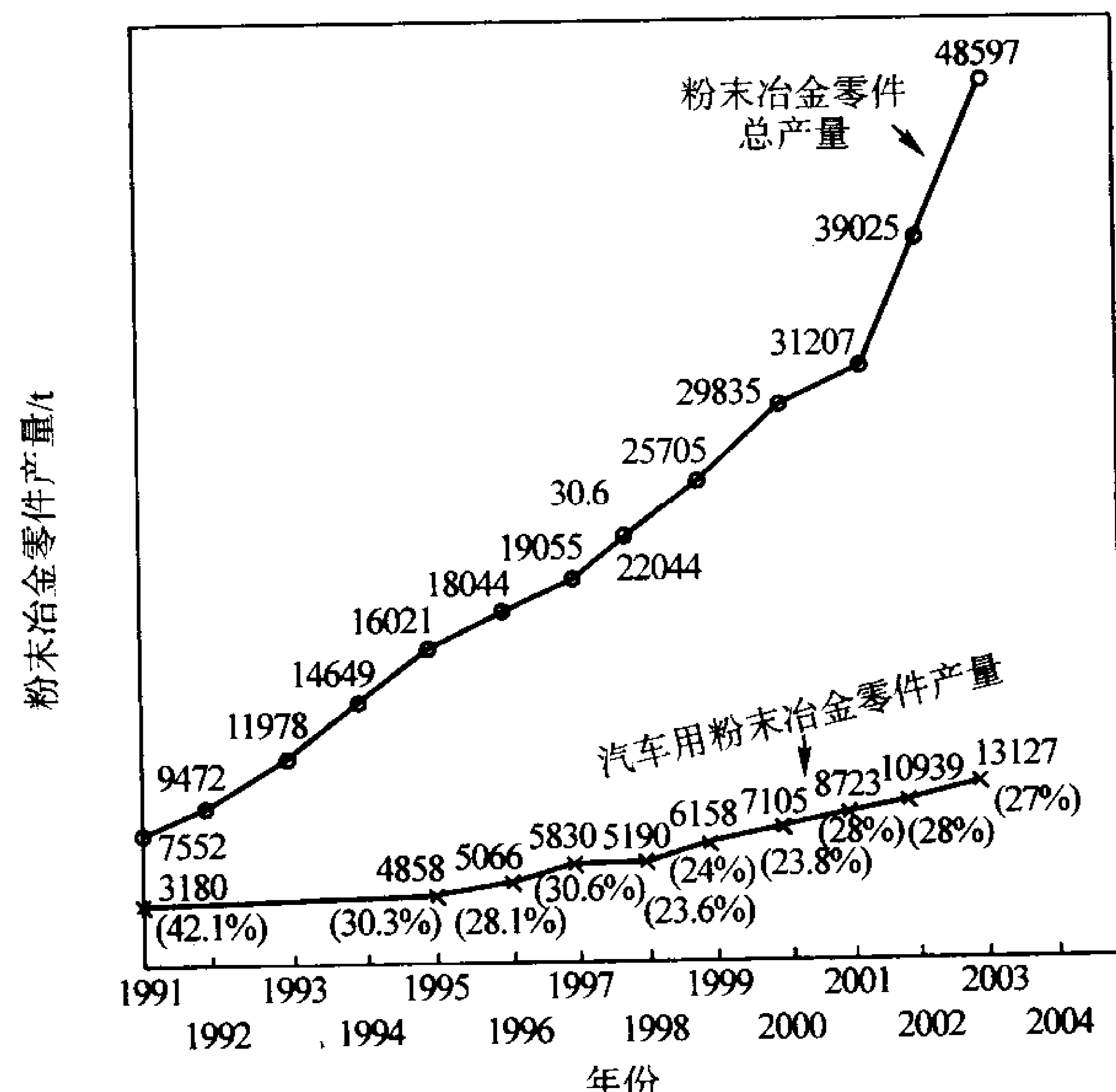


图1.2-15 1991～2003年中国粉末冶金零件产量的发展

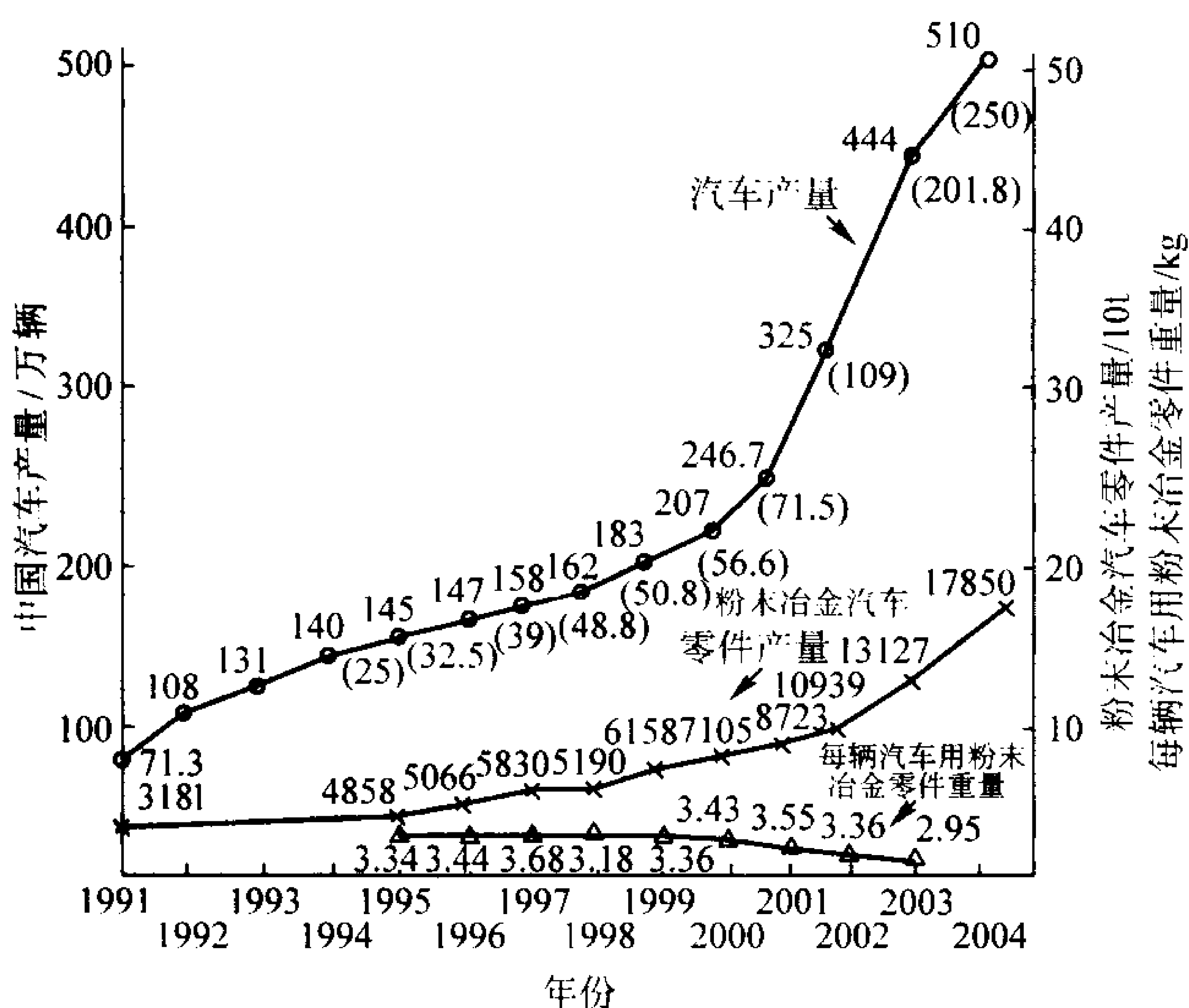


图 1.2-16 1991~2003 年中国汽车的产量、粉末冶金汽车零件产量及平均每辆汽车用粉末冶金零件重量的进展

由表 1.2-8 可看出，2003 年与 2002 年相比，粉末冶金零件产量增长 24.5%，其中铁基结构零件增长 34.9%，铁基含油轴承与摩擦材料的产量有所减少。在铜基零件方面，摩擦材料增长 46%，但结构零件减少 68.4%，含油轴承增长 13.1%。

从表 1.2-9 可看出，电动工具零件的销售量增长最高为 23.3%，只有工程机械零件的销售量下降 25.5%。

表 1.2-8 2003 年中国粉末冶金零件产量统计 t

零件类别	2001	2002	2003	2003/2002
铁基零件				
结构零件	19 067	26 519	37 104	134.9%
含油轴承	8 158	7 890	6 888	87.3%
摩擦材料	259	275	248	90.2%
小计	27 484	34 684	44 240	127.6%
铜基零件				
结构零件	58	1 172	370.5	31.6%
含油轴承	2 827	2 017	2 280.5	113.1%
摩擦材料	840	1 152	1 682	1 46.0%
小计	3 723	4 341	4 357	100.4%
合计	31 207	39 025	48 597	124.5%

表 1.2-9 2003 年中国粉末冶金零件市场的构成 t

零件名称	2001		2002		2003		2003/2002
	t	%	t	%	t	%	%
汽车零件	8 723	28	10 939	28	13 127	27	120
摩托车零件	3 901	12.5	6 248	16	6 875	14.2	110
家电零件	8 382	27	9 968	25.5	11 747	24.2	117.8
电动工具零件	(包括在其他项中)		3 936	10.1	7 361	15.1	123.3
农机零件	2 793	9	3 209	8.2	3 956	8.1	187.0
工程机械零件	2 594	8.3	2 595	6.7	6 933	4	74.5
其他	4 814	15.2	2 130	5.5	3 598	7.4	169
合计	31 207	100	39 025	100	48 597	100	124.5

3 粉末冶金应用进展

粉末冶金技术在发展，粉末冶金制品的应用领域与市场在不断扩大。本节将粉末冶金零件大体上分为三类，评述其应用的现状与进展。第一类是零件材料力学性能比相应熔铸材料低的粉末冶金零件，诸如现在大批量生产的密度低于 7.0 g/cm^3 的铁基粉末冶金零件；第二类是价格可行的高性能粉末冶金制品，诸如粉末冶金工具钢坯料等；第三类是用粉末冶金开发的，可改进力学性能但价格较高的粉末冶金产品。

3.1 大批量生产的粉末冶金汽车零件

粉末冶金零件现在大量地用于各种各样的工业产品中，诸如汽车、家用器具、园艺设备、计算机、纤维工业设备、牙齿矫正装置等，但是粉末冶金零件的主要市场是汽车工业。由图 1.2-12 可看出，汽车中使用的粉末冶金零件一直在增长，美国 1977 年平均每辆汽车的粉末冶金零件用量为 7 kg，2003 年增高到了 18.2 kg，增长 1.6 倍。汽车用粉末冶金零件的增长主要是由于用于发动机、变速器、制动器、气囊等中形状复杂、高密度、高强度粉末冶金零件的增加。

粉末冶金工艺的主要优势在于能生产最终形状零件，特别是对于高强度材料制品，从而节材、省能，不需要或只需要少量切削加工，大大减低生产成本。这是粉末冶金零件市场一直在不断扩大的主要原因。

(1) 温压

温压是 20 世纪 90 年代中期出现的一种粉末冶金零件生产的新工艺。这种工艺在压制成形时，一般需将粉末原料与模具加热到 130~150℃之间，故称为温压。为使预混合粉在这个温度范围内能够使用，并使压坯的脱膜力小于一般用的润滑剂，开发了温压专用的润滑剂系统。为防止粉末组成偏聚与改进预混合粉的流动特性，润滑剂系统中还含有聚合物黏结剂系统。和传统的一次压制、一次烧结工艺相比，温压可将压制的零件生坯密度增高 0.10~0.25 g/cm^3，生坯强度通常可增高 50%~100%。

表 1.2-10 比较了温压与冷压的粉末冶金零件生坯的性能。生坯强度增高的好处在于，可减少零件生坯在烧结前运送过程中的碎裂与开裂，使形状复杂的多台面零件实现无裂纹压制。另外，较高的生坯强度还可使粉末冶金零件生坯可进行切削加工，生坯切削加工是高性能烧结硬化合金系统应用的关键所在。温压还可使粉末冶金零件生产企业通过一次压制与一次烧结将零件材料的密度增高到 7.4 g/cm^3。

温压虽可用于所有铁基材料系统，但用于高性能材料，诸如扩散合金化钢或预合金化钼钢，效益最大。使用这些材料和当材料密度大于 7.25 g/cm^3 时，粉末冶金零件材料的力

学性能将可与锻钢件和球墨铸铁相比拟。

日本日产汽车公司已成功地开发了汽车发动机用温压粉末冶金链轮与直喷汽油（DIG）汽车发动机无声链条系统用温压－高温烧结粉末冶金链轮。

表 1.2-10　压制工艺对铁基压坯生坯性能的影响

基体材料	压制工艺	压制压力 /MPa	生坯密度 /g·cm^{-3}	生坯强度 /MPa	最大脱模力 /MPa
Ancorsteel 85HP[①]	温压	415	7.14	23.2	29.6
		550	7.31	25.4	33.5
		700	7.37	24.7	32.0
	冷压	415	7.00	9.9	37.2
		550	7.19	12.2	50.7
		700	7.29	13.4	53.8
Distaloy 4800A[②]	温压	415	7.07	28.3	27.4
		550	7.29	30.6	31.7
		700	7.36	31.1	32.3
	冷压	415	6.93	12.2	37.2
		550	7.15	15.0	48.5
		700	7.26	16.9	52.0

① Ancorsteel 85HP是预合金化钢粉，成分为2.0%Ni、0.85%Mo、0.4%石墨及0.6%润滑剂。
② Distaloy 4800A是扩散合金化钢粉，成分为4%Ni、1.5%Cu、0.50%Mo、0.5%石墨及0.6%润滑剂。

(2) 不锈钢

普通粉末冶金钢的其他发展包括新的与改进的不锈钢，其目的在于改进不锈钢粉的压缩性与耐蚀性。在开发的汽车零件有电子燃料喷嘴中的螺线管隔套、水泵的密封垫圈及制动器零件。此外，还有计算机中的轴承座与皮带轮之类的应用。

(3) 金属注射成形（MIM）

这是一种适合于制造小型、复杂形状的粉末成形工艺。采用的原料粉末粒度为5～10 μm，以便于烧结时高度致密化。其烧结体的尺寸公差一般可小到0.3%，通常不需要精整。MIM工艺看来比较简单，实际上已开发出大量的“专有技术”。现在，MIM零件的市场正在不断扩大。MIM零件一般重1～200 g，但也生产过重达1 kg的零件。和常规的粉末冶金生产工艺相比，对于生产小型复杂形状零件，生产成本可降低高达80%。MIM工艺对制造的零件的几何形状限制很少，可制作具有空刀、锥形外表面及横向孔的零件。对于生产批量小于10 000件的零件，价格可能是可行的，但是，由于原料粉末昂贵与模具制造费用高，仅适合于生产形状很复杂和/或硬质材料的零件。

一些MIM生产厂商的生产批量为2 000～5 000件，特别是对于价格较高的零件。之所以能生产如此小的批量，是因为在组装模具方面没有风险，而对常规的粉末冶金工艺则风险较大。注射成形用的主要设备（注射成形机）比大型粉末冶金压机价格便宜，模具寿命至少为30万件。这些因素都有助于抵偿小批量生产增加的材料费用。

最先用MIM生产的两个汽车零件是点火开关的零件（图1.2-17）和用一个MIM零件（图1.2-18a）替代由两个零件组装成的信号调换杆（图1.2-18b）。这两个MIM零件从1988年7月就开始使用了。

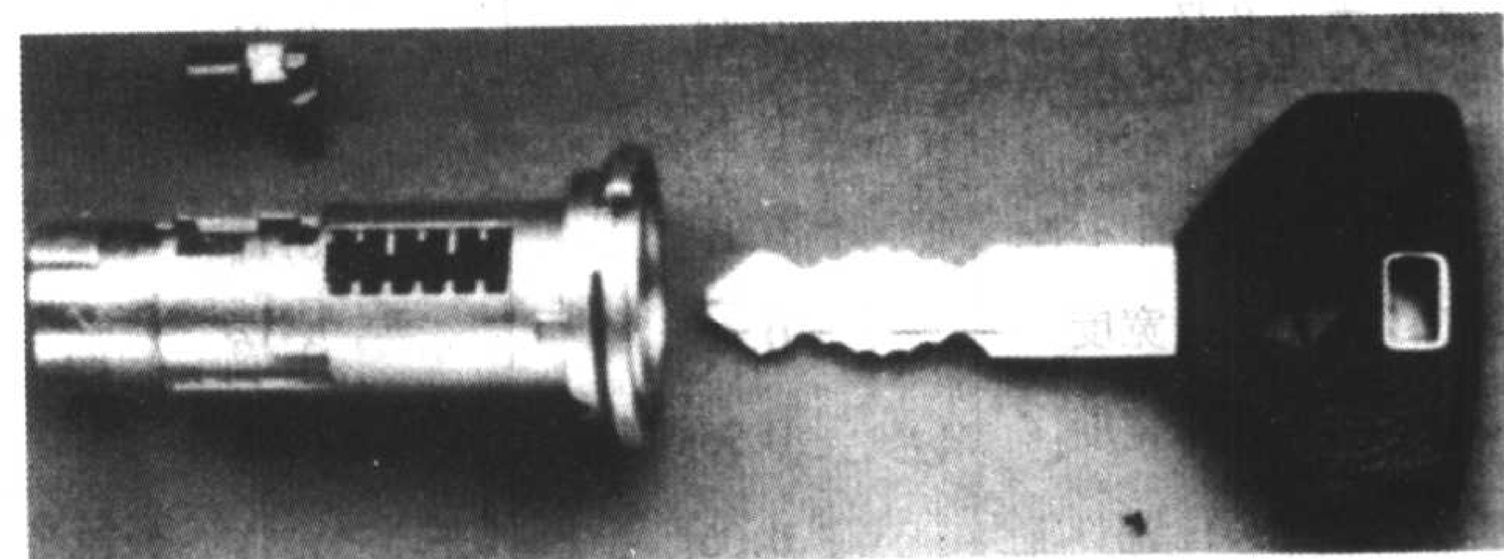
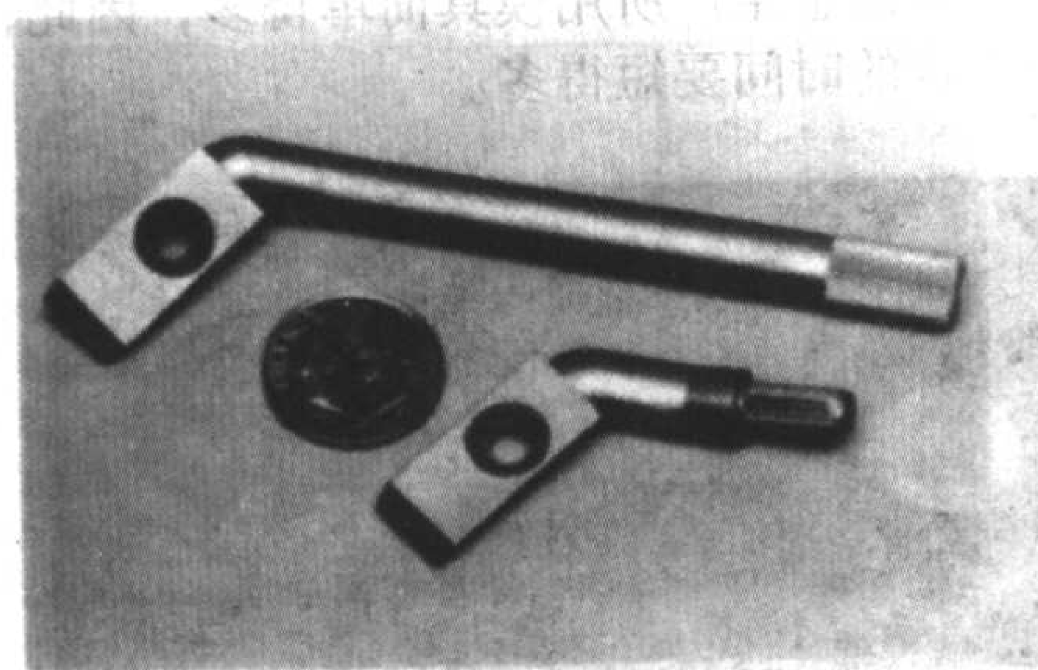
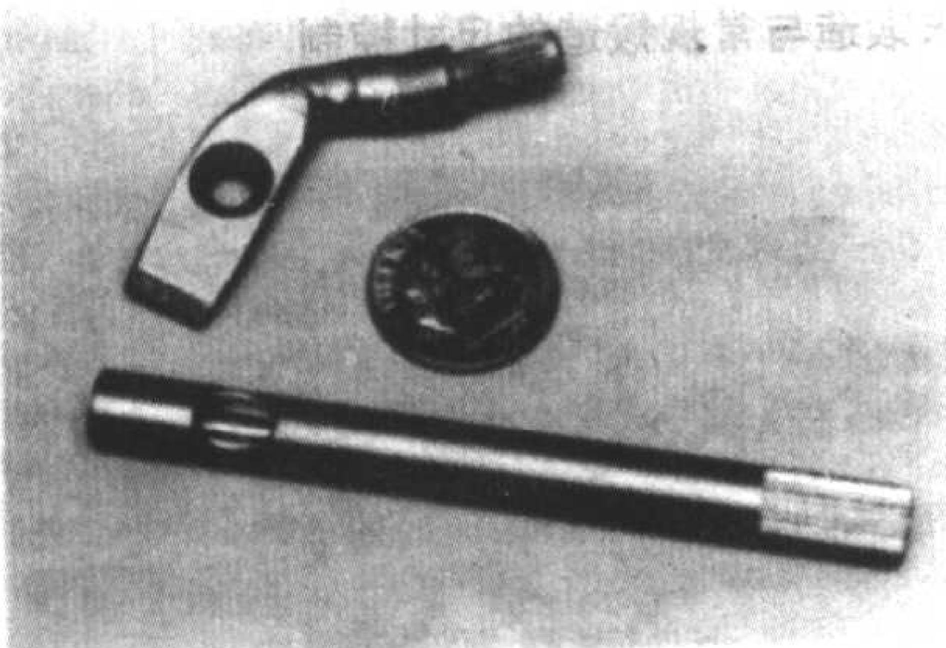


图 1.2-17　汽车点火开关的MIM零件（上左）。**钥匙迫使MIM零件与安全开关相接触**

图1.2-17所示为整个点火开关与用MIM生产的元件。当将钥匙插入开关中时，凸轮状的MIM零件移开并压下电开关。



(a) 较小的MIM零件是最早的型式，而大型的MIM零件是替代



(b) 工件组合件的最终型式

图 1.2-18　单件的MIM零件用于替代由工件组装成的汽车信号调换杆

调换信号指示器杆是用一个MIM零件替代二个零件的组装件的一个例子（图1.2-18b）。图1.2-18a下部是MIM零件最初的型式，上部是取代组合件的最终MIM零件（19.0 g）。MIM零件的材料是Fe－2Ni，烧结后进行渗碳淬火。替代的零件是由AISI4037和渗碳淬火的SAE1018制造的。MIM零件之所以能够成功地替代组合件，在于其强度比两个零件组合件好。零件材料心部的性能是，抗拉强度415 MPa，伸长率15%及硬度HRB60。

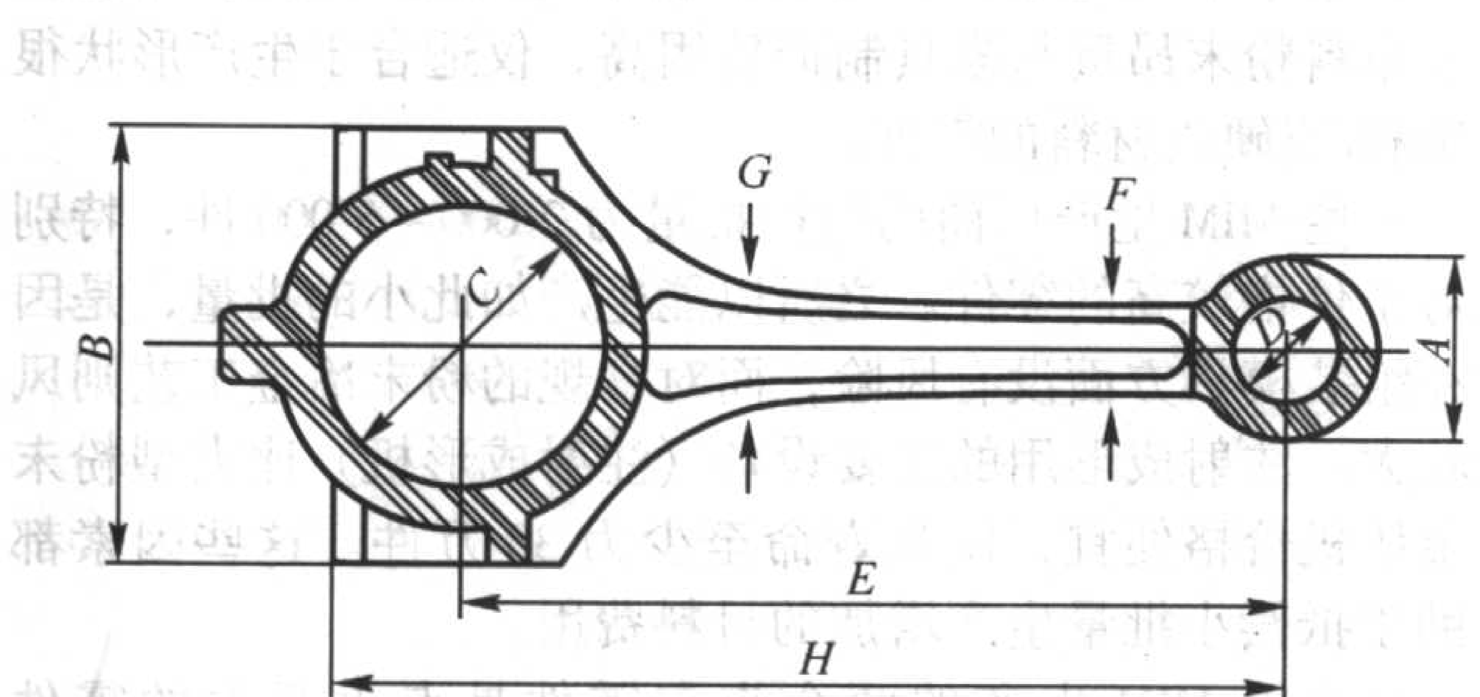
(4) 粉末热锻（P/F）

当应用要求生产全致密的粉末冶金零件时，粉末热锻（P/F）仍具有吸引力。这种生产工艺是，按要求的化学组成，将粉末混合均匀后，用常规粉末冶金工艺，压制成形状与成品零件大体上相似的预成形坯，经烧结直接或烧结后经再加热进行锻造。经对粉末热锻零件的切削加工、力学性能、尺寸与重量公差进行综合分析后，总体上生产成本是降低的，表明粉末锻造有竞争力。

起初认为粉末锻造产品将会替代用常规粉末冶金工艺生产的各种粉末冶金零件和大量的普通锻钢件，实际上，粉末锻造零件的大量生产与应用，一直局限于滚动轴承座圈、连杆与齿环。

在20世纪80年代中期，粉末锻造较为引人注意的应用之一是汽车发动机连杆。和普通钢锻件相比，粉末锻造工艺减小了连杆的重量与尺寸公差（图1.2-19），减小了切削加工量（图1.2-20）。另外，粉末锻造连杆往往用“断裂剖分”

法将锻件分成杆身与端盖。采用这种工艺可省掉几道切削加工工序，从而大大降低生产成本。再者，断口表面（韧性断裂型）的不规则拼合可使杆身与端盖之间紧密连接。实际上，这可消除"端盖移动"——端盖对杆身转动——和端盖对杆身的侧向移动。端盖移位可能加速表面磨耗，在极端情况下，会使轴承咬死。在发动机的高转速下，侧向移动可能导致连杆螺栓中产生高的剪切应力。



尺 寸	粉末锻造变动①/%	常规锻造变动①/%
A：小头外径	0.19	2.09
B：螺栓毂宽度	0.11	0.28
C：大头孔径	0.14	0.31
D：小头孔径	0.15	(3)
E：孔到孔的中心距	0.10	0.17
F：小头杆身宽度	0.42	3.16
G：大头杆身宽度	0.35	0.95
H：螺栓头位置	0.06	1.11
I：大头厚度②	0.58	1.13
J：小头厚度②	0.45	0.48

① 变动量是以测量的范围对平均尺寸之比估计的。
② 图中未示出。
③ 不适用。小头锻成实心的。

图 1.2-19 粉末锻造与常规锻造的尺寸控制

3.2 价格可行的高性能粉末冶金零件

这是一类价格较低，而其性状有所改进的粉末冶金零件。这类粉末冶金零件许多都已在生产，一般说来，可分为三类：粉末冶金半成品（或坯料）、近终形粉末冶金零件及包覆复合材料。

（1）粉末冶金半成品（坯料）

粉末冶金坯料的一个典型实例是用热等静压（HIP）由气雾化粉末生产的工具钢坯料。在美国与欧洲，这种粉末冶金工具钢坯料的年产量约为 8 000 t。这种粉末冶金工具钢坯料，对于较大型产品，由于碳化物细小且分布均匀，具有很大优越性，同时其价格一般和相应的铸、锻材料是可以竞争的，因此，和常规的铸、锻材料相比，不但在生产上（特别是可磨削性）具有优势，而且使用性能优越。

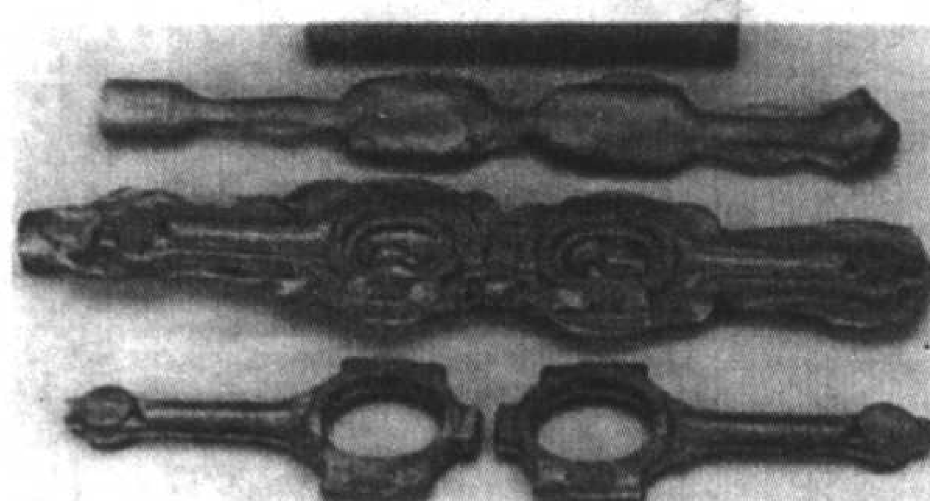
其他广泛应用的粉末冶金坯料材料有溅射靶材，用于贮存资料的溅射镀膜。重要材料是粉末，诸如铬粉、铬合金粉及钴合金粉。重要特性是 100% 密度、高纯度及化学组成均匀，这些特性都是 HIP 粉末冶金材料的标志。

（2）近终形粉末冶金零件

这一类粉末冶金零件在一些产业中的生产应用，产生了明显影响。例如，动力涡轮机在使用的，用 HIP 由诸如 12% Cr（X20CrMoV121）和 9% Cr1% Mo（牌号 91）钢合金固结的转子、环及盘件，和相应的锻轧材料相比，粉末冶金材料的性能优越之处在于，其性能是各向同性的，且等于锻轧材料在锻造方向的最高性能。

用粉末冶金制造的奥氏体不锈钢与双相（铁素体－奥氏体）不锈钢，近终形导管与阀体，都已成为标准产品在北海油田使用。导管除与连接法兰相连的表面外都制成了最终成品状，不需要进行切削加工。为了用于水下，将各个零件焊接在导管断面上。对于使用环境恶劣的泵与阀，发现也可采用粉末冶金近终形零件。

和闭合模锻件相比，这些零件的优势在于，各个方向的性能都等于锻件在锻造方向的最高性能（各向同性），但零件材料内部的组织结构，锻件是无法达到的。再者，由于粉末冶金生产所用模具简单得多，因此，粉末冶金零件首批交货的时间要短得多。


(a)连杆常规锻造的典型工序。连杆小头锻造成实心的和需要切削加工工序，但粉末锻件则不需要切削加工

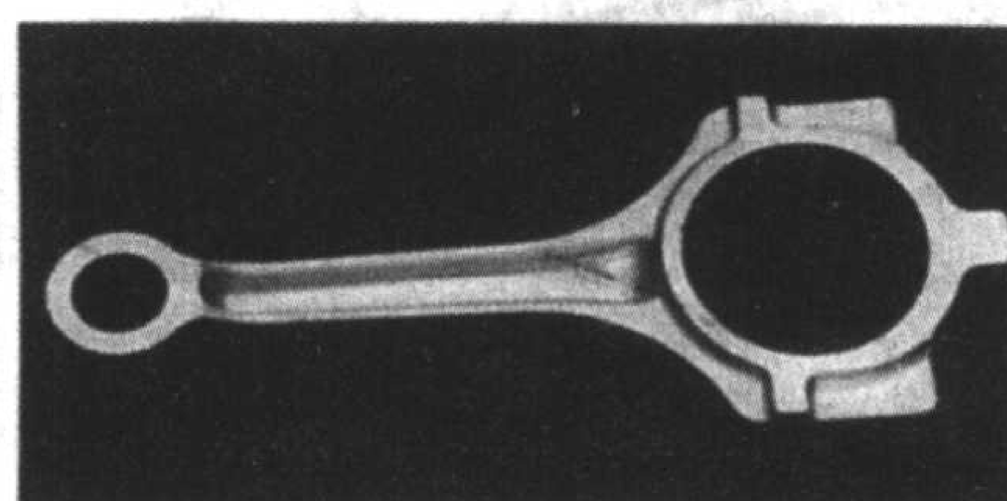

(b)福特4.6LV–8发动机的粉末锻造连杆。注意，其表面粗糙度好，接近最终形状，大头的重量控制调整垫小

图 1.2-20 连杆的制造工序的比较

（3）用 HIP 将粉末材料包覆在基材上

在涉及到改进腐蚀、冲刷及磨耗性能的诸多应用中，这已成为一项重要的工程技术。这项技术的优势在于，可根据环境的要求，精确地设计粉末冶金合金，然后将少量的粉末冶金合金用形成冶金结合的方法包覆在价格低廉的基材上，以应对环境的严酷工况。一个典型实例是塑料挤压模具。例如，以一种气雾化镍－铬合金粉为基体粉，在其中混入以碳化钨粉，以增高耐磨性，然后，将这种粉末混合物用 HIP 包覆在由廉价钢材制造的钢筒内壁表面。这种复合材料可大大延长挤压机的使用寿命。

3.3 先进的粉末冶金材料

非平衡态合成会产生异常的化学组成与显微组织，从而改善材料的物理与力学性能。表 1.2-11 所示为非平衡态合成的几种工艺。这个表着重表明了不同工艺形成的非平衡态相的数量。

（1）快速凝固（RS）

快速凝固（RS）可扩大固溶度的范围，产生新相，及形成比铸锭冶金（I/M）精细的显微组织。大大扩大的化学组成/显微组织"窗口"可能导致力学与物理性能改进。

表 1.2-11　不同工艺形成的非平衡态相的数量

工　艺	非平衡态相的最大值 /Na①
固态淬火	16
液态淬火（快速凝固）	24
机械合金化	30
蒸气凝结	160

① Na—原子的阿伏伽德罗数（6 023×10²³）。

1）铝　在用快速凝固（RS）法探索的5种铝合金是，以传统的7000系列合金为基体的高强度、耐蚀合金，锂含量高于铸锭冶金（I/M）可能水平的低密度铝－锂合金，以低固溶度/低扩散率添加剂（诸如过渡金属（铁、钼、镍）与稀土元素（铈））为基体的弥散体－强化的高温合金，耐磨的高硅合金及可重复利用的合金（常规的铸锭冶金（I/M）会导致过分偏聚）。

2）镁　铸造镁合金的强度、韧性及蠕变性状都低于期望值，同时没有保护性氧化物层，这可能会产生严重的腐蚀问题。用快速凝固法开发出了含稀土添加剂（钇、钕、铈）的高强度、耐蚀镁合金。Mg－Al－Zn－X（X＝Si、Y、Nd或Ce）合金的抗拉强度为450～510 MPa。这些合金的强度与韧性综合等同于高强度铝合金，同时耐蚀性比最耐蚀的普通镁合金高5倍多。

3）钛　迄今主要集中于RS电极合金，通过弥散硬化改进其超过铸锭冶金（I/M）水平（即＞700℃）的高温性能。添加的铒与其他稀土元素将形成弥散体，这至少可阻止在800℃以下晶粒粗化；更进一步的最佳化，就特别需要增大第二相颗粒的体积百分率。含有添加剂（诸如铁）的合金，其强度水平可能非常高（极限抗拉强度＞1 400 MPa），有可能用来替代钢制造起落架之类的零件。

4）钛铝化物金属间化合物　通过无序化、晶粒细化及基体脱氧可改进韧性，而借助于细的、热力学稳定的、第二相颗粒的弥散强化可获得好的高温性能。对于生产γ合金，与铸锭冶金（I/M）法相比，可将RS法提供的一些优势和粉末冶金工艺提供的近终形成形的好处相结合；但是，现在对用RS法生产的α_2-Ti_3Al合金，却还不能说也是如此。

（2）喷射沉积

喷射沉积是，用高能量惰性气体将金属熔体流粉碎成细小的金属熔体液滴，在其凝固之前，冲击在衬底上。这使得可将获得的一些RS特性和近终形成形结合起来。

由于材料组织的晶粒细化，力学性状显著改进。图1.2-21所示的7075铝合金就是这方面的一个实例。对钛基合金的喷射沉积也一直在进行研究，最近已取得较大进展。

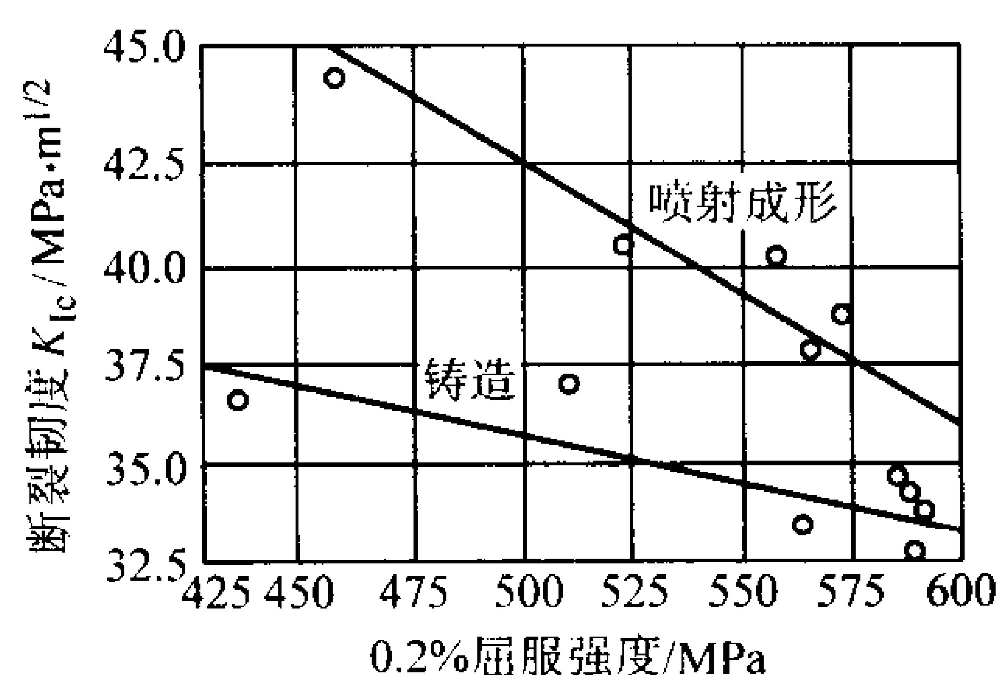


图 1.2-21　喷射沉积的7075铝合金的断裂韧性的改进

（3）机械合金化（MA）

机械合金化（MA）是一种工艺方法，这种方法是对不同组成的粉末颗粒进行高能量加工，通过反复焊接与断裂，使粉末颗粒完全合金化。这种工艺方法的属性和RS法相同；扩大固溶度范围，形成新型组织及细化显微组织（小到纳米组织的范围）；另外，使产生第二相颗粒弥散。

1）铝　用机械合金化（MA）开发了含钛添加剂的高温合金、含镁添加剂的低密度合金以及含锂添加剂的极低密度合金。一种MA铝基合金可达到的室温力学性能见表1.2-12。MA铝－锂合金在横向受力时，性能减低最小，并具有优异的通用耐蚀性，其耐蚀性比铸锭冶金（I/M）好100倍。

表 1.2-12　MA铝合金（长度方向）的室温力学性能

生产工艺	合金	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	伸长率 /%	断裂韧度 K_{Ic}/MPa·m$^{1/2}$	密度 /g·cm^{-3}
机械合金化（MA）	Al－Li－Mg－O－C	510	450	10	45	2.55
铸锭冶金（I/M）	7075－T73	500	435	13	32	2.81

2）镁　用机械合金化开发了用于潜水艇的"超级耐蚀"合金，用作诸如潜水服的热源与氢气发生器。

3）钛　钛合金的机械合金化结果形成了超饱和固溶体，亚稳结晶与玻璃质相，以及纳米尺寸的晶粒组织。

4）钛铝化物金属间化合物　关于钛铝化物机械合金化的工作表明，这是一种有趣的生产α_2与γ系合金的方法，其结果形成了意想不到的稳定的纳米尺寸的晶粒，甚至在HIP压制后其依然是稳定的。与RS合金相比，在弥散体强化材料中，MA合金具有较细小的晶粒组织和在晶界附近不存在无弥散体区；而且，一直到很高温度，弥散体都不会显著粗化；要使产品最佳化，还需要进一步进行工作。

（4）等离子体法

等离子体法是，利用高度集中的焓，于高温下，将固态原料变成蒸气相，并发生化学反应，同时固态产生形核，及在较低温度下长大。许多研究已导致形成纳米尺寸的金属粉末。

（5）蒸气沉积

在开发合金组成与显微组织方面，和快速凝固（RS）法相比，直接由蒸气相生产合金更有弹性。用这种方法，可生产一元材料、二种或多种金属交替叠层材料。

1）铝　蒸气沉积的Al－7.5Cr－1.5Fe合金的强度，至少一直到250℃都比RS合金的强度高得多。这是由于蒸气沉积工艺形成的显微组织细小所致。它也可能形成纳米组织的层状结构，这种材料具有奇异的综合模量与强度性能。

2）钛　用电子束蒸气淬冷工艺可生产用铸锭冶金（I/M）或RS法都不能制造的合金，例如生产钛－镁合金。在低于钛的熔点下，镁就已沸腾，从而使用常规方法无法形成液态合金。而利用电子束淬冷工艺可制造含28%Mg（质量分数）的钛－镁合金。鉴于每加入1%Mg（质量分数），镁就使钛的密度减低1%以上，因此，这是一种具有诱人潜力的合金。

（6）热氢法

热氢法（THP）是一种工艺，用于将氢加入到金属或合金中以强化生产与改善材料的力学性能。迄今，只能无任何限制地用于钛基材料。一直在用热氢法来改进诸如Ti－6Al－4V之类合金的制备性能，细化显微组织及改善与产生裂

纹相关的性能，诸如疲劳性能。

初步研究表明，热氢法也可用于细化 Ti_3Al 型合金的显微组织，俄罗斯莫斯科的联邦轻合金研究所的试验工厂基地正在用这种工艺改进 Ti_3Al 型合金的制备性能。鉴于通常氢在 TiAl 基合金中溶解度很低，采用先进工艺（诸如 RS 法）就需要与热氢法相结合。

(7) 纳米结构材料

纳米结构材料是一类至少一维位于纳米尺寸范围之内（一般 $\leqslant 100$ nm，1 nm $= 10^{-9}$ m）的材料。鉴于这类材料的力学、物理及磁学性能的奇异综合性能，近年来，这类材料受到了相当大的重视。纳米结构可以是一维的（纤维状）、二维的（层状）或三维的（结晶状）。迄今绝大多数工作都是关于三维纳米结构材料的，这类材料一般是用粉末冶金法生产。图 1.2-22 为纳米结构结晶材料的示意图。位于晶界区的大部分原子导致形成新型生产工艺的可能性，同时，和具有普通晶粒大小（>1 μm）的材料相比，改进了力学、物理及磁学性能的综合性能。鉴于纳米结构粉末的“不平衡”属性，压制是一个重要问题，特别是保持纳米尺寸（$\leqslant 100$ nm）晶粒的问题。

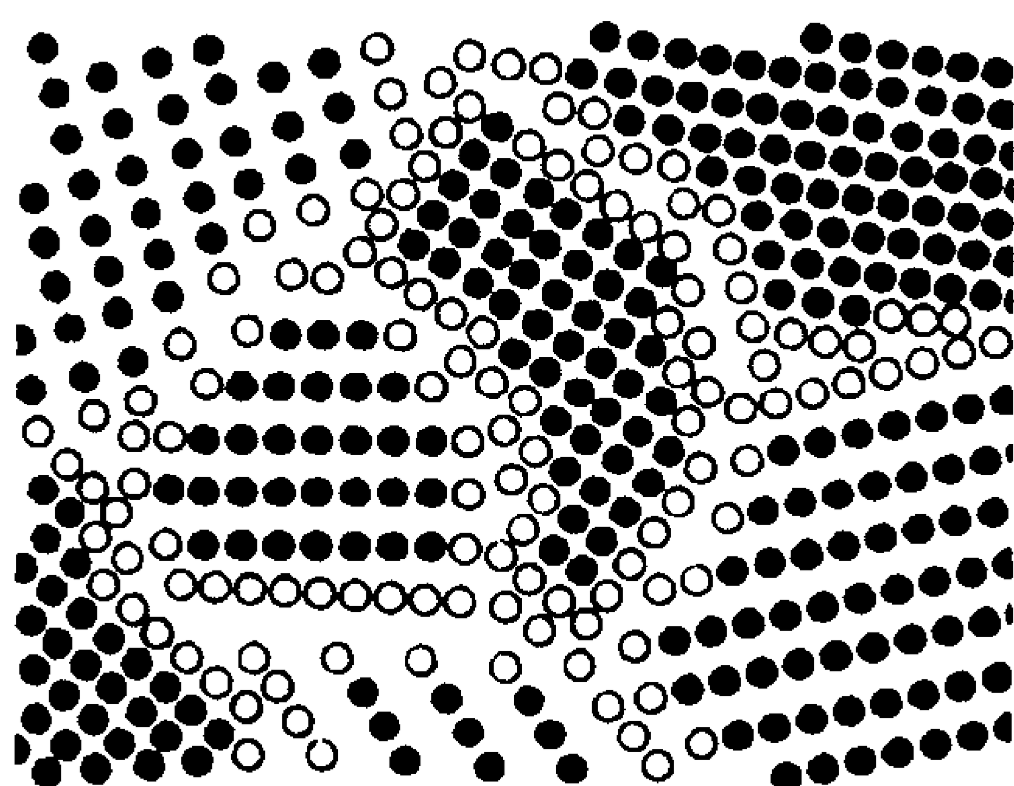


图 1.2-22 纳米结构材料示意图

黑点表示晶粒中正常晶格中的原子；

圆圈表示位于晶界区的松弛的原子

生产纳米结构材料的方法集中于气体凝结法，但也在采用化学的、机械的（例如，机械合金化）及等离子体工艺。在机械合金化加工过程中，粉末的粒度与晶粒大小都在不断地细化，常常形成纳米尺寸的晶粒（见图 1.2-23）。不仅用机械合金化可形成纳米结构的晶粒，而且，在压制期间这些晶粒也没有显示出过分长大。

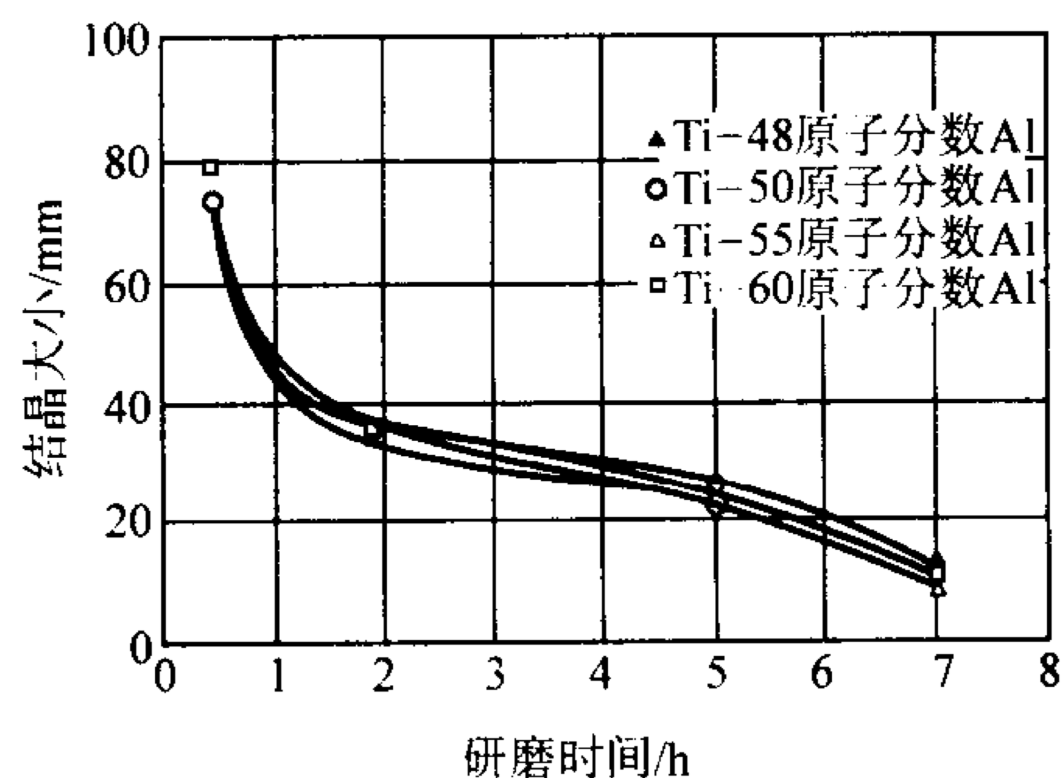


图 1.2-23 晶粒尺寸减小与机械合金化时间的关系

（根据一些 TiAl 型合金 X－射线衍射线增宽测定）

(8) 金属基复合材料

1) 铝　AMC 公司利用包括机械合金化与 HIP 在内的粉末冶金法，得到了颗粒弥散非常均匀，力学性能一致的金属基复合材料，见表 1.2-13。

表 1.2-13 用粉末冶金工艺生产的 Al 2124 颗粒增强金属基复合材料的典型力学性能

碳化硅含量 /%（体积分数）	弹性模量 E /GPa	极限抗拉强度 /MPa	屈服强度 (0.2%)/MPa	伸长率 /%
17	100	600	400	8
25	115	700	460	7
35	135	540	450	2.5

2) 镁　为军工与汽车应用开发了碳化硅颗粒增强镁合金金属基复合材料。可制造密度为 2 g/cm³ 与模量为 63 GPa 的薄壁管材，它比相应的铝合金管材轻 18%。与镁合金相比，这种复合材料还具有好的耐磨性与较小的热膨胀系数。

3) 钛　近年来，对于用混合元素粉（BE）的金属基复合材料（MMC）制造钛合金零件的一项计划的主要目标是，在保持可接受的力学性能水平的条件下，开发能用于汽车的，具有竞争力的廉价产品。鉴于增高生产费用，氯化物含量非常低的氢化－脱氢（HDH）钛粉与 HIP 都已不再考虑用于制造汽车零件。近期的一项生产计划是，将海绵钛粉、母合金粉及硼（或硼化物）粉混合均匀后，进行机械合金化处理，然后进行冷压－烧结。鉴于 TiB 不与基体发生反应和具有好的力学与物理性能，因此可判定生成的 TiB 具有最佳增强作用。机械合金化加工可破坏残留的 NaCl 颗粒（直径 100～200 μm），从而可消除大的空间。图 1.2-24 对含 10% TiB_2（体积分数）的 Ti－6Al－4V 的力学性能和氢化－脱氢（HDH）材料进行了比较。疲劳性状得到改善，耐磨性也非常好。用这种含 10% TiB（体积分数）的新工艺制造的其他钛合金也具有吸引人的性能。

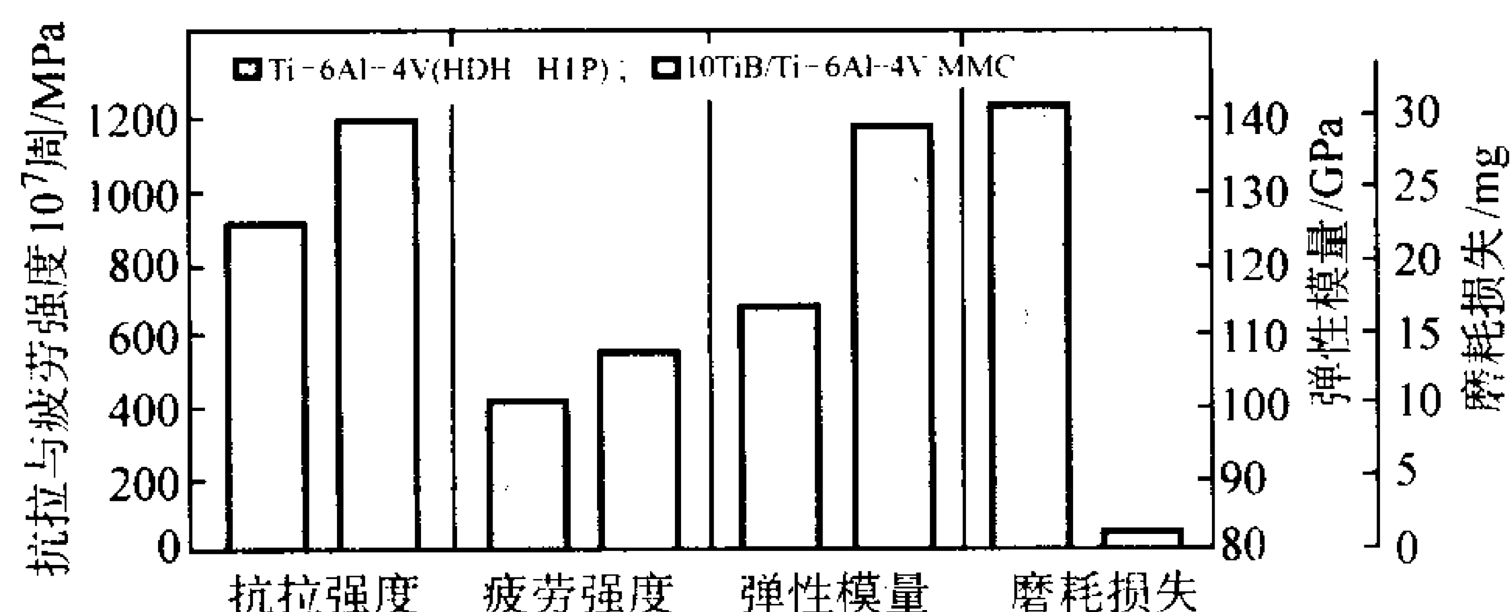


图 1.2-24 Ti－6Al－4V＋10% TiB_2（体积分数）和氢化－脱氢钛粉热等静的 Ti－6Al－4V 合金的力学性能的比较

(9) 先进材料在汽车中的应用

在美国，汽车制造厂商（克莱斯勒、福特及通用汽车）和供应商、大学及其他机构共同组成的下一代车辆合作组织（PNGV：Partnership for Next Generation Vehicle）是一个研究汽车发展规划的机构，现在美国政府为之提供的资金，每年不少于 1 亿美元。在这个组织的影响下，只有粉末冶金零件在汽车中的应用可能增长。这个组织规划的目标包括燃料效率要提高 3 倍，并涉及当今汽车各个方面的性能，如供给的可能性，可制造性，可维修性及重复利用性等（车辆的 80% 以上要能重复利用）。很明显，这个燃料效率必须来源于减轻车辆的重量，车体与底盘有可能减轻较多的重量。

在日本，日本钛学会将许多汽车零件作为应用钛的目标。图 1.2-25 对用元素粉混合粉（BE）制造的廉价钛零件和熔铸钛与现行的钢零件的生产成本进行了比较。开发的材料的切削加工量小，因此，其生产成本可与现行的钢零件相竞争。

将喷射成形与挤压的零件用于高效率的马自达（Mazda）Miller 循环发动机的转子，已证明价格是可行的。发动机采

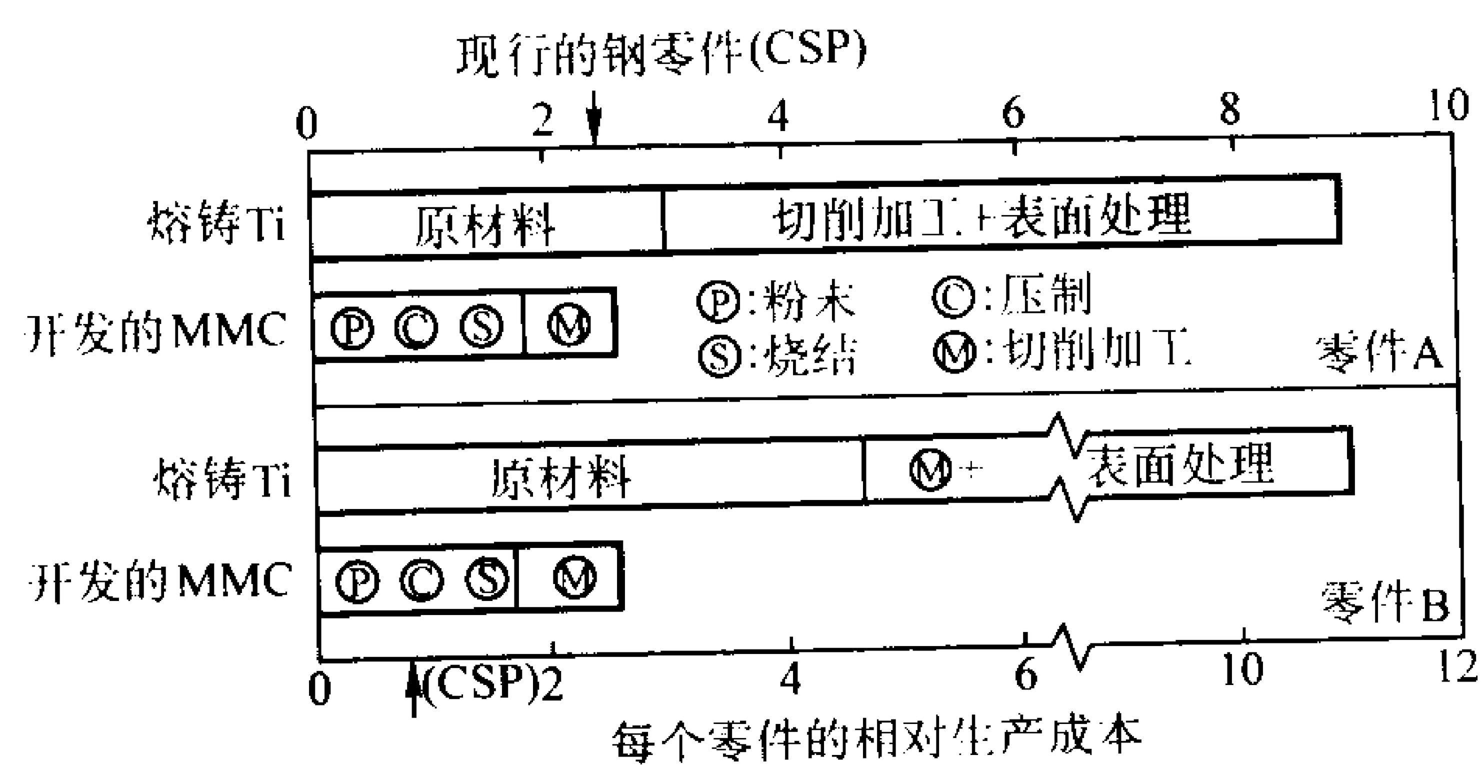


图 1.2-25　廉价的 BE 复合材料钛零件和常规的熔铸钛与现行的钢零件的生产费用的比较

用这些钛基金属复合材料制品后，燃料消耗减少了约 20%。未来的计划是，在以 V－6 Miller 循环发动机为特色的马自达 EUNOS 800（XEDOS 9）的连接器杆、气缸及空调压缩机中采用喷射成形的铝－硅合金制品。

各种汽车发动机中已在使用铝合金基金属复合材料制造的零件，应用在不断增加。丰田的柴油机活塞已部分地用 5%短氧化铝纤维进行补强，在这种场合，使用金属基复合材料零件后，使重量减轻了 5%～10%，磨耗减小 3/4 及咬死应力提高 1 倍；丰田的铸铝气缸体用 12%短氧化铝纤维与 9%C 进行了局部补强，一般含有 15%～30%SiC 的颗粒增强铝合金金属复合材料随时准备用于汽车，并有希望用于圆盘制动器、轮制动器及卡规。新的 Lotus Elise 跑车的前、后制动器都是铝基金属复合材料的圆盘制动器。圆盘制动器的重量比被替代的铸铁制动器重量减轻约 50%，并具有较好的热扩散性，从而使之提高摩擦表面的耐过热性。

编写：韩凤麟（中国机械零部件工业协会粉末冶金分会）

第3章 硬质合金生产工艺的进展

就工业生产而言，近15年来的技术进展主要表现为如下六方面：

1）硬质合金原料粉末制备工艺有重大进展；

2）超细硬质合金投入生产；

3）梯度组织硬质合金得到广泛应用；

4）表面涂层技术不断发展；

5）成形工艺有重要进展；

6）工艺过程的可控性及自动化程度大大提高。

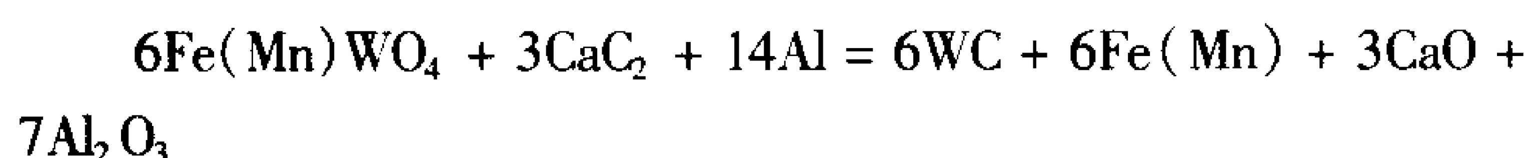
现分别介绍如下。

1 硬质合金原料粉末制备工艺的进展

1.1 铝热还原（碳化）工艺

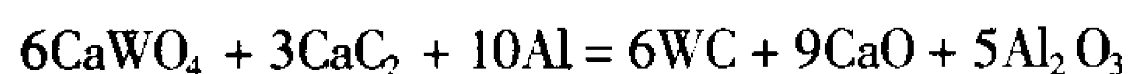
铝热工艺是由钨精矿经一次熔炼过程直接生产出碳化钨。它以铝作为还原剂，以 CaC_2 作为钨碳化的碳源。钨原料既可以是黑钨精矿、也可以是白钨精矿或人造白钨，还可以是钨的氧化物，如 WO_3。为了保持炉内足够高的反应温度，同时也为了作为溶媒，加入 Fe_3O_4（轧钢铁鳞）是必要的。过程的主要反应如下。

黑钨精矿：



$$6Fe(Mn)WO_4 + 3CaC_2 + 14Al = 6WC + 6Fe(Mn) + 3CaO + 7Al_2O_3$$

白钨精矿：



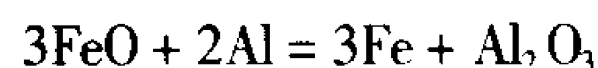
$$6CaWO_4 + 3CaC_2 + 10Al = 6WC + 9CaO + 5Al_2O_3$$

WO_3：



$$6WO_3 + 3CaC_2 + 10Al = 6WC + 3CaO + 5Al_2O_3$$

氧化铁：



$$3FeO + 2Al = 3Fe + Al_2O_3$$

为了保证碳化钨达到化学计量的含碳量，必须确保反应温度不低于2 482℃。这是加入 Fe_3O_4 的主要原因。

过程的电能消耗是很少的。只须将炉内预热到815℃，或者，在更低的温度下首先往炉内加氧化铁和细铝粉的混合物使其在炉内反应并形成熔池，然后加入前述四种原料，依靠其自身的放热反应达到所需的反应温度，并迅速完成全过程的反应。

加入20 t所需的原料（反应物），可产生大约6.4 t的碳化钨晶体。反应时间大约40 min。但冷却过程较缓慢，需要持续5天。

钨精矿中未被铝还原的杂质绝大部分进入了熔渣，其中98%为铝酸钙（$CaO \cdot Al_2O_3$），其余为 $SiO_2 \cdot FeO$、MnO 和 MgO。某些痕量元素，如 Mo、Ti、Ta、Nb 等也形成碳化物。为了减少这些碳化物的含量，对钨精矿要加以选择。

在随炉冷却过程中，某些细小的 WC 晶体会长大到超过6.35 mm（1/4 in）。

冷却后的炉料经过几道破碎、筛分工序之后，经过几道酸洗和水洗，再经过淘洗、摇床和强力分级后，得到通过40目（0.42 mm）的商业碳化物粉。虽然它的后处理过程甚至比已有的化学冶金过程更复杂，但周期短，所需劳力少，所以成本仍然较低。

这种碳化钨主要用于硬面喷涂材料、金属黏结的金刚石钻头的基体。也可磨成微米级的粉末来生产各类硬质合金，甚至可生产凿岩球齿和可转位刀片。

美国肯纳金属公司已经用这种工艺建成了一个年产1 000 t碳化钨的工厂，并一直在正常生产。

1.2 等离子体还原生产纳米级钨粉

俄罗斯科学院在这方面有较深入的研究。他们采用部分带电的低温等离子体，温度达3 000～20 000℃。反应物可以是固体、液体（熔融体）或气体。固体原料可以是块状，也可以是粉状，块状则熔化，粉末则气化。

这种工艺的优点是：

1）等离子状态无界面作用问题，反应在空间发生，所以反应速率非常快。

2）反应产物纯度高：由于不同成分的物质的沸点或升华温度不同，可将它们较彻底地分离。

3）粒度细。可以由控制冷却速率来控制粉末粒度。目前可生产最细为20 nm的钨粉。

上述优点又派生出一系列的优点，那就是：设备生产率高，一套装置每小时可生产80 kg钨粉；占地面积小；劳动生产率高；节能；成本低。乌兹别克斯坦共和国的一个硬质合金厂早已将这种工艺投产。

2 超细硬质合金投入工业生产

首先说明本文所提到的各种细晶合金分类的意义：

细晶合金：1 μm≥WC晶粒＞0.6 μm。

超细合金：0.6 μm≥WC晶粒＞0.1 μm。

纳米合金：WC晶粒≤0.1 μm。

细晶合金出现于20世纪60年代（山特维克1965年推出HIP)。后来，为了满足一些很难使用涂层硬质合金又同时要求较高的硬度和强度的工作条件的需求，比如，直径为零点几毫米的微钻，80年代后期出现了超细合金。此时人们惊奇地发现：合金性能与其金相组织之间的关系不再遵循已知的规律。对低钴合金而言，提高硬度不再降低强度，相反，硬度与强度同时提高。比如，WC晶粒为0.6 μm的WC－6%Co合金，其抗弯强度可达3 500 MPa，硬质可达HV1900。

由于这种合金的优异性能，不仅适用于制造微型钻头、点阵打印针及精密工模具等，而且适用于铸铁、铸钢和有色金属的精车和精铣，以及冷硬铸铁和铸钢等难加工材料的铣削和拉削。在切削加工钢材和铸铁时，由于其抗冲击性能好，所以对低速切削和断续切削的适用性强。还有人证明，它用于加工镍基和钛基合金时效果极好。

生产这种合金通常采用粒度小于0.6 μm的WC粉。它所用的粉末原料及其随后的加工工艺仍然是传统的。区别只是具体的工艺条件。

完全采用传统工艺生产的超细合金棒材不宜用于加工直径小于1 mm的微钻。虽然在物理－力学性能方面并无多大的问题，但是由于它较易产生钴池和WC粗晶聚集，以及有时会有尺寸大于微钻最小直径的孔洞等问题，会给微钻的加工和使用造成麻烦。

为了生产品质优良的用于做微钻的超细合金棒材，可以通过三种途径：

1）用传统工艺生产合金，但用新工艺生产更细的粉末原料WC粉和Co粉，以抛弃“强化球磨”，从而避免它所带来的问题；

2）完全抛弃球磨混合，通过液体形成钴包WC粉的粉体；

3）完全以溶液为原料，采用热化学转化工艺。

前面提到，等离子体还原工艺可以生产粒度为 20 nm 的钨粉，这为生产相应的细碳化钨粉提供了有利的条件。

采用乙二醇和二甘醇的混合物作还原剂来还原氢氧化钴，可以得到平均粒度为 0.3 ~ 4 μm 的钴粉，称之为多元醇钴粉。采用这种工艺，还原温度只需 210℃，不到通常氢还原温度的一半。多元醇钴粉的特点在于非聚集的球形颗粒（图 1.3-1），而且粒度分布范围很窄（图 1.3-2）。由多元醇钴代替经典的氢还原钴，大大改善了烧结产品的显微结构，并且允许减少一半的球磨时间和降低 50 ~ 75℃的烧结温度，甚至生产低含钴量的合金也无需热等静压处理。

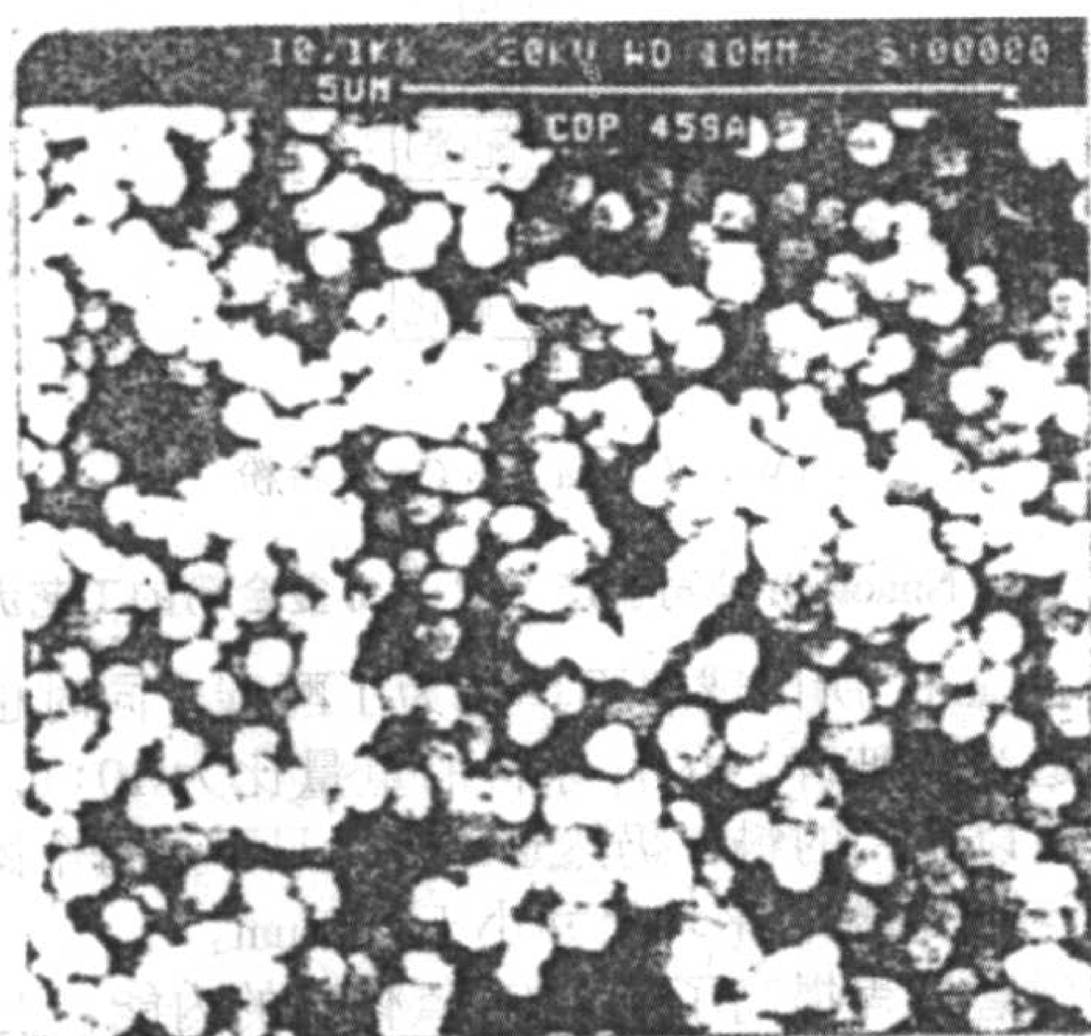


图 1.3-1　多元醇钴粉的显微照片

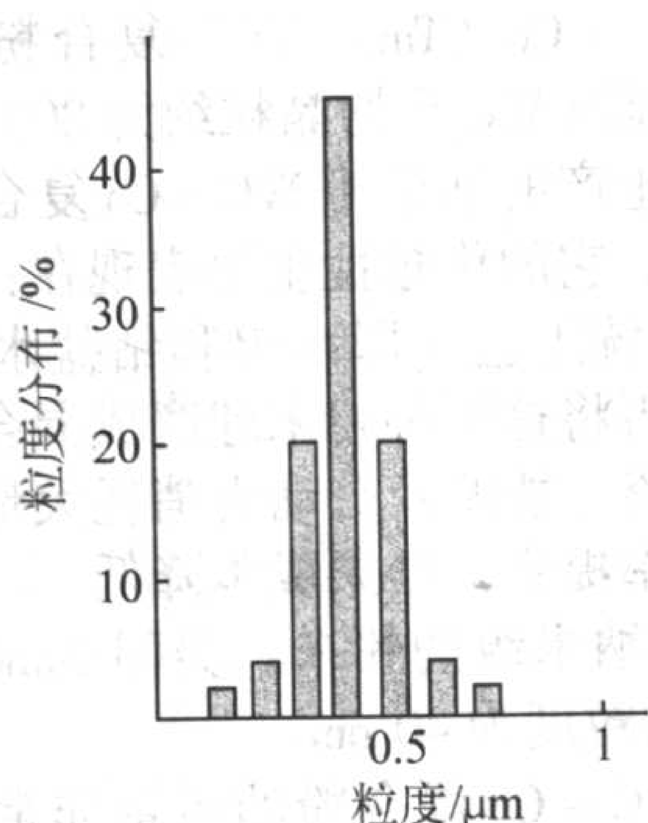


图 1.3-2　多元醇钴粉的粒度分布
（图像分析）

生产钴包 WC 粉的方法可以有三种方式。

(1) 固 – 液体系

仲钨酸铵（APT）在水中的悬浮液在强烈搅拌下与钴盐水溶液混合，然后用 NH_4OH 中和到溶液的 pH 值为 8，再加热到 80 ~ 84℃，便得到钨钴复合物沉淀。过滤、干燥后经氢还原，得到完全均匀混合的细 W – Co 金属粉末。经碳化得到亚微 WC – Co 复合粉。

碳化可以炭黑作碳源，也可以用含碳气体。重要的是碳化温度相当低，约 1 100℃即可。

APT 粉在悬浮液中的重量比为 20% ~ 30%。其粒度应当极细，通常为 0.1 ~ 100 nm。钴盐可以是氯化钴、硝酸钴、醋酸钴，或者任何可溶的钴盐。如果使用醋酸钴，就无需 NH_4OH 中和，加热即可得到复合物沉淀。控制粉末化学成分和钴包 WC 粉反应收率的关键是在整个反应过程维持溶液的 pH 值处于一个恒定水平，也就是 8。计算钴在所得产物中的含量时，要考虑到其收率为 95%。

当硬质合金成分中需要 TiC、TaC 和/或 NbC 时，也可以用另一种形式。这时液相可以是 AMT（偏钨酸铵）的水溶液，而固相则是$Co(OH)_2$、TiC、TaC 和 NbC。先将 AMT 的水溶液与$Co(OH)_2$在水中的悬浮液混合，然后再往上述悬浮液中加入所需数量的其他碳化物粉末，并在不断地强烈搅拌下进行喷雾干燥就可以得到适当成分的粉末。这种粉末在 900℃还原即可得到 W – TiC – TaC – NbC – Co 粉，再在 1 000℃ 碳化即成为完全符合要求的某一牌号硬质合金混合粉。加入成形剂即可压制。

(2) 固 – 固体系

所用原料为 WC 或（Ti，W）C 和$Co(OH)_2$，液体为乙二醇。将 WC 或（Ti，W）C 粉末加到适量的乙二醇中并不断地搅拌使其成为悬浮液。悬浮液中粉末的重量占 43% ~ 46%。在不断搅拌的条件下按预定的合金成分加入适量的$Co(OH)_2$，然后加热直到悬浮液沸腾。此时按含钴量加入不同比例的过量乙二醇。乙二醇的过量数是按它的摩尔数与钴的摩尔数的比值确定的。含钴量越高，这个比值越小。例如含 Co3%时是 40，含 Co6%时是 20，含 Co11%时是 12。然后将此反应混合物在强烈搅拌下沸腾 5 h，以除去反应混合物中的挥发性副产品。反应完成时混合物中的乙二醇也被除去。所得粉末用酒精洗涤，经离心分离后在 40℃下干燥 24 h 即得纯 WC 或（Ti，W）C 和金属 Co 的粉末混合物。

钴包碳化物粉的 X 射线衍射能谱表明，粉末中只有纯 WC 和金属 Co，没有发现任何其他的相。用电子显微镜放大 5 000 倍观察，发现 Co 是相当均匀地分布在碳化物颗粒表面，没有形成任何钴池。

钴的收率为 94%左右。

用$Ni(OH)_2$代替$Co(OH)_2$也得到同样的结果。

可以看出，乙二醇既是作为溶剂加入的，也是$Co(OH)_2$的还原剂。

(3) 液 – 液体系

所用原料为钨酸钠（Na_2WO_4）溶液和乙酸钴（CH_3COOCo）。将 Na_2WO_4 溶液通过两个串联的负铵阳离子交换树脂（柱）进行离子交换，以转化为$(NH_4)_2WO_4$。这时溶液的 pH 值为 9 ~ 10。将钨酸铵溶液在搅拌中加热到 90℃并保持 30 min 后，加入浓乙酸将 pH 值调整到 6 ~ 7。然后将热乙酸钴溶液缓慢加到上述溶液中。这时，溶液首先是粉红色，并在几分钟后变为深绿灰色。将溶液过滤使粉红色沉淀与溶液分离。将粉红色沉淀干燥。溶液再次升温到 90℃后往其中再加入热乙酸铵水溶液。冷却到 15℃后过滤，得绿色沉淀，同样进行干燥。将粉红色粉末与绿色粉末混合均匀，按通常工艺还原、碳化，即得 WC – CO 复合粉末。

可溶钴盐，例如乙酸钴，可以在用浓乙酸中和$(NH_4)_2WO_4$溶液将其 pH 值调整到 6 ~ 7 之前加入，也可以在这以后加入。在中和之前加入将促使生成较多的绿色粉末；在中和以后加入将收得较多的粉红色粉末。用绿色粉末生产的 WC – Co 复合粉含 Co 5% ~ 7%，而由粉红色粉末得到的 WC – Co 产品，由于所选择的钨盐和钴盐的初始数量不同，含 Co 量可以在 3% ~ 15%范围内改变。

热化学转化工艺是目前能够生产纳米相的 WC – Co 复合粉末的成功方法。美国 Nanodyne 公司曾在 10 年前用此工艺建了一个年产 WC – Co 复合粉 500 t 的工厂。其工艺流程相当简单（图 1.3-3）：



图 1.3-3　WC – Co 复合粉热化学转化流程图

该工艺所用的原料都是固体结晶粉末。将这些固体原料分别溶于水中，然后按照 WC – Co 复合粉末的含钴量要求将两种溶液混合，再经喷雾干燥得到要求成分的钨钴复盐或络

合物，最后经流态床反应器进行热化学转化成 WC-Co 复合粉末。

用以制备溶液的原料是钨钴乙二胺复盐，记作 $Co(En)_3WO_4$。En 表示乙二胺。它是由 $CoCl_2$ 水溶液与 H_2WO_4 乙二胺溶液混合析出的结晶。其 Co/W 原子比是 1，相当于 WC-Co 复合粉末的含 Co 量为 23%（质量分数）。为了降低 WC-Co 复合粉末的含 Co 量，可加入钨酸（H_2WO_4）来调节。钨酸不溶于纯水，可通过溶于氨水中而加入，实际上是加入 $(NH_4)_2WO_4$ 水溶液。采用乙二胺的原因是因为这种钨钴复盐能溶于纯水。

就实验室设备而言，喷雾干燥可以采用旋转圆盘，也可以采用压力喷嘴。喷雾工艺和给料参数对物料的料粒大小分布、松装密度和料粒形貌有着强烈的影响，与喷雾和干燥有关的几个操作变量构成改变粉末特性的手段。最重要的变量是喷雾能、原始溶液的性质、给料速率、空气流速和气体温度。

料粒的外形和分布受干燥速率的影响。正常的料粒呈空心球形，或者，如果伴随着收缩的话，成较致密的料粒。某些物料在干燥时膨胀，另一些则损坏、裂开或粉碎，产生多孔的外形不规则的料粒。

各种溶液的浓度对喷雾干燥形成的料粒有着重大影响：低浓度的溶液产生六角柱状（20×100 μm），而高浓度的溶液产生平板状结晶（20×5×1 μm）。六方形的粉末料粒易于流态化（产生体积膨胀）。较细的板状粉末料粒则更难于流态化，需要借助于机械搅拌或往前期粉中混入 -80 目的氧化铝粉。随后经磁选将 WC-Co 复合粉与氧化铝粉分离。

试验表明，生产的球形粉末是化学均匀（分子混合）的。由于原始溶液中 W 和 Co 的比例不同，粉末料粒可以是非晶的、微晶的或混合的（复微的）结构。

由于很难保持整个粉末床均一的温度和气体渗透率，固定床没有实用意义。为此，可用流态化床反应器进行热化学转换。流态化就是使固体料粒在流动的气流中飘浮。床内料粒的总体循环，每一颗料粒周围的均一气流和均匀的流化床温度，提供控制流化床化学反应的恒定的气-固环境。

反应通常分两步进行：第一步以 Ar/H_2 或 N_2/H_2 于 700~800℃下还原数小时；第二步以 CO/CO_2 于 800~900℃反应数小时。为了保证既没有 η 相生成又不含游离碳，主要是要控制碳的活性，即在一定的温度下，控制 CO 和 CO_2 的分压。

此工艺的主要缺点是乙二胺在随后的还原和碳化过程中分解。只要设备不能完全密封，操作现场的气味非常难闻。即使密封完全，这种气体也不能直接排空。另外 Cl^-、NH_3 和其他酸根也不能完全避免带入流态床反应器。这样，便造成用于环保的投资超过生产主流程的投资。

正是由于这个麻烦，Nanodyne 公司所建的工厂一直没有投产。

鉴于钨钴乙二胺复盐工艺存在这一严重困难，韩国 Nanotech 公司采用了上述同一专利中公布的以偏钨酸铵（AMT）结晶和硝酸钴结晶为原料。为了避免侵权问题，Nanotech 对钨钴氧化物的还原和碳化采用了经典工艺，而不用流态化床进行热化学转化。Nanotech 的工艺流程如图 1.3-4 所示。

原料中偏钒酸铵和氯化钽是作为烧结过程的晶粒长大抑制剂加入的。煅烧是为了脱盐和脱水，以得到各金属原料的氧化物，在空气中进行。喷雾后的粉末中还有一些挥发性组元如 NH_3、NO 等，也在煅烧过程被除去。这一过程的重量损失约为 30%。煅烧后粉末仍然是球状团粒，团粒的尺寸为 10~30 μm，比煅烧前缩小约 20%。但是组成团粒的粉末

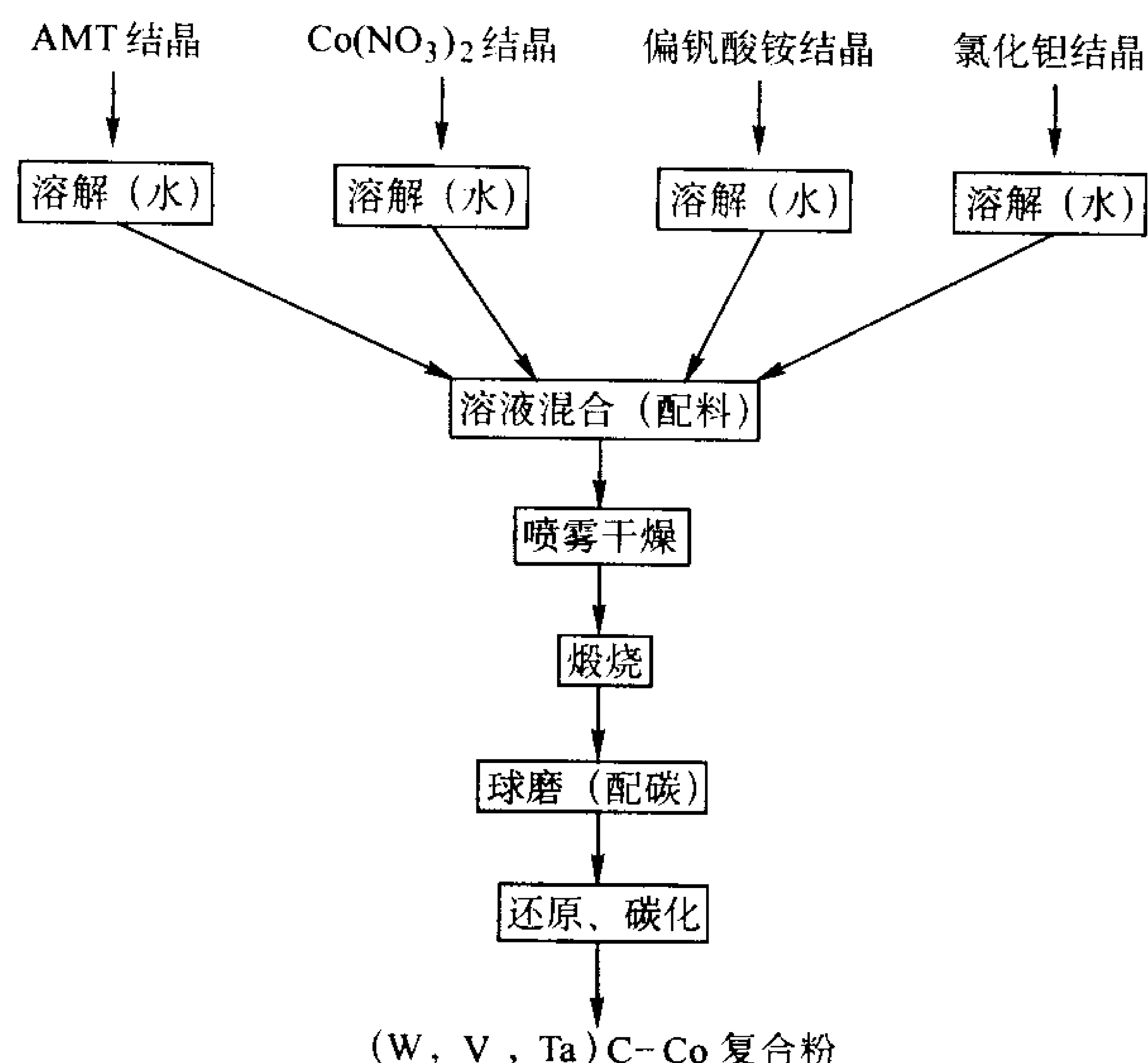


图 1.3-4 Nanotech 公司生产 WC-Co 复合粉的工艺流程

颗粒小于 50 nm。所以球磨不单是为了配碳，同时也使这些团粒得到适当的破碎。尽管球料的重量比为 10∶1，由于采用干磨，所以得到的料粒仍然是团粒，只不过每个团粒只包含 2~4 个粉末颗粒，平均尺寸小于 150 nm。

由于球磨过程提高了 W-Co 氧化物的内能，更由于 Co 的触媒作用，还原和碳化过程在 750~800℃即可完成。虽然以炭黑作为还原剂和钨碳化的碳源，但过程是在氢气保持下进行的。因此，适当的配碳量是本过程最重要的参数之一。

最后所得 WC-Co（TaC、VC）复合粉的平均粒度约为 100 nm。所得合金的 WC 平均晶粒约为 200~300 nm。

用这种工艺生产的纳米相 WC-Co 复合粉，目前是其他工艺很难替代的。它的优越性主要表现在：

1）省去了传统工艺（即由钨和钴盐水溶液分别生产碳化钨粉和钴粉，再将这两种粉末球磨成混合粉末）大约一半的工序，因而投资、能源及劳动力消耗大量降低，生产周期相应地缩短，收率提高，结果成本降低。

2）可以生产纳米级的粉末。美国 Nanodyne 公司生产的 WC-Co 复合粉的粒度为 40 nm。

3）生产的 WC-Co 混合粉的质量非常好。它们是在溶液状态以离子的形式混合的，所以非常均匀。而且，几乎每一粒碳化钨粉都被钴所包覆。这是传统工艺很难办到的。

4）本工艺在硬质合金生产中具有普遍意义，很可能是新世纪硬质合金生产工艺发展的方向。从理论上分析，同时实践也初步显示，它可以生产任何粒度级别的粉末。

然而，到目前为止，还没有见到过纳米硬质合金的样品。只是有的资料里提到所得 WC-Co 合金的晶粒为 100~200 nm。目前所见到的 WC 晶粒最细的合金便是前面所说的 Nanotech 法复合粉所生产的。

要生产更细的甚至纳米相的硬质合金，必须在保证合金完全致密化和更优良的物理力学性能的前提下尽可能地降低烧结温度。事实上，有些研究成果已经为此提供了希望。这可以从两方面努力：

一是在尽可能低的温度下进行液相烧结。为此，一种新的固溶体型的合金晶粒长大抑制剂已经开发出来。它是 VC 和 Cr_3C_2 在富钴基体中的固溶体。这些合金在 1 200℃这样低的温度下形成多元液相。因此抑制剂碳化物相可以在低于通常温度的条件下分散在富钴液相中。由于这个缘故，超细的和纳米相的合金可以在 1 250℃烧结达到完全致密化。结果形成一种具有高矫顽磁力的较细的显微结构的合金。这又转化为更高的硬度和韧性。如果这个结论得到证实，就既解决

了抑制剂的问题，又进一步降低了烧结温度，应该是很有实用价值的。

二是采用新的烧结工艺。到目前为止，尝试过三种工艺：

1）微波烧结　在一个外加电场下烧结时致密化的加强发生在共晶液相形成之前的固态阶段。Ru和Cr_3C_2在通常烧结条件下阻碍致密化，而这两种添加剂的存在却加强微波烧结（通过电场活化原子迁移）。WC－6%～11%Co（质量分数）的纳米相合金可以由2.45 GHz的微波烧结产生具有良好韧性和合格孔隙度的完全致密的合金块。微波烧结工艺周期比传统烧结工艺大大缩短，并且所需的最高温度大约降低40℃。

2）磁场烧结　即在外加磁场下固相烧结。磁场活化烧结技术需要可以单向加压（小于100 MPa）的机械装置（石墨压模和冲头）和施加脉冲和稳定电流的电气元件组成的设备。其整个过程由两阶段组成：

——通过施加脉冲电压进行表面活化；

——随后使用直流电加热并致密化。

3）热等静压固相烧结　将粉末样品用玻璃包封后直接进行热等静压，施加最大为150 MPa的压力，在1 000～1 200℃（固态）保温30 min，即可获得10%～12%Co（质量分数）的完全致密化的WC－Co纳米相合金。

目前看来，要想完全避免WC晶粒在液相烧结过程的过分长大，只有采用固相烧结。因此，上述两种固相烧结工艺是值得重视的。但是，这两种固相烧结工艺目前在试验室的研究结果都只是初步的，距离工业应用就更加遥远了。因为磁场烧结目前只能一次烧结一件产品；粉末直接进行热等静压，也只能单件生产，而且目前只能用玻璃封套，而玻璃在高温下会吸碳，不知能否获得性能优良的产品。因此，可以说目前距离实用阶段近一些的还是微波烧结。

3　梯度组织硬质合金得到广泛应用

所谓梯度组织合金，是指其金相组织在断面的不同部位呈现有规律的差别的一种合金。这些差别是由它们的化学成分的有规律的不均匀分布造成的。

这个课题的研究工作始于20世纪70年代末或80年代初。但它们的工业应用却在20世纪80年代末至90年代初。这种工艺目前主要用于生产两种产品，即硬质合金凿岩钻齿和可转位刀片涂层基体。现分述如下。

3.1　有意造成合金内不同部位的碳含量差异以形成梯度组织

这主要用于生产WC－Co合金凿岩钻齿。首先生产缺碳的η相均匀分布的WC－Co合金钻齿，也就是均匀分布的WC+γ+η三相合金钻齿。然后将这种合金进行渗碳处理。如果合金的含钴量为6%，钻齿的直径为10 mm，经过适当的渗碳处理后，可以得到厚度为2 mm无η相的表面层和直径为6 mm含有细散分布η相的中心区的梯度组织合金钻齿。其表面层的含钴量约为4.8%，含η相的中心区的外围（紧接表层）的含钴量达10.1%，而含η相中心区的中心的含钴量则接近合金名义含钴量6%。这种钻齿内钨和钴沿直径的分布示于图1.3-5。

调整渗碳处理的温度和时间可以制取符合要求的钴相梯度分布的硬质合金。而渗碳时间则取决于温度和制品尺寸。如果有充分的渗碳时间，则可以得到η相被完全消除，而钴仍然是梯度分布的合金（图1.3-6）。可以看到，钻齿中心的钨、钴相对含量正好与图1.3-5所示相反。而且，钴从表面到中心的分布虽然也分成3个阶梯，但却是一直增加的。从相组成来说，这种合金不是梯度组织。但是，与通常的合金相比，这种钻齿同样具有较好的耐磨性或较高的使用寿命。

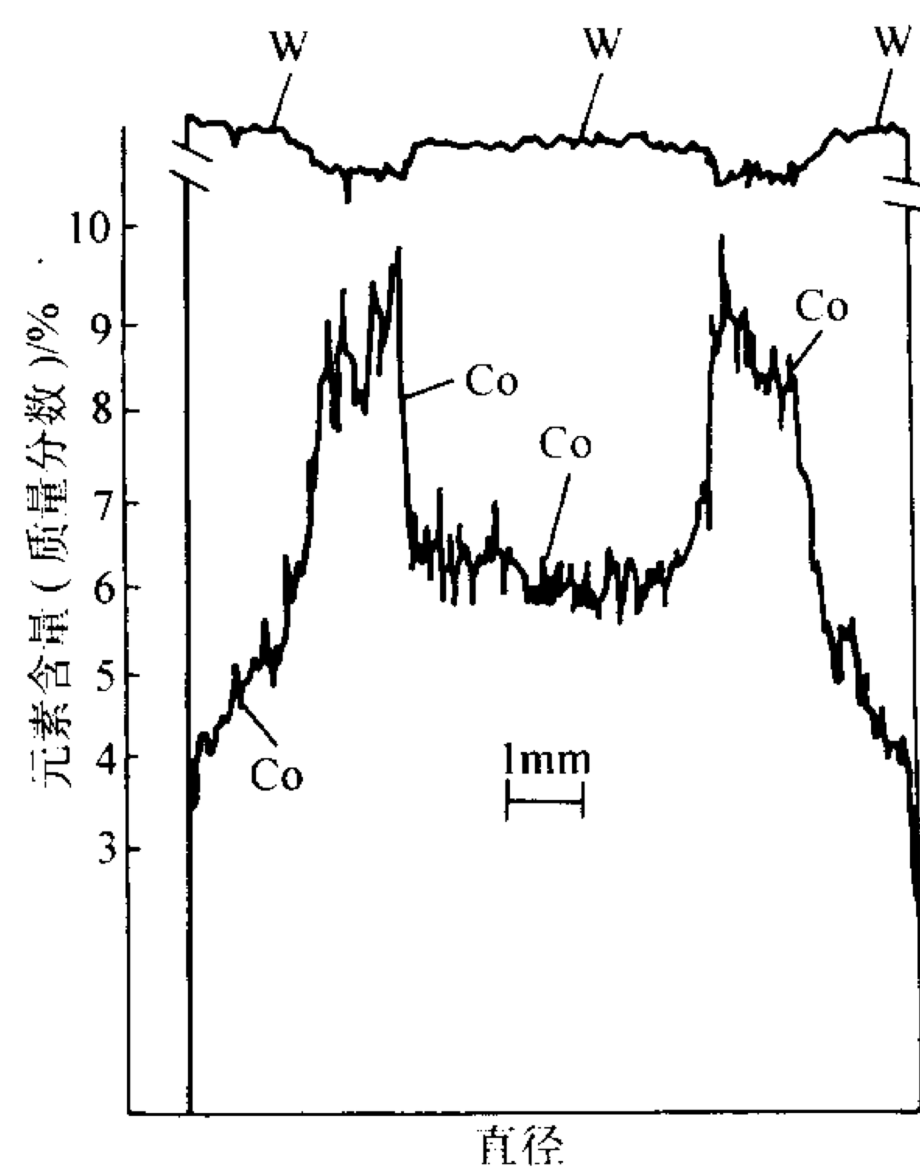


图1.3-5　缺碳合金钻齿渗碳处理后钨、钴沿直径的分布示意图

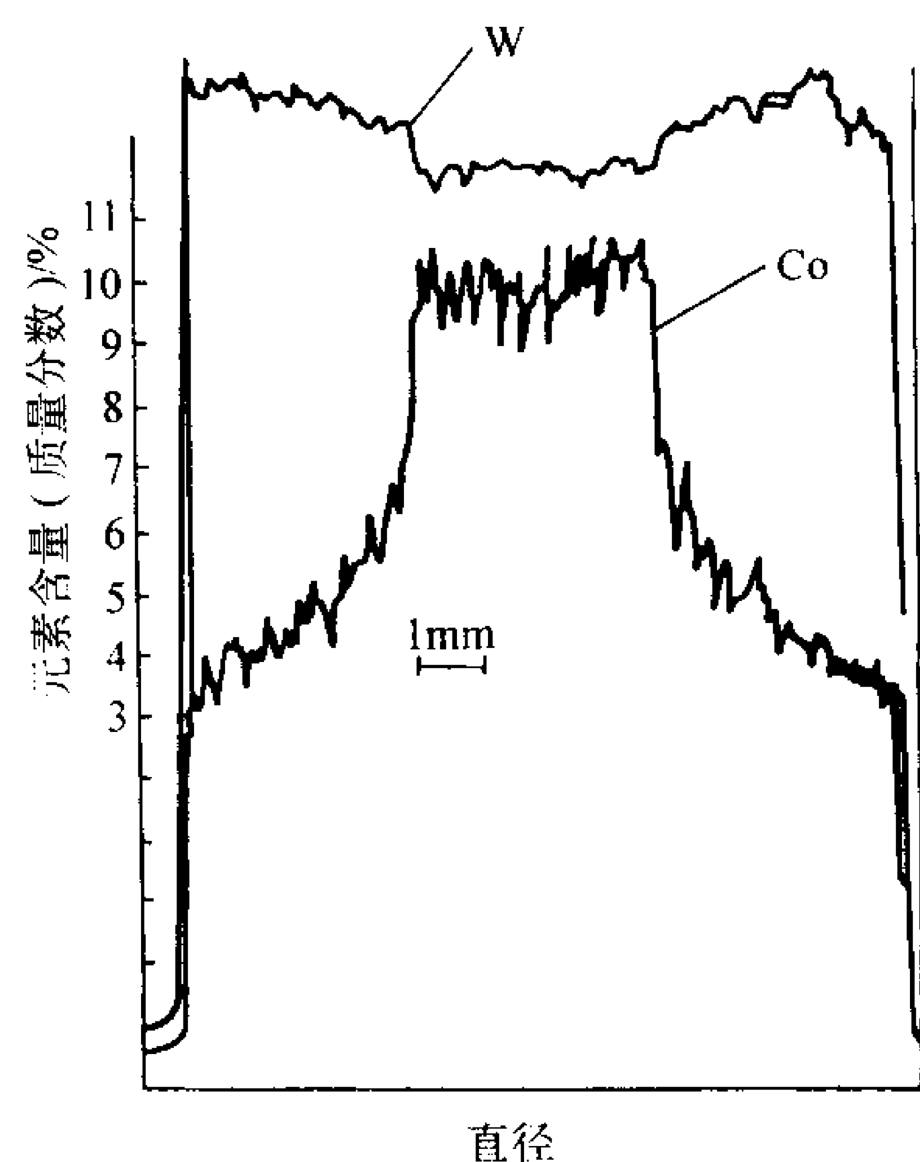


图1.3-6　缺碳合金钻齿渗碳处理后钨、钴沿直径的分布示意图

上述两种结构的钻齿有一点是相同的：表层的含钴量低于公称值。因此，其表层的耐磨性会高于具有均一化学成分的常规合金。

但是实践证明，这种钻齿的使用性能提高的效果不能单纯用硬度提高即耐磨性提高来解释，因为表层硬度相同的标准合金都显示较差的使用性能。

这类梯度组织合金不单用于凿岩钻齿，也可用作耐磨零件，如拉伸模等。

瑞典山特维克凿岩工具公司在80年代末就已开发出三个具有梯度组织的钻齿合金牌号作为商品销售，这就是：DP（dual phase）55、DP60、DP65。

3.2　有意造成合金内不同部位的氮含量差异以形成梯度组织

作为涂层硬质合金可转位刀片的基体，通常都含有TiC。在这种情况下要想制得具有不含β相即TiC－WC固溶体的表面层（脱β层）的合金，通常要加入百分之几的TiN。将这种成分的压块在真空下烧结，便可以得到表面是一层WC+γ两相组织（脱β层），内部是α（WC）+β+γ三相组织的合金（图1.3-7）。图1.3-7表明，α+β+γ三相区按其化学成分又分为两层：化学成分和金相组织符合所配制的或名义的

成分的中心层；处于脱β层和中心层之间的钛含量高于而钴含量低于名义成分的中间层。TiN 可以单独加入，也可以 TiC－TiN－WC 固溶体或 TiC－TaC－TiN－WC 固溶体形式加入。

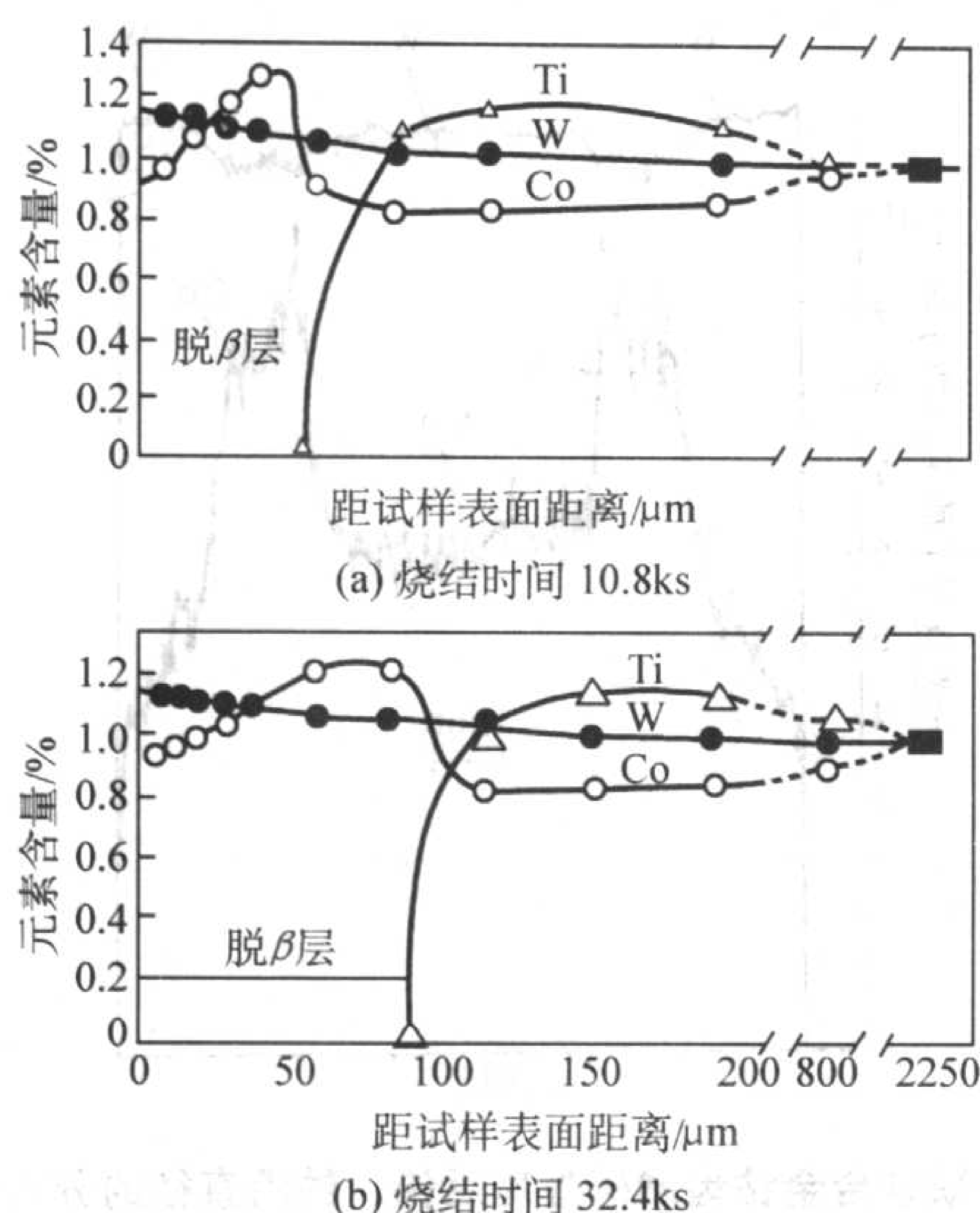


图 1.3-7 WC－5.4%β－5.0%TiN－Co 合金中 W、Ti、Co 含量与距试样表面距离的关系（含量以试样中心含量为基准）

这种工艺研究得比较深入，也为一般生产厂家所应用。应用中，人们研究的注意力主要集中在脱β层的厚度 χ 上（具体工艺在后面 4.2.1 中介绍），并且已经发现具有如下规律：

1）χ 与烧结（脱氮）时间的平方根成正比；
2）χ 随烧结温度的提高而加大；
3）χ 随真空度的提高而加大；
4）χ 与 γ 相所占体积比的平方根成正比；
5）χ 随合金含碳量的提高而增大；
6）χ 随β固溶体含量的增加而减少，当固溶体含量达到 80%时，χ 等于零；
7）χ 与合金中 TiN 含量呈曲线关系，开始随 TiN 含量的增加而加大，但在 TiN 含量为 1%时出现拐点。

此外，还查明，当合金组织中有游离 TiN 晶粒（其含量超过 2%）时，其晶粒数随与试样表面距离的增大而增加（见图 1.3-8）。这说明，靠近表面的 TiN 晶粒因某种机理不同程度地消失了。同时，还证实，烧结时间越长的试样，其氮含量越少。

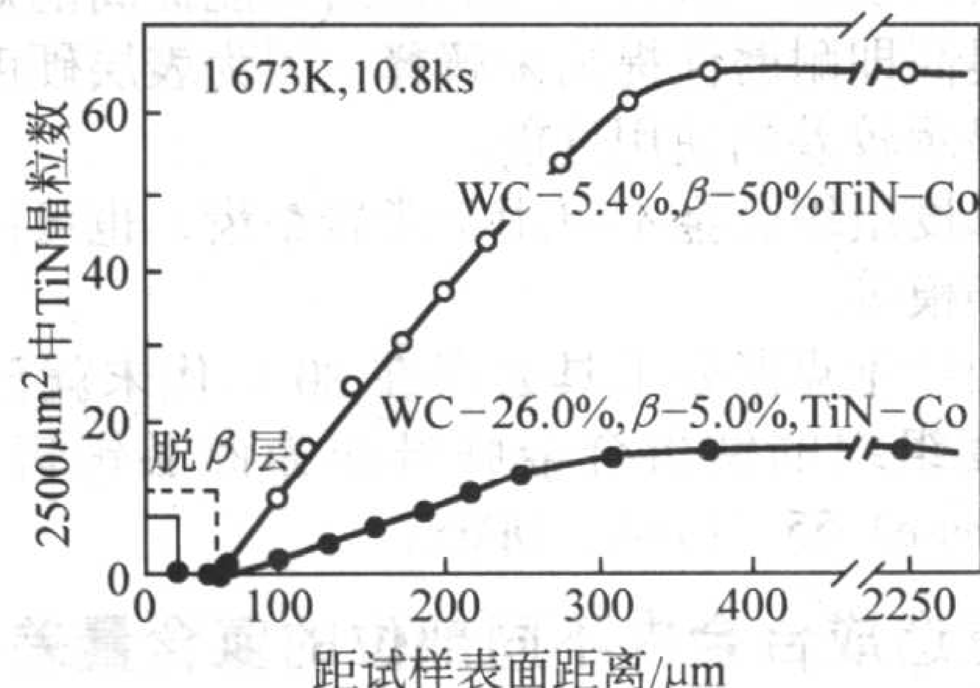


图 1.3-8 WC－β－TiN－Co 合金中残余 TiN 晶粒数在试样断面上的分布

根据上述事实，可以认为，烧结时溶解于液相中的氮通过液相扩散从试样表面逸出了。为了保持液相中氮的平衡浓度，β（N）即 TiC－TiN－WC 固溶体就要继续溶入液相。溶入液相的氮又向试样外逸出。这一过程的连续进行便使试样表面液相中的 W、TiN、C 浓度升高，因而发生这些元素的分子向试样内层的质量迁移，结果便形成了表面脱β层。

日本铃木寿教授对这个问题做过深入的研究。上面便是他根据自己的研究成果所得出的结论。这个结论应该被认为是正确的。但是，仍然面临着一些事实的挑战。

第一、有人发现，一个可转位刀片切削刃尖角处的脱β层厚度比刃口的其他部位要小（如图 1.3-9）。刃口处的厚度又比中间部位的小。这对氮在液相中扩散并从合金表面逸出是这一过程的动力的论点提出了质疑。

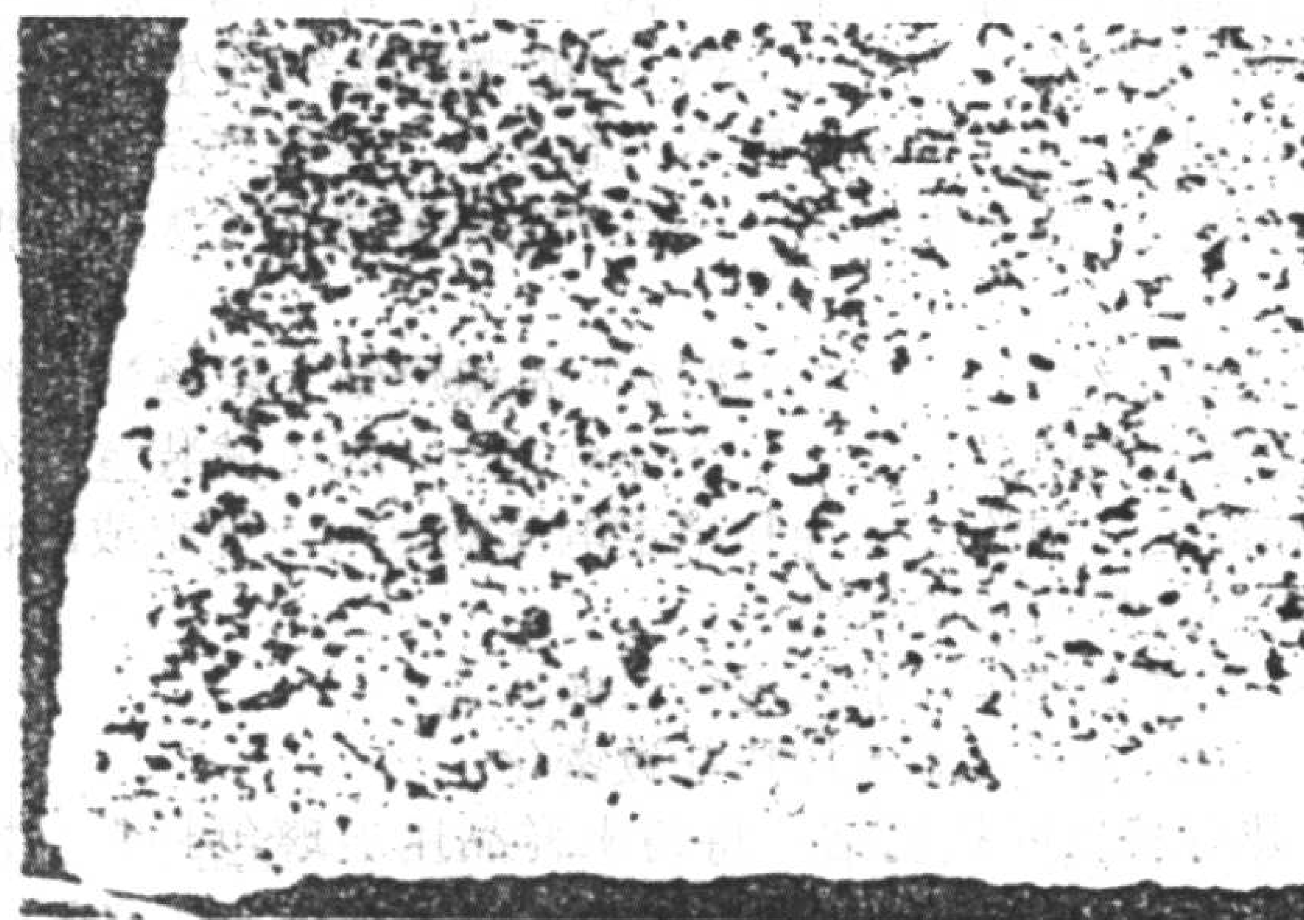


图 1.3-9 可转位刀片脱β层分布示意图

第二、铃木寿教授本人发现：将脱β层除去以后，在低于液相出现的温度下于真空中再加热时，即使长时间加热（例如 1 250℃。9 h）也未观察到脱β层。

此外，前述影响脱β层厚度 χ 的 f 和 g 项因素也需要进一步研究。

3.3 真空烧结冷却过程中使 WC－β－Co 合金压块表面富集β相

在 WC－β－Co 压块真空烧结后的冷却过程中，当温度降到低于液相凝固温度，通常为 1 250℃时，往炉内通入 N_2 气或/和含碳气体（如 CH_4），并保温适当的时间，就可得到表面富集β相的硬质层。此硬质层应与 CVD 涂层的效果（或者说性能）相近。而且还有如下优点：工艺简便；没有出现 η 相的问题，更无涂层黏结强度问题；无需增加投资和人力，以及消耗较多的（工艺）材料；缩短了生产周期。但此工艺没有得到更深入的研究和实际应用，可能是由于无法解决因表面层的β相晶粒长大过于严重，表面粗糙，特别是生长速率太慢的缘故。例如，加热时间虽长达 12 h，β层的厚度也只有 2～3 μm，故不可研磨，因而无法使用。

还要提到的是，在高（于化学计算）碳（量）的 WC－Co 合金或 WC－β－Co 或 WC－βt－Co 合金（βt 为 TiC－TaC－WC 固溶体）烧结后的冷却阶段保持弱脱碳气氛（如通 CO_2），可以得到表面富钴的 WC－Co 合金或表面为脱β（βt）层的 WC－β（βt）－Co 合金。表面富钴的 WC－Co 合金暂未找到用途，而要获得表面为脱β层的 WC－β－Co 合金则通常用前面 3.2 所说的方法，因而这一点只有理论上的意义。

4 表面涂层技术不断发展

涂层硬质合金问世以来的 30 多年里，一直是硬质合金领域广泛关注和切削工具研究的重点。全世界每年公布的涂层专利平均超过 100 项。

由单涂层发展为多层涂层以后，20 多年来，对涂层的研究使得涂层工艺不断改进，设备的控制系统不断完善，基本的成分和生产工艺更加合理。如今，不但涂层车削刀片的使用寿命显著提高，而且，其应用范围已经由车削拓展到铣削和钻削了。特别是，由于涂层本身的金相组织不断趋于更加合理，目前正在向近终成形加工领域的应用迈进。

必须提到的是，这些研究的另一个非常重要的成果是：改进了涂层与基体及涂层与涂层之间的黏结力和基体的抗塑性变形能力。根据日本过去的调查（图 1.3-10），涂层剥落和基体变形分别占刀片破损原因的 45% 和 25%，合计 70%。只要能减少这两种损坏，涂层刀片的平均使用寿命就会提高。这两个问题分别或共同与涂层的金相组织和性能、基体的成分、组织和性能紧密相关，所以改进涂层工艺和完善基体的成分与金相组织，十多年来一直是研究的重点。现分述如下。

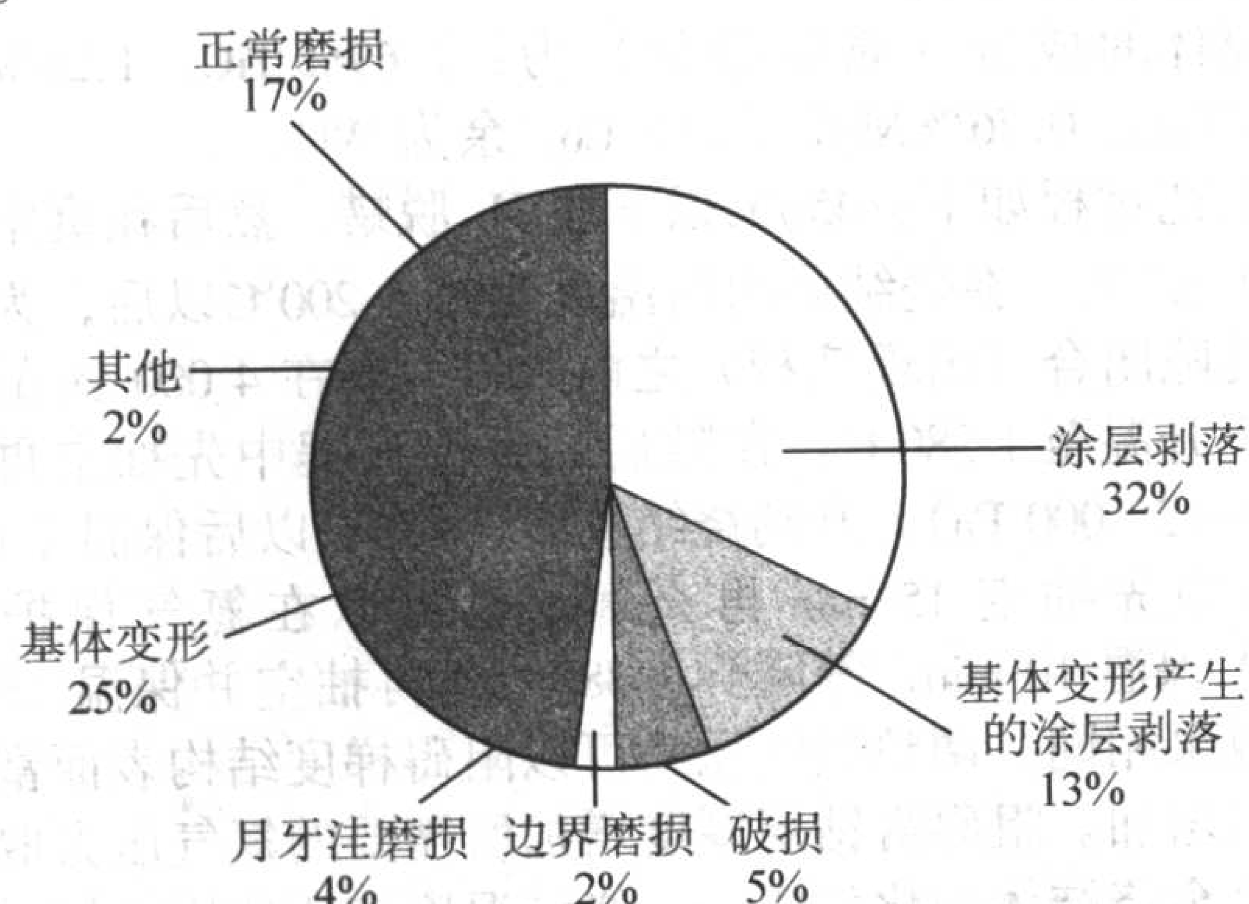


图 1.3-10　日本涂层切削刀片破损原因分类

4.1　通过优化涂层金相组织改善涂层的表面粗糙度

虽然化学元素周期表中第 IVB、VB 和 VIB 族的过渡金属以及硅、铝和硼的碳化物、氮化物和氧化物都可以由化学气相沉积（CVD）生产出耐磨涂层或保护涂层，但在硬质合金涂层中却很少像 TiC、TiN 和 Al_2O_3 那样受到重视并在工业上得到广泛应用。如今，几乎所有工业上的硬质合金涂层产品都包含一个相对较厚的 Al_2O_3 外层。虽然通常都要在 Al_2O_3 涂层上加涂一层更薄（小于 1 μm）的 TiN 或 TiCN 涂层，但这是出于与其使用性能无关的目的。与涂层硬质合金的使用性能关系重大的仍然是 Al_2O_3 涂层。其厚度和是否存在组织缺陷影响到刀片的使用寿命，比如，其中的孔隙和粗晶会影响到涂层剥落，其中的裂纹会向内涂层及基体延伸，造成整个刀片破损。

因此，找到一种生产黏着力好、外表平滑、厚度足够，并且有着满意的内聚力、最低的组织缺陷以及厚度均匀的细晶 Al_2O_3 涂层的工艺方法，一直是近十多年来 CVD Al_2O_3 工艺开发的一个重点。

4.1.1　沉积 K－Al_2O_3

Al_2O_3 有好几种不同的晶型。在典型的沉积温度下 α－Al_2O_3（刚玉）是热力学稳定的晶型。在 Al_2O_3 CVD 中亚稳的 K 相是第二个最为普遍的变体。其他不常出现的晶型有 θ－Al_2O_3，γ－Al_2O_3 和 δ－Al_2O_3。

就完全致密的物体而言，α－Al_2O_3 是最硬的，所以称为刚玉。但是，由 CVD 工艺所得到的 α－Al_2O_3 涂层的显微组织较差，晶粒粗，通常为 0.5～5 μm，最好是 0.5～2 μm，并且有孔隙。与此相反，K－Al_2O_3 涂层实际上是无孔隙的，并且晶粒细得多，大约为 0.5～2 μm，通常为 0.2～0.5 μm，最好是 0.05～1 μm。并且认为，K－Al_2O_3 相与 TiC 相的密排原子面处于接触中，K－Al_2O_3 与 TiC 的面间黏结力被最大化。所以，沉积 K－Al_2O_3 是获得致密而无孔隙的 Al_2O_3 涂层的一个途径。无粗晶 α－Al_2O_3 的涂层中裂纹很少，并且在切削过程中与基体剥离的倾向也很小。

但是，氧化铝涂层通常由 5%～95% 的 α－Al_2O_3 组成。一般认为，α－Al_2O_3 相是在氧化了的衬底表面区，例如，在 Ti_2O_3 或 Ti_3O_5 上成核的。并且认为，沉积期间这些氧化物转变成低价氧化物 TiO 或 TiCO，并由于伴随的体积收缩而产生界面孔，导致涂层的黏结力削弱。而 K－Al_2O_3 则是在 TiC 或 TiCON 型涂层衬底上成核并外延生长的。因此，形成 K－Al_2O_3 的一个基本条件是，Al_2O_3 成核时保持炉内尽可能低的氧化能力，H_2 中含水量通常应低于 5×10^{-6}。

然而，在通常情况下，在 1 000～1 050℃ 温度下沉积 Al_2O_3 时，K 和 α－Al_2O_3 都形成晶核并长大。要得到细晶的致密的 Al_2O_3 涂层仍然是困难的。因此，在整个沉积期间，较低的沉积温度，例如 900～950℃，是生长和保持这种细晶粒的 K－Al_2O_3 以及其他细晶的介稳的 Al_2O_3 相的必要条件之一。较低的沉积温度也降低 TiC 衬底表面氧化的速率，因而降低 α－Al_2O_3 成核的可能性。

但是，用原有的方法在低于 950℃ 的温度下进行氧化铝沉积时，只能得到非常薄的碎成粉末的沉积物。在这种情况下，为提高氧化铝的沉积速率，从而得到致密的具有适当厚度的氧化铝涂层，必须提高触媒剂的浓度。

以上就是生产优质 Al_2O_3 涂层的条件。

4.1.2　生产织构 Al_2O_3 涂层

按上述工艺生产的氧化铝涂层，仍然不能满足近终成形加工的要求。在近终成形加工中，保证加工好的零件有良好的表面粗糙度，就要求工具有光滑清洁的切削刃，也就是不被工件材料玷污，涂层不剥落并且只有非常小的后面磨损和月牙洼磨损的切削刃。

这种光滑清洁的切削刃也可以用机械方法，例如，刷光、抛光和喷砂处理而得到。但这会提高生产成本。最好的办法是在沉积过程中将两种不同的触媒剂多次反复交替使用。不用机械方法处理而能光滑到这种程度，意味着结晶面基本上或几乎是与涂层表面平行的，并且只有小的晶间间隙。也就是说，它是一种织构氧化铝涂层，而且必须是单相 α－Al_2O_3 的 [110] 面的织构。实践证明，用其他工艺生产的氧化铝涂层，也是单相 α－Al_2O_3，也是织构组织，但织构面为 [012]，其抗剥落性能远远低于上述工艺生产的涂层，也就是具有 [110] 面织构的涂层。

4.1.3　采用等离子活化 CVD，即 PACVD 或 PCVD

由于涂层和硬质合金基体之间热膨胀系数的差异，在 950～1 050℃ 的温度下得到的 CVD 涂层总是难以完全避免由于涂层中存在拉应力而产生的裂纹。较低的沉积温度还将获得更细晶粒结构的涂层，并可能有较高的涂层硬度。但是，只用上述方法，要想把沉积温度降到低于 950℃ 而又能获得满意的涂层质量是不可能的。

在较低的沉积温度下采用物理气相沉积（PVD）或 PACVD 是可以获得 TiC、TiN 和 Al_2O_3 涂层的。然而，采用普遍等离子技术沉积高绝缘的 Al_2O_3 层也会产生某些问题。在这种情况下，Al_2O_3 涂层不仅在基体上生长，而且在所有与等离子体邻近的表面上以及阴极上生长。同时，这种绝缘涂层将变为带电体，从而可能引起电击穿和电弧。这种现象自然会对涂层的生长速率和质量造成不利的影响。

如果在两个或两组电极之间施加双极脉冲直流电压产生等离子体，用这两个或两组电极轮流作为阳极和阴极，就可以克服上述弊病。第一，阴极脉冲期间非导体表面产生的电荷将在作为阳极脉冲期间放电。并且，选择足够高的频率的双极脉冲直流电压，例如，大于 5 kHz，就会消除电弧。第二，如果阳极和阴极脉冲之间没有时间间歇，等离子体将被不断地活化，从而产生比原先的单极脉冲直流电压工艺更高的沉积速率。第三，涂层的生长速率在所有需要涂层的外表、刃口、尖角和平面，实际上都是同样稳定的。

该工艺所采用的温度范围为 500～800℃，最好是 600～

700℃；脉冲频率为 8～20 kHz，脉冲振幅为 600～900 V。

按这种工艺所得涂层的特征是：硬度高，大于或等于 19 000 MPa；晶粒细，估计为 5～200 nm 之间。

这种工艺也可成功地用于沉积非绝缘涂层，例如，TiC、TiN、TiCN 和 TiAlN，或者 Zr、Hf、V、Hb、Ta、Cr、Mo、W 的碳化物或氮化物。

4.1.4 物理气相沉积（PVD）

由于 PACVD 是在 600～700℃的温度下沉积 Al_2O_3 涂层，所以它可以避免热应力，没有裂纹，并且晶粒极细。与原先的 CVD 工艺比较，有着非常显著的优越性。PACVD 工艺沉积 Al_2O_3 有铝的卤化物（如 $AlCl_3$）和氧的载体（如 CO_2）之间的反应。但是，这种化学反应不能使全部 $AlCl_3$ 转变成 Al。氯在一个稍大的程度上被夹在 Al_2O_3 涂层里。Al_2O_3 涂层里的氯含量通常为 1%左右，可以高达 3.5%。而且，除了 $\alpha-Al_2O_3$ 和 $\gamma-Al_2O_3$ 结晶之外，PACVD Al_2O_3 涂层里通常还有大量的非晶氧化铝。后者与高含量的卤化物杂质相结合就会降低这种涂层的化学－力学性质。这就使得这种涂层合金并非为最佳的工具材料。

有好几种 PVD 工艺可以在切削工具上产生难熔金属薄膜。较成熟的是离子镀、直流磁控溅射和射频磁控溅射、电弧放电蒸发、离子束辅助沉积（IBAD）和活化反应蒸发（ARE）。每一种都有自己的长处和固有的涂层性质，如显微结构/晶粒、硬度、应力状态、固有的内聚力和与基体的黏着力。最初试图在典型的 PVD 温度 400～500℃沉积 Al_2O_3，但这样得到的非晶氧化铝涂层并不能显著提高所涂切削工具的耐磨性。高频二极管溅射或磁控溅射，只能在1 000℃ 才能得到 $\alpha-Al_2O_3$ 结晶。同样，采用 ARE 法沉积，也是在 1 000℃ 左右才能得到完全致密的硬的 Al_2O_3 涂层。

目前，最好的 PVD 工艺是双极脉冲双磁控溅射（DMS）工艺。这种工艺可以在 500～800℃，实际为 550～650℃的温度范围内沉积结晶 Al_2O_3 涂层。双极双磁控装置是两个磁控管轮流作为阳极和阴极，而且，保持金属阳极的时间较长。频率足够高时，绝缘涂层上的电荷就可能被抑制，电弧产生的其他不利现象也可能被限制。用这种方法生产的氧化铝涂层是高质量的、致密的细晶 $\gamma-Al_2O_3$ 结晶。其晶粒小于 0.1 μm（纳米级），完全没有粗晶 $\alpha-Al_2O_3$ 相。而且，实际上是没有裂纹和卤化物夹杂的，工具的切削刃有极好的表面粗糙度，因而被加工件也有很好的表面粗糙度。这种细晶的 $\gamma-Al_2O_3$ 结晶在［440］方向有明显织构。在某些金属加工作业中，它的耐磨性大大优于原先的 PVD 涂层，而与在大约 1 000℃下由 CVD 沉积的粗晶 $\alpha-Al_2O_3$ 的一样。

这种细晶 $\gamma-Al_2O_3$ 涂层可以直接沉积在硬质合金、金属陶瓷、陶瓷或高速钢基体上，而且也可以在其上涂覆其他涂层。

最初，PVD 涂层刀具只用于铣削加工。现在，由于工艺不断完善，它已可以用于各种金属切削加工，如车削（车螺纹和切断）、铣削和钻削。

4.1.5 CVD 涂层的其他进展

1）如今，CVD 的 Al_2O_3 涂层的工业产品大都呈织构组织。这种涂层可用于各种金属材料，如钢、低碳钢、低合金钢、不锈钢、铸铁的车削、铣削和钻削加工。

2）同样，CVD 的 TiCxNyOz 涂层大都呈柱状组织。但是，这层柱状组织总是被夹在两层同样组成的更薄的等轴涂层中间。而且，这层柱状组织几乎都是由中温（700～900℃，实为 800～900℃）CVD（MTCVD）沉积的。因为这时可以采用乙晴（CH_3CN）同时作为碳源和氮源。它可以分解出化学活性很高的原子碳和原子氮。这可能是 MTCVD 惟一成功的工业应用。

4.2 改善基体合金的成分和组织

4.2.1 使基体表面形成脱 β（立方碳、氮化物）层

就是前面所说的梯度组织，也就是在合金基体表面是一个实际上没有立方碳、氮化物相的黏结相富集层。原理已在前面说明。本工艺的关键是如何控制脱 β 层的厚度。世界专利 WO98/16665 惊奇地发现，在具有梯度结构的切削刀片刃口附近黏结相富集的表面层的厚度可以由在氮气压力下烧结的部分过程来控制。

基体的成分（质量分数）为：1.69% TiC、1.28% TiN、1.21% TaC、0.76% NbC、7.5% Co，余为 WC。

工艺过程如下：450℃以下通 H_2 脱蜡。然后在真空下升温到 1 200℃。在烧结体内的温度超过 1 200℃以后，为了防止在孔隙闭合（出现液相）之前脱氮，要在 4 000 Pa 的氮气保护下升温至 1 380℃。在随后的升温过程中先抽空再充氮（6 000～20 000 Pa）。升到烧结温度 1 450℃以后保温 1 h。在这 1 h 内先抽空 15 min 再充氮。也可以在氮气保护下在 1 450℃保温 10 min，等降到 1 380℃时再抽空并保温 15 min。两者效果相同。调整氮气压力可以阻碍梯度结构表面富钴层厚度的增加。阻碍富钴层厚度增加所需要的氮气压力取决于硬质合金烧结体的化学成分、烧结温度和所使用的炉子。在升到 1 380℃以后的继续升温和保温期间有两次真空过程。每次保持真空状态的时间也取决于烧结温度和所用的炉子。

粉末混合料的化学成分主要是 N、Ti、C 的含量，是必须严格控制的。通常，WC 的总碳超过化学计算量的 0.12%（质量分数）；碳氮比按下式控制：（Ti、Ta、Nb）(N_xC_{1-x})，$x=0.3\sim0.4$。接近刃口的粘结相富集表面层的深度随立方碳氮化物相内钛和氮含量及混合料总碳含量的增加而增加。生产实践中可以使用的最高氮含量主要是由 A 类孔和 B 类孔随氮含量增加的趋势所限制。但是，如果烧结是在高压惰性气氛中进行，最高氮含量就可以超过上面所说的限制。生产实际中可以使用的最高碳含量主要由增加黏结相富集表面层内游离碳析出的趋势、降低涂层的黏结力和降低塑性变形阻力所限制。碳含量应当相当于低于 C 类孔 C08，最好是刚好低于饱和碳 C00。

黏结相富集表面层的厚度应当是：

① 平面部位 25～35 μm；

② 刃口倒圆以前，接近锋刃处垂直于上述同一平面测量，是上述平面脱 β 层厚度的 0.67～1.2 倍；

③ 倒圆之后刃口上的厚度是 10～25 μm。

接近刃口的脱 β 层的厚度取决于刀片的几何形状，一种不锋利的，具有 90°或更钝的后角的刃口可以获得较厚的脱 β 层。

由于这种基体韧性较好，有表面层，可以更有效地阻止涂层中的裂纹向基体内扩展。但是，它对基体的抗塑性变形能力有不利的影响，加之，在某些情况下（下面将说明），这种富钴表面层会降低它与涂层之间的黏结力，就在某种程度上限制了它的用途。尤其是，由于（CVD 和 PVD）涂层工艺的改善，几乎已经可以做到涂层完全没有裂纹，因而使用这种脱 β 层基体的必要性已大大降低。这可能是山特维克的一些涂层牌号已不使用这种基体的原因。

4.2.2 采用富钨黏结相

硬质合金工具加工低合金钢、中合金钢和不锈钢时，切削刃是通过不同的磨损机理而磨损的，例如，化学磨损、磨料磨损、黏结磨损和由沿切削刃形成的裂纹，即所谓梳状裂纹引起的刃口碎裂。在不利的条件下通常发生体积和刃口的破损问题。

不同的切削条件要求切削刀片有不同的性质。例如，当

切削有粗糙表面层的钢材或在困难条件下切削时，涂层硬质合金刀片必须有耐磨的硬质合金基体和黏结力非常好的涂层。加工低合金钢和不锈钢时，黏结磨损通常是主要磨损类型。这时通常必须使用1～3 μm的CVD或PVD涂层。

对于某种特殊磨损类型可以采取各种措施来改善切削性能，但是常常会对其他类型的磨损产生不利的影响。

某些可能的措施的影响如下：

① 降低黏结相的含量可以减少梳状裂纹的形成，但会降低切削刀片的韧性。

② 增加涂层的厚度可以获得较好的抗磨料磨损性，但较厚的涂层增加涂层剥落的危险并会降低抗黏结磨损性。

③ 高切削速度和高切削刃温度下的加工要求硬质合金有较多的立方碳化物（TiC－TaC－NbC－WC固溶体），这样的硬质合金又会使梳状裂纹更易于扩展。

④ 增加钴含量可以获得较好的韧性，但是较高的钴含量会降低塑性变形阻力。

到目前为止，要同时改善切削工具的所有性能仍然是非常困难的。商业硬质合金牌号已被尽可能完善地针对这些磨损机理中的一种或很少几种来使用，也就是用于特定的加工领域。

多项专利表明，用于球墨铸铁及灰口铸铁，中、低合金钢及不锈钢的断续车屑及铣削加工，乃至于上述材料的铸件皮、锻件皮、热轧及冷轧皮的加工的涂层刀片，其基体采用高W合金化的黏结相比较有利。加工铸钢皮、铁锻件皮及铣削时，基体不加TiC，只有小于2%的TaC＋NbC，其中NbC小于0.3%。加工球墨铸铁（包括断续车削）时，则用单一的WC－Co合金作基体。加工低合金钢及不锈钢（包括锻件及断续车削）则一般加入小于3%的TiC及3%左右的TaC。

黏结相中的W含量可由下式表示：

$$C:W = MS/[Co\%(\text{质量分数}) \times 0.0161]$$

式中，MS为测出的硬质合金的饱和磁化强度。

通常采用C:W（原子）＝0.87～0.93，相当于WC的总碳为5.37%～5.72%（质量分数）。此时允许基体有小于1%的均匀分布的细晶η相。实践证明，当基体内有η相存在时，它与涂层之间的黏结力更强。根据经验和粗略的估算，总碳为5.37%～5.72 %的碳化钨，如果在烧结过程不发生增碳作用，所得合金中η相的体积应当大于2%。所以，上述各专利提到的“小于1%的η相”这点还有疑问。

还有一点要说明的是，与基体表面形成脱β层的意见相反，有人认为，加工灰口铸铁时，基体和涂层之间存在过量的黏结相会恶化它们之间的黏结力并导致涂层剥落。因此，应当使基体表面的黏结相贫化。该专利主张，在50 μm深的表面区，黏结相的平均含量应当是它的名义含量的40%～60%。

5 成形工艺的进展

5.1 挤压成形工艺达到相当高的水平

挤压成形法早在20世纪50年代就已经被引入硬质合金生产中，但是裂纹和孔隙度较高的问题一直没有得到满意的解决。株洲硬质合金厂直到1988年引进生产线工程验收时还只能生产直径为6 mm的棒材，如今，已经可以生产直径30 mm以上的棒材和外径0.45 mm、内径0.02 mm的管材，还可以生产带两个或3个轴向孔的棒材（深孔钻钻头），以及整体铣刀、麻花钻头等。

挤压工艺的这些进展除了得益于成形剂的改进以外，还得益于真空挤压工艺的应用。

5.2 其他成形工艺的进展

5.2.1 压注成形

据报道，压注成形工艺已在美国、俄罗斯和瑞士等国的企业用于工业生产。

压注成形是用压缩空气将浓粉浆压入模腔来成形的方法。因此，从理论上说，它可以使一个任何形状复杂的密闭器内的任何一点的压力相等，或者说，粉末的密度一样。它可以生产各种复杂形状的制品，而且操作简便，生产效率高。但是，这里只是说它的压坯的密度均匀，并不能保证它烧出的硬质合金密度很高。硬质合金手表壳多半是用这种方法成形的。

5.2.2 注射成形

这种方法与压注成形类似。只是它像医疗上的注射器一样，是用机械方法，而不是由流体加压的。因此，制品形状过于复杂时，它的成形能力就没有压注成形那么好。据报道，这种方法在日本及欧美的一些公司得到了应用。

应当指出，以上几种成形工艺，包括挤压成形工艺，都离不开气压烧结或烧结后的热等静压处理这些特殊条件的支持。因为事实上，到目前为止，离开了这些条件，压注成形和注射成形还不能生产出像模压成形一样致密的产品。

6 工艺过程的可控性及自动化程度显著提高

由于计算机的应用日益普及，使得工艺过程的可控性及自动化程度大大提高，人工控制的必要性日益减少，较重的体力劳动可以被机械手完全代替。

球磨时间由计算机记录并存贮，很难违规。只有磨足了规定的时间才会自动停机。冷却水停了，球磨机也会自动停止。

自动压机已成为真正的自动压机，可以不需要人操作。由机械手检制品、称单重、擦冲头、装盘并在压完规定的盘数以后由机器人运往烧结工序装入烧结炉内。总之，压块在烧结之前是禁止人触摸的。这主要是为了保证产品质量。

烧结过程及其以后的切削加工及热处理（如涂层）过程更易于实现自动控制。

厂房内的运输也可以采用磁轨或磁悬浮小车。小车完全没有振动，制品不会在运输过程中碰坏。

CVD涂层过程的自动控制可以使进入炉内气体的流量步进式地增加到规定的数量，从而可避免某一种气体突然大量入炉，造成瞬时反应不完全而产生的产品质量问题，因而对提高CVD涂层产品质量作出了重要贡献。

这一期间的其他进展有：

1）气压烧结（炉）工艺的应用对大制品、挤压制品等产品质量的提高作出了重要贡献。它使得这些制品内的孔隙及可能存在的较高的孔隙度显著降低，并使抗弯强度提高20%～30%。

2）碳氮化钛基金属陶瓷有了显著发展。所谓金属陶瓷，是指一种或几种陶瓷与金属或合金组成的复合材料。陶瓷可以是碳化物、氮化物、硼化物和氧化物，乃至硅和硼的碳或氮化物。硬质合金就是金属陶瓷的一类。但是在硬质合金问世以后的头几十年里，都是钨（WC）基的。在研制出钛（TiC）基硬质合金以后，日本人把它叫做金属陶瓷。就其化学成分、金相组织和性能而言，钛基金属陶瓷和钨基金属陶瓷并无本质的区别。但是这种叫法已被普遍采用。

TiC基金属陶瓷是有的国家为解决钨资源匮乏问题于20世纪50年代开发的。但是直到70年代，由于TiN的引入使其性能得到显著改善以后才逐步得到推广。它与WC基金属陶瓷相比，有着较高的红硬性、相近的强度、较好的耐腐蚀性、较低的导热率和摩擦系数。由于这些优良的性能，使得

它可以用于较高的切削速度下的作业，例如，精加工和半精加工，而得到较好的工件表面粗糙度。这种性能在一些场合下填补了WC基硬质合金和陶瓷之间的空白。就是说，它在某些场合下的使用性能胜过后两者中的任何一种。由于其性能的不断改善，据说已经可以用于粗车和精铣了。

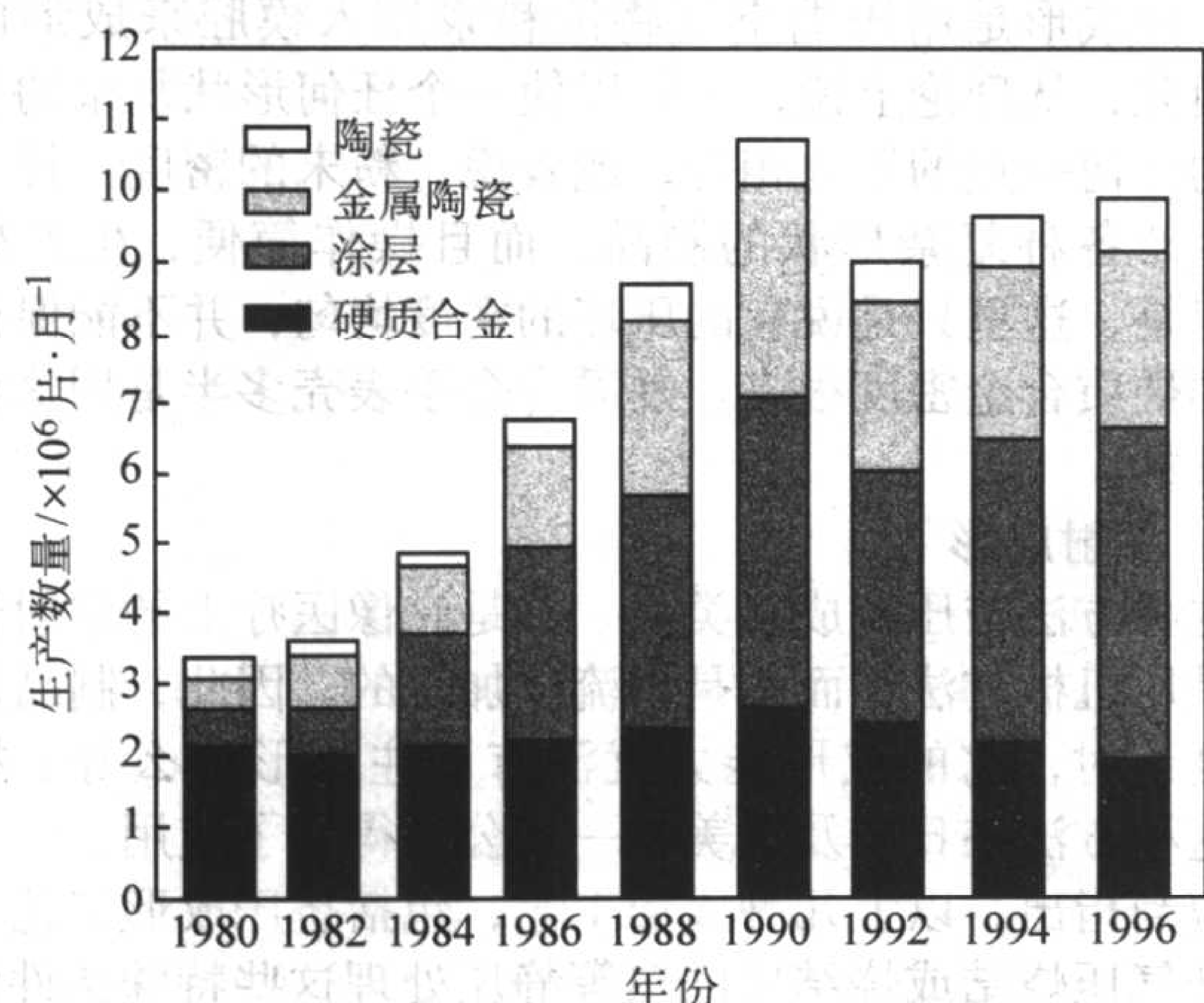


图 1.3-11　日本可转位刀片生产统计

由于政府的部分资助，日本的金属陶瓷刀具发展得最快。到20世纪90年代，它已经占可转位刀片总产量的四分之一（见图1.3-11）。前苏联研究开始早，发展也较快，其产量已达硬质合金总产量的5%。

但是，1987年到1996年的10年间发展最快的要数欧洲（见图1.3-12），用量从2%上升到20%，增长了9倍。

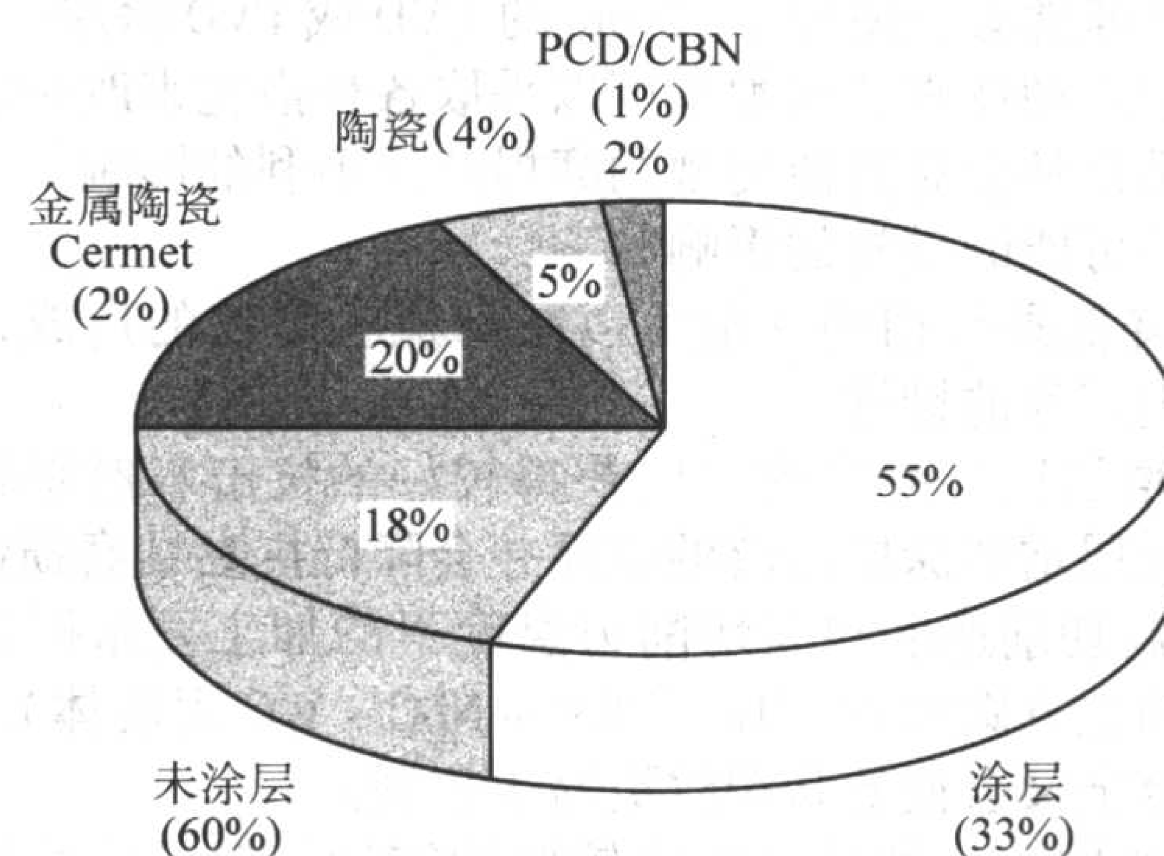


图 1.3-12　1996年欧洲不同材质切削工具的比例
（括号内的百分数为1987年的数据）

此外，美国肯纳金属公司和阿德马斯公司都生产金属陶瓷刀片。

正如本文题目所表示的，笔者这里所述只是生产工艺的进展，而不包括技术研究和产品开发的动态。

编写：张荆门（株洲硬质合金集团公司）

第 4 章　常用粉末冶金工艺与设计

粉末冶金工艺是一种近终形或最终形金属成形工艺，它将粉末压制成形的工艺特点和随后烧结（即固结过程）与致密化最终形成的材料与设计性能（物理与力学的）结合了起来。鉴于适当地改变制造工艺可使材料性能发生重大变化，因此，在工艺设计一开始，就考虑到这种相互间的关系是十分重要的。

1　粉末冶金工艺设计的一般考虑

开始进行粉末冶金工艺设计时，需要考虑 6 个关键因素。鉴于粉末冶金工艺有多种方案可供利用，选择适当的工艺方案在很大程度上决定于以下限制性因素。

（1）尺寸

鉴于生产工艺的物理特性与工业生产设备的实际限制，产品的尺寸有一定临界界限。对于一些粉末冶金工艺，诸如金属注射成形（MIM），产品大都很小，而对于热等静压（HIP），其产品大小并没有严格限制。

（2）形状复杂程度

粉末冶金是一种能生产复杂形状零件的柔性工艺。在粉末冶金工艺中，制造复杂形状零件的能力取决于粉末成形的方法。鉴于粉末成形必须用模具，因此，在大多数情况下，模具制造的难易和成形坯从模具中脱出的能力，就决定了可生产零件形状的复杂程度。

（3）尺寸公差

控制产品的尺寸公差，是所有近终形或最终形制造工艺必须具备的特点，在粉末冶金工艺中，这是一个很复杂的问题。零件的尺寸公差决定于诸如粉末特性、压制参数及烧结温度、烧结时间及烧结气氛等生产工艺参数。烧结的致密化程度与烧结体收缩的均匀性都对大部分粉末冶金零件的尺寸公差有重大影响。常规的压制－烧结粉末冶金零件烧结时的尺寸变化量很小，和热等静压零件相比，其尺寸公差一般都是最精密的，热等静压（HIP）零件的公差范围最宽。

（4）材料系统

在粉末冶金工艺的应用中，粉末颗粒的形状、大小及纯度都是重要因素。对于某些粉末成形工艺或工序，粉末颗粒必须为球形，表面要平滑，而对于其他工艺，更多需要的是较不规则的粉末颗粒形状。几乎每一种材料与合金系统都可以粉末状应用。对于一些金属材料，诸如烧结硬质合金、铜－钨复合材料及难熔金属（钨、钼、钽等），粉末冶金工艺是工业上惟一可行的生产工艺。

举例如下。对于“压制与烧结”工艺，为得到适当的生坯强度与烧结特性，需要粉末颗粒具有不规则形状与适当的粒度分布。热等静压需要杂质最少、颗粒充填性好的球形粉末（气雾化的）。MIM 工艺使用的粉末最好是球形的，但为了保证适当的流变性，能在塑性黏结剂中分布均匀及烧结特性优异，需要粉末粒度细小。

（5）性能

任何产品的功能特性都决定于物理或力学性能。在粉末冶金工艺中，这些性能都直接受产品的密度、原材料（粉末）及生产工艺条件（大部分往往是烧结参数）的影响。粉末冶金材料密度低于理论密度时，其性能降低。图 1.4-1 所示为纯铜的拉伸性能与电导率和密度的关系。

图 1.4-2 所示为烧结 4%Ni 钢（质量分数）的力学性能。

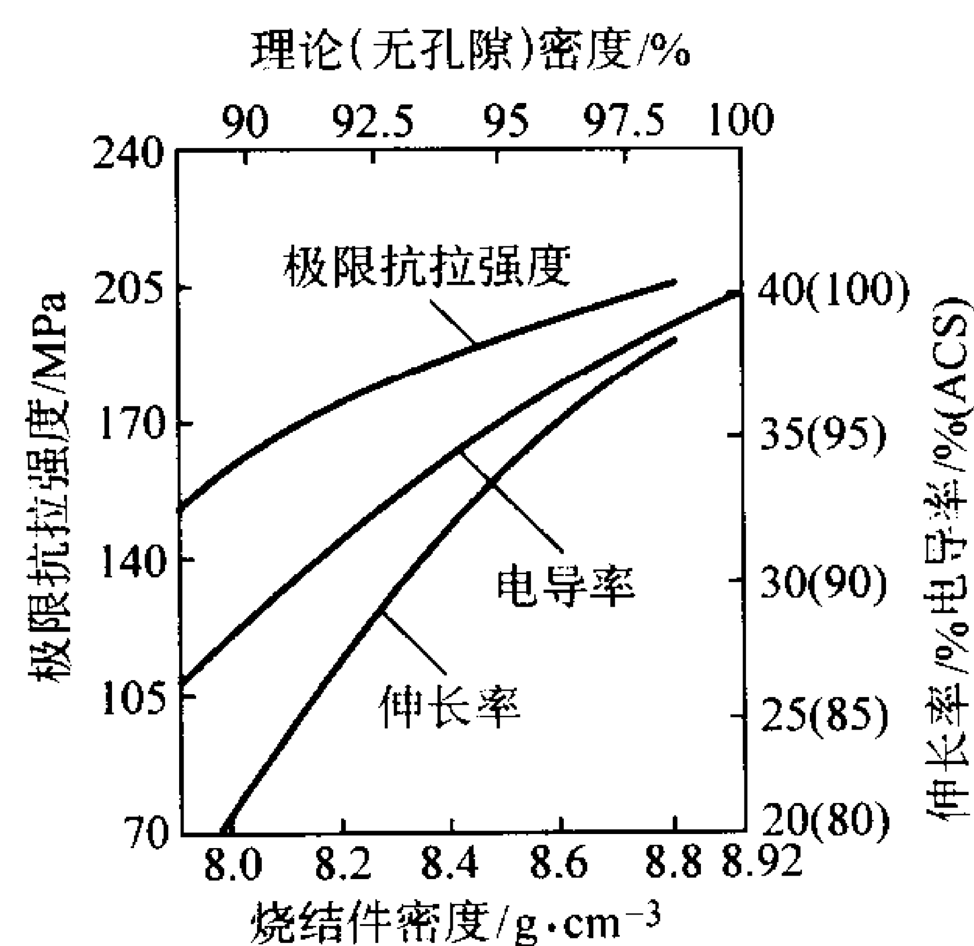


图 1.4-1　烧结纯铜的性能

（6）数量与价格

粉末冶金工艺的经济可行性一般取决于零件生产件数。对于常规的压制－烧结工艺，为了抵偿模具费用，产量至少为 1 000～10 000 件。相反地，对于热等静压工艺，产量有时低到 1～10 件都是可行的。用不同工艺生产的铁基粉末冶金零件的大体价格，按每 1 kg 的美元计算时，1997 年美国的价格见下表：

粉末冶金工艺	密度范围 /$g\cdot cm^{-3}$	1997 年销售价格① /美元$\cdot kg^{-1}$
压制－烧结	6.0～7.1	5.39～5.94
压制－烧结－精整	6.0～7.1	6.38～7.04
熔渗铜	7.3～7.5	7.70～7.81
温压	7.2～7.4	6.82～7.26
二次压制－二次烧结	7.2～7.4	8.80～9.02
金属注射成形	7.5～7.6	99.0～154.0
粉末锻造	7.8	11.0～12.1
二次压制与烧结 + HIP	7.87	13.2～15.4

① 这些数值都是平均值。较小的零件价格贵一些，而较大的零件便宜些。

2　粉末冶金生产工艺

为了了解清楚每一种粉末冶金生产工艺的设计限制，下面先对这些工艺予以扼要说明。粉末冶金生产工艺大体上可分为两类：常规压制－烧结工艺和全密实工艺。

（1）常规压制－烧结工艺

常规压制－烧结生产工艺的生产流程大体上如图 1.4-3 所示。通常，压制－烧结工艺除图 1.4-3 所示之外，还包括压制－烧结－精整、二次压制－二次烧结及熔渗铜工艺。为适应生产工艺的需要和满足最终产品的性能要求，要选择不同的粉末组成。例如，为保证零件压坯具有适当的生坯强度与结构完整性，在冷压制中皆采用不规则形状颗粒粉末。为减小压制成形时粉末颗粒之间和粉末颗粒与模具之间的摩擦，在粉末混合料中皆添加有特殊的固体润滑剂，诸如硬脂酸锌等。倘若添加的润滑剂可能污染金属粉末颗粒时，则需要改用其他的固结方法。

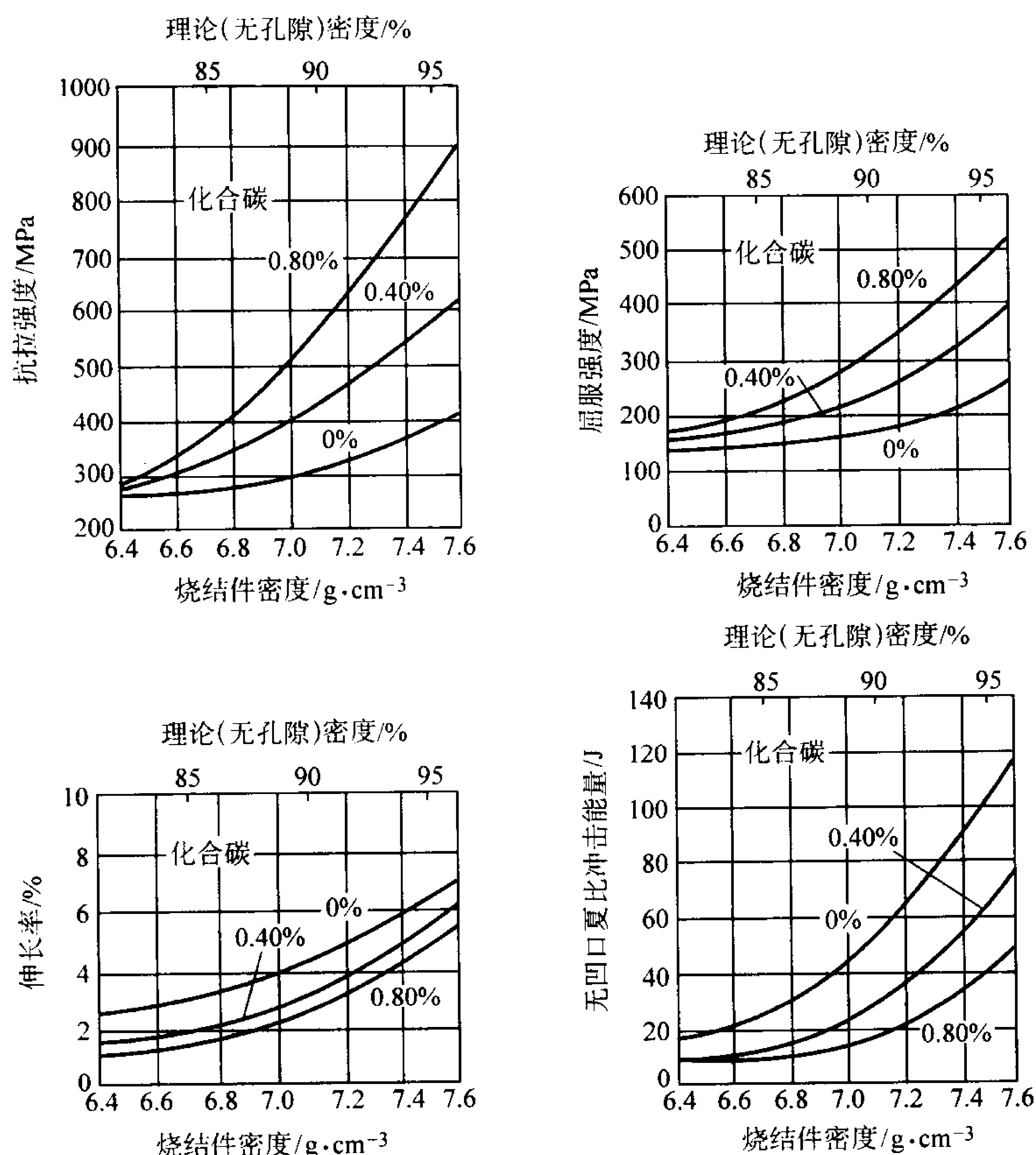


图 1.4-2　烧结态的4%Ni钢（质量分数）的力学性能与密度的关系

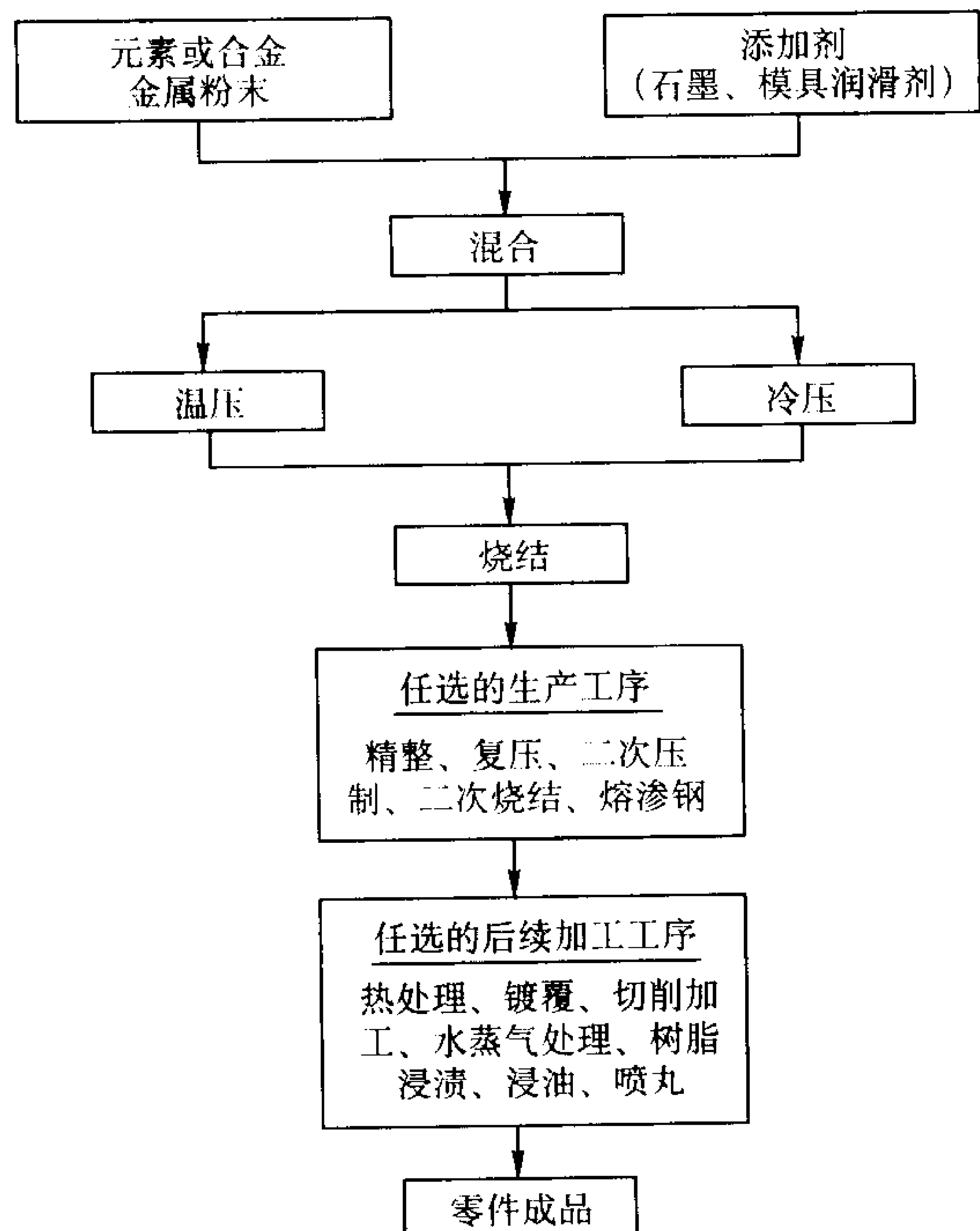


图 1.4-3　常规压制－烧结工艺流程图

鉴于粉末混合料是在硬质模具中，于垂直方向压制成形的，成形零件的大小与形状都受到了可用压机的压力大小、粉末的压缩性及零件压坯所需密度水平的限制。对于大部分常规粉末冶金零件，这些限制是，零件横截面的最大压制面积160 cm²，零件厚度（或高度）约为75 mm及重量为2.2 kg。但是，也用常规设备生产过直径大到200 mm、厚度100 mm及重14.5 kg的零件。用常规粉末冶金工艺，甚至生产过直径380 mm、厚度6 mm的零件。

表1.4-1所示为日本2002年用常规压制－烧结工艺生产的粉末冶金零件的标志性数据。

压制后，将零件压坯装于可控气氛烧结炉中进行烧结。尺寸公差的控制取决于烧结的温度、时间及气氛和烧结期间发生的冶金变化。若烧结时，固相扩散是主要烧结机理，则材料密度变化很小，尺寸变化极小，因此，尺寸公差易于控制。烧结时尺寸变化小于0.3%的大部分铁基零件都是用固相烧结生产的。

相反，为增高烧结体密度，一些合金系统在烧结过程中产生液相，也就是说，采用的是液相烧结法。在这种场合，尺寸变化增大，尺寸难以控制。这类材料系统的例子如烧结硬质合金，其尺寸变化一般为18%~26%，公差的控制范围为±0.25 mm。烧结过程对产品的最终物理－力学性能有重要影响。较高的烧结温度与较长的烧结时间可促使孔隙圆化，增高材料密度，从而增高关键性的力学性能，诸如抗拉强度、韧性、抗冲击强度及疲劳极限，见表1.4-2。

烧结工艺在决定粉末冶金软磁合金的磁性中具有非常重要的作用。如表1.4-3中Fe－0.45%P（质量分数）合金所示，提高烧结气氛的氢含量和提高烧结温度，可将最大磁导率提高100%以上，抗拉强度提高15%以上，韧性提高300%以上，同样，粉末冶金不锈钢的力学性能与耐蚀性都强烈地取决于烧结工艺的参数。

和冷压相比，温压可增高铁基粉末冶金零件的生坯密度与生坯强度。温压与高温烧结相结合时，其生产的产品和用二次压制－二次烧结工艺制造者相同，但价格比后者低。和冷压相比，温压压坯的生坯强度要高得多，因此，可于生坯状态下进行切削加工。也可用温压生产绝缘磁粉芯，这是一种适用于高频电磁设备的复合材料。

表 1.4-1 2002 年日本用压制 – 烧结工艺生产的粉末冶金零件的标志性数据

项 目	数 值	零件名称
外径最大尺寸	ϕ284 mm	纺织机用环件
高度最小	1 mm	刀片隔片
高度最大	91 mm	K.V.G.（气门导管）
最小壁厚（径向）	0.95 mm	喷嘴
壁薄度（环状）	（外径尺寸 – 内径尺寸）÷外径尺寸 （215 – 205）÷215 = 0.047 内径 ϕ205 mm、外径 ϕ215 mm、齿根厚度 4.5 mm	ABS 传感器环
最小切缝宽度	1.1 mm	叶片泵转子
最深模成形的沟	9.5 mm	旋转式压缩机用框架
最小模数	0.1 mm （内齿轮：基准节圆直径 ϕ5.40 mm，齿顶圆直径 ϕ5.494 mm，齿数 54，齿宽 0.95）	齿轮
最大模数	7.41	油泵齿轮
最大螺旋角	36°	螺旋齿轮
最小导程	96.1 mm（模数 1.0 mm、齿数 16、全长 35.5 mm、螺旋角 31.54°）	螺旋齿轮
L（长度）/D（径）（横向压制件）	26.9（L = 86 mm、D = 32 mm）	锤销
L（长度）/D（径）（加压方向 L）	5.24（L = 55 mm、D = 10.5 mm）	气门导管
最大重量（一般烧结）	4.7 kg	纺织机用环件
最大重量（组合零件·烧结件间）	18.870 kg（6 个零件组合烧结）	阳极扼流圈铁心
最大加压面积（非自动成形件）	144 cm^2	阳极扼流圈铁心
最小加压面积	0.06 cm^2	喷嘴
抗拉强度（热处理）	1 400 MPa，密度 7.3 g/cm^3	齿轮
抗拉强度（压制 – 烧结）	1 170 MPa，密度 7.1 g/cm^3	锁芯
抗拉强度（二次压制 – 二次烧结）	1 560 MPa，密度 7.5 g/cm^3	电动工具零件
最高密度：铁基（压制 – 烧结）	7.5 g/cm^3	铁粉芯、油泵转子
伸长率	26%	法兰盘
一制品构成零件全部为烧结件	19 件	行星齿轮托架
最多成形孔数	218（ϕ2.5 mm，最大壁厚 1.0 mm）	绞肉机刀具

表 1.4-2 烧结条件对两种粉末冶金镍钢力学性能的影响

性 能	MPIF FN0205①		MPIF FN0208②	
	网带炉③	真空炉④	网带炉③	真空炉④
抗拉强度/MPa	380	550	448	758
屈服强度/MPa	193	414	331	586
伸长率/%	4	7	2	4
冲击能量/J	19	38	11	33
硬度 HRB	64	80	80	90
烧结体密度/g·cm^{-3}	⑤	7.32	⑤	7.30

注：所有试样都压制到生坯密度 7.2 g/cm^3。

①1% ~ 3% Ni，0.3% ~ 0.6% C（质量分数）。②1% ~ 3% Ni，0.6% ~ 0.9% C（质量分数）。③网带炉烧结，于 1 125℃，在氮气/吸热性气氛中，烧结 30 min。④真空烧结，于 1 260℃，烧结 2 h，用氮气反充。⑤报告密度根据 MPIF 标准估计。

表 1.4-3 烧结条件对粉末冶金 Fe－0.45%P（质量分数）磁性能的影响

烧结条件		最大磁感应强度 B_{max} /kG②	矫顽力 H_c /Oe③	最大磁导率	抗拉强度 /MPa	伸长率 /%
气氛①	温度/℃					
10% H_2	1 120	13.2	2.3	2 620	345	3
75% H_2	1 120	13.3	2.0	3 220	355	7
100% H_2	1 120	13.4	1.7	3 680	372	5
100% H_2	1 200	13.7	1.3	5 710	400	14

①余量 N_2；②1G 相当于 10^{-4} T；③1 Oe 相当于（1 000/4 π） A/m。

(2) 全密实工艺

将使生产的产品密度尽量接近理论密度的工艺定义为全密实工艺，即第二类粉末冶金成形工艺。这类工艺与上述的常规压制－烧结工艺的主要区别在于，后者的主要目的不是制取完全密实的粉末冶金制品或材料。全密实工艺有粉末锻造（P/F）、金属注射成形（MIM）、热等静压（HIP）、轧制、热压及挤压。

1) 粉末锻造（P/F） 粉末锻造是将预成形坯装在闭合模具中热锻成最终形状，而预成形坯是用传统粉末冶金工艺制作的。粉末锻造材料中已不存在微小孔隙，因此，粉末锻造材料的韧性、冲击能量及疲劳强度都比传统粉末冶金材料高得多。预成形坯的材料重量很接近于成品零件的重量，粉末锻造零件实际上没有飞边，并具有精密的尺寸公差。图 1.4-4 为最常用的粉末锻造工艺流程。

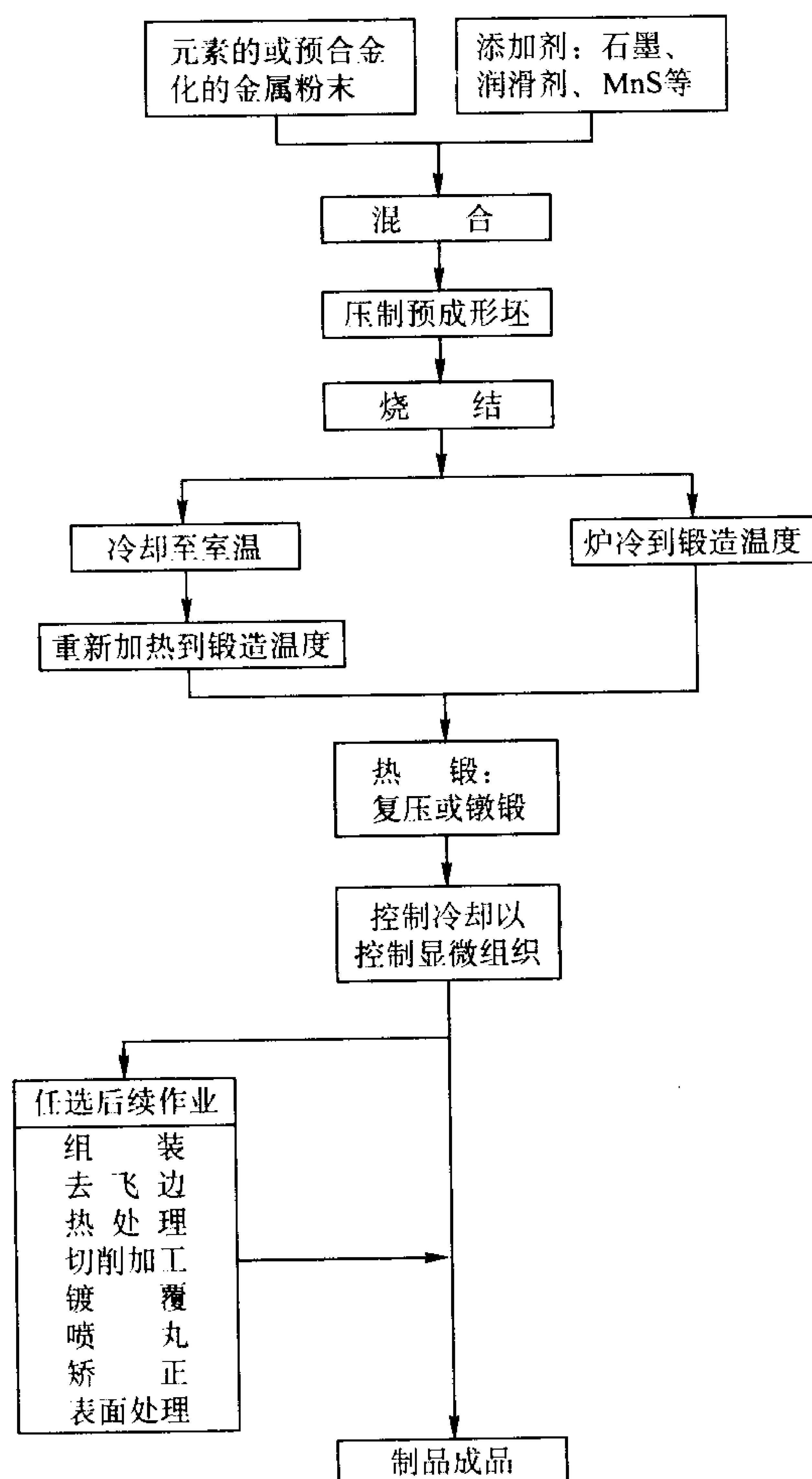


图 1.4-4 粉末锻造工艺流程图

粉末锻造零件的力学性能取决于其制造工艺参数、材料的化学组成及热处理。表 1.4-4 示出了几种粉末锻钢的性能。表 1.4-5 则为粉末锻造铁基结构零件材料的典型力学性能。

表 1.4-4 粉末锻钢的性能

合金	硬度 HRC	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	伸长率 /%	冲压韧度 /J
10C60	23	790	690	11	2.7
11C60	28	900	620	11	4
4620	28	970	900	24	81
	38	1 310	1 070	20	47
4640	38	1 310	1 070	17	34
	48	1 590	1 310	11	16
4660	38	1 310	1 070	15	27
	48	1 590	1 310	10	13.5

由于开发预成形坯设计和维护锻造模具与自动生产系统的费用高，在大部分工业实际应用上，粉末锻造一直局限于大批量产品，诸如汽车发动机连杆与变速器零件。

2) 金属注射成形（MIM） 与常规压制－烧结工艺相比，采用 MIM 工艺可制造形状更为复杂的零件，从而扩大了用粉末冶金工艺制造复杂形状零件的能力。其工艺是，将金属粉末与黏结剂的混合料注射到模型内，粉末与黏结剂都是为这种工艺专门配制的。金属注射成形工艺和塑料注射成形与金属高压压铸很相似，它们可制造的零件形状和特点也大体上相同。成形或脱黏后，将零件成形坯进行烧结，以获得接近铸造状态的材料性能。金属注射成形的工艺流程如图 1.4-5 所示。

金属注射成形零件材料的孔隙度很小，其材料的密度大于 96% 理论密度，材料的力学性能与类似合金的精铸件相同。表 1.4-6 列出了金属注射成形钢零件烧结态的拉伸性能。

金属注射成形用的原料粉末，其粒度比常规压制－烧结工艺用的粉末要细得多，一般粒度为 10～20 μm，并且一般为球形粉末，而常规压制－烧结工艺用的原料粉末粒度为 50～150 μm。由于黏结剂在 MIM 注射料中高达 40%（体积分数）左右，因此，脱除黏结剂烧结时，MIM 零件的尺寸收缩大（直线性收缩大到 20%）。所以，其尺寸公差没有常规的模压工艺精密，有时需要矫正或整形。

3) 热等静压 热等静压是一种材料成形加工技术。它是在高温下将高的等静压力施加于粉末零件或压坯上，以使颗粒进行连接。这种方法通常用于制造全密实体，虽然有时也有意地制造部分密实体。压制时，压坯从各个方向受到的压力相同。

热等静压的工作温度范围一般是从加工铝合金粉末时的 480℃到加工钨粉时的 1 700℃左右。热等静压中最常使用的

表 1.4-5　粉末锻造铁基结构零件材料的典型力学性能（ASTM B 848）①

合金	热处理③	硬度	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%	冲击吸收功②/J
P/F-1040	N	80HRB	515	310	27	5.4
P/F-1040	Q	30HRC	965	825	12	20.3
P/F-1060	N	80HRB	585	345	22	2.7
P/F-1060	Q	40HRC	1 345	1 205	8	13.6
P/F-10C40	N	97HRB	690	480	15	4.1
P/F-10C60	N	23HRC	790	670	11	2.7
P/F-11C60		28HRC	895	620	11	4.1
P/F-4220		84HRB	515	380	25	33.9
P/F-4240	N	93HRB	620	415	18	16.3
P/F-4260	N	22HRC	760	515	15	6.8
P/F-4620	N	96HRB	550	415	20	33.9
P/F-4620	Q	28HRC	965	895	24	81.3
P/F-4620	Q	38HRC	1 310	1 070	20	47.5

① 表中数据都是由具有规定的化学组成、密度和热处理的试样坯料经切削加工制成的试件测定的。
② 夏比V型凹口冲击吸收功。
③ N：正火的；Q：淬硬和回火到表中所列硬度值。

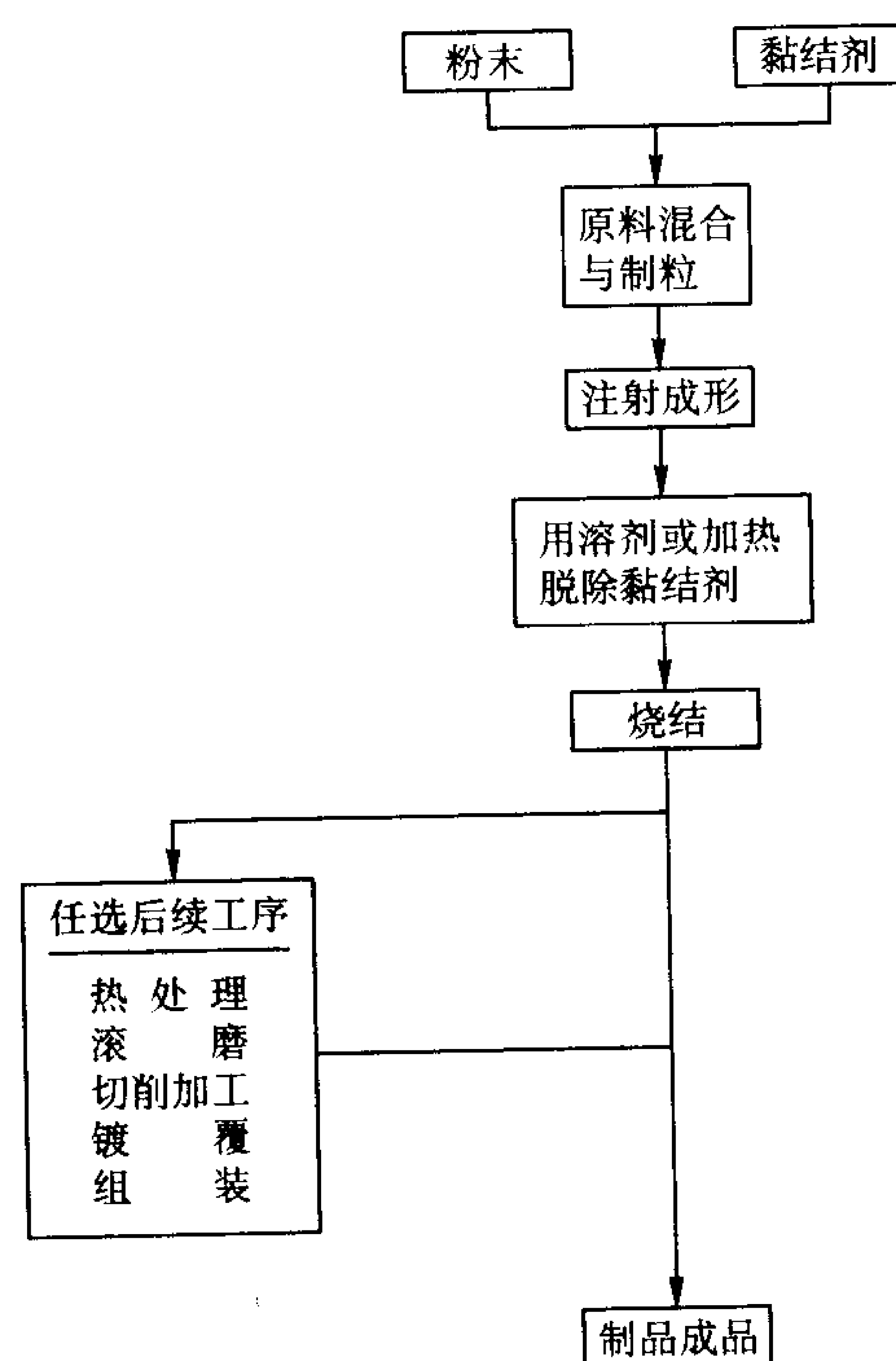


图 1.4-5　金属注射成形的工艺流程

介质是高密度氩气，而压力范围大体上为 20～300 MPa，平均压力为 100 MPa。

热等静压工艺是 Battelle 研究所的 Saller 等于 1955 年发明的。初期的设计采用的是“热壁”结构，炉子围绕着压力容器。由于材料的限制，无法按比例放大，因此，发展了现在整个工业所采用的冷壁容器结构。

热等静压起初用于包层核燃料元件的扩散连接。1964 年第一次用于将铍金属粉末固结“成形”。1972 年，在美国和瑞典实现了用热等静压技术大批量生产高速工具钢。1970～1980 年，美国空军材料实验室将热等静压技术的应用扩大到了制造镍基高温合金与钛合金粉的预成形坯和最终形状锻造。

目前，用热等静压技术制造的粉末冶金产品有：飞机发动机涡轮盘和轴的镍基高温合金最终成形件（这种成形件都具有适于声射检测的划分为方格的横断面），镍基粉末冶金锻造和轧制的预成形坯，以及镍基粉末冶金英蒂格拉尔轴向柱塞泵与涡轮的叶轮；钛合金粉末冶金坯料，锻造的预成形坯及异形件；工具钢坯料（轧制加工用），大型模块及复合结构；粉末冶金铍、铌合金及其他难熔金属的最终异形件；弥散强化的和纤维强化的粉末冶金铝合金。用金属粉末的冷压、烧结和热等静压相结合制造的粉末冶金小零件有：工具钢异形件、稀土永磁体，以及工具、模具、轧辊、耐磨零件及由碳化钨-钴和其他碳化物的混合物制造的密封件，粉末冶金镍基合金在飞机发动机上的应用体现了这种方法的最高技术水平，而生产的工具钢吨位最大。碳化钨-钴制品可采用热等静压。

4）热压　全密实金属粉末压坯可用热固结工艺来制取，并且其显微组织是可控的。热固结是同时加压与加热，而不是像常规粉末冶金工艺那样先加压成形后再加热烧结。压力是沿一根轴线或从各个面，单向或双向，静力学或动力学地作用于加热的粉末。需要用可控气氛来防止热的粉末或预成形坯被空气氧化或氮化。

热固结有多种不同的工艺，包括单轴向热压与加压烧结、热等静压、热挤压及热锻。热挤压与热锻不适用于热的松散粉末，但可用于烧结的预成形坯。

在封闭模中热压金属粉末是一种最古老的粉末冶金热固结法。欧洲与美国从 20 世纪 20 年代末就用热压生产圆柱形的硬质合金拉伸模。起初，是将球磨的粉末混合料装在电加热的石墨模中，在碳化钨/钴系的共晶温度下进行压制。粉末中裹带的空气与石墨反应生成一氧化碳，它可防止颗粒表面氧化，从而使得可借液相烧结顺利地进行固结。并曾用合金钢模热压铜粉、铁粉以及铜合金粉的压坯，文献中有许多关于热压青铜粉、黄铜粉及添加有碳的铁粉的有用资料。

虽然用热压可制造高质量制品，但对于钢、黄铜及其他普通金属，热压在经济上却是不可行的。其缺点是：

1）生产速率低；
2）需热模装料；
3）压坯易焊连在金属模壁上；

表 1.4-6 金属注射成形钢零件烧结态的性能[①]

材料牌号	最小值			典型值					
	拉伸性能			拉伸性能			密度 /g·cm⁻³	硬度	
	抗拉强度 /MPa	屈服强度 (0.2%) /MPa	伸长率 (于25 mm中) /%	抗拉强度 /MPa	屈服强度 (0.2%) /MPa	伸长率 (于25 mm中) /%		表观值 (直接)	显微硬度 (换算的)
低合金钢									
MIM-4600 (烧结态)	255	110	20.0	290	124	40	7.6	45HRB	
MIM-4650 (烧结态)	379	172	11.0	441	207	15	7.5	62HRB	
MIM-4650 (淬火与回火态)	1 482	1 310	<1.0	1 655	1 482	2	7.5	48HRC	55HRC
MIM-2700 (烧结态)	380	207	20.0	414	255	26	7.6	69HRB	
不锈钢									
MIM-316L (烧结态)	448	138	40.0	517	172	50	7.6	67HRB	
MIM-Duplex (烧结态)	469	180	33.0	538	228	43	7.6	84HRB	
MIM-17-4PH (烧结态)	793	648	4.0	895	800	6	7.5	27HRC	
MIM-174-4PH (固溶处理与时效的)	1 069	965	4.0	1 186	1 090	6	7.5	33HRC	42HRC

① 来源于 MPIF 35 金属注射成形零件材料标准，1993~1994 年版。

4）模具易磨损；

5）需要保护气氛。

单轴向热压仍在用于制造圆柱形的硬质合金模、轧辊、耐磨零件，以及铍制品与氮化硅制品。但即使在这些生产领域，单轴向热压也正逐渐被热等静压取代。用热等静压工艺可避免因粉末压坯与模具相互作用而产生的一些问题，且加压较均匀，因此制品的显微组织与性能都较均匀。

除上述粉末冶金成形工艺外，粉末挤压与轧制在工业上都应用不多，仅用于生产复合材料、钛及核材料等特种材料。

3 粉末冶金成形工艺的比较

粉末冶金成形工艺的有效应用需要对它们的主要设计特点进行全面比较，着重比较每一种成形工艺的相似处、不同处、优点与缺点。表 1.4-7 所列为定性的比较，表 1.4-8 所列为较具体的设计数据。现将每一种成形方法的特点汇总如下。

表 1.4-7 粉末冶金成形工艺的比较

特性	常规模压	MIM	HIP	P/F
尺寸	良	中	优	良
形状复杂程度	良	优	良⁺	良
密度	中	良⁺	优	优
尺寸公差	优	良	差	良⁺
生产率	优	良	差	优
价格	优	良	差	良⁺

表 1.4-8 粉末冶金成形工艺的应用

材料及特性	常规模压	MIM	HIP	P/F
材料	钢、不锈钢、铜、黄铜	钢、不锈钢	高温合金、钛、不锈钢、工具钢	钢
产量/件	>5 000	>5 000	1~1 000	>10 000
大小/kg	<2.3	<0.12	23~2 300	<2.3
尺寸公差	±0.001 mm/mm	±0.003 mm/mm	±0.020 mm/mm	±0.015 mm/mm
力学性能	约 80%~95% 熔铸材料	约 90%~95% 熔铸材料	优于熔铸材料	与熔铸材料相同
每千克价格	1.1~11 美元	2.2~22 美元	>220 美元	2.2~11 美元

（1）常规模压成形

1）适用的工程材料范围最宽，包括铁、钢、黄铜、青铜、铜及铝。

2）主要应用于中等或大量生产的小、中等尺寸的零件，诸如齿轮、链轮、凸轮、杆件及压力盘。典型市场有汽车、日用器具、电动工具、运动设施、办公机械及农业与园艺机械，如拖拉机、割草机等。

3）密度范围最大，包括从高孔隙度过滤器、含油轴承到高性能结构零件。

4）残留的孔隙度导致材料的物理-力学性能有一定的局限性。

5）产品价格最有竞争力。

6）应用范围最大，从低强度到高强度零件都在应用。

(2) 粉末锻造 (P/F)

1) 当前实际上只用于低合金钢零件，但有可能用于现在热锻的所有工程材料。

2) 产品只用于大批量生产的零件，诸如汽车发动机连杆与变速器的零件，以及电动工具零件。

3) 力学性能与铸锻钢相同。

4) 在全密实工艺中，对于中、大型零件，在价格上最有竞争力。

(3) 金属注射成形 (MIM)

1) 由于零件材料密度较高，因此，比常规的压制-烧结制品的物理-力学性能好。

2) 零件形状的复杂程度范围最大，其中包括大的高径比。

3) 材料大部分是现有的标准工程合金和几种特殊合金，因此，材料的范围有局限性。

4) 适合于生产中型或大批量的、形状复杂的小型零件。

5) 比常规的压制-烧结制品价格高。

(4) 热等静压

1) 热等静压工艺生产费用高，一般只用于昂贵的材料。

2) 热等静压材料的物理-力学性能等同或高于相应的铸、锻材料。

3) 最适用于小批量或中等产量的产品。

4) 对于需要大量切削加工的铸、锻产品，具有竞争力。

5) 热等静压 (HIP) 不是一般的"最终形"成形工艺，热等静压后仍需要精切削加工。

4 零件制造工艺的比较与选择准则

在许多场合，一种零件可用几种不同的金属成形工艺制造。通常，人们感兴趣的是，对于制造同一种零件，粉末冶金工艺和其他金属成形工艺相比，技术、经济效果如何？下面将常用的金属成形工艺分三类分别和粉末冶金工艺进行比较。当然，这些都是综合性的，而不是绝对的，具体到某一种零件，情况可能有所不同。

(1) 传统粉末冶金工艺、金属注射成形及粉末锻造之间的比较

当传统粉末冶金工艺可满足零件的设计要求时，当然不需要采用其他粉末冶金工艺。若零件的形状很复杂，用传统粉末冶金工艺难以成形，且产量大，特别是小型零件，一般趋向于选择金属注射成形工艺。现在用这种工艺制造的零件重量已接近250 g。对于要求材料力学性能高的精密零件，往往选用粉末锻造工艺。

制造工艺的选择在很大程度上和零件形状密切相关。对于适于在刚性模具中压制成形和从其中脱出的零件，当然选择传统粉末冶金工艺最合适。在上述的零件大小的范围内，金属注射成形件的形状和塑料注射成形者相同。粉末锻造件的形状和热模锻生产者相似。

对于在寻找材料成形工艺的设计人员来说，粉末冶金工艺的优点是：①不需要或只需要极少量切削加工；②材料利用率可高达97%；③零件尺寸的制造公差较小和具有再现性；④可利用各种合金系材料；⑤零件表面粗糙度较好；⑥为提高强度或改进耐磨性，可提供能进行热处理的零件；⑦对于自润滑或过滤用，可提供具有可控孔隙度的材料或制品；⑧可制造用其他金属成形工艺不能制造的，形状复杂或奇特的零件；⑨适于中等产量到大批量零件生产。

(2) 粉末冶金和铸造工艺比较

通常采用的铸造工艺有造型铸造、压铸及失蜡铸造。

1) 粉末冶金和造型铸造比较　造型铸造即一般所谓的"翻砂"，通常包括砂模铸造与壳模铸造。粉末冶金和造型铸造的合金范围相似。一般说来，翻砂铸件的拉伸性能和传统粉末冶金件与金属注射成形件相同。粉末锻造件的力学性能，特别是冲击功高于翻砂铸件。选择哪一种工艺往往决定于零件的尺寸，大型零件宜采用翻砂铸造制造。

在翻砂铸造与粉末冶金工艺两者都可行的范围内，通常翻砂铸造的工具和材料费用较低，但生产费用较高。粉末冶金件的制造公差较小，不需要或只需要极少量的后续切削加工，而铸件需要大量的切削加工。在零件产量大，可平均分摊模具费用时，采用粉末冶金工艺比较合适。对于小型的、形状复杂的、尺寸精度高的零件，金属注射成形可能比翻砂铸造经济。

2) 粉末冶金和压铸比较　在压铸与粉末冶金工艺之间的选择，往往是零件大小或材料要求的问题，而不是经济问题。常用的压铸材料是铝合金、镁合金及锌合金，在有限的范围内也采用铜合金压铸件（在这里不讨论铜合金）。铁合金与不锈钢由于熔点高，不宜采用压铸工艺。

压铸件的尺寸和传统粉末冶金零件、金属注射成形零件及粉末锻造零件相比，可能相同或大得多。当材料要求是主要的时候，则宜选用粉末冶金工艺，诸如：①很高的强度，一些铁基烧结合金的抗拉强度比压铸合金的最高强度高3倍以上；②高耐磨性与高减摩性能，这可用含浸润滑油的铁基与铜基烧结合金来解决；③高作业温度，这可用铁基与铜基烧结合金解决；④耐腐蚀。铜基烧结合金与烧结不锈钢可满足要求。

在使用温度不高于65℃和要求中等强度的条件下，锌压铸件可能是铁基粉末冶金制品的替代品。就尺寸精度和对切削加工的需要而言，两种工艺相似。就工具和加工费用而言，通常采用粉末冶金有利，特别是在小批量与中等产量的条件下。压铸虽可制造比传统粉末冶金工艺形状更为复杂的零件，但金属注射成形工艺也能做到这一点。

有时，铝基粉末冶金件可替代铝压铸件。制造铝压铸件因需要流动性而含有硅，因此，一般不能进行明亮的或彩色的阳极化处理；而含硅量有限的铝基粉末冶金件却可进行阳极化处理。压铸和粉末冶金相比，可制造形状更为复杂的零件，而且，一般说来，大量生产是经济的。

3) 粉末冶金和失蜡铸造比较　失蜡铸造是一种高精度成形工艺，使用的合金范围和传统粉末冶金工艺、金属注射成形工艺及粉末锻造工艺相同。当零件形状采用粉末冶金工艺无法成形或当采用粉末冶金工艺需要大量切削加工时，采用失蜡铸造工艺可能是适宜的。对于小型的、形状复杂的零件，金属注射成形工艺往往是一种可替代失蜡铸造工艺的经济的成形工艺。失蜡铸造工艺的工具费用虽比传统粉末冶金工艺、金属注射成形工艺或粉末锻造工艺低，但生产费用高。一般说来，在产量很小的条件下，失蜡铸造工艺是有竞争能力的。盈亏平衡点取决于许多因素，诸如尺寸精度和需要的后续加工作业量等。当需要动态性能时，可选用粉末锻造工艺。

总的来看，粉末冶金工艺和铸造工艺相比，在技术上具有下列特点：①表面粗糙度非常小；②制造的尺寸公差很窄；③合金化与制取复合材料（亲和力小的材料的组合物，如铜-钨电触头材料）的可能性较大；④组织均一（没有偏聚、砂眼、缩孔），力学性能可靠；⑤在经济上，粉末冶金工艺能耗小。

铸造工艺在下列方面优于粉末冶金工艺：①形状不受限制；②适于制造大型零件；③零件生产批量小时经济；④一般说来，工、模具费用较低。

(3) 粉末冶金工艺和热模锻及板料冲裁工艺比较

粉末冶金工艺和热模锻及板料冲裁相比，在零件形状上虽受到一些限制，但在大多数场合尺寸公差较小，不需要切削加工。粉末冶金工艺受到的主要限制是不能制造大型零件

和模具费用高。

1）粉末冶金工艺和热模锻工艺比较　粉末冶金材料可以满足零件使用性能的情况下，粉末冶金工艺与热模锻工艺之间的选择往往决定于制品尺寸大小。锻造和粉末冶金相比，虽可制造尺寸大得多的零件，但一般不宜生产很小的零件。在两种成形工艺都适用的尺寸范围内，传统粉末冶金工艺的尺寸精度比精锻高，但粉末冶金材料的强度与动态性能比较低。近年来，传统粉末冶金工艺的改进，如高温烧结，已将粉末冶金材料的冲击能量提高到足以满足中至高动态性能要求的水平。

金属注射成形工艺很少用于替代热模锻工艺。金属注射成形的最大特点在于制造尺寸较小的、形状很复杂的零件。这些零件一般都不用锻造制造。

热模锻与粉末锻造间的选择可能决定于零件尺寸和形状复杂程度。热模锻和粉末锻造相比，可制造尺寸大得多与形状复杂程度较高的零件。当对形状复杂程度、尺寸精度、重量控制、切削性能或力学性能进行综合考虑时，粉末锻造是有效益的。粉末锻造只需要一套成形模具和一副锻模。热模锻一般却需要两副或更多副锻模、一副修边模，有时还需要进行一道或几道辊压成形作业。由于粉末锻造实际上没有或可减小飞边，从而不需要或可减少修边作业量，并简化了接合线部位多余金属材料的清除。用这两种工艺制造的零件力学性能虽相同，但无法直接对比，因为它们使用的合金有些不同，相应的热处理工艺可能也不同。粉末锻造工艺的尺寸精度较高，特别是热处理后，有时不需要后续切削加工。

2）金属板料冲裁和粉末冶金工艺比较　在采用粉末冶金材料可以满足零件使用性能的情况下，当一个零件可用一副模具由金属板料一次冲裁制造时，冲裁成形必定是可行和经济的。当需要进行连续冲裁和需要几副模具时，模具费用和机器使用费用都会大大增加，这时对于某些零件采用粉末冶金工艺就可能是有利的。当制造的是由几个冲裁件组成的组合件时，除零件与模具费用外，还需要增加装配用具和焊接费用，这时采用粉末冶金工艺制造可能比较合适。当零件形状的复杂程度超出了传统粉末冶金工艺的制造能力时，金属注射成形工艺可能是一种可供选择的成形工艺。如上所述，相对的模具与生产费用取决于所需模具和压机的数量。

板料冲裁的材料利用率较低，而粉末冶金工艺的材料利用率却很高。精密冲裁虽生产速率不及普通冲裁且设备费用也较高，但对于制造具有一个台面的零件却很经济。精密冲裁不能制造具有两个以上台面的零件。

（4）粉末冶金工艺和切削加工比较

粉末冶金是一种少切削、无切削成形工艺。在粉末冶金材料性能可以满足零件使用要求的条件下，从经济观点来看，采用粉末冶金工艺就意味着或多或少可以节省能源与材料，并可节省大量的设备投资。对于价格昂贵或难以切削加工的材料，粉末冶金工艺的价值是显而易见的。

计算机数控与自动车床车削的工具费用比任何生产方法都低。由于机床高度自动化，劳动强度低，车削加工费用因车削作业的数量与范围而异。加工的对象通常是棒材、管材、板材或坯料。使用车削进行加工的零件材料利用率很低，由棒料切削加工时，材料利用率不大于50%。一般说来，零件加工时被车削掉的金属量愈大，就愈有利于采用粉末冶金工艺制造。选用车削加工，还是选用传统粉末冶金工艺、金属注射成形工艺及粉末锻造工艺还决定于零件的生产批量，生产批量愈大，车削加工的效益就愈小。

对于黄铜零件来说，由于车削时可采用大进给量和高速，刀具维修少，黄铜车屑的回收价格较高，尽管车削加工时材料利用率低，对效益的影响却较小。因此，黄铜零件若能全部用计算机数控自动车床加工制造，还是比较经济的。

车削加工与粉末冶金工艺之间的选择，可能较多地决定于零件形状与经济因素。当零件形状对中心轴线对称和具有诸如圆柱状、凹槽、台阶等时，车削加工最为有利。传统粉末冶金工艺可制造能从模具中脱出的任何形状的零件。

用车削加工制作的任何形状的零件都可用金属注射成形由同样的合金来制造，并且，零件的材料性能也相同。在车削加工和粉末锻造之间的选择，可能决定于对材料性能（特别是冲击能量）的要求。

粉末冶金和切削加工相比，还具有下列优点：

1）和切削加工相比，模具的使用寿命较长；

2）产品的一致性好与报废的可能性较小；

3）尺寸公差与表面粗糙度较好（磨削与拉削加工除外）；

4）可节省检查与试验费用，因为粉末冶金零件生产过程中只有一道成形作业。

切削加工和粉末冶金相比的特点是：

1）能制造任何尺寸的零件；

2）能制造有螺纹的零件；

3）若零件能全部用数控自动车床车削加工，可能较经济。

由上述对比不难看出，粉末冶金和其他成形工艺相比，在下列情况下是有利的：

1）大批量生产同一零件；

2）不需要或可大大减少切削加工；

3）形状很复杂零件（如齿轮、凸轮或多功能零件）的制造公差窄；

4）不需要或可简化机械的精加工作业；

5）无切屑加工，节能、省材；

6）自润滑性状：烧结制品材料中的连通孔隙可浸以润滑油，因此和相应的铸锻材料制品相比，具有较好的耐磨性与减振能力；

7）可以制取用其他任何工艺无法制造的复合材料。

粉末冶金的主要不足之处在于：①压制成形模具昂贵。每一经济的生产批量的下限是5 000～10 000个零件，这和零件形状的复杂程度相关。②零件形状往往受到脱模和其他因素限制。③大型零件的压制成形需用压制力很大的压机，而大型压机的利用率很低。例如，一台6MN压机能够压制最大横截面积（垂直于压制方向的）不大于120～130 cm^2 的铁基粉末冶金零件，而这么大的铁基粉末冶金零件为数不多。

因此，对于一个零件是否可用粉末冶金工艺生产，设计人员必须对下列诸项重点进行核查：①零件的生产批量对模具与压制设备的投资是否合算。②粉末冶金工艺能否满足对零件的功能与形状提出的技术要求。③采用的粉末冶金材料能否达到所要求的物理-力学性能。④粉末冶金和可采用的其他成形工艺相比，生产成本是不是最经济？

在技术、经济评价阶段，特别是当涉及到用于新用途的零件时，以及当通常的类似准则不适用时，粉末冶金生产厂的帮助将是非常重要的。用烧结零件的标准试件进行功能试验是非常必要的。这是因为实际零件往往不能满足设定的所有技术条件的要求，设计人员规定的所有技术要求也不一定都必须达到。倘若零件试件虽然没有完全达到原来设计的各项技术要求，但试验结果却完全令人满意，实际情况和原来的设计略有出入，则将技术条件修订后，就可确定采用粉末冶金工艺了。也可能发生相反的情况：尽管全部技术条件都达到了，但粉末冶金零件却不适用。这时，应研究分析失效的实际原因，精确的失效分析有助于消除用户对粉末冶金技

术产生的偏见。当然，失效也可能是与个别试验相关的一些异常的偶然性事件有关。

5 粉末冶金零件设计准则

5.1 常规模压结构零件设计准则

为了有效地利用模压工艺，设计工程师在设计粉末冶金结构零件时，必须首先了解清楚，采用模压成形时零件形状所受到的种种限制。鉴于常规模压成形是单轴向、闭合刚性模具成形，在设计零件的形状时，必须尽可能考虑到：

1）压制成形后，压坯能从模具中脱出；

2）压制成形时，模具中各处装粉的均匀性，特别是成形零件的薄壁、尖角部分；

3）模具的强固性；

4）零件成形坯的密度均匀性。

有些形状特征，诸如根切、倒锥（底部大、顶部小）、环形沟槽及螺纹等都无法压制成形，必须用后续切削加工来完成。

关于模压成形工艺零件形状的具体设计问题，请参阅相关文献。

（1）后续加工

鉴于用模压成形的零件，在形状、尺寸精度、材料密度等方面受到种种限制，在成形的零件压坯烧结后，在某种程度上，根据零件的使用功能要求，需要进行不同的后续加工。现提出如下一些准则。

1）复压或精整　压制成形的零件烧结后，往往需要用另一副模具再次进行压制或成形，借加大压力，增加零件材料密度，叫做复压；利用二次压制成形改进零件的尺寸公差，叫做精整。复压可对整个零件或零件的局部形状（例如齿轮的齿部）进行。通过复压，增加零件的材料密度，从而可增加零件材料的物理-力学性能。精整广泛地用于改进粉末冶金零件的尺寸公差，特别是含油轴承。

2）浸渍与熔渗　可用几种方法充填常规粉末冶金零件的残留孔隙。浸油可将润滑油储存于粉末冶金零件材料内的孔隙中，零件（如含油轴承）使用时，由于零件发热，润滑油会渗出到零件表面进行润滑，减小磨损。可浸以树脂，封闭粉末冶金零件材料中的孔隙，以有利于压力密封和改进切削性或防止有害的镀覆用化学药品侵入材料内部，产生内部腐蚀。也可用熔点比基体材料低的金属进行熔渗，诸如渗铜钢或渗铜钨，不仅可封闭残留孔隙，而且更主要的是为了提高力学性能或形成特种复合材料结构。

3）水蒸气处理　这种工艺也叫做水蒸气氧化，是一种低温（540℃，1~2 h）热处理工艺，它使铁基粉末冶金零件在过热水蒸气中进行加热。这种处理可于间歇式加压炉内或连续式网带炉内进行。水蒸气与铁表面相反应，将 Fe 转变成一种黏附的、保护性的、蓝-灰色铁氧化物（Fe_3O_4）。由于水蒸气可穿透孔隙，依据工艺条件，氧化物层深度可能为 0.51~1.27 mm。粉末冶金零件经水蒸气处理后，效果如下：

① 提高耐磨性；

② 提高表面硬度；

③ 改进耐蚀性；

④ 提高抗压屈服强度；

⑤ 提供密封，防止低压渗漏。

遗憾的是，依据材料系统和工艺条件，这种氧化物的形成会降低抗拉强度与韧性约 20%~30%。

4）热处理　鉴于模压的粉末冶金零件中存有残留孔隙，热处理工艺应采用气体或非腐蚀性液体介质，诸如使用淬火油而不用水或熔融盐。另外，鉴于残留的孔隙可使气体介质（例如渗碳气体）穿过，当试图在铁基粉末冶金材料中形成渗碳层时，必须考虑采用特殊措施。零件表面（或整个零件）的密度要足够高，例如不小于 7.2 g/cm³，以防止渗碳性气体穿透孔隙的网络。对于进行表面渗碳处理的零件，也可用熔渗铜来进行密封。零件的材料密度大于 7.0 g/cm³ 时，热处理对于改进铁基粉末冶金零件的力学性能最为有效。

5）精加工　各种精加工作业，诸如切削加工、镀覆、去毛刺、连接等，都必须考虑残留孔隙的影响。用含浸树脂（密封孔隙）和通过在原料粉末混合粉中添加以易切削助剂（诸如 MnS、六方氮化硼）可改善切削性。倘若粉末冶金零件的材料密度低到足以使镀覆或精加工用的药品存留于其材料孔隙中时，对于表面精加工，可能也需要进行含浸树脂处理。否则，这些药品液体穿透开孔孔隙网络时，可能会使粉末冶金零件材料内部产生腐蚀。对于粉末冶金零件的焊接与钎焊，要注意保证有效接合。

（2）材料选择

一旦选定了模压成形工艺，设计工程师就必须考虑零件的构形与材料要求。上面已讨论过关于零件形状设计中受到的一些制约。设计程序的下一步（见图 1.4-6）是根据零件的关键使用性能要求来选择粉末冶金材料，在这方面，ISO 5755：2001“烧结金属材料规范”和 MPIF 标准 35“粉末冶金结构零件材料标准”都可提供很有用的材料性能数据。在很多种场合，不止一种材料可满足设计的使用性能要求。因此，必须考虑各种生产方法，因为它们都影响所设计零件的基本成本。

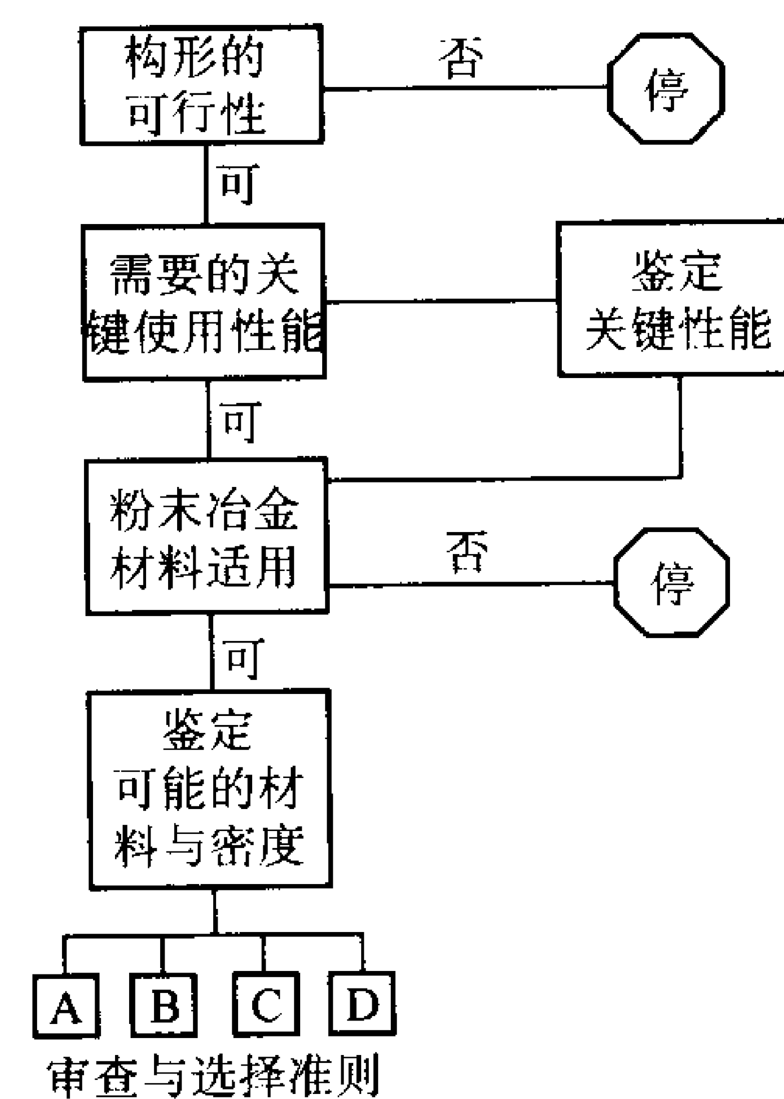


图 1.4-6　选择材料的方法

图 1.4-7 所示为第二次评价流程图。从选择的材料开始，这直接导向零件关键截面所需之密度。知道了要求的材料密度，就可以初步选择达到要求的密度所需要的粉末和压机大小。从这里开始考虑生产工艺的其余工序。例如，是需要常规烧结工艺还是“高温烧结”工艺？是否需要用二次压制-二次烧结工艺来达到所选择的材料密度？需要哪些后续处理和材料密度对这些后续处理工艺有什么影响？用标准的压制-烧结工艺作为基准线，高温烧结可能需要额外增加费用 10%~20%，二次压制-二次烧结工艺可能需要额外增加的费用高达 40%（见图 1.4-8）。因此，设计工程师必须知道，选择的材料与密度水平会直接导致生产工艺的周期和生产工艺相关的生产成本。审慎地考察和选择材料可保证设计的产品的生产成本最具有可行性。

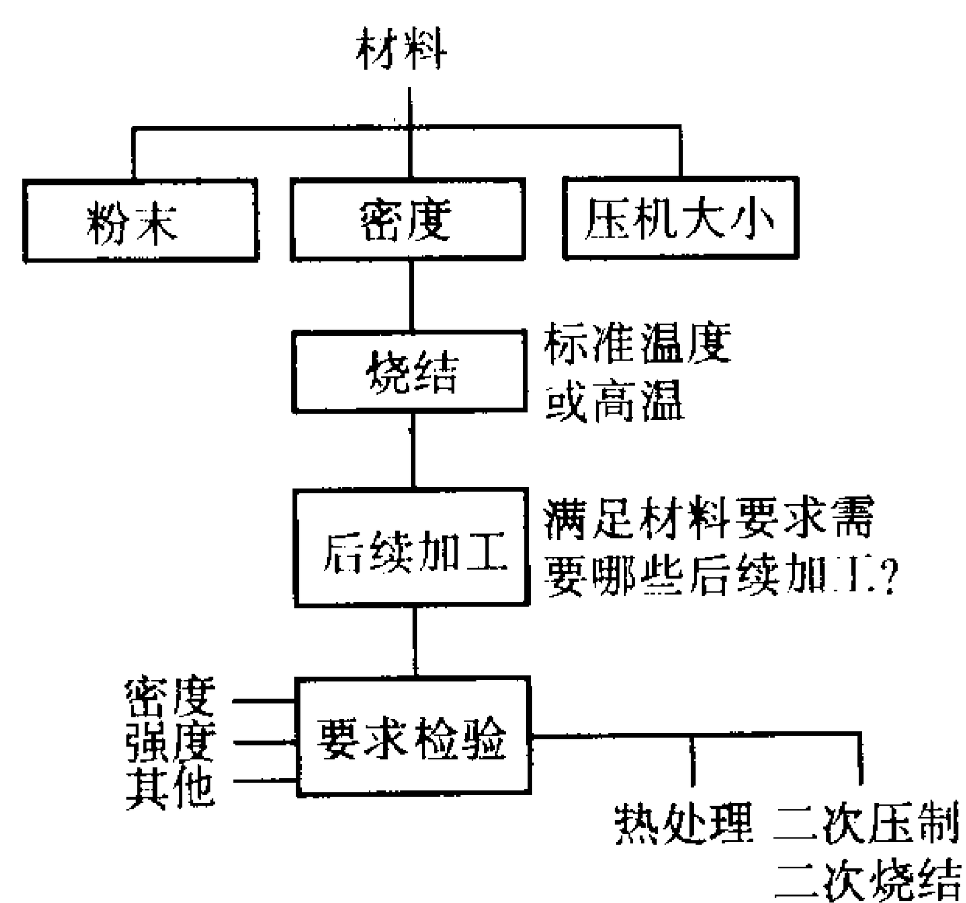


图 1.4-7 材料选择是怎样影响生产工艺的

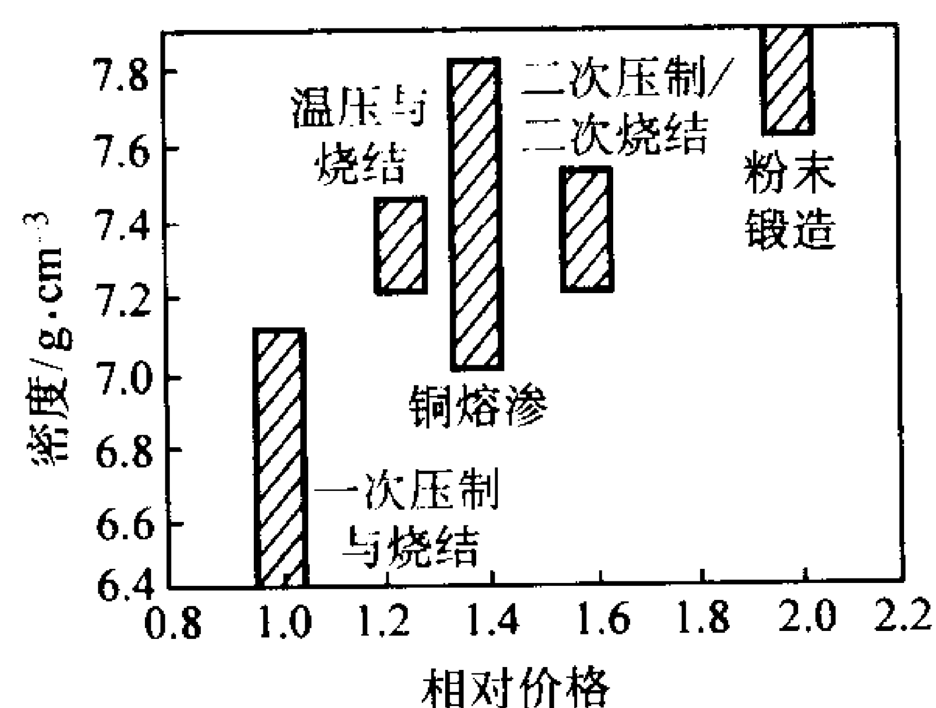


图 1.4-8 几种粉末冶金工艺生产的铁基零件的密度与相对价格的关系

5.2 烧结金属含油轴承设计准则

烧结金属含油轴承是用模压成形工艺生产的典型粉末冶金零件，鉴于其具有独特的自润滑特征，除上面阐述的粉末冶金结构零件的设计准则外，还需要依据烧结金属含油轴承的生产与使用特点，补充一些设计事项。

烧结金属含油轴承在压制–烧结–精整之后，还要进行真空浸油，用润滑油充满含油轴承材料内形成的相互连通的孔隙网络。烧结金属含油轴承的设计和最佳合金的选择主要决定于轴的旋转速度和轴承的负载。其他设计因素包括轴承的工况（起动、停止和连续运转）、轴表面的粗糙度、润滑油的种类，以及负载不均匀的状况。美国 MPIF 标准 35“粉末冶金自润滑轴承材料标准”（1998 年版）对这些设计问题进行了系统说明：

1）推荐的负载与轴的旋转速度的关系；
2）可能降低容许负载的环境因素；
3）推荐的压配合；
4）运转间隙；
5）尺寸公差。

选择烧结金属含油轴承合金时，一般要考虑下列因素：

1）与润滑油的化学相容性；
2）散热所需的热导率；
3）保持结构完整性和承受安装压配合力所需的力学性能；
4）对轴材料的抗咬合性；
5）对轴材料的磨耗特性。

烧结金属含油轴承设计时，一般采用工业用的主要六种合金：青铜、铁–青铜、碳钢、铁–铜合金、铜钢及铁–石墨。可用石墨作为固体润滑剂，在压制之前添加于粉末混合粉中。关于烧结金属含油轴承的设计与应用，请参阅韩凤麟、贾成厂编著的《烧结金属含油轴承》一书，化学工业出版社出版，2004 年。

表 1.4-9 所列为 2002 年日本生产的烧结金属含油轴承的一些标志性数据。

表 1.4-9 2002 年日本生产的烧结金属含油轴承的一些标志性数据

项　目	数　值	零件名称（内径×外径×全长）
内径最小尺寸	0.4 mm	合型销壳体（0.4×2.8×0.5）
内径最大尺寸	118 mm	TL–10 扭矩限制器衬套（118×139×20）
外径最小尺寸	1.4 mm	—
外径最大尺寸	139 mm	TL–10 扭矩限制器衬套（118×139×20）
全长最小尺寸	0.5 mm	合型销壳体（0.4×2.8×0.5）
全长最大尺寸	90 mm	铁道车辆用轴承（20×27.5×90）
最小重量	0.005 3 g	轴承（1.0×1.6×0.6）
最大重量	1 210 g	建筑机械用轴承（61×86×61）
最大含油率	31%（体积分数）	轴流风扇马达用轴承
最高转速	30 000 r/min	照相机马达用轴承
最大产量	300 万个/月	球面轴承（3.18×K6.5×4）
最小摩擦因数	0.003	音响轴承
最大面压	50 MPa	铲土机用臂轴套
最大 pV 值	9.2 MPa·m/s	含油轴承（6×10×7.5）
最多成形个数	80 个/min	轴承（12.29×19×2）
内径孔隙分布控制（同一制品内）	5%、2%（用图象解析法测定）	含油轴承（8×12×8）

设计工程师在设计粉末冶金零件时，可将烧结金属含油轴承表面设计在零件中，从而不再需要另外制造和装配含油轴承。这时，必须考虑到下列设计事项：

1）为使轴承区具有足够高的含油能力，轴承区的连通孔隙度不得小于 10%（体积分数）；
2）对轴承区，不得进行熔渗铜，以免堵塞开孔孔隙；

3）对轴承表面进行切削加工时，不得将开孔孔隙封闭或堵塞。

5.3　粉末锻造设计准则

粉末锻造的设计问题和任一精密、闭合模锻造相似，不同之处在于起始预成形坯。对于精密、闭合模锻造，预成形坯是粗略成形的锻轧钢坯料，而粉末锻造的预成形坯是用压制-烧结工艺生产的形状和零件成品外形相似的粉末冶金件，其密度一般为 80% ~ 85% 理论密度。粉末锻造用预成形坯的设计决定了满足粉末锻造零件成品使用性能所需产品形状的程度，预成形坯设计是一个复杂的迭代过程，为了减少设计时间与开发费用，当前都用计算机模拟软件程序进行设计。

粉末锻造作业是，将预成形坯从二次加热（或烧结炉）炉中取出，涂上一层模具润滑剂，然后置于加热的闭合模具中进行热锻。在锻造过程中，压缩预成形坯高度，强制金属进行侧向流动，进入闭合模具的各个成形部分，从而成形出零件的全部形状特征，并达到最终的尺寸公差与材料密度。粉末锻造零件的尺寸公差见表 1.4-10。

表 1.4-10　粉末锻造零件的尺寸公差

名义尺寸 /mm		公差[①] /mm	名义尺寸 /mm		公差[①] /mm
外径	50.8	0.127	内径	38.1	0.204
	50.8	0.254		63.5	0.254
	50.8 ~ 76.2	0.127	厚度	15.9	0.254
	50.4 ~ 50.8	0.102		25.4	0.381
	76.2	0.127		25.4	0.254 ~ 0.63
	76.2	0.381	对外径的同轴度	95.3	0.102
	95.3	0.254	外径的圆度	95.3	0.102
	203.2	0.508	花键	25.4	0.23

① 粉末锻造零件生产厂家不同，对于同一名义尺寸，所规定的公差亦不同。

用于常规精密模锻的一些设计准则也适用于粉末锻造，例如：

1）锻件内部拐角处的半径要尽量大，以利于模具中拐角附近金属流动和便于完全充满零件形状各个形貌特征，并可减小模具中形貌特征的磨耗与破损。

2）锻件外部拐角处半径至少应为 1 mm，因为模具的相应内部拐角的尖锐拐角难以充填。倘若需要尖锐拐角，应附加一个 1 mm 的凸台，磨掉表面的半径和使拐角处变尖。锻件上外部拐角处的半径也可减小模具中的应力集中。

3）将锻件放置于模具中时，锻件形状应使侧向力处于平衡状态。最好是对垂直面对称的形状，诸如连杆，以及对轴线对称的形状，如齿轮。

4）由阴模与芯棒，而不是用上模冲成形的表面，脱模梢度可以为零。上模冲成形的表面要有脱模梢度。

5）凹入的角度（凹槽）不能锻造成形。需要的话，必须切削加工成形。

6）轴向公差（在锻造方向）决定于预成形坯中金属质量的变动，径向公差取决于充填型腔时的金属流动。一般轴向公差为 0.25 ~ 0.5 mm，径向公差为 0.003 ~ 0.005 mm/mm 直径，参见表 1.4-10。

7）锻件的偏心率取决于预成形坯的偏心率与密度。锻件的偏心率约比预成形坯大一倍。

8）倘若预成形坯一侧的密度比另一侧高，则密度较高的一侧将施加较高的侧向力于该侧模冲，以使模冲向密度较低的一侧挠曲。这种挠曲将使内径对外径略微产生偏心。

5.4　金属注射成形设计准则

金属注射成形（MIM）工艺与塑料注射成形相似，有如下注意事项。

1）注射料通过一个或几个浇口注入模型型腔，浇口可能在零件上留下明显痕迹；

2）模型必须能开启，在注射成形的零件坯上可看出分型线；

3）注射成形的零件必须用顶杆从模型中顶出，同时顶杆会在注射成形的零件上留下明显印迹；

4）模型分型线的位置是零件形状取向的关键，可能的话，为便于零件出模，零件坯全部形状的排列取向都应该垂直于分型线平面；若零件的形状特征不便于这样取向时，就需要增加模型零件，诸如边拉手。

浇口的最佳位置是使产品与工艺需要之间达到平衡。一般说来，浇口都位于分型线上，浇口的位置应使注射料流向型芯或型腔壁。在壁厚不同处，浇口应使注射料从较厚截面流向较薄的截面。顶杆将成形的零件从模型型芯中顶出，必须有足够数量的顶杆将零件从型芯中脱出，以免成形的零件坯毁坏或变形。通常，将顶杆的位置设计在需要最大顶出力的形状特征附近，诸如型芯孔。鉴于顶杆会在零件坯上留下永久变形的痕迹，应使其支撑在凹入的形状特征处或以后切削掉的表面上或无用区域，诸如流道。

一般将注射成形的零件坯置于平板或支架上进行加热脱出黏结剂与烧结。零件的几何形状特征最好使零件不用另行支撑就能安全放置，长间距、悬臂或易损坏支撑处都需要用专用夹具或定位器具支撑，以将烧结时的变形减小到最低限度。烧结后，也可能需要矫直。

（1）形状与特征

用 MIM 工艺制造与设计的特征：鉴于 MIM 零件尺寸小和 MIM 材料的成形特性，与常规的塑料注射成形或压铸生产相似的产品。其尺寸和比例都不相同。

为便于成形的零件坯脱模与顶出，通常梢度为 0.5° ~ 2.0°。为便于制造模型，所有零件形状特征上的梢度应相同，同时形状越复杂的或多型芯的零件，其形状特征的梢度应越接近梢度的上限。

可能的话，零件各处的壁厚应均匀一致（图 1.4-9）。壁厚不同会导致零件产生扭曲、内应力、孔洞、裂纹及凹陷。另外，厚度不同还会导致烧结时收缩不均匀、尺寸变化增大及公差范围变宽。厚度最好位于 1.25 ~ 6.35 mm 范围之内。

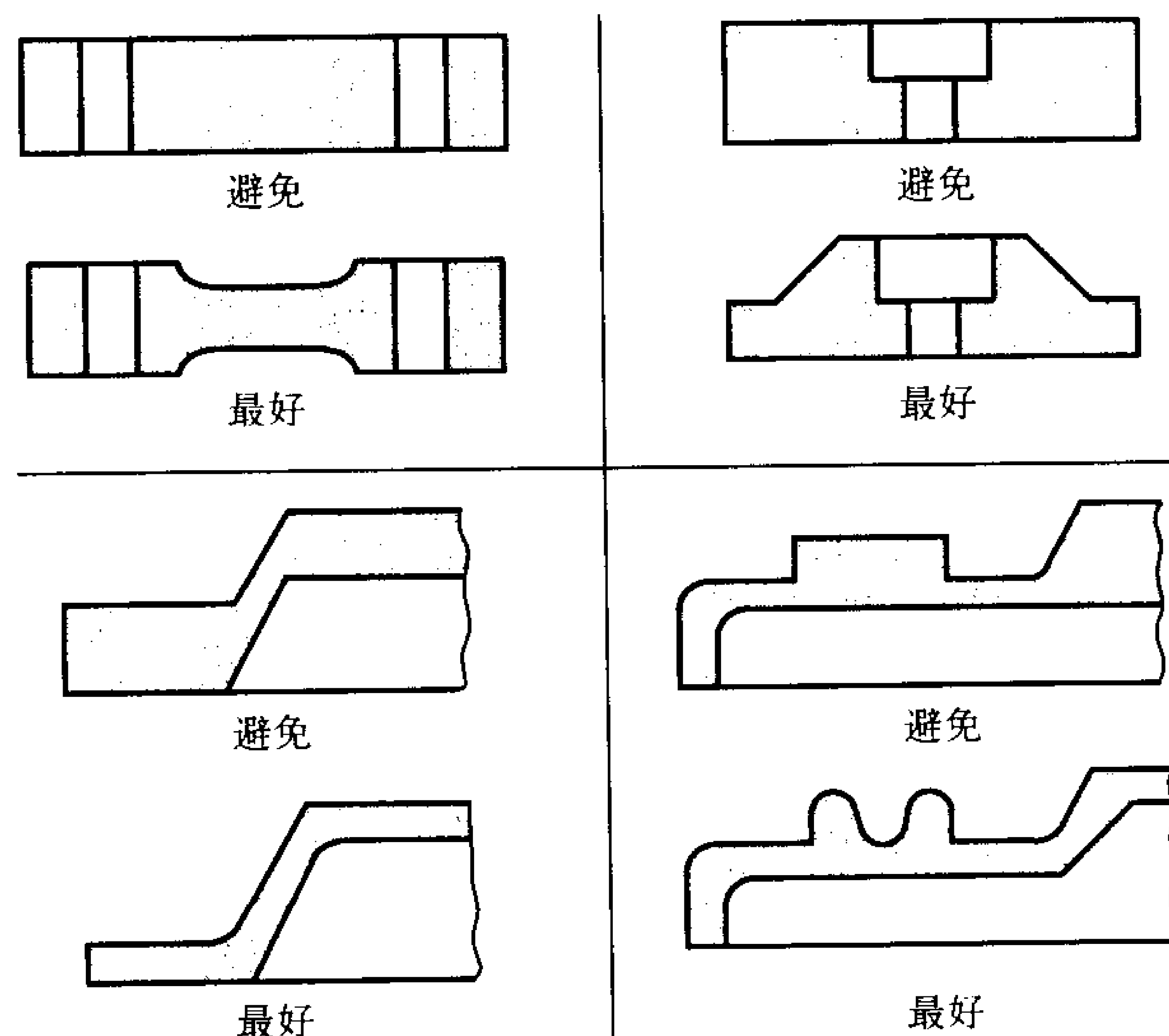


图 1.4-9　使 MIM 零件保持均一壁厚的设计

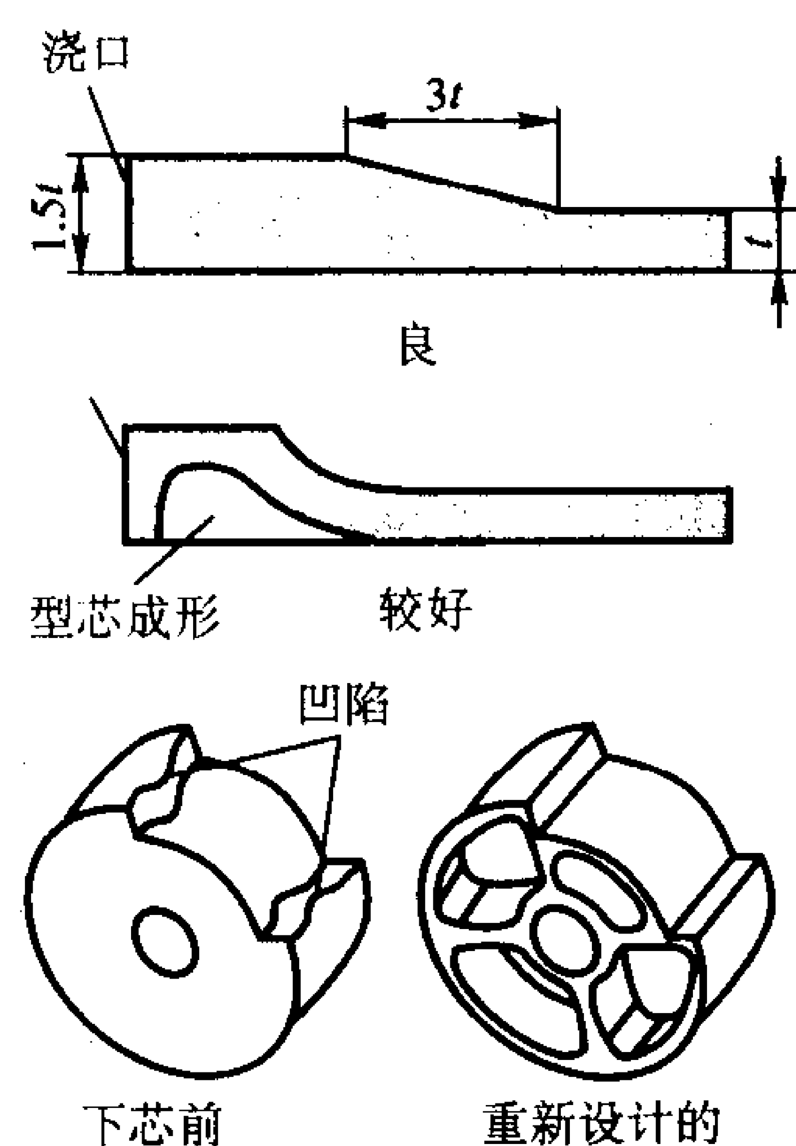


图 1.4-10　对 MIM 零件进行重新设计，使壁厚实现均一化

图 1.4-10 所示为使壁厚从厚到薄保持均一而改变零件形状的几种常用方法。

（2）材料选择

当前在工业上应用的材料系统有铁基合金（低合金钢、不锈钢、软磁合金）、非铁合金（黄铜、青铜）、硬质合金、纯镍、电子合金（Invar、Kovar）及钨-铜复合材料。几种 MIM 工程合金（低合金钢与不锈钢）的物理与力学性能已由美国 MPIF 标准化，可见美国 MPIF 标准 35“金属注射成形零件材料标准”(2000 年版)。烧结后，MIM 零件中的残留孔隙度很小，并且互不连通。密度通常不低于 96% 理论密度，因此，力学性能优于常规的模压粉末冶金材料，较接近于相应合金材料的精铸件的性能。所以，上面讨论的关于常规模压粉末冶金产品中残留孔隙度的种种限制不适用于 MIM 零件。对后续加工作业没有任何制约。

编写：韩凤麟（中国机械通用零部件工业协会粉末冶金分会）

第5章　粉末冶金生产工艺模型与设计

1　粉末成形工艺模型与设计

粉末冶金成形工艺设计和模具设计的主要依据是设计人员长期工作中积累的经验，以及对简单模型的实验研究总结出的多种图表，目前尚缺乏科学的预测方法。对于复杂的零件，由于缺乏材料力学行为数据而受到限制。通常，按照设计制造出工装模具以后，往往还需要通过反复试验、修改，才能最终生产出合格的零件。而且，金属粉末力学行为与致密金属的力学行为有很大不同，其材料成形问题的求解往往十分复杂，所以有必要发展新的专用分析方法。这样，在新产品开发时，就能使产品设计、工装模具设计和制造工艺等相关工作同时展开，即实现并行工程，达到降低成本、提高质量、缩短产品交货日期的目的。本文提供的生产工艺模型主要有：粉末模压成形、粉末注射成形和热等静压。

1.1　金属粉末的模压成形

粉末冶金作为一种制造机械零件的加工方法，其刚性模压成形过程如图1.5-1所示。其工艺过程为，将金属粉末充填在成形模具中，采用一次或多次压制，以轴向压力350～700 MPa，将金属粉末成形为所需形状的多孔性压坯，然后在1 120～1 200℃烧结30～120 min，获得具有一定物理和力学性能的烧结体。

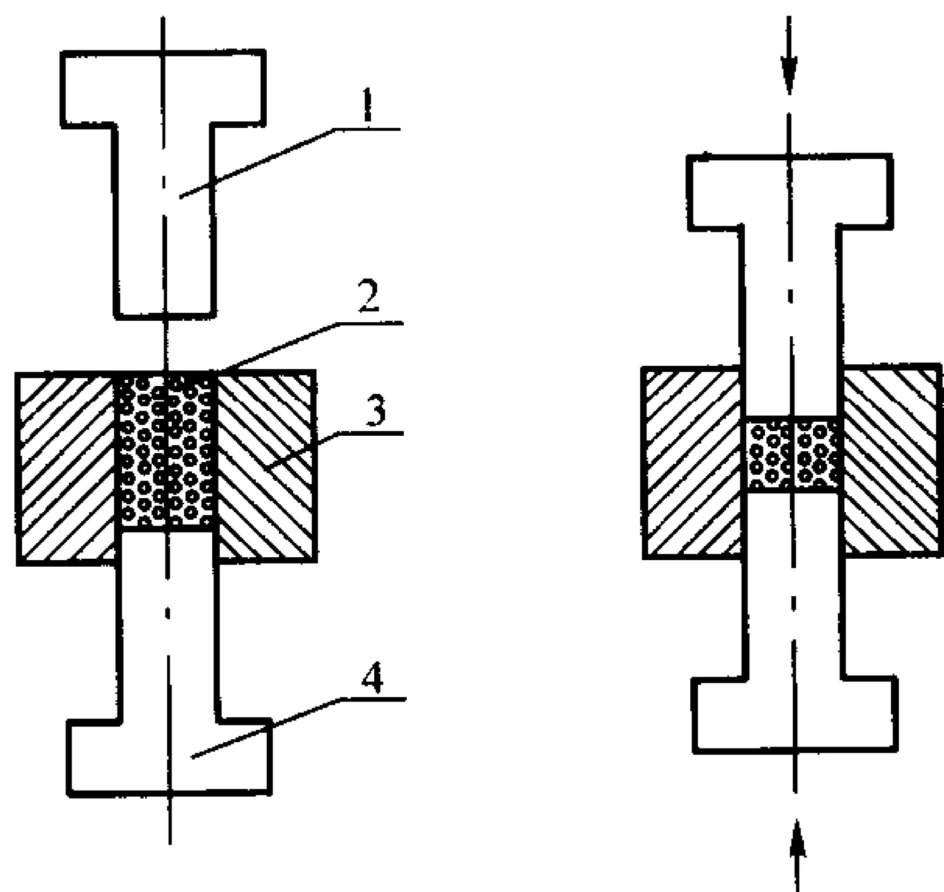


图1.5-1　金属粉末刚性模具模压成形示意图
1—上模冲；2—粉末；3—阴模；4—下模冲

粉末冶金工艺充分发挥了少、无切削加工的特点，可以制造各种精密的机械零件。粉末冶金模压成形工艺因能近终成形，具有成本低、产品一致性好等特点，在汽车、机械制造、电器等工业中已获得广泛应用。但用模压成形来生产零件也有许多不足：①几何形状受轴向压制的限制；②粉末颗粒与模具的摩擦以及粉末颗粒间的摩擦妨碍了金属粉末的完全致密化，导致了密度的不均匀；③微粉容易进入模具的间隙部分，往往会导致模冲与阴模或芯棒卡死；④密度不均匀导致烧结时不均匀的尺寸变化；⑤烧结体的力学性能受压坯密度不均匀的影响。随着粉末冶金零件新产品日益增多，金属粉末模压成形工艺、模具设计工作量越来越大，为了减少设计周期，降低成本，经验性的尝试法已逐渐被计算机模拟手段取代，但是在粉末冶金设计中的试验还有待完善，其原因是：①粉末颗粒与模壁、粉末颗粒与颗粒之间的摩擦行为、相互作用难以描述；②金属粉末变形的物理-力学特性非常复杂，难以用一个十分精确的数学模型来描述。

假如对金属粉末的力学性能及模壁的摩擦作用建模，有无数的解可以满足压制时的情况。目前，国外很多研究机构相继开发出一些粉末冶金工艺的分析软件，有一些已商业化。如NIKE或ABAQUS应用有限元法来描述密度的不均匀性；MARC具有分析金属粉末和烧结体成形过程的模块。粉末体不同于致密金属，其模拟存在许多困难，至今没有一个统一的材料模型。目前，对于粉末成形的建模工作主要有金属塑性力学方法、微观力学方法和土塑性力学方法。金属塑性力学方法是基于目前非连续体塑性力学的理论还不完善的情况，将粉末体视为可压缩的连续体，这样就可以应用连续体塑性力学的理论来处理粉末体的变形行为，在金属粉末成形中得到较广泛的应用。不足之处是同样的材料但孔隙度不一样时，屈服应力也不同，必须通过实验确定粉末材料的流变应力的平均值与相对密度和静水压力的关系。微观力学方法认为：从严格意义上讲，粉末体是非连续介质，用非连续方法更合适。为了研究粉末的微观特性，需要把粉末体视为颗粒的集合体，并建立单个颗粒行为与粉末集合体宏观行为的联系。三维颗粒模型试图从微观的角度研究颗粒特性对粉末体宏观性能的影响，以弥补连续体方法的不足，但此方法的实现还存在很多难以解决的困难，远没有达到实用的程度。虽然金属粉末压制过程在初始阶段有土壤受压的特点，但达到一定密度之后，金属粉末性能与土壤表现出较大的差异，压制全过程完全借助土塑性力学方法受到很大的局限。因此，目前运用金属塑性力学方法，在实验参数的支持下，建立一种粉末材料的基本模型才是实现粉末压制计算机仿真技术的一种可行方法。

1.1.1　塑性变形的基本特征

材料基本模型可用数学方法描述为某一应力引起的材料变形。最简单的情况，模型可简化成弹性时的应力应变方程。复杂的情况，模型包含了应力应变（应变硬化）、应变速率、温度、微观组织、各向异性和时间（蠕变和黏弹性的）对应力应变行为的影响。实际应用中，完全致密化材料的基本模型通常都需要给定一系列引起塑性流动的条件，理想状态下更需要提供材料变形后的最终尺寸的定量资料和材料最终的力学性能与显微组织的信息。按照力学叠加的原理，表现受力物体内任一点应力状态的应力张量可以分解为应力球张量（或静水压应力）和应力偏张量两部分。现设σ_m为3个正应力分量的平均值，即：

$$\sigma_m = \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) = \frac{1}{3}J_1 \tag{1.5-1}$$

式中，σ_m为平均应力，是不变量，与所取坐标无关；σ_1为x轴的主应力分量；σ_2为y轴的主应力分量；σ_3为z轴的主应力分量；J_1为应力张量的第一不变量。

应力张量的分解如图1.5-2所示。

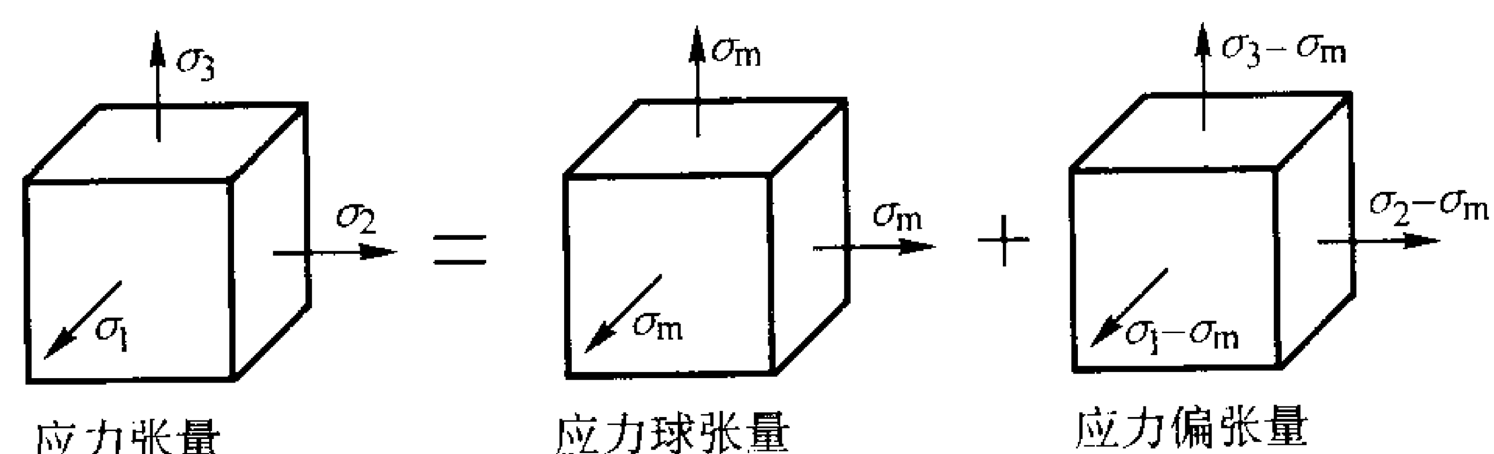


图1.5-2　应力张量的分解

应力偏张量是由原应力张量减去球张量后得到的，仍是一个张量。用J'_2表示应力偏张量的第二不变量，则：

$$J'_2 = 1/6[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2] \tag{1.5-2}$$

应力张量的第二不变量 J'_2 十分重要，被作为塑性变形的判据。

静水压应力与完全致密材料的体积变化有关，偏应力与完全致密材料的变形有关。完全致密材料基本模型的一个熟悉例子是 Mises 屈服准则，它可预测偏应力达到某一与材料性质有关的常数时，材料开始进入塑性状态。屈服条件为：

$$J'_2 = C \tag{1.5-3}$$

实验证明，对于塑性金属材料这个条件与实验结果更为接近。

以应力主轴作为坐标系的空间称为主应力空间，三向应力状态的屈服准则可以表示在主应力空间中。如图 1.5-3 的长倾斜圆柱面，均满足 Mises 准则，称为主应力空间的 Mises 屈服表面。在圆柱表面上的应力即处于塑性状态，在圆柱里面应力则处于弹性应力状态，而对于理想塑性材料，应力点不能在圆柱面之外。

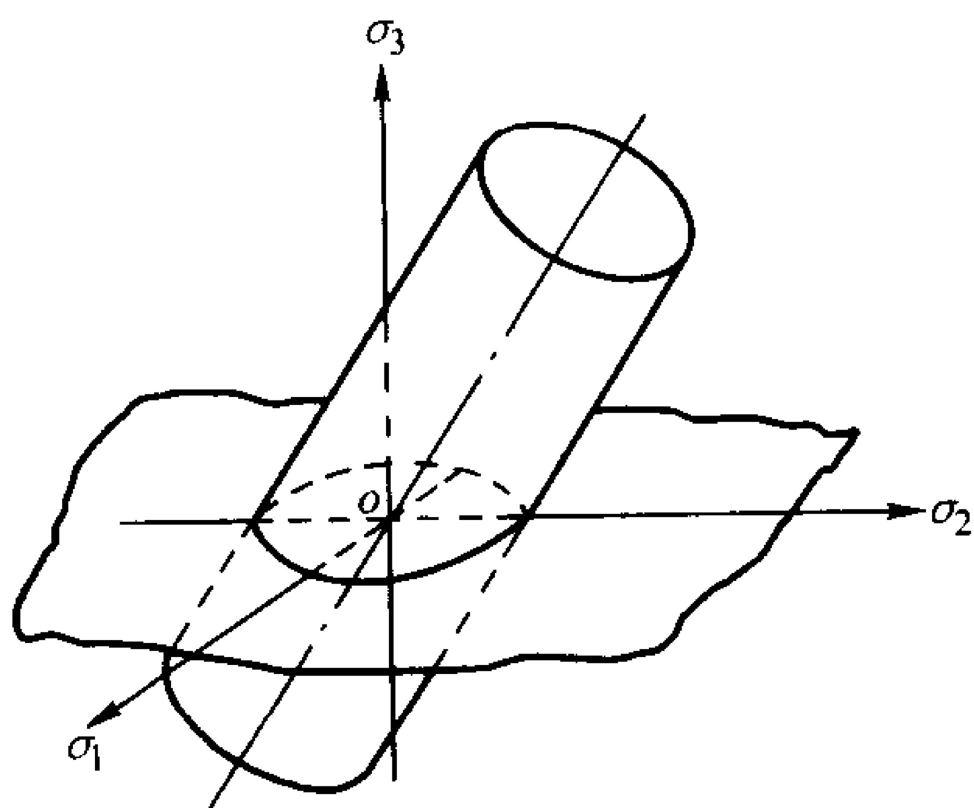


图 1.5-3　主应力空间的屈服表面

屈服表面与 $\sigma_1 o \sigma_2$ 坐标面交线就是二维平面应力状态的屈服轨迹，称为 Mises 椭圆，同样满足 Mises 准则。在 Mises 椭圆上的点均处于塑性状态。

假如塑性变形继续增加并产生加工硬化，可以认为其初始屈服仍然服从 Mises 屈服准则，产生硬化后，屈服准则将发生变化，在变形过程的每一瞬时，都有一后续的瞬时屈服表面和屈服轨迹，并随变形的进行而同心地均匀扩大，表明需要更大的应力才能使材料产生塑性流动。

Mises 屈服准则的描述可简化成图 1.5-4 所示，它随应力张量和静水压应力而变化。对所有的应力状态，塑性流动发生在虚线或虚线之上。假如材料发生加工硬化现象，屈服表面的值将增大。采用 J'-σ_m 空间图可清晰表明，材料屈服是由应力偏张量（J'_2）决定，而不受静水压应力（J_1）的影响。

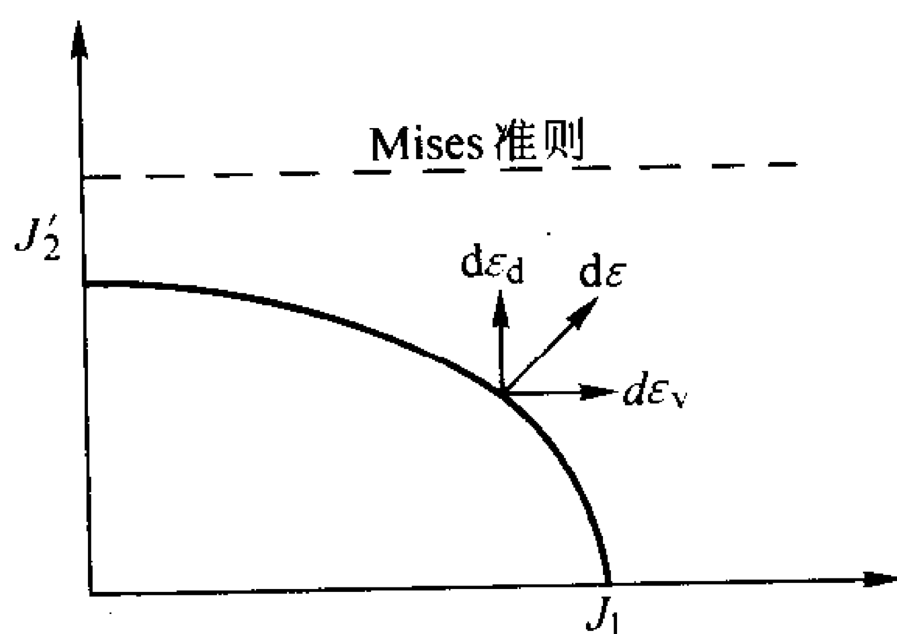


图 1.5-4　J'-σ_m 空间的屈服准则

1.1.2　金属粉末的变形及其屈服准则

粉末成形是粉末冶金的主要工序之一，粉末成形是将金属粉末制成具有一定形状、尺寸、孔隙度以及强度的预成形坯的加工过程。金属粉末的应力变形比致密金属复杂得多，可归纳为两个阶段：①压制前期松散粉末颗粒的聚合；②压制后期获得含孔隙的粉末体。在压制初期，松散粉末颗粒通过颗粒重排和移动来提高充填的致密度，当成形压力不断增加时，在颗粒间的最大接触应力会比成形平均应力大而使颗粒接触点产生塑性变形，随着成形压力的升高，颗粒接触区的应力将超过材料的屈服极限。在这个阶段，粉末被压制成含孔隙的粉末体。在整个致密化的过程中，压制力随着金属粉末的阻力增加而增大。在低压力时，粉末颗粒的重排和移动是主导机制，密度随压力而提高。在压制后期，颗粒重排和移动受限制，颗粒产生变形。由于需要克服粉末颗粒流动应力的增加，需要更大的压制力才能实现进一步的致密化，这样，单位压力致密化程度就降低了。

粉末材料是由大量颗粒构成的，每一个颗粒均可以视为完整致密体，其变形行为可以用传统塑性力学来描述。但是由这些颗粒所组成的粉末材料，其中含有一定的孔隙，是一个非连续体，这种非连续体的变形是一个非常复杂的过程，需要以多个颗粒的变形以及各颗粒之间的协调关系来研究其整体变形。即粉末材料的塑性变形与致密问题，其处理手段为非连续介质力学，其整体变形符合质量不变条件。质量不变条件不仅适合于连续体变形，也适合于非连续体变形，因此是材料塑性变形的基本方程之一。由于非连续介质力学的基础还不完善，使其在工程上的应用受到一定的限制，若将粉末材料作为非连续体来研究其变形，将会给问题的研究带来很大的不便。目前对粉末材料塑性变形理论的研究是在将粉末材料作为连续体的假设基础上进行的，即将粉末材料视为“可压缩的连续体”，这样就可以应用连续体塑性力学的理论来研究粉末材料的塑性变形。

金属粉末在压制时的基本性质与致密金属材料完全不同。从静态加载到塑性流动过程，结构上存在的小孔将产生剪应力。这样，屈服表面将取决于偏应力和静水压应力。图 1.5-4 表明了粉末金属的屈服表面受压应力和偏应力的影响。屈服表面成为与静水压应力和应力偏张量有关的椭圆的一部分，在粉末材料的屈服过程中产生变形和密度变化。标准的流动规则需要知道垂直于屈服表面塑性应变增量的方向。这样，塑性应变增量 $d\varepsilon$ 可分解为平行压力方向的体应变分量 $d\varepsilon_v$ 和平行于偏应力方向的变形应变分量 $d\varepsilon_d$，因为体应变增量与压力方向相同，而压坯的体积由于该增量而减小。

随着对金属粉末压制力的增加，椭圆屈服表面将由更大的偏应力和静水压应力构成。粉末硬化或流动应力的增加是由孔隙体致密化和金属粉末颗粒的加工硬化所导致。这样在压制过程中金属粉末压坯在 $J'_2-\sigma_m$ 空间的屈服表面就能用如图 1.5-5 所示的一簇椭圆来表示。在临界状态右边的点，体应变增量 $d\varepsilon_v$ 的方向与压力同向，压坯的体积减小。在临界状态线左边的点，体应变增量与压力取向反向，压坯的体积增加。这种应变产生的密度减小称为剪切膨胀，在金属粉末压制中出现这种应力状态显示金属粉末压坯已经破坏。区分膨胀区与致密化区的屈服表面上的点称为临界状态，随着致密化过程的进行，临界状态轨迹被定义为临界状态线，它代表剪切膨胀的 J'_2 和 J_1 的极限值。

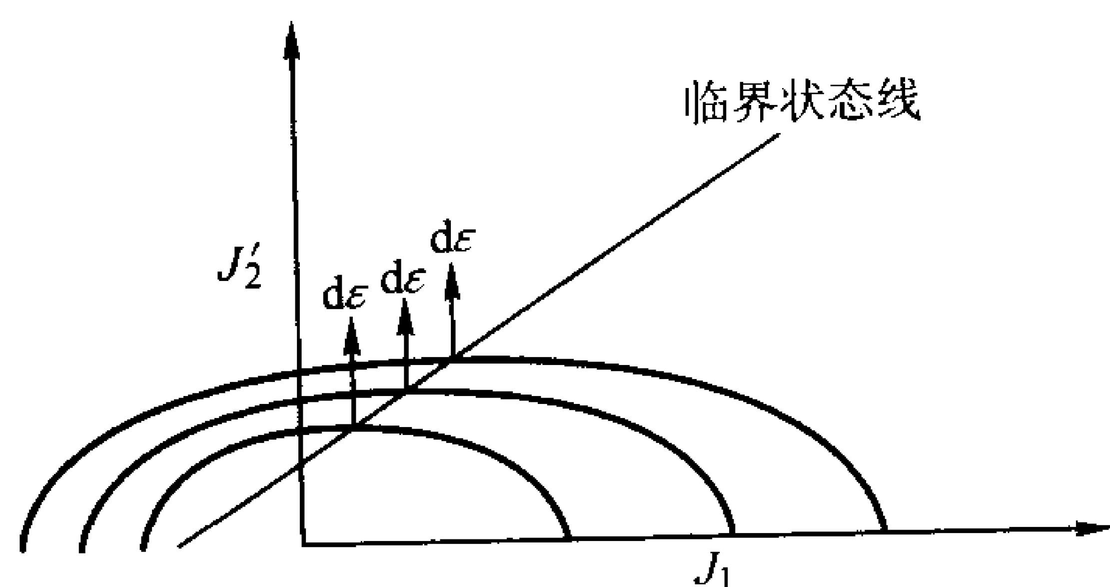


图 1.5-5　代表提高致密化的一系列屈服表面

与致密金属体的情况相同，粉末体塑性理论的中心内容之一是屈服准则建立。粉末体屈服准则是在一定的应力状态下，材料由弹性状态进入塑性状态的力学条件。由于粉末体变形的特殊性，粉末体的屈服准则的建立需要考虑如下几个问题：①粉末体在变形时的体积变化；②粉末体流动应力与相对密度有关系，相对密度越大，变形所需的应力就越大；③静水压应力对粉末体屈服的影响。从 20 世纪 70 年代开始，许多学者先后提出了粉末材料的屈服准则，这些准则都是从经典的 Mises 理论引申出来的，都建议粉末材料的屈服准则是应力张量第一不变量 J_1 和应力偏量第二不变量 J'_2 的函数，材料的屈服只与相对密度有关，均可写出如下通式，即：

$$f = AJ'_2 + BJ_1^2 - Y^2 = 0 \tag{1.5-4}$$

式中，A 为系数，是相对密度或泊松比的函数；B 为系数，是相对密度或泊松比的函数；Y 为是基体材料的流动应力或屈服应力；f 为屈服函数。

这一基本方程所描述的 $J'_2 - J_1$ 空间中的椭圆屈服表面如图 1.5-3 和图 1.5-4 所示。应用这些基本关系来描述金属粉末变形或压制过程有赖于利用经实验证实的流动应力数据与能处理粉末大变形的有限元代码相结合。这些代码一般都是基于位移或应变来计算应力，要准确地预测塑性流动的起始点，必须要利用经实验证明的随压坯密度变化的弹性性能。

1.1.3 模压成形试验资料及数值模拟

通过试验预知金属粉末压坯中的密度、应变的分布，必然对粉末冶金零件加工中的工艺设计及模具结构设计提供有益的帮助。因为压制的工艺参数，如模冲的压力、速度、上下模冲的运动方式都对粉末压坯密度、应变的分布有直接影响，通过试验分析等方法估测出压坯的密度、应变分布，可以反过来优化加工的工艺参数，以获得最优的压制质量。目前测量压坯的密度、应变的方法主要有：①测量各压制小段的质量和体积；②测量粉末压制表面及内部各标记点之间的变形；③测量粉末压坯硬度分布；④用 X 射线技术直接测量密度分布。上述方法还需要考虑特殊的技术来尽量减少摩擦对压坯密度的影响，既费时费力，还需要专门的仪器设备，而且精度不高，生产效率低，存在许多缺陷。

高级金属加工系统是一种实验装置，它能进行许多粉末加工实验，包括直接的、间接的、挤压、等静压和三维压制。金属粉末的三维压制方式已用于实际生产上，并可提供独立的压力控制和叠加轴向压力。

实验资料通常用两种方法来分析。图 1.5-6 表明金属粉末试样的体积应变、轴向应变和径向应变与总轴向应力的函数关系，例如在产生叠加轴向应力前预加 103 MPa 静水压，从 0 ~ 103 MPa 期间，径向应变和轴向应变相等，然后随着叠加应力的增加而偏离。这样，根据体积应变和轴向应变就可计算出径向应变。

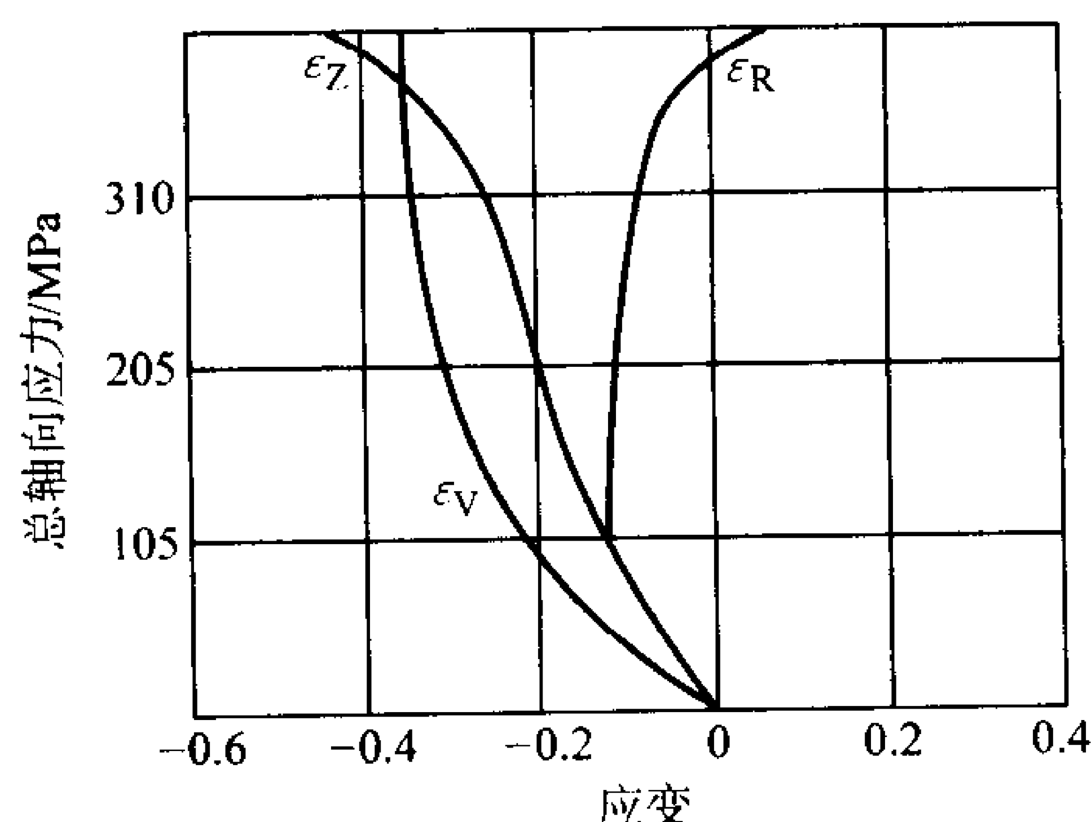


图 1.5-6 金属粉末三维加压试验的应变曲线

假如知道金属粉末试样的最初密度和应变的资料，就可以用来计算试验期间任何点的密度，这样，试样的密度就与粉末压坯的流动应力联系起来了。通过把应力状态区分为静水压力和轴向压力，就可推导出等密度的屈服表面。典型资料见图 1.5-7 所示。

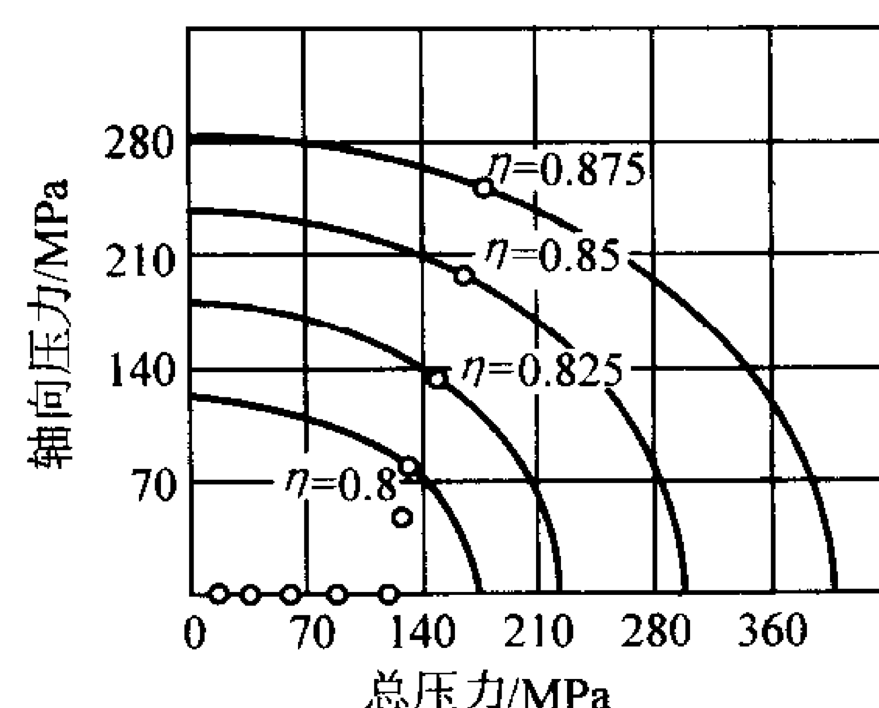


图 1.5-7 实验确立的金属粉末屈服表面

金属粉末压坯的弹性性能的测定通常都不成功。因为在弹性状态，压坯的强度不足以进行传统的抗拉试验，同样，压坯的塑性也不足以进行压缩试验。共振频率试验法可用来检测粉末压坯试样的弹性性能。用一个变频器来诱发金属粉末试样的振动，另一个用来测定那些随频率而变的振动的强度，对应于最大振动强度的频率称为共振频率，它与密度和弹性模量的关系如下：

$$f_R = KE/r \tag{1.5-5}$$

式中，K 为与试样几何形状有关的参数；f_R 为共振频率；E 为弹性模量；r 为密度。

图 1.5-8 表示铁基粉末压坯试样的弹性模量和剪切模量随密度变化的关系。

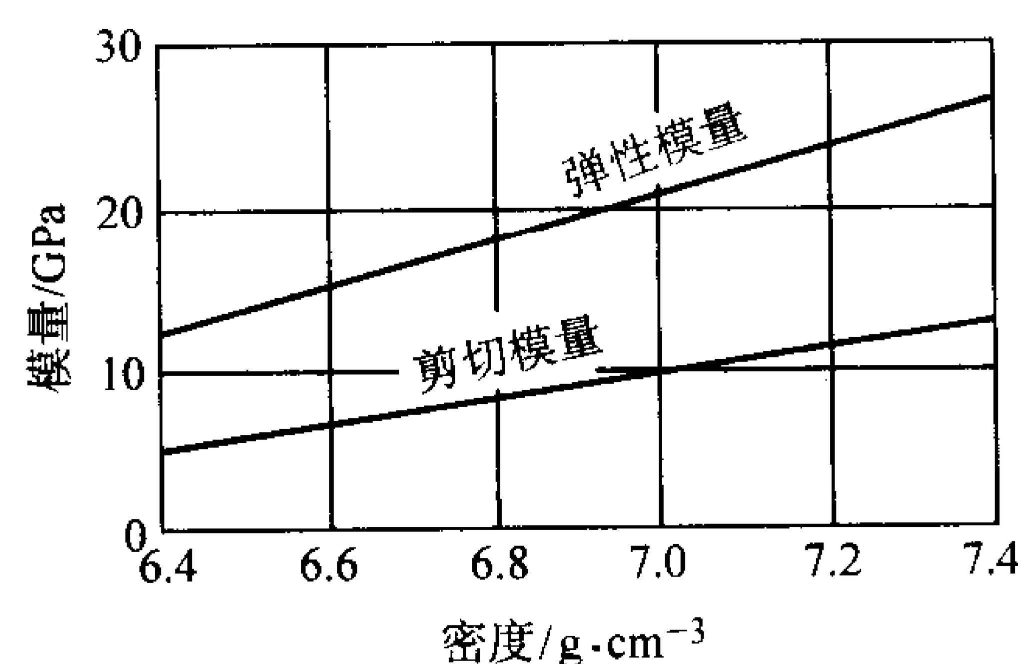


图 1.5-8 粉末压坯的弹性模量和剪切模量与密度的关系

粉末压坯的密度、应变分布分析情况也可以方便地由有限元工具和计算机通过数值模拟技术求解。这种方法的中心问题是设计有限元程序，开发计算机代码并以之为计算工具模拟压制时粉末体的流动变形特性。

有限元法是求解复杂工程的最为有效的一种数值分析方法，广泛应用于求解各种各样的边值问题。它的基本概念是将一个连续体简化为有限个单元组成的等组合体，通过将连续体离散化，把求解连续体的场变量（应力、位移、压力和温度等）简化为求解有限个单元节点上的场变量值，此时求解的基本方程是一个代数方程组，使用计算机可得到每个节点近似的数值解。求解的近似程度取决于所采用的单元模型、数量以及对单元的插值函数。这些解可提供应变图，表明温度变化或等应力区。

有限元法已经广泛用来确定应力状态和温度分布，如用于蜗轮成形中。但是在实际应用中却很复杂，需要知道一些点的滑移情况，如金属沿锻模表面的流动和在动态摩擦力条件下的滑移情况。这些条件给有限元分析的编程带来了很大的困难。

用有限元法分析金属粉末模压成形的困难之处在于产生

了大应变，这些大应变很难用传统的应力有限元方法来分析。大应变扭曲了几何网格，严重影响了有限元系统的预测能力，这样就需要在压制过程中定义一种新的节点模型，这种重新定义是很繁琐和耗时的，很有必要开发一种自动处理的技术。粉末压制过程中粉末颗粒的运动是不一致的，使金属粉末模压有限元应用更加复杂。粉末颗粒之间力的变化和模壁之间的摩擦性能都会影响密度。它们的基本关系和影响目前尚不清楚，在有限元方法中的应用还很困难。

粉末成形的有限元数值模拟方法通常有：①刚塑性有限元方法；②弹性有限元方法；③黏塑性有限元方法；④黏弹塑性有限元方法。其中①和②用于室温成形，③和④用于热变形及热等静压成形等。模拟粉末模压成形过程，由于刚塑性有限元忽略了弹性的存在，所以目前国际上实际模拟只是用弹塑性有限元法。图1.5-9表示了不同高径比的简单圆柱体的密度梯度预测。虽然摩擦作用未完全考虑进来，但模拟预测的密度变化与试验结果还相吻合。

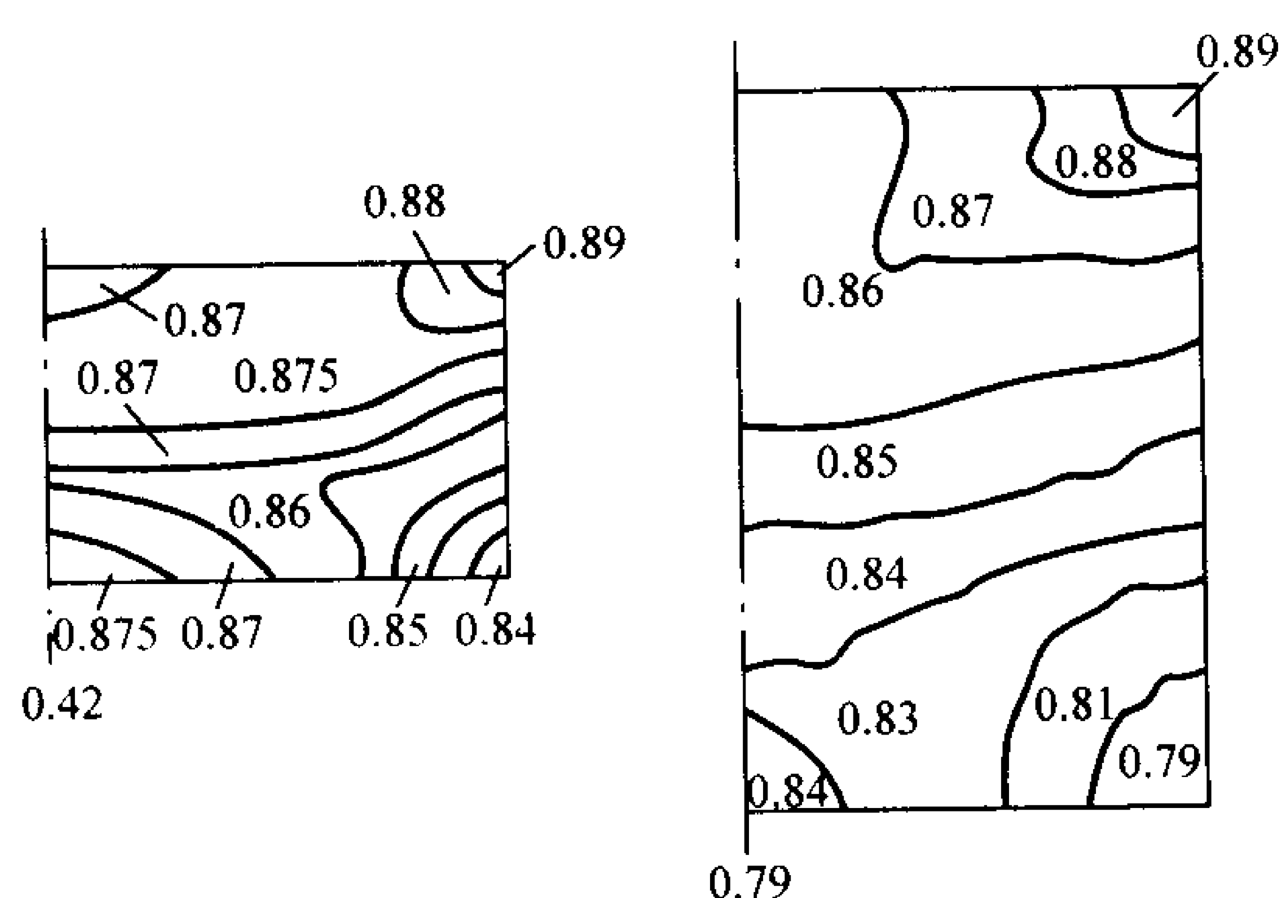


图1.5-9 模压模型预测的等密度线

1.2 金属粉末注射成形

粉末注射成形（PIM）是粉末冶金行业引人注目的零件成形新技术，是传统的粉末冶金与塑料成形相结合的产物。无论是金属还是陶瓷，都能够用注射成形大批量地生产出高密度、高性能、形状复杂的近终形状的制品。它已广泛用于计算机硬件、办公机械、医疗器械、航空航天、军工等工业领域。

粉末注射成形工艺的基本过程是将细小的特殊粉末（10 μm左右）和占体积含量约35%～50%的聚合物黏接剂混合成具有流变性的浆料，然后象塑料注射成形一样在粉末注射成形机上注射成形，并经脱脂步骤去除黏接剂，最后经1 200～1 370℃烧结30～120 min，得到相对密度达90%～100%制品。烧结时，制品的尺寸收缩达30%～50%。

与粉末的模压成形技术相比，粉末注射成形具有如下特点：①成形不受轴向压制的限制，可成形几何形状复杂的精密零件，尺寸精度可高达±0.1%；②高密度，力学性能优异；③适用范围宽，可用于金属、陶瓷、金属间化合物等材料。其缺点是黏接剂的脱除较困难，成本较高。

在粉末注射成形工序中，粉末的注射充模是最关键的一步，因为注射成形制品中可能的缺陷基本上是在这一步形成的，如裂纹、孔隙、焊线、分层、密度不均匀、粉末与黏接剂分离现象等。这就要求在生产中正确选择注射成形参数（包括注射温度、注射速度、注射压力、保压压力、保压时间和模具温度等）及合理的设计模具。以前的工艺参数都是通过实验获得的，成本高，耗时长，并且由于试验过程中随机因素的影响，实验研究很难有效地分析成形坯缺陷形成的主要原因，也难以实现注射成形工艺参数的优化组合和控制成形坯缺陷的产生。计算机模拟在这方面有着广泛的应用前景，可大大减少工艺设计时间，减少模具和制品的报废率，降低成本。

确定聚合物黏接剂粉末混合料在注射成形过程中的流变行为是应用计算机模拟技术推广粉末注射成形工艺的关键。粉末混合料的流变行为很复杂，受到黏接剂、粉末含量、温度、剪切力、粉末与黏接剂的润湿作用等因素的影响。

黏滞流动的本构方程可解决流体流动时温度、质量、动量方程间的守恒关系。例如用有限差分法能够解决模具充填时粉末的流动和冷却时连续的温度梯度的变化情况。

1.2.1 粉末注射成形的基本性质

粉末与聚合物黏接剂形成的混合物通常称为注射料。在整个粉末注射成形过程中，注射料稳定流动均匀充填模腔是其中的关键。粉末注射成形工艺涉及到的物料体系及状态，可能是纯黏性的，也可能是黏弹性的，或黏塑性的，因此，有关注射料的变形和流动过程是相当复杂的，可能既有瞬时的变形，也有蠕变。变形既可能是永久的，也可能在外力作用去除后完全恢复或部分恢复。准确地描述注射料体系的流变学的普适性本构方程难度很大，其中一个困难在于分散系属固液二相体系。

影响注射料具体充填过程和流动状态的因素很多，最为重要的包括：①模腔的几何形状；②温度场特点，即等温流动还是非等温流动；③流变学特性，即牛顿体还是非牛顿体；④密度、热导率、热容等物理参数的取值。

1.2.2 粉末注射成形的工艺模拟

粉末注射成形充模流动的模型主要有连续介质模型和颗粒模型。连续介质模型是沿用塑料注射成形过程的研究方法，不考虑注射料在流动过程中的内部结构变化及模壁冷凝层的影响，并认为流动是充分发展的，引入“润滑”近似将充模过程视为广义的Hele-shaw流动，使之成为一个相对简单的非线性动力学系统。人们可对该模型进行数值求解和模拟，在模具制造之前就能预测熔体在流道和型腔中流动情况，并进行定量计算，求得充填过程的压力、温度、剪切应力、剪应变率以及冷却时间等参数。由于材料结构自身的复杂性和注射成形产品几何形状的复杂性，在实际情况下，传统假设忽略的因素如惯性力、弹性力等却起了重要的作用。注射料流变本构方程并不一定可以简单地视为幂率模型，因为注射料中由于粉末的存在，其流变行为比聚合物复杂得多。连续介质模型的优点是容易实现有限元或有限差分法等计算方法，对宏观力学参数可进行直接计算。但其不足之处在于不能考察注射料内部的结构变化，无法预测密度分布以及粉末和黏接剂体系的分离现象等。

基于粉末-黏接剂协同作用的颗粒模型是，首先将实际形状的粉末颗粒转换成等效的球形颗粒，每个颗粒周围包覆着一层黏接剂，这层黏接剂随着颗粒一起运动。该模型直接把粉末颗粒视为一个单元，从颗粒与颗粒、颗粒与黏接剂的相互作用中导出其动量运输方程，可以直接考察粉末特性，如密度、形状、粒度、粒度分布等对流动过程的影响，监视流动过程中粉末的变化、聚集状态，以预测密度分布情况和两相分离现象等，而且颗粒模型很容易引伸至三维问题的分析。但是这种模型的实际计算相当复杂，很容易导致计算的发散，目前尚处于理论研究阶段，运用于实践还不成熟。

目前求解动量运输方程与能量方程的常用方法主要为有限差分法、有限元法和有限元/有限差分混合法。它们已成为材料成形计算机模拟技术主要的数值分析方法。有限差分法将偏微分方程利用泰勒级数展开为一个函数，根据已知边界条件求出初始值，按照一定的差分格式，利用迭代的方式，求解方程直到相邻两次解的差值达到规定小量。由于该方法为逐点近似，用离散的网格节点上的值来近似表达连续函数，一般不能保证解的光滑性，故难以处理不规则的几何

形状和复杂的边界条件问题。有限元法是应用极广泛的数值计算方法，几乎能处理所有连续介质的偏微分方程问题。该方法将区域离散为若干个单元，单元之间有节点相互连接，节点的参数是基本未知数，在每个单元之内用节点来确定一组近似的函数，将每个节点的近似函数集合起来就形成一个泛函表达式，对该函数取驻值并满足边界条件即可得到一组方程，求解此方程组即可得到相应的近似解。有限元法是分段（片、块）近似，在单元内近似解是连续解析的，在单元间近似解也是连续的。有限元法得到的是一个充分光滑的近似解，在单元内导数存在，在单元之间的边界上解满足所谓兼容性条件。对于求解区域的单元剖分有限元法没有特别的限制，剖分灵活，特别适于处理具有复杂边界的实际问题。一般来说，有限元法比有限差分法更准确，但要占用更多的内存，更复杂的编程，更长的运算时间。计算任意平面几何形状型腔充模流动的主要困难在于确定熔体流动前沿位置和时间之间的函数关系，在给定型腔的几何形状、流动条件、材料热力学性质和黏性系数时，通常采用有限元/有限差分混合法来处理，即用有限元法求解压力场，用有限差分法求解温度场。此法采用有限单元描述平面中的几何形状，而有限差分网格描述温度、速度、黏度、剪应变率沿厚度方面的变化。

粉末注射成形计算机模拟目前所基于的数学模型在很大程度上进行了简化，忽略一些重要参数的影响，模拟结果与实验有一定偏差。比如在充模流动过程中，模壁温度的变化对注射料熔体的黏度影响显著，熔体的流动性能会发生很大的变化，另外注射料内部的结构变化、两相分离现象和凝固层的产生对充模过程都有很明显的影响。只有当数学模型和数值模拟的结果经多次实验检验和理论证明后，数值模拟的结果对实验研究和生产才具有重要的指导意义。

1.3 热等静压

热等静压（HIP）是指在高温作用下，使物料同时经受等静压制的一种工艺。它不但用于粉末体的固结，使传统粉末冶金工艺的成形与烧结合并在一起完成，而且还用于工件的扩散烧结、铸件缺陷的消除和复杂形状零件的制造等。热等静压模型是以高温高压下粉末固结的基本关系为基础的。在热等静压工艺中，通常采用惰性气体（氩、氦）作为压力传递介质，也可采用液体或固体颗粒作为压力传递介质。热等静压成形的基本特点是：①可以生产形状复杂的近终形大型粉末冶金制品，并使制品达到理论密度；②粉末制品晶粒细小、均匀、成分无偏析，具有较高的力学性能；③可用来生产各种金属、陶瓷、硬质合金以及复合材料等粉末冶金制品；④热等静压工艺比较复杂，设备投资大，只有对具有特殊性能要求的高合金产品才能显示出其优越性。但是对于复杂形状的零件，往往会由于难以控制尺寸精度而造成成本较高。

目前，在实际生产应用当中，一般都采用反复试验的方法来确定装粉和决定零件形状的包套的尺寸，这种方法不仅不能够保证热等静压坯料的质量，而且还存在着设计周期长、成本高、产品尺寸精度差以及密度不均匀等问题，消耗了大量的人力、物力和时间，往往一次反复试验需要几个月的时间才能完成。为了达到提高生产效率、降低成本的目的，在设计过程中必须快速准确地预测成形零件的最终形状。

随着计算机技术的发展，计算机模拟成为一种快速有效的设计方法，可以取代实际的热等静压试验，从而降低包套设计成本和新零件的交货时间。应用计算机模拟后，包套设计周期只需几天或几个星期，而无需几个月，并且还节约试验的成本。

1.3.1 热等静压模型的一般条件

热等静压从本质上来说也是一种热加工工艺。热等静压过程中的粉末固结和热量迁移是同时进行的，固结中的物理机制包括塑性屈服、蠕变和扩散，而粉末压制过程中的局部压力和温度决定了这些物理机制对粉末固结所起的作用。同时粉末固结中的热量迁移（主要是热量传导）又深受局部相对密度的影响。因此，必须结合热力学来分析热等静压。

建立热等静压加工程序的模型需要解决下列方程：①运动方程；②质量守恒方程；③基本方程；④初始和边界条件的合理设定。

要完全说明粉末压制模型和包套用料的问题，需要作一系列的试验。试验的方法和数据分析在下一节会有说明。在讨论建模之前，区别清楚由粉末颗粒本身引起的微观变形和由粉末聚合体引起的宏观变形（这种变形看成是连续的）是十分重要的。在宏观范围，像应力和应变这些变量，可以由少量但包含了足够颗粒的能够构成宏观体系的有代表性材料单元来确定。很显然，要想获得准确的所需变量参数，就必须知道具体的颗粒数目、颗粒形状和尺寸这些边界值。而在微观范围，就要获得对每个粉末颗粒具有某些普遍意义的变量参数。因而，对微观范围而言，实际的变量参数可取其平均值。上述的两种变形形式，构成了建模方法论的基础，既将粉末材料看成一个整体来研究其机理，又将颗粒视为独立的个体来研究其所具有的某些普遍意义特征，这样有助于深入了解粉末材料内在的机理演变。在热等静压中，黏塑性建模已经得到了快速的发展。

1.3.2 基本模型

幂律蠕变仅反映包套材料的流动行为。粉末的流动行为可考虑为单个颗粒流动行为与粉末聚合体流动行为的综合作用。这可用微观的、黏塑性的势能函数或屈服函数 Φ 来描述。这个函数表明了屈服点随相对密度的变化：

$$\Phi = S^2 + bp^2 + cs^2 = 0 \tag{1.5-6}$$

式中，Φ 为屈服函数；S 为代表粉末聚合体偏应力的数值；s 为代表粉末颗粒偏应力的数值；p 为压力；b 为相对密度的函数，由试验确定；c 为相对密度的函数，由试验确定。

以这个模型为基础，需要如下粉末材料的特征量：①粉末颗粒的流动行为；②基本关系，即粉末聚合体的 $b(\rho)$ 和 $c(\rho)$ 参数；③粉末比热容与温度的函数关系；④粉末热导系数与密度的函数关系。

另外，必须通过对粉末冶金零件的热等静压成形过程进行基本的有限元模拟和实验测试，从而确定模型的精确度。实验一定要针对特定的粉末和包套材料。而粉末实验检测的描述是由粉末颗粒流动行为和粉末聚合体基本函数来决定的。

1.3.3 部分热等静压检测

宏观范围的边界值问题的解，包括流体静压力下的粉末聚合体，可以从下面的解析表达式和研究颗粒流动行为的幂律蠕动模型中得到。而相应的密度变化可表示为：

$$\dot{\rho} = A\exp\left(\frac{Q}{RT}\right)^{(n+1)/2} p^n \left(\frac{b(\rho)}{c(\rho)}\right)^{(n+1)/2} \rho^2 \tag{1.5-7}$$

式中，Q 为活化能；R 为气体常数；T 为绝对温度；ρ 为密度；p 为压力；A 为蠕动系数；n 为蠕动参数；$b(\rho)$ 为相对密度的函数；$c(\rho)$ 为相对密度的函数。

将这个微分方程式求积分，可以得到在不同使用温度和压力循环下的密度分布。从式（1.5-7）知道，密度的变化率取决于温度和压力。方程（1.5-7）中的其他重要特征变量，其一是温度临界值，温度临界值以下，密度变化率几乎不受压力的影响；其二是压力的大小范围，在临界范围以下，密度变化率受温度的影响很小。了解温度和压力之间的相互关系非常重要，可以避免在热等静压过程中致密化过早

发生，又或者由于太慢而致使材料在高温下暴露时间过长而限制了产量。然而，研究温度和压力对密度变化的影响，主要目的还是得出准确的材料特性，这些特性由一系列在不同时间测定的温度和压力数据组成，从而得出从较低的相对密度（大约为75%）到全致密的密度分布。

1.3.4 包套的影响

在热等静压工艺中，不论是将粉末直接装入包套一次成形，还是将冷等静压坯再次进行热等静压的二次成形，原则上均应采用包套。包套的主要作用首先是作为气密性容器，在装入粉末或冷压压坯后经过真空抽气可排除粉末中的气体和水分，并在热等静压过程中可保证压力介质不进入粉体孔隙，从而确保成形材料的质量。另外，包套作为模具，可使所装入的物料压成预定的形状和尺寸。实践证明，即使少量的气体进入粉末基体，也会引起热等静压件性能显著下降。热等静压工艺的成本较昂贵，因而包套的选择、设计和加工质量具有十分重要的作用。包套的损坏和设计的失误都将降低热等静压工艺的效益，甚至导致高压炉体的损伤。

影响热等静压成形零件几何尺寸变化的原因有好几个都直接与使用的包套有关。其中的一些原因涉及到粉末是否完全填充和排气，较差的粉末质量及包套焊接处附近壁厚不均匀性。即使上述问题都不存在，粉末填充操作也完全符合要求，但由于包套不同部位，例如角落，会产生不同的效果，仍然会产生粉末致密化程度不一致的情况。包套较厚处能够对HIP单元产生气压屏蔽作用。为了说明在粉末中屏蔽气压与有效压力之间的差别作用，已经提出了一些研究方案，这些方案是基于在不同温度和压力情况下包套的流动特性，研究所得到的差别值已用于修正材料模型。与压力不同的是，温度屏蔽由于包套厚度可以忽略不计，而无需考虑。需要强调的是屏蔽作用只对温度和压力梯度较大部件才有明显影响。

1.3.5 校准和实验验证

粉末热等静压材料模型校准和验证包括如下几个步骤：

1）与实际HIP生产相似，在短的HIP加工周期内获得热等静压棒；

2）机加工该棒使之成为试样；

3）测量试样的密度；

4）计算压力修正因数（对粉末的有效施加压力和实际施加在包套外表的气体压力的比较）；

5）计算相对密度与热等静压温度和压力的关系；

6）以不同的应变速率和温度对不同密度的试样做压缩试验检验；

7）修正真实应力－应变曲线以获得在压缩试验中的体积变化；

8）测量压缩试样的密度，得出每个试样轴向压力与最终密度之间的关系；

9）根据以上所得结果，计算出参数$b(\rho)$和$c(\rho)$，这两个参数是方程（1.5-5）中的加权函数；

10）测量部分热等静压和全致密材料的一系列相对密度的导热性和比热容，获得相对密度和导热性从25℃到HIP温度之间的关系。

2 热等静压工艺模型化

热等静压（HIP）是一种材料加工技术，热等静压处理是在高温下，对粉末零件或压坯施加以高的等静气体压力，以使颗粒之间相结合。通常用这项工艺制造全密实（即100%理论密度）材料制品，有时也用于生产部分密实的制品。在加工过程中，压坯各个面受到的压力相同。

关于金属粉末的HIP，温度范围从用于铝合金的480℃到用于钨粉的1 700℃左右。在HIP处理中，最常用的介质是高密度氩气。压力范围为20～300 MPa，最常用的压力为100 MPa。

HIP工艺是1955年Saller等在美国Battlelle Memorial Institute发明的。HIP起初用于包层核燃料元件的扩散连接。1964年第一次实现了铍金属粉末的固结“成形”。1972年，在美国与瑞典实现了高速工具钢的大量热等静压。在1970～1980年期间，美国空军材料实验室将HIP工艺扩展到了制造镍基高温合金与钛合金粉的预成形坯和近终形锻件。在20世纪70年代，还发现可用HIP处理铸件，在铸件的主要形状特征不变形的条件下，使复杂形状铸件内部的孔隙永久愈合。现在，这项处理仍然是HIP工艺的一项主要用途。

当今，在粉末冶金生产工艺中，HIP工艺的应用涉及到：由钢粉与不锈钢粉生产发电透平机零件和油田管道与阀的近终形件；由镍基高温合金制造航空发动机的涡轮盘与轴（这种形状都具有适于声射检验的“当量方块”截面），镍基合金的粉末冶金锻件和轧制的预成形坯；镍基合金的粉末冶金integral轴向柱塞泵和透平转子叶轮；粉末冶金钛合金的坯料、锻件的预成形坯及异形件；工具钢的坯料（轧制加工用）、大型模块及复合结构件；铍、铌合金及其他难熔金属的最终形粉末冶金件；以及弥散与纤维强化的粉末冶金铝合金。用金属粉末冷压制、烧结及HIP处理制造的小型零件有：由元素粉末混合粉制造的钛基合金、工具钢的异形件，稀土磁体，以及工具、模具、轧辊、耐磨零件，还有由钨-钴硬质合金和其他碳化物复合材料制造的密封件。按照大小与形状复杂程度，由铁基与镍基合金制造的油田管道与阀代表HIP工艺的前沿；按照力学性能，航空发动机用的镍基合金粉末冶金件代表HIP工艺的最高工艺水平；用HIP工艺制造的工具钢代表最大的生产吨位。全世界仍然在用HIP处理粉末冶金钨-钴硬质合金零件。但是，为缩短生产时间与减低生产成本，大多数生产厂商已转向采用烧结/HIP复合工艺。

由上述不难看出，通过HIP处理生产的粉末冶金制品，形状复杂和原料昂贵。为节约原料，减少切削加工量，尽量快速生产出近终形零件，使HIP工艺最佳化，开发了HIP工艺模型。

为使HIP工艺模型化，一直试着用数学方法定义固结，其目的是预测最终产品的性能或者是形状。这项工作已进行了近30年，大多数模型的起点或者是微观的或者是宏观的，前者的构成方程是基于高应力作用下的颗粒相互作用，后者将粉末作为多孔性材料连续体开发了屈服准则。第三条途径局限于形状预测，是基于分析长期积累的实际生产经验，推导经验性模型。这一节将评述这三种方法和说明各种模型的现状与效果。

表1.5-1所列为本节中关于HIP模型化使用的术语。对于一些性能或参数文献中使用的符号往往不同；另外，由不同作者开发的构成方程，其中使用的材料性能参数，在一些场合术语相同，但数学定义不同，在一些场合，它们有自己独特的数学描述。

表 1.5-1 方程中使用的术语

符号	定　义
α	与屈服方程中的 J_1 一起使用的相对密度的函数
β	与屈服方程中的 J_2 一起使用的相对密度的函数
ε	应变
$\dot{\varepsilon}$	应变速率
ε_0	幂律蠕变方程中的材料性能

续表 1.5-1

符号	定义
$d\varepsilon_{eq}$	等效基体应变增量
θ	温度
$\delta\lambda$	非负性常数
σ	应力
σ_1、σ_2、σ_3	主应力
σ_{av}	平均应力
σ_m	液静压应力
σ_{eq}	等效应力
σ_0	蠕变方程中的材料性能参数
σ_y	材料的屈服应力
τ_s	剪切应力
ϕ	与应力-应变方程中的液静压应力一起使用的相对密度的函数
b	在各种屈服函数中使用的材料常数。可能具有不同的特定含义
f、f_1、f_2、f_3	在不同屈服函数中使用的函数。可能具有不同的特定含义
k	完全密实产品的热导率
k_D	作为相对密度的幂函数的热导率
l_i	压坯的特征起始尺寸
l_f	压坯的特征最终尺寸
m	各种屈服函数中的材料常数
n	幂律蠕变指数
A	幂律蠕变系数
D	于任何时间粉末的相对密度
D_0	粉末的起始相对密度
$\dot{D}$	致密化速度
F	屈服函数
J_1	$\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3$，应力张量的第一不变量
J_2'	$[(\sigma_1-\sigma_2)^2+(\sigma_2-\sigma_3)^2+(\sigma_3-\sigma_1)^2]$，应力偏张量的第二不变量
P	压力
P_{eff}	对每一粉末颗粒的有效（接触）压力
P_{lim}	将造成屈服的外部压力
Q	蠕变的活化能
R	半径
R_0	普适气体常数
T	温度
V_i	粉末容器的起始体积
V_f	HIP 后粉末容器的最终体积

2.1 经验模型

最早的模型或对尺寸变化的预测都是基于粉末的初始充填密度（理论密度的百分数）与各个方向的收缩相同。总的体积收缩是依据下列分析计算的：

$$\frac{V_i - V_f}{V_i} = 1 - D_0 \tag{1.5-8}$$

式中及下列各式中物理量的定义见表 1.5-1。假定体积可用直线性尺寸的立方米来计算，则：

$$l_i^3 = V_i \tag{1.5-9}$$

$$l_f^3 = V_f \tag{1.5-10}$$

若各个方向的收缩相同（各向同性），则

$$\frac{l_i^3 - l_f^3}{l_i^3} = 1 - D_0 \tag{1.5-11}$$

$$\frac{l_f}{l_i} = D_0^{1/3} \tag{1.5-12}$$

最终尺寸是初始尺寸乘以起始相对密度的立方根。换言之，各个方向的收缩或每个直线性尺寸的收缩等于（$1-D_0^{1/3}$）。

倘若知道了起始密度和要求的最终尺寸，根据这些方程，就能计算出得到特定的最终尺寸所需要的粉末的起始形状，即起始尺寸。但是，各向收缩相同的前提限制了有效性。倘若对一球形容器进行热等静压和不产生热的梯度，则收缩是均一的，可是其他起始形状在各个方向的密度都是不同的。但是，当起始充填密度大于 0.65 和若容许通过后续切削加工制造成近终形状时，这是一个良好的起点。加工余量大时，总是能制造出令人满意的零件。但是，为可进行切削加工增加的粉末重量，可能使该生产工艺过于昂贵，因此，可能是一种不经济的解决办法，但可根据非球形参数的经验来修正收缩。美国 Crucible 公司根据对近终形零件生产数据的不断分析，开发了一个模型。这是对各向同性计算的一项重大改进，当可将一形状复杂的零件分解成简单的圆柱体、矩形棱柱体、中空圆筒体或球体时，计算的结果很好。这个模型中的重要变量是起始密度、长径比、圆柱体的面积/端面面积及外径的绝对值。鉴于这个概念涉及根据分析已有数据构建初始容器（包套），可认为它是一个“专家系统”。Crucible 公司的设计方法（使用他们的收缩数字传送总线（shrink bus）软件）如图 1.5-10 所示。

这种方法实际使用已有 15 年。生产数据的统计分析表明，用于同一零件重复性良好，但如同图 1.5-10 中空圆筒菱形右边的问号所示，这个模型有一些严重的局限性。其用于预测薄壁容器与较简单的形状结果良好，当开始试图预测曲线表面如何收缩时，得到的结果将是不正确的。已知还有另外两个经验模型。瑞典生产工程学院（Swedish Institute of Producion Engineering）也是依据对生产数据的分析，采用与 Crucible 公司相似的因素，建立了一个经验模型。第三个模型是 Powdermet Sweden 提出的，和 Crucible 的一样，也是从事近终形设计。他们报告了估算的有限元模型，但容量设计却是基于他们的生产经验。要较精确地控制复杂形状零件 HIP 后的形状，需要对致密化机理和 HIP 周期对形状变化的影响有更基本的了解，但这超出了经验模型范畴。

2.2 微观模型与机理

20 世纪 80 年代初，Ashby 等倡导基于固结过程中粉末颗粒之间的相互作用，建立 HIP 工艺的微观机理的机械学模型。关于这个课题的大部分工作是由 Ashby 与其合作者完成的，为后来的研究者进行进一步研究开辟了多条途径。他们根据粉末充填和如何以粉末颗粒为基准来确定孔隙度，将整个固结过程分成三个阶段。阶段 0 描述的是松装粉末充填达到的密度；阶段 1 描述的是孔隙仍然连通时致密化的初期阶段（相对密度小于 0.9）；阶段 2 描述的是残留孔隙呈小孔洞状时的最终致密化（相对密度大于 0.9）。后两个阶段的示意图见图 1.5-11。

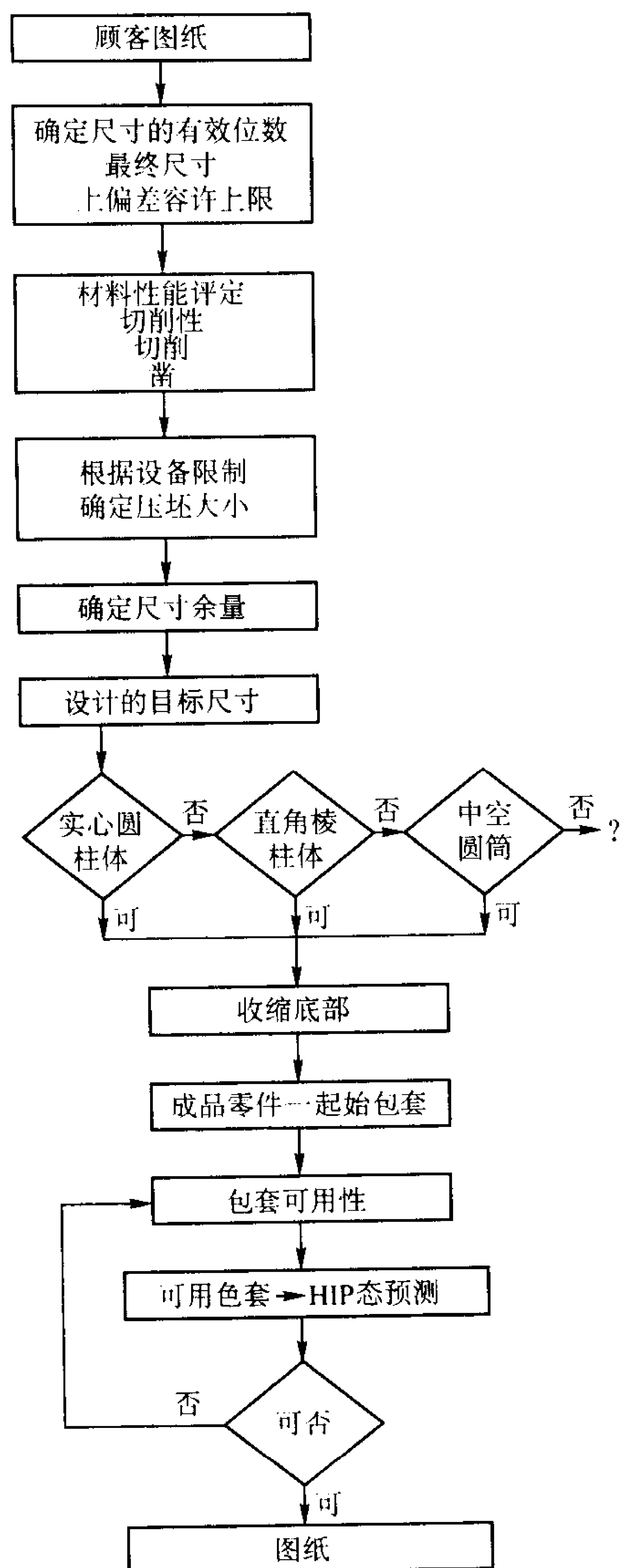


图 1.5-10 Crucible 公司的设计程序

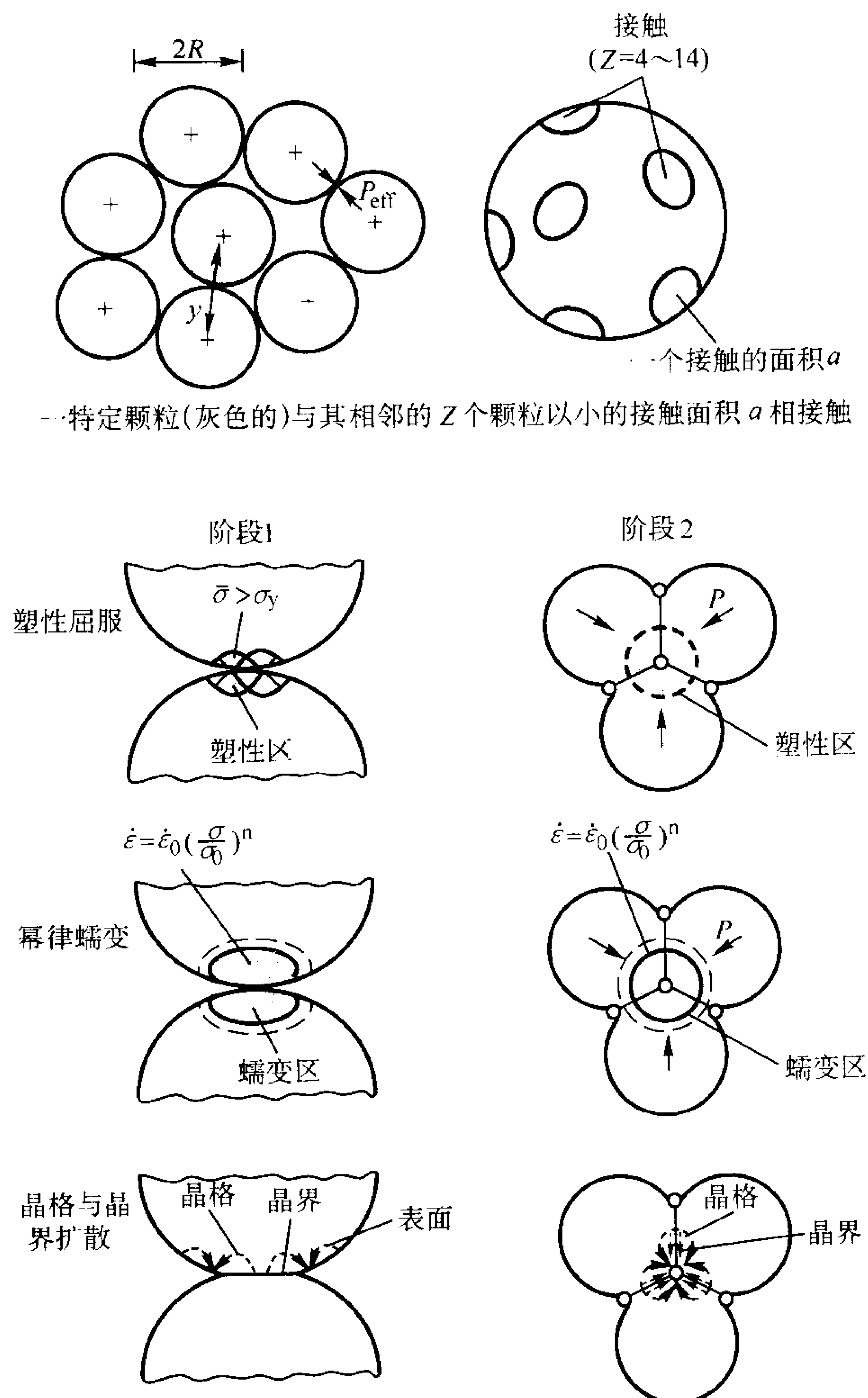


图 1.5-11 Ashby 的致密化阶段 1 与阶段 2

这项工作假定粉末由单一尺寸的球形颗粒组成，但其他研究人员曾试图用非单一尺寸的球形颗粒来确定致密化速率。Ashby 认识到，在 HIP 周期中，于任一给定时间，致密化机理都决定于温度与压力，并推导出了塑性屈服、幂律蠕变、Nabarro－Herring 蠕变及扩散在每一阶段的方程式。关于表述这些机理在每一阶段所用方程的全部推导工作可参见有关文献。在这里只介绍推导的最后结果。

1）塑性屈服致密化　假定作用于颗粒的有效压力 P_{eff} 等于或大于材料屈服应力的 3 倍，则在起始阶段产生屈服。产生屈服的外部压力恰好为：

$$P_{lim} = 3D^2 \frac{D - D_0}{1 - D_0}\sigma_y \tag{1.5-13}$$

鉴于屈服是一与时间无关的机理，倘若有效压力大于屈服的极限压力，则致密化速率将是无限大的。而且，当有效压力小于极限屈服压力时，致密化速率为 0。

2）幂律蠕变致密化　蠕变变形也产生致密化。呈现幂律蠕变的固体的构成方程为：

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0\left[\frac{\sigma}{\sigma_0}\right]^n \tag{1.5-14}$$

式中，σ_0 与 n 是材料性能；$\dot{\varepsilon}$ 与 σ 分别是等效应变速率与应力。

在阶段 2，致密化速率变为：

$$\dot{D} = \frac{3}{2}\left[\frac{\dot{\varepsilon}_0}{\sigma_0{}^n}\right]\frac{D-(1-D)}{([1-(1-D)^{1/n}]^n)}\left[\frac{3}{2n}P\right]^n \tag{1.5-15}$$

虽然，在阶段 2 后期零件的致密化产生 Nabarro－Herring 蠕变与扩散，但由于这些机理产生的密度与几何形状的相对变化和塑性屈服与幂律蠕变相比，通常要小。对于所有机理都已研制出了方程式，在相关文献中连同推导都可以找到。

3）HIP 图　这些方程主要用于构建 HIP 图。这些 HIP 曲线图等同于导致特定的温度/压力区致密化的主要机理，可用来定性地预测致密化速率和固结时间与压力及温度的关系。通过评估每一种致密化机理的贡献和将它们加起来给出总的致密化速率构建成 HIP 图。像每一个机械学模型一样，HIP 图需要材料的性能数据。从 Ashby 的软件程序 HIP 6.0 可得到许多材料的数据，以及如何构建与使用这些 HIP 图。使用者指南详细说明了如何构建 HIP 图和分析图的数据。这种软件程序的输出方式为下列三种方式之一：温度与相对密度，压力与相对密度，以及压力与温度。

图 1.5-12 所示为一典型的 HIP 图。这是一个工具钢的密度－温度图，其在恒压 100 MPa 下，起始相对密度为 0.69。三种时间是 5、30 及 180 min。使用的幂律蠕变的幂为 7.5，这个值来源于文献。鉴于蠕变是热等静压固结的主要机理，致密化速率对幂律蠕变的幂很敏感。倘若对于这种材料值 7.5 不正确，则致密化速率将产生误差。实际试验数据表明，若幂为 3.5，则在预测的致密化速率下，大直径零件可以完全固结。这是第一次表明，标准的材料性能参数可能是任一 HIP 模型不精确的主要原因。

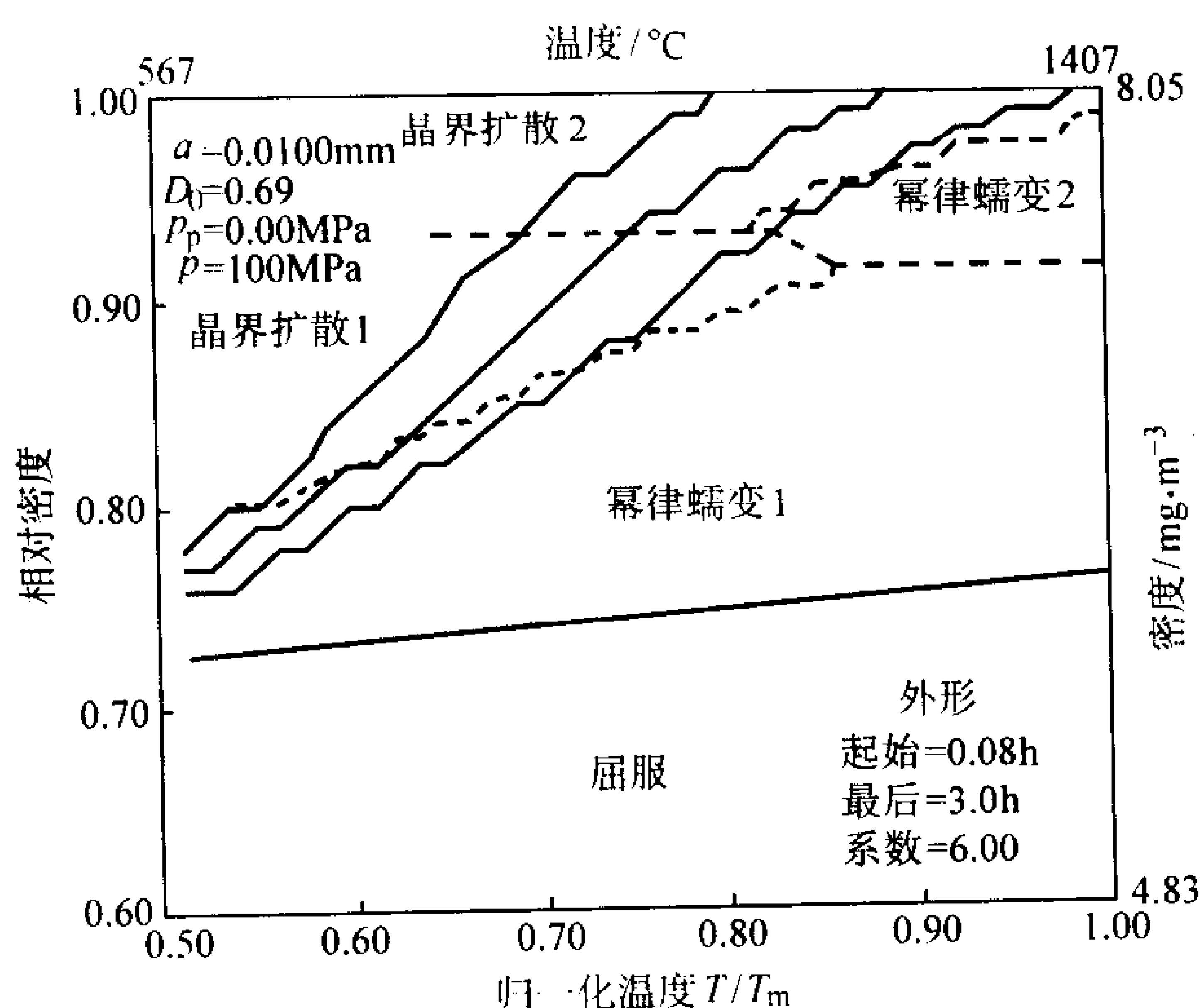


图 1.5-12 蠕变幂 = 7.5 的工具钢的 HIP 图

应该注意二点：①虽然这些图不能提供在一个生产周期中产生的定量变化的图象，但是提供的于给定的温度或压力下，在不同时间致密化变化的定性导向图是很有用的；②易于确定致密化的主要机理。HIP 图的一大优势是，将数据与程度输入后运行 1 min 左右，在短时间内通过构创几幅图就能获得大量资讯。

4）总结 虽然微观模型的最佳应用是定性评估，但一直在用来测定小型圆柱状容器（长度 100 mm × 直径200 mm）HIP 时的收缩与尺寸变化。这项工作表明，HIP 处理时，粉末中的温度梯度可能造成致密化前沿，是产生异常的或各向异性形状变化的主要原因。Aren 与 Navara 在测定不同的几何形状对致密化的影响时，也证明了这种相同的影响。兹将开发微观模型的贡献、意义及用途汇总如下：

① 获得关于 HIP 工艺详细的微观资讯，即可开发出数学方程，从而建立在工艺过程的不同的温度/压力区的致密化机理。

② 这项工作大部分用于培训那些不熟悉 HIP 工艺者，和用作工业规模检查工艺过程的方法。

③ 专用计算机的计算机程序可帮助评估不同的 HIP 周期对致密化动力学可能产生的影响。这些 HIP 图对金属粉末如何固结提供了大部分基础知识。

④ 认识到了需要将传热与致密化方程结合起来定量地描述 HIP 工艺过程。

2.3 HIP 的宏观模型

（1）1990 年以前的发展

最早试图研究宏观模型的是 Kuhn、Downey 与 Green，他们在著作中提出了多孔性金属的塑性理论。他们独自研制出了这些材料的屈服准则与应力 - 应变关系。这些理论都提出了屈服准则下是应力张量第一不变量 J_1 与应力偏量第二不变量 J'_2 的函数。关系式可表示如下：

$$F = (\alpha J_1^{\,2} + \beta J_2^{\,2})^{1/2} \tag{1.5-16}$$

式中，α 与 β 为相对密度的函数。

他们还确定了应力 - 应变的关系：

$$\mathrm{d}\varepsilon_i = \mathrm{d}\lambda(\sigma_i - \phi\sigma_m) \tag{1.5-17}$$

式中，ϕ 为相对密度的函数；$\mathrm{d}\lambda$ 为正的常数；σ_m 为液压静应力。

Shima 与 Oyane 基于这项工作，将式（1.5-16）重写如下：

$$F = \left[\frac{(\sigma_1-\sigma_2)+(\sigma_2-\sigma_3)+(\sigma_3-\sigma_1)^2}{2} - \left(\frac{\sigma_m}{f}\right)^2\right]^{1/2} \tag{1.5-18}$$

式中，f 为液静压应力分力 σ_m 对多孔性体屈服起始的影响程度，是相对密度的函数。他们的多孔性材料屈服准则和应力 - 应变关系的表示式为：

$$\sigma_{eq} = \frac{1}{D^m}\left[\frac{(\sigma_1-\sigma_2)^2+(\sigma_2-\sigma_3)^2+(\sigma_3+\sigma_1)^2}{2} - \left(\frac{\sigma_m}{f}\right)^2\right]^{1/2} \tag{1.5-19}$$

$$\mathrm{d}\varepsilon_i = \mathrm{d}\lambda\left[\sigma_i - \left(1-\frac{2}{9}f^2\right)\sigma_m\right] \tag{1.5-20}$$

式（1.5-19）中的 f 与 m 都是用简单的压缩与拉伸试验测定的，可由下式得出：

$$f = \frac{1}{2.49}(1-D)^{0.514} \tag{1.5-21}$$

$$m = 2.5 \tag{1.5-22}$$

$$\mathrm{d}\lambda = \frac{3}{2}\times\frac{1}{D^{2m+1}}\times\frac{\mathrm{d}\varepsilon_{eq}}{\sigma_{eq}} \tag{1.5-23}$$

这些基本方程都适用于闭合模压缩分析，计算的烧结铜的压力 - 相对密度的关系与试验结果很吻合。这项工作虽然没有涉及到 HIP 工艺本身，实际上，可用作所有后续连续体模型的基础。式（1.5-19）中的函数 f 与 m 在先前的著作中都是以同样形式出现的，因为这是首创的成果。对于每一种特定材料，都必须用试验确定这些函数。

Shima 与 Oyane 的著作是 Soh，Nohara 及 Nakagawa 和 Shinke 所完成工作的基础。这些研究者用镍基高温合金 MERL 76 进行了单轴向压缩试验，最后对一轴向对称涡轮盘的形状作预测变化后，和经 HIP 处理周期后形状的实际变化之间进行了对比，见图 1.5-13 与图 1.5-14。这个特定的 HIP 周期，由于是经长时间保温后，一步升温，所以有点异常。这种作法趋向于消除 HIP 周期的温度梯度。可是，在大多数工业生产中，温度与压力是同时升高，存在热的梯度。因此，如何计算和处理这种情况是从事计算机模拟工作的所有研究人员面临的问题。这项工作由日本神户制钢公司倡导和研制出了有限元程序 HIPNAS，这种程序日本一直在应用。

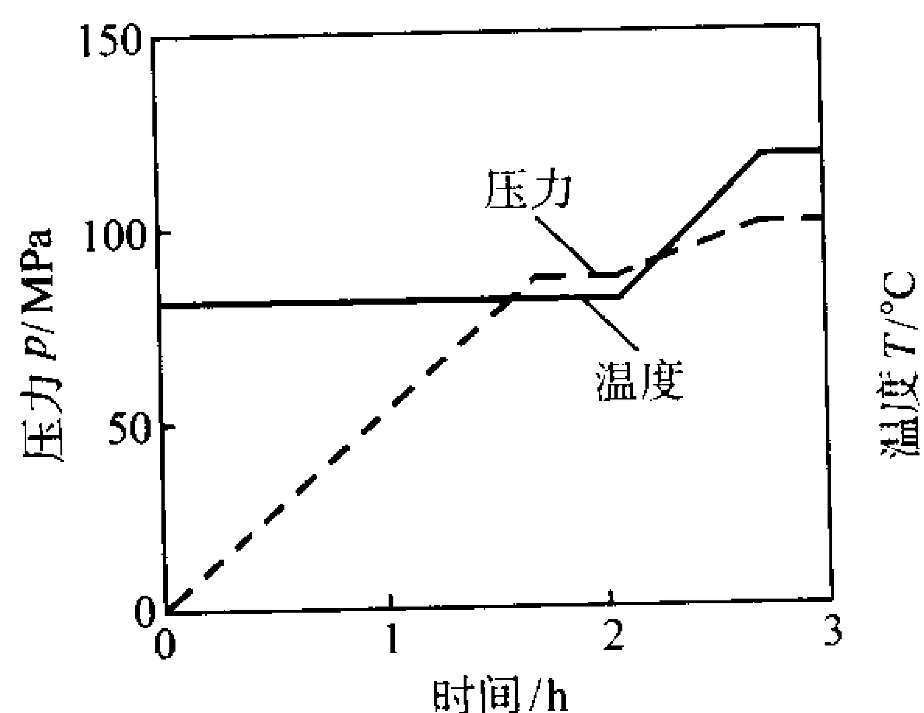


图 1.5-13 MERL 76 盘的 HIP 处理周期

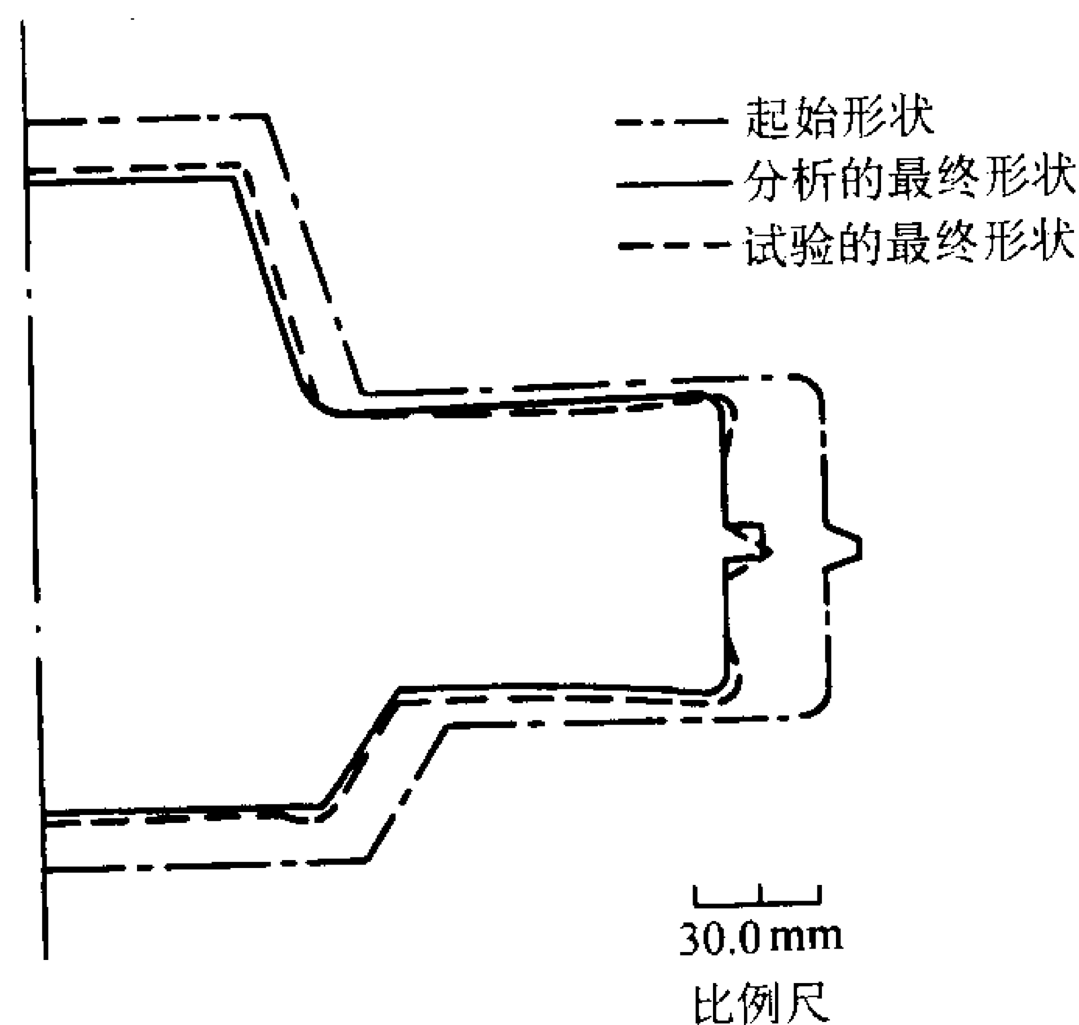


图 1.5-14 MERL 76 盘的最终形状

Abouaf 等的工作（20世纪80年代初）是对理解固结工艺过程的另外一个重要贡献。通过这项工作，认识到变形或固结和塑性流动与因时间而变化的蠕变有关系，并据此开发出了黏塑性模型。Abouaf 的构成方程的形式和 Shima 与 Oyane 的方程很相似，但增加了一个蠕变变形项。通过在不同温度下，用部分密实材料的简单压缩试验确定了因密度而变化的函数关系，而蠕变参数是在不同密度下用全密实材料试验测定的。这是当今用于确定大部分材料性能模型的一项技术。

热特性是试验测定的，他们的试验结果与日本研究者的结果不同，是一种幂函数。Argento 与 Bouvarol 的理论工作是用相对密度的指数函数表示扩散率，但是1997年用激光闪蒸技术以镍基合金625证实了日本研究者的设想，关系是直线性的。关于热扩散率与相对密度的关系如何，意见尚不完全一致。鉴于固结时密度发生变化，这个关系对于任何计算都有重要影响，对于这个关系若意见不一致，将会增加开发精确数学模型的难度。

Doraivelu 等的全面述评确定了多孔性体的新屈服函数。他们的工作是基于压缩屈服应力与相对密度关系的实验和理论间的巨大差异。屈服函数再一次和应力张量第一不变量与应力偏量第二不变量联系了起来。他们的屈服函数仅只表示为相对密度的函数：

$$F=\left[(2+D^2)J'_2+\frac{(1-D^2)}{3}J_1{}^2\right]^{1/2} \tag{1.5-24}$$

这个方程的形式和式（1.5-16）与式（1.5-18）相似，同时，给出的屈服曲线也都很接近。这项工作还汇总了几位不同研究者提出的以前开发的所有屈服曲线的表示式，见图1.5-15。所得表示式都定性地相似，但定量则有显著差异。并非HIP模拟都来源于这项工作，但三维屈服表面是用 Brigham Young 大学的这种数学开发的软件计算的。

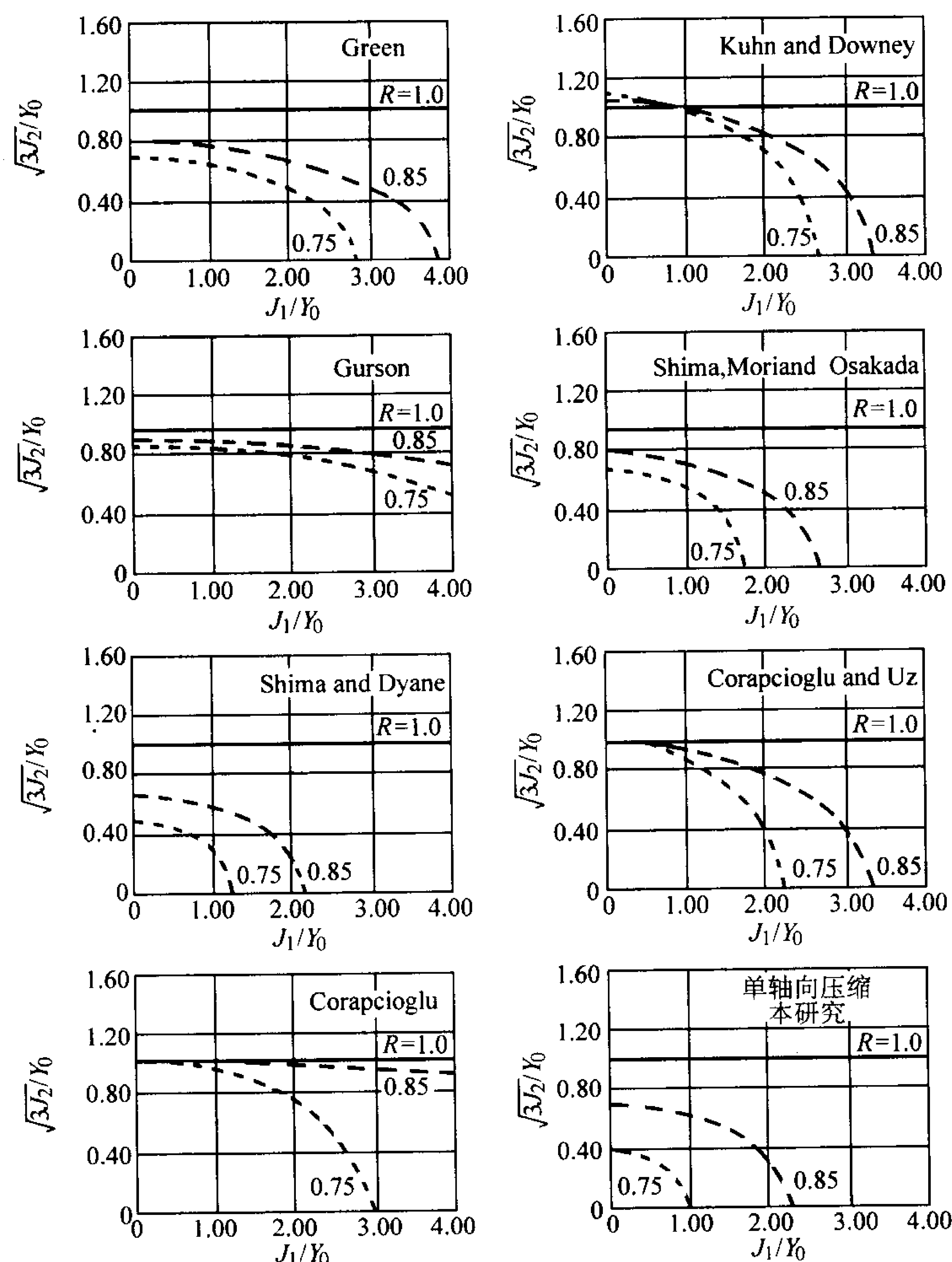


图1.5-15 不同研究者提出的屈服函数

（2）20世纪末 HIP 模型化的发展

固结数学起始于1990年前后归并计算机单元号码创建模拟模型时，1997年的状况可总结如下：

1）开发了塑性与蠕变变形为基础的多孔性材料的构成方程。所有的方程形式相似，都是相对密度与材料性能参数的函数。

2）鉴于全密实与部分密实材料的屈服强度都是蠕变性能，而且都是温度的函数，所以需要开发致密化过程中的传热方程。因此，可将变形（固结）与传热的数学描述耦合在一个有限元单元号码中。

3）工业模型局限于较简单的形状，现有的数据不充分，无法通过任一硬件定量地显示预测的与实际的尺寸间的关系知道任一模型在定量上是否精确。

模型的效用应根据预测 HIP 处理时实际尺寸大小与形状变化的能力来确定，因此，在理想条件下，使用模型时，就不再需要进行产品试制。这要辨别是上面已阐述过的工作的延续，还是新工作的成果。当是来自其他研究者的成果时，要特别注意来自4个集团的成果，因为这4个集团研发的模型最接近实现的目标。这4个集团是俄罗斯的 LNT，法国的 CEA/CEREM，美国的 MATSYS 及 CTC。LNT 的是塑性模型，其余3种模型都是黏塑性模型。兹将这些模型逐一扼要地说明如下。

不过，根据实际的生产技术与设计方法，对于每一个 HIP 模型，除形状最简单的零件外，依照模型设计的任何零件都不会得到确认。对于任一模型的精确性，只能用生产的具有曲面与不同截面的，较大及形状复杂的零件进行实际检验。倘若这些模型中任何一个得到了想使用它的工厂的信任，还必须进行补充确认试验。此外，若零件生产厂商真正信赖仅仅用模拟预测的结果，必须对预测的尺寸变化定量地确定预期的精确度。对于制作最终形或近终形复杂形状零件，设计者必须生产一样品，作为第一次迭代，然后，根据分析试验的结果，来制作生产的硬件。鉴于单独靠模拟毕竟精确度不够高，当一些试验零件是制造过程的集成零件时，可仅使用设计系统通用的模型。

① HIP 的 LNT 模型　HIP 计算机模拟起始于全俄轻合金研究院（VILS），现在是莫斯科新工艺研究实验室（LNT）。他们的工作一开始就是和用 HIP 处理固结高温合金粉末制作近终形零件相结合的。目的是缩短由粉末制作复杂形状零件所需要的时间和其模型仅使用了塑性屈服准则。可是，LNT 的研究认识到，在构成数学方程和确定用于模型的材料性能参数这二方面都存在偏差。鉴于这些偏差，研究者认为仅仅模拟的结果不能直接用于制作硬件。他们的屈服准则是：

$$\frac{\theta_2}{f_1^2}+\frac{\sigma_{av}^2}{f_2^2}+\tau_s^2 \qquad (1.5\text{-}25)$$

式中，f_1 与 f_2 为密度的函数；σ_{av} 为平均应力；τ_s 为剪切应力；θ 为温度。

LNT 的方法学是确定屈服曲线和用之制造实际零件（图 1.5-16）。在 HIP 处理周期中，温度与压力同时升高，通过中断周期采取试样 S_1、$S_2\cdots S_n$。校对每一试样的相对密度，并测定每个试样的压缩屈服强度。鉴于随后的 HIP 周期使用的是和试验周期同样的温度、压力及时间关系，这种试验得出了在特定温度下，于不同密度下材料的屈服强度，同时得出了作为相对密度函数的屈服强度。他们的方法是假定模拟的相对密度的变化速率和用于测定屈服强度试样的变化速率相同，不存在温度梯度。计算了 f_1 与 f_2 及屈服强度值，并将它们补充进模拟收缩的有限元单元号码中。下一步是设计容器（包套）和制作示范零件，并对最终产品的实际几何形状与模拟的形状进行比较。鉴于预计的值存在偏差，故对模型进行"精密调整"，一直到模拟的精确度符合示范零件的尺寸为止。最后，用模型来确定生产的零件的起始几何形状。对于一个复杂问题，这是一个实际的技术方法。LNT 研究人员采用的是模拟与制造原型零件相结合的方法。图 1.5-17 所示为其容器（包套）设计流程图。他们将整个问题分解成四个小问题：模拟、参数核对、包套设计及随机分析。

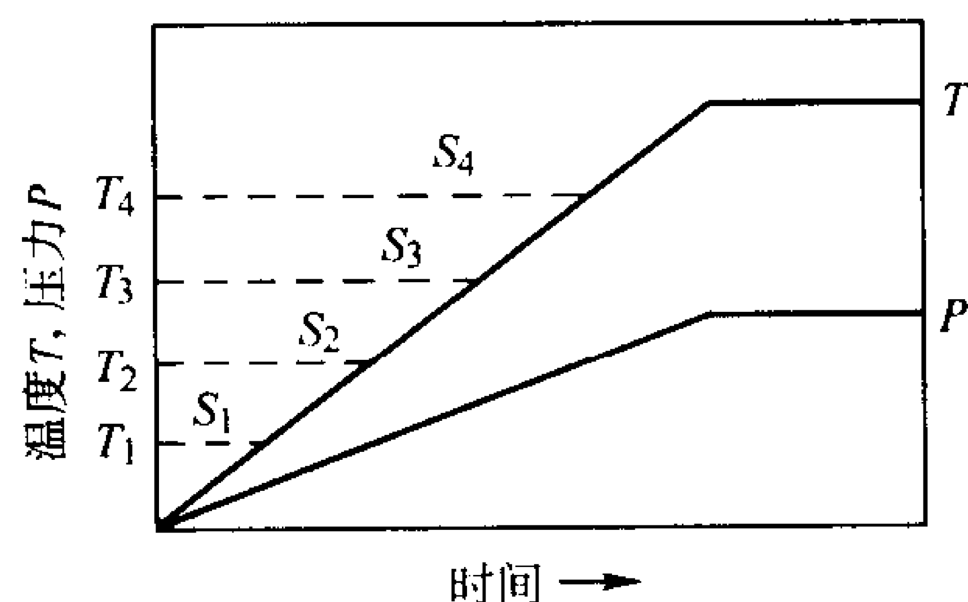


图 1.5-16　LNT 的校准用 HIP 周期

② HIP 的 MATSYS 模型　第二个工业用 HIP 有限元模型是在由 ARPA 提供资金开创的 Intelligent Processing of Material 下起始的。HIP 模拟是由 BDM（现在的 MATSYS）实现的，这是一种黏塑性模型。这项工作认识到了 Ashby 阐述过的固结的不同阶段，见图 1.5-11。但是，它们是依据相对密度而

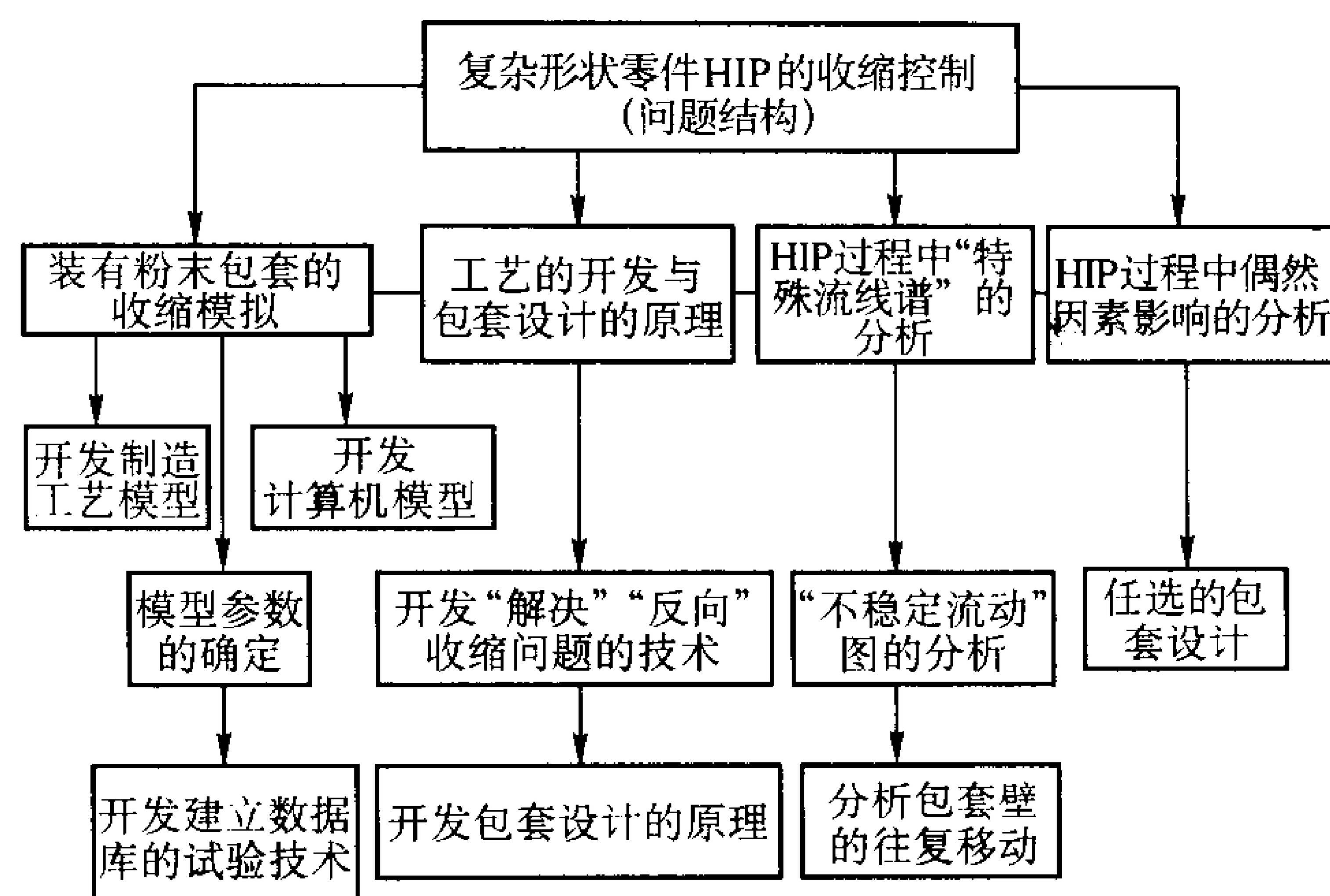


图 1.5-17　LNT 的容器（包套）设计流程图

不是粉末颗粒间孔隙的几何形状来划分阶段的：

阶段 1：相对密度小于或等于 0.75；

阶段 2：相对密度大于 0.90；

过渡区：相对密度位于 0.75 与 0.90 之间。

关于阶段 1 的屈服曲线，他们是在 Fleck、Kuhn 及 McMeeking 工作的基础上确定的，阶段 2 屈服曲线是基于 Gurson 的工作。当相对密度位于 0.75 与 0.90 之间的过渡区时，他们引入一个新概念，两个函数的加权平均值和依赖于在任一给定时间的相对密度的屈服函数：

$$F=\frac{D_2-D}{D_2-D_1}F_1+\frac{D-D_1}{D_2-D_1}F_2=0 \qquad (1.5\text{-}26)$$

式中，F_1 为阶段 1 的屈服准则；F_2 为阶段 2 的屈服准则。

和用式（1.5-26）处理过渡区一样，对于在阶段 1 与阶段 2 因幂律蠕变而产生的变形，也开发了构成方程。用测定的因这两种机理产生的致密化，它们之和及计算产生的尺寸变化，补充了该模型。将第三种机理扩散蠕变加到了他们对致密化变化的计算中。将确定的在致密化过程中有效的机理都结合进计算材料性能参数的试验方法之中。

这种方法和其他模型开发者使用的方法完全不同，它是基于用 Kahn，Mester 及 Wadley 首先描述的涡流传感器试验测定的实际的致密化速率。通过在实际时间内测定的 HIP 处理周期中，以粉末充填的小圆柱体的阻抗和测定的 HIP 处理后的密度，将这两个变量相互联系起来，从而在随后的 HIP 处理周期中，由来自涡流传感器的信号就给出了对实际密度的动态测量。致密化方程中的材料性能参数，都是通过开始估计致密化变化方程中材料的性能参数和将小试样的实际密度变化与计算的密度变化进行比较测定的。然后，用非直线性最佳化技术将模型的输出与实际密度变化进行匹配。这种匹配的最终结果得出材料参数的精确测定值。图 1.5-18 所示为

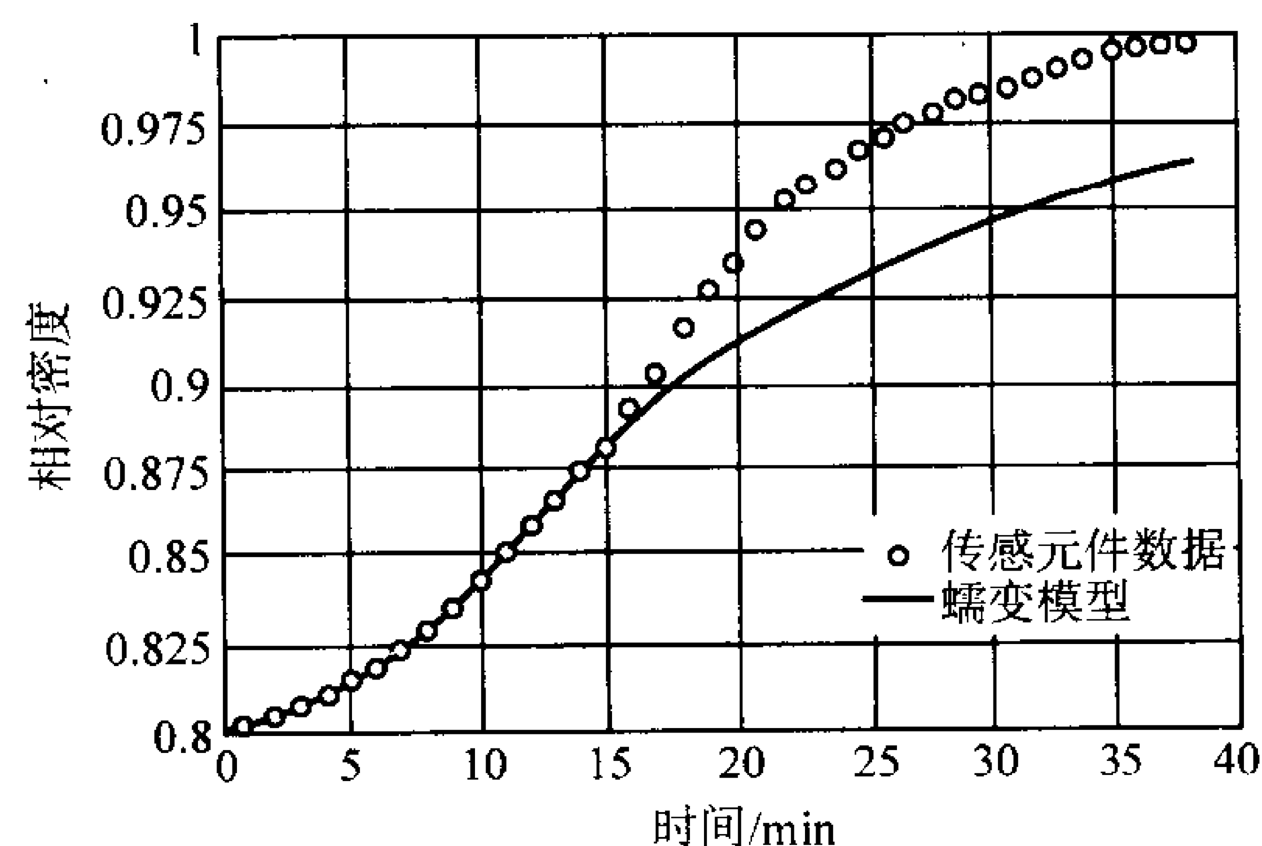


图 1.5-18　关于 TiAl 的 BDM 计算的密度与传感器数据的关系，γ－TiAl 性能的估计。在阶段 1 幂律蠕变是有效的致密化机理

γ－TiAl 的叠加在蠕变致密化机理和致密化速率上与传感器数据测量的关系。在相对密度增高到 0.90 左右以前，两条曲线非常吻合，但在大于 0.90 时，两条曲线明显不重合，这表明幂律蠕变不是惟一的致密化机理。为使两条曲线较好地吻合，图 1.5-19 用扩散蠕变对大于 0.90 的相对密度的这种匹配进行了修正。

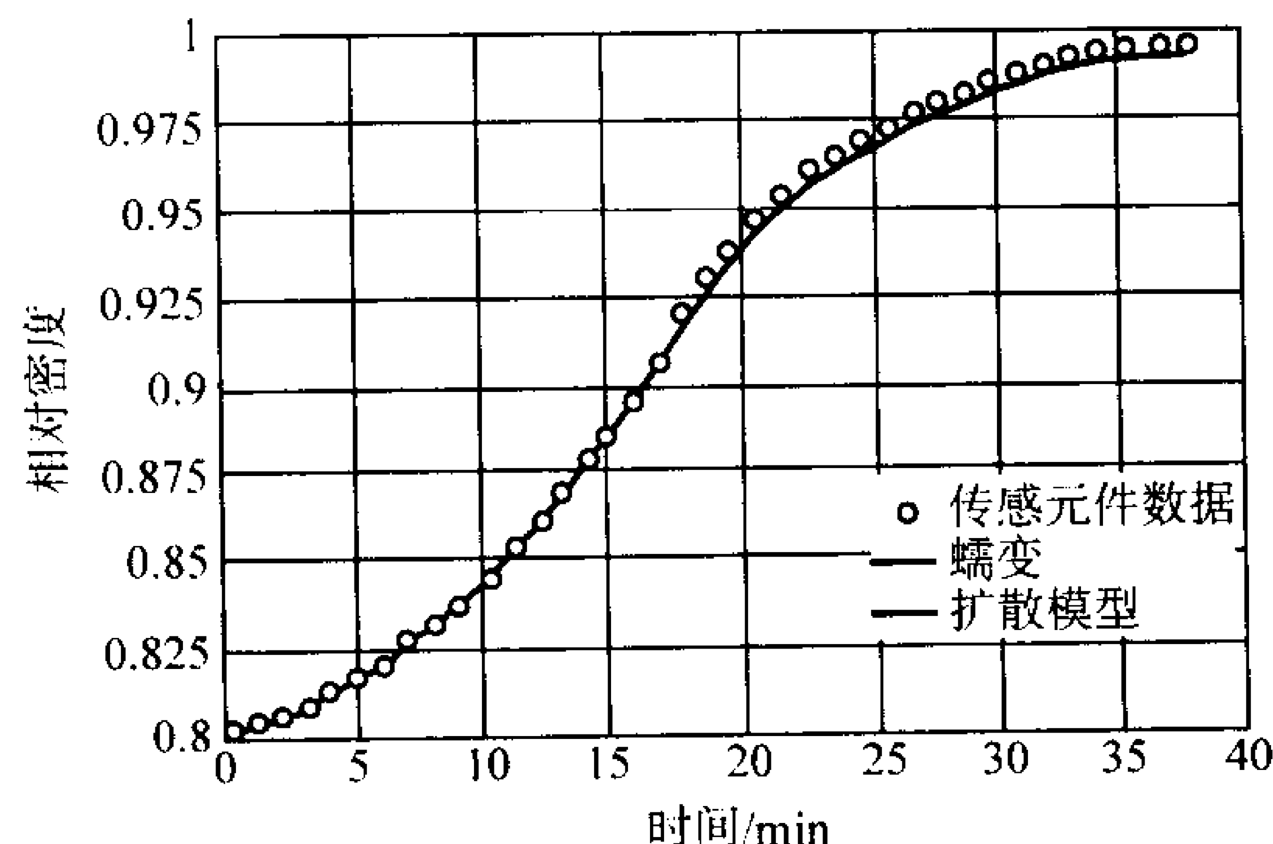


图 1.5-19 关于 TiAl 的 BDM 计算的密度与传感器的数据，γ－TiAl 性能的估计。幂律蠕变在阶段 1 是有效的，在阶段 2 扩散是有效的

③ HIP 的 CTC 型 由 Concurrent Technologies Corporation (CTC) 开发的第三个模型是 Trasorras 等在 Carnegie Mellon 大学开始工作的衍生物。这是美国海军资助的一个项目，其具体目标是，开发一个能精确预测热等静压零件的最终尺寸的程序。Trasorras 确定了两个不同的变形工艺方程：将粉末集合体作为理想化的连续体的变形与各个颗粒的变形。他的模型计算出了粉末集合体作为整体的塑性变形，粉末集合体的应力特性曲线，粉末集合体的传热性能及基体材料状态的演变。这项工作使用塑性屈服与幂律蠕变作为致密化机理，因此，是另外一个黏塑性模型。用这个模型完成的大部分试验工作都是关于纯钛的。用 CTC 计算机模型进行的试验证明，可用来替代实际生产试验。试验是用钛零件进行的。模型最初的试验定性和实际生产的零件相一致，但不符合所要求的形状。为确定什么样的起始形状会达到用户所要求的最终尺寸，改变了起始容器（包套）的形状。在第三次计算机试验中，模拟的容器生产出了所要求的成品零件。这个系统上升到了用网络造形与有限元分析联动整体模拟。其方法学和 LNT 相似，但不同之处在于 CTC 仅只用实际零件，而 LNT 是用示范零件"精密调整"模拟。

④ HIP 的 CEA/CEREM 模型 法国 Grenobe CEA/CEREM 的工作是基于 Abouaf 的黏塑性模型。在这工作中，将等效应力定义为：

$$\sigma_{eq}=\left(fJ_1{}^2+\frac{3}{2}bJ_2'{}^2\right)^{1/2} \qquad (1.5\text{-}27)$$

这个方程和式(1.5-19)相似,式中的 f 与 b 都是相对密度 D 的函数,并且都是材料的因变量。当相对密度等于 1 时,$f(1)=0$ 与 $b(1)=1$,这满足全密实材料的不可压缩性的 Von Mises 准则。等效应力和应变速率也都是通过蠕变律联系起来的：

$$D=A\exp\left(-\frac{Q}{R_0\theta}\right)\sigma_{eq}^{n} \qquad (1.5\text{-}28)$$

式中的值 A 与 n 是用完全密实的试样计算出的,而 f 与 b 是用相对密度为 0.77～1.0 的多孔性试样测定的。试验是用 T316LN 进行的,并测定了这些函数。

这些研究者还提出了一个函数,其中热导率是相对密度的幂函数：

$$k_D=k\left[\frac{D-D_0}{1-D_0}\right]^{1.46(1-D_0)} \qquad (1.5\text{-}29)$$

式中，k 为热导率。

已将这项工作结果包括在多材料有限元模拟单元号码 PRE－CAD/M 中，可模拟轴对称的与三维零件的 HIP。有限元软件来自 CEA/CEREM 为处理 HIP 时尺寸变化问题而专门改进的和商业组件。提供的数据对由 Ti－6Al－4V 粉末制造的具有实芯的零件的起始与变形的几何形状之间进行了对比。

⑤ 确认试验 不同的研究者还用热等静压生产的实际零件对不同的模型进行了确认试验，报告了起始与最终尺寸，从而可评定模型的精确性。这项工作是用来自同一厂家的 316L 不锈钢粉完成的，因此，粉末的类型与粒度的变量都是常数。三个研究专题研究组于 1997 报告了模拟的结果，结论如下：

a) Jean 与 Kim 关于 Abouaf 与 McMeeKing 的模型得出的结论是，当零件具有不对称形状时，不适于用 HIP 生产近终形零件。

b) Eisen，Bouaziz 及 Dellis 用两种不同的 HIP 处理周期（一种是很快加热与加压，另外一种是较慢的台阶式升温与增压）的实际结果，对 Crucible 公司的经验模型和 CEA/CEREM 的二维模型的预测进行了比较。他们发现两种模型的预测都是定性的，而定量是不准确的。两种模型都可用于近终形预测。三个主要尺寸的偏差（模拟的最终尺寸值减去测量的最终尺寸值对起始尺寸值减去测量的最终尺寸值之比）范围，Crucible 模型为 4%～32%，CEA/CEREM 模型为 7%～42%。他们还证明，用式（1.5-12）预测的各向同性的精确度很接近于实际结果。在这个基础上，他们假定，若将温度梯度降低到最小，将小零件，甚至大零件，进行足够慢地加热时，可将各向同性收缩作为一级近似。

c) Dellis，Bouaziz，Baccino 及 Moret 对这个同一零件进行了三维模拟并与实际收缩进行了对比。它们的三个主要尺寸的偏差范围皆位于 1%～10%之间，这和二维与经验模型比起来，是个重大改进。这种三维模型需要精密的网络网格与中心处理装置耗时 72 h，而二维模拟只 4 h。

鉴于数学不能描述固结过程中实际发生的问题，因此目前流行的模型可能是不精确的。Delo 与 Piehler 的工作是用热等静压固结装有 Ti－6Al－4V 粉末的薄壁容器，他们得出的结论是，在 HIP 处理周期中，在达到稳定的温度与压力状态之前，大部分致密化与形状变化早已完成。他们认为颗粒移动是造成对致密化低估的原因，他们还认为，在大多数 HIP 处理周期中，因为温度与压力都是同时增高，所以在固结期间幂律蠕变可能是主要机理，塑性屈服的作用可忽略不计。用幂律蠕变作为惟一机理的模型可以像黏塑性模型一样使用。

2.4 Ashby HIP 6.0 模型的验证

J.J.Conway 等用 LC Astroloy 合金粉热等静压（HIP）试验验证了 Ashby HIP 6.0 模型的有效性。

(1) 概述

Astroloy 合金是一种镍基高温合金。20 世纪 60 年代以来，一直广泛用于制造喷气式发动机的盘件，如涡轮盘。Astroloy 合金可以铸锻件与热等静压的粉末冶金件的状态供应，后者可制造含碳量较低的合金，故在前面加了前缀 LC，HIP LC Astroloy 合金的名义组成见表 1.5-2。

表 1.5-2 HIP 粉末冶金 LC Astroloy 合金的名义组成 %

C	Cr	Co	Mo	Ti	Al	Zr	B	Ni
0.03	15	17	5.0	3.5	4.0	0.04	0.02	余量

Astroloy 合金盘件在喷气式发动机运转中处于高温 - 高应力状态，因此，极端重要的是盘件材料的瑕疵必须最少。倘若 HIP 粉末冶金 LC Astroloy 合金盘件固结不当，残留的孔隙将起着应力源的作用，会使盘件并最终使喷气式发动机过早失效。因此，为保证 HIP 粉末冶金 LC Astroloy 合金盘件材料完全致密化，不存在残留孔隙，必须正确地调控 HIP 生产工艺过程。

典型的 HIP 粉末冶金生产过程见图 1.5-20。生产过程起始于用气体雾化法生产球形粉末；然后，将粉末按粒度分级。根据需要，将不同粒度级的粉末进行合批，以使粉末的粒度分布均匀化。通过装粉管将混合均匀的粉末装于专门设计、制造的碳钢或不锈钢容器（包套）中。之后，将容器内的空气抽出，使容器（包套）内处于低压真空状态，并将装粉管加热压扁封死。最后，通过热等静压（HIP）将容器（包套）内的粉末固结到完全致密。这时，必须选择最佳的 HIP 工艺参数，用最短的时间和最低的生产费用，将容器（包套）和内装的粉末固结到完全致密状态。

已完全确定，在热等静压过程中，粉末压坯的致密化过程分为以下三个阶段：

① 粉末固结阶段。在这个阶段，粉末颗粒可自由滑动；颗粒间接触都是暂时的，容易破坏，使粉末颗粒进行重排。通常，HIP 模型中不包括这个阶段。

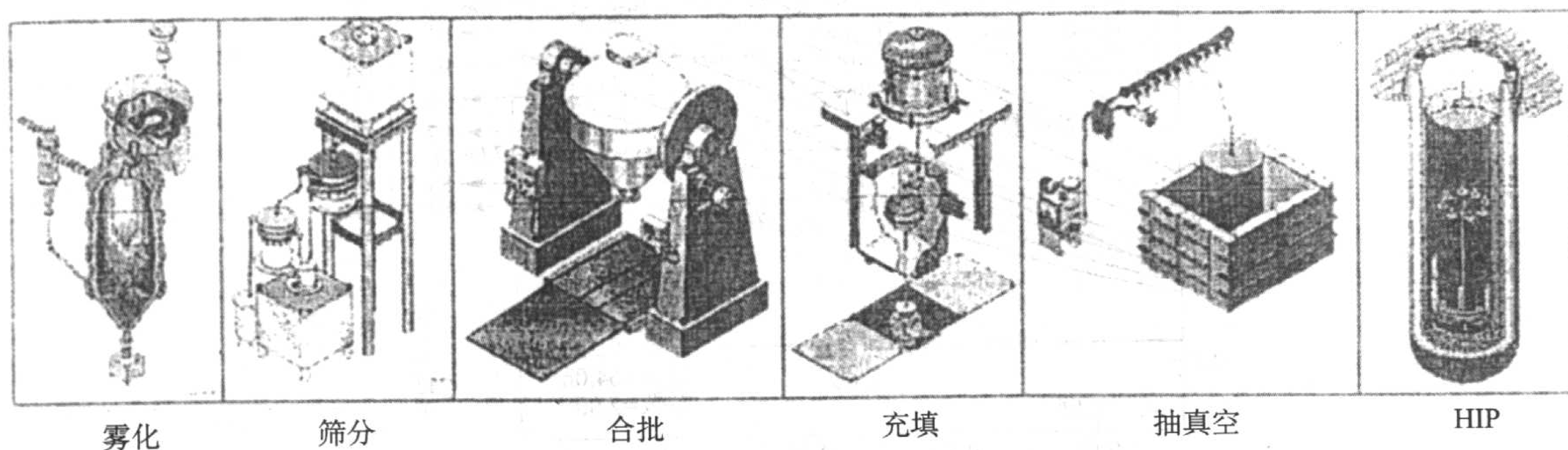


图 1.5-20 典型的热等静压粉末冶金生产工艺过程

② 颗粒间颈长大阶段。在这个阶段，由于塑性屈服，之后依序为位错蠕变（幂律蠕变）、体积扩散蠕变（Nabarro - Herring）和/或晶粒蠕变（Coble 蠕变），产生变形。

③ 最终致密化阶段。当颈长大到只在晶界存留孤立孔隙时，就进入了消除封闭孔隙的最后阶段。在这个阶段，消除孔隙的速率同样受控于上述的屈服与蠕变变形机理。

可用 Ashby 图软件设计各种材料、颗粒粒度、热等静压条件的 HIP 周期。该 HIP 图可帮助研究与制造人员确定 HIP 达到完全致密化所需要的温度、压力及时间。该 HIP 图还汇集了在选择的加热与加压进程期间控制致密化的各种机理。为计算各种致密化机理对致密化速率的贡献，软件需要材料的许多物理与力学性能数据。物理性能包括熔点、固体密度、原子体积等；力学性能包括弹性模量、屈服应力等。另外，还需要输入表面能、活化能、幂律蠕变指数。需要输入的生产工艺参数还有：颗粒半径、颗粒分布宽度（$R_{max}/R_{平均}$）、起始粉末密度、施加于压坯的外部压力、温度等。根据输入的这些参数，HIP 6.0 模型可推定等温条件和预测主要变形机理（一度只考虑一种机理）。该程序也没有考虑在达到 HIP 保温 - 保压参数的途径发生的一些致密化。该程序对约 30 种材料没有设定，其中包括：镍基高温合金（例如，Astroloy、Rene′95、MAR - M - 200）、不锈钢（例如，SS - 304，SS - 316）、工具钢、低碳钢、钛铝化物、陶瓷（例如，氧化铝、氧化锆、氮化硅、氧化铀）及纯元素（Fe、W、Mo、Ni、Pb、Sn、Ag、Cu 及 Al）。输出包括：叠加在等时间线上的压力/屈服应力的对数和相对密度的关系。还提供了 $T_{实际}/T_{熔化}$ 与相对密度和温度与压力的关系曲线图。

（2）试验程序

为使 HIP 粉末冶金压坯的相对密度达到 80% ~ 95%，对 27 个 LC Astroloy 压坯（包套），在 1 000℃与 30 MPa 下，用 14 种不同的 HIP 工艺方案进行了试验。用粒度分布分别为 - 106 μm， - 75 μm/ + 20 μm， - 63 μm/ + 25 μm 及 - 53 μm/ + 32 μm 的四种粉末，测定了粉末粒度的影响。设计后三种粉末粒度级是为了给出粉末中值与单位重量表面积相同但正态标准偏差的对数值不同的粒度分布。为使压坯尽量接近等温状态，采用的压坯尺寸约为直径 ϕ25 mm × 长度 230 mm。为减小钢包套的屏蔽作用，使用了尽可能薄的钢包套。

完成 HIP 周期后，根据压坯体积尺寸的变化，用图像分析及阿基米德原理，测定了粉末冶金压坯的密度。依据试验结果，认为用含浸油的试样，以阿基米德法则测定多孔性试样的密度是一种可取的方法。对于相对密度小于 80% 的试样，图像分析的重复性较差，故在这项研究中没有采用。

知道了试验密度的结果之后，用 Ashby 6.0 程序进行了模拟，并对试验的和预测的密度值进行了对比。

（3）试验结果

在进行 HIP 处理以前，粉末的粒度分布对充填密度的影响和预期值相符。粉末的粒度级为 - 106 μm 时，相对充填密度最高为 71%，相比之下，粒度级为 - 75 μm/ + 20 μm、 - 63 μm/ + 25 μm 及 - 53 μm/ + 32 μm 时，相应的充填密度分别为 66%、63% 及 62%。这表明，粉末的粒度分布范围较宽时，由于有细粉存在颗粒可较有效地进行充填，从而使生坯的密度增量增大，见图 1.5-21。

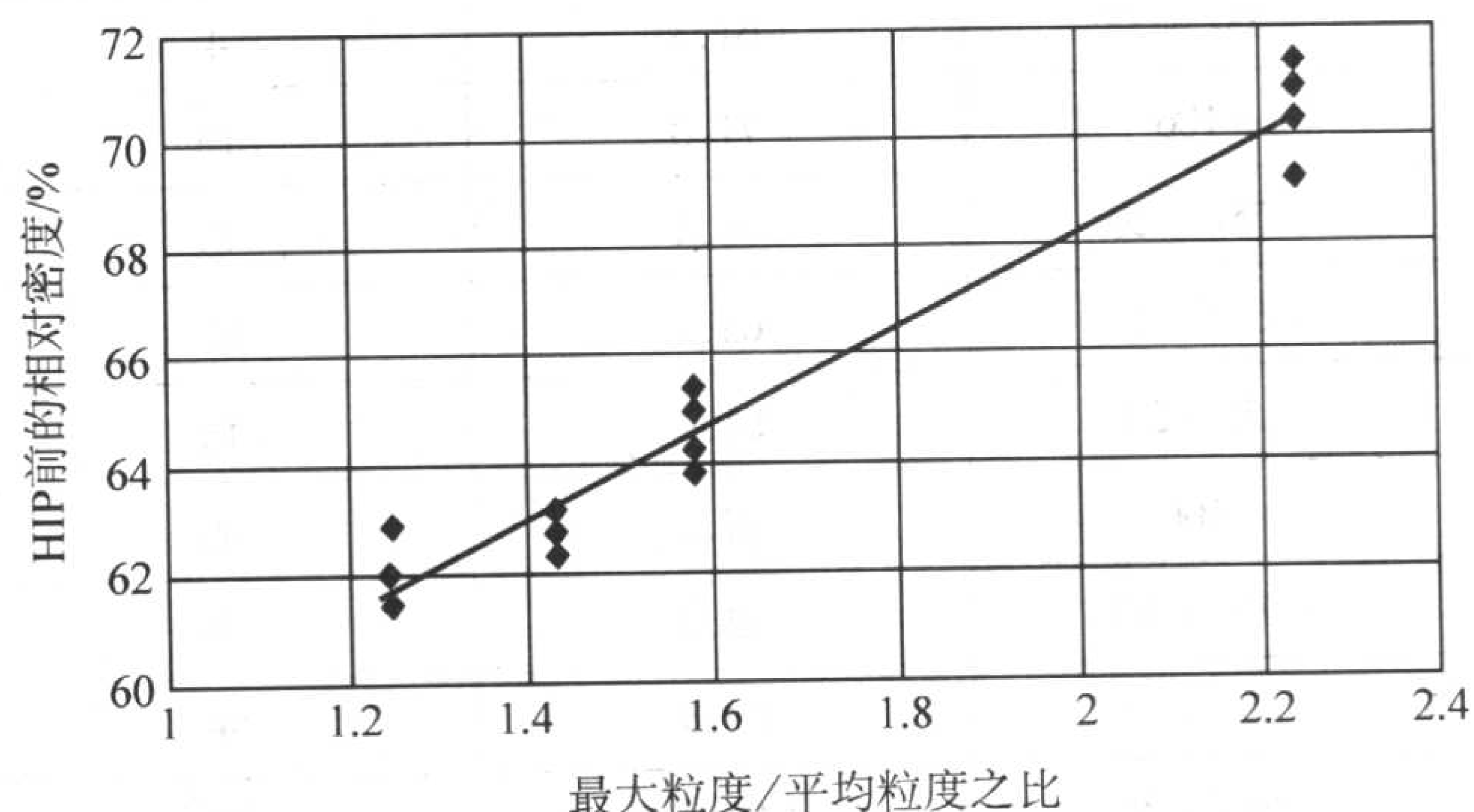


图 1.5-21 起始充填密度和 $R_{max}/R_{平均}$ 的关系

图 1.5-22 表明，HIP 持续时间较短时，粒度级为 - 106 μm 的粉末压坯的相对密度要高得多。HIP 周期在最高的温度与压力下持续时间为 0 时，粒度级 - 106 μm 的粉末，其压坯的相对密度为 79.5%，在同样条件下，其余三种粒度级的粉末，压坯的相对密度为 71% ~ 73%。随着 HIP 持续时间延长，粒度级分布不同的粉末压坯密度间的差异减小，一直到

持续时间最长时，所有试样的密度皆位于94%~96%之间。

当施加应力与温度并于最高温度下保温时，Ashby模型预测的，由幂律蠕变导致的致密化持续了3 h，之后，致密化机理才转为晶界扩散。预测的完全致密化时间为64 h，见图1.5-22。

表1.5-3列出了试验结果与模型预测值的比较，它表明仅在HIP的初期阶段吻合的较好。对于分级的粒度分布，它们的生坯密度都接近于模型中用等尺寸球体密实时随机充填的密度。HIP的持续时间较长时，于任一特定时间，模型预测的密度值都大大低于试验测定的值，通常约低7%~14%。的确，模型预测的试样密度都不大于86%，但试验测定的相对密度值达到了95%。

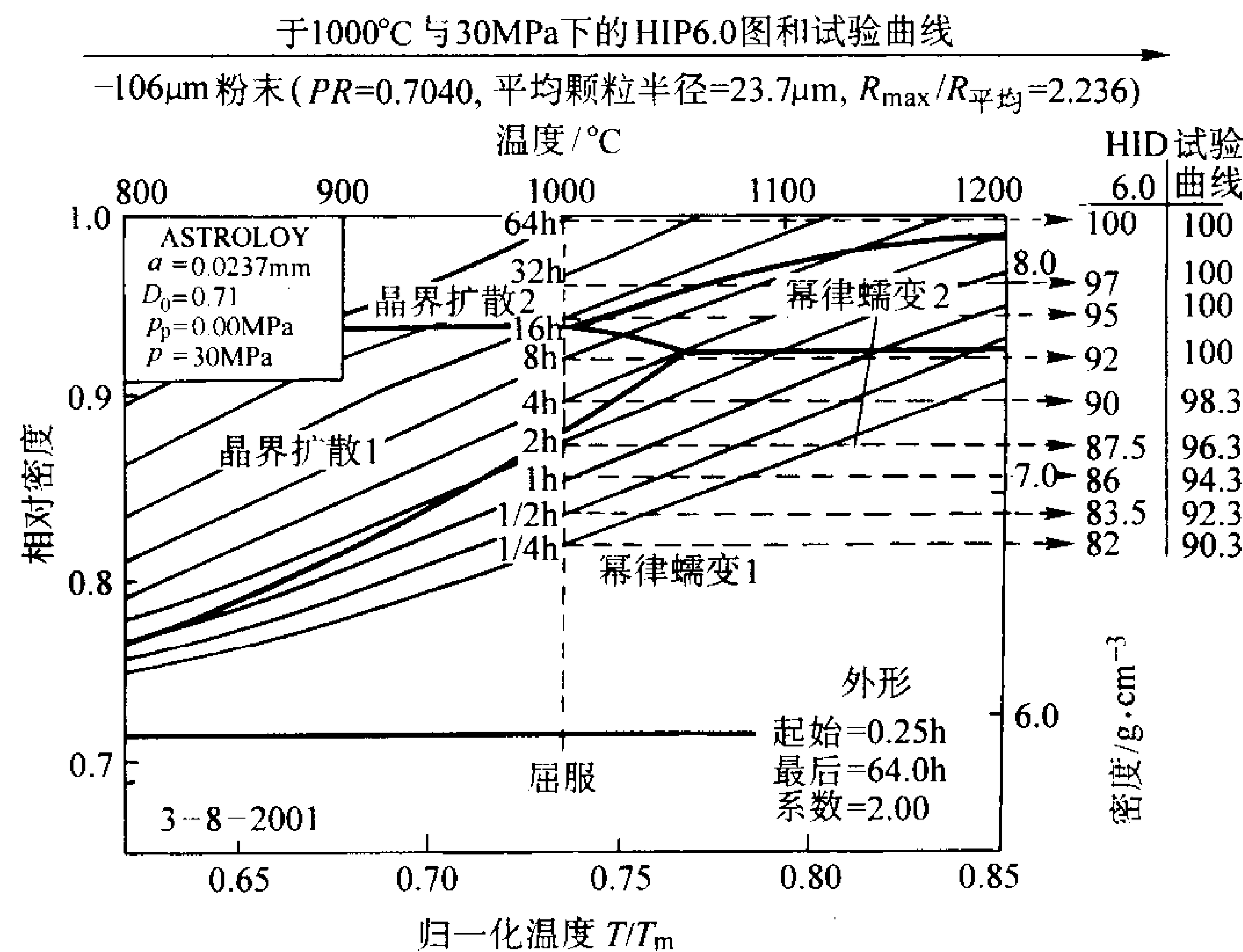


图1.5-22 归一化温度与相对密度的关系（-106 μm）的Ashby HIP 6.0图

表1.5-3 试验测定的密度与预测的密度结果

粒度 /μm	HIP前的相对密度 /%	HIP持续时间 /min	试验测定的相对密度 /% （ASTM B 328）	预测的相对密度 /% （Ashby 6.0）	试验测定的相对密度与预测的相对密度之差/%
-106	71.4	0	79.5	76.7	2.8
-75/+20	65.1	0	73.2	71.3	1.9
-63/+25	62.8	0	71.7	69.6	2.1
-53/+32	62.0	0	72.1	69.2	2.9
-106	70.3	4	86.1	78.8	7.3
-75/+20	64.2	4	82.5	75.2	7.3
-63/+25	63.0	4	85.0	73.5	11.5
-53/+32	61.3	4	80.6	73.3	7.3
-106	71.0	15	91.0	81.9	9.1
-75/+20	65.4	15	90.6	78.1	12.5
-63/+25	63.3	15	90.4	77.6	12.8
-53+32	61.4	15	91.7	77.0	14.7
-106	69.2	60	93.9	85.6	8.3
-75/+20	63.9	76	95.6	83.3	12.3
-63/+25	62.4	76	95.4	81.7	13.7
-53/+32	62.9	76	95.3	81.7	13.6

在这项研究中，预测值与试验结果之间的差异十分明显。模型预测的值偏低，这可能是由于模型所需的材料参数（诸如扩散率或应力指数）不精确。一般可对这些性能进行修正，使之较好地吻合。对于不相吻合的情况，也可能有另外的解释。解释之一涉及到，在试样达到高温与保压之前的加热与加压期间，所预测的致密化总量。

在这些条件下，材料可能由于冷压制与低温幂律蠕变而产生致密化。在这项研究中，在试样达到HIP高温与保压周期时，就已实现了8%~10%致密化。保压时间1 min时，预测的加热与加压收缩都比较好。为了分出高温与保压期间对致密化的贡献，将起始的充填密度和在HIP温度下保压0时间的密度间的差值减去，然后，与预测的值进行比较。图1.5-23a表明，对于粒度级为-106 μm的粉末，就可利用的数量有限的试验数据来看，二者吻合相对好。可是对于分级的

粉末，例如 – 53 μm/ + 32 μm 的粒度级粉末，修正后的试验结果，其致密化速率仍然比预测的值好。因此认为，对加热期间致密化模拟的误差并不只是由于对这些情况的预测低估所致，对 – 53 μm/ + 32 μm 粒度级粉末的比较示于 1.5-23b。

近来，有人将这种预测低估归因于较大颗粒的刚体移动或由较细小颗粒择优变形促进的颗粒集聚。

总之，Ashby HIP 6.0 模型对 HIP 粉末冶金 LC Astroloy 压坯致密化的预测值偏低，并且都低于全密度。

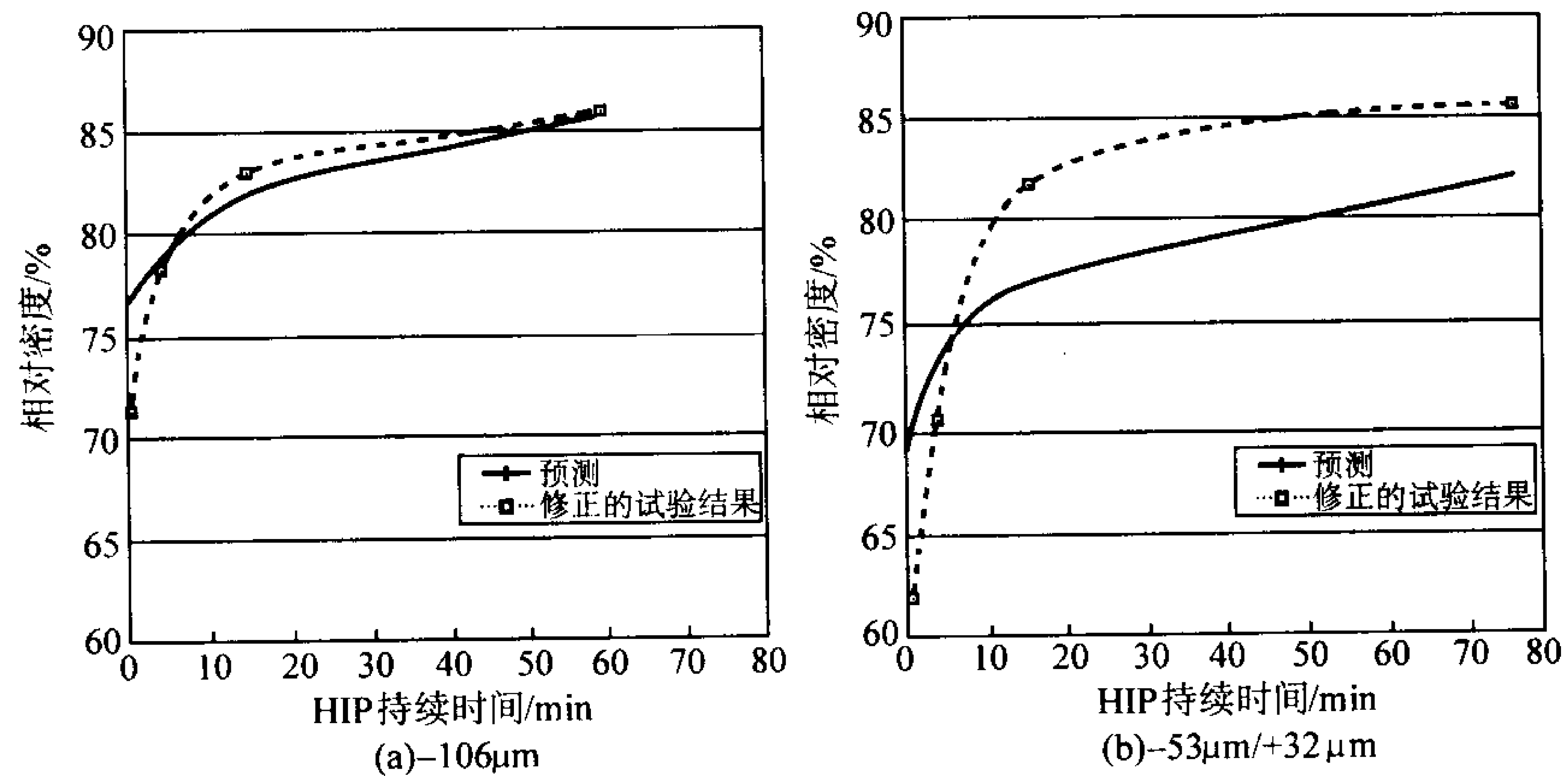


图 1.5-23　预测的密度和修正后的试验测定的密度的比较

编写：李元元（华南理工大学）
肖志瑜（华南理工大学）
韩凤麟（中国机械通用零部件工业协会粉末冶金分会）

参考文献

1 W B Eisen and J C Hebeisen. Principles and Process Moldeling of Higher - Density Consolidation. ASM Hand Book. Vol 7, Powder Metal Technologies and Applications, ASM International, 1998

2 李祖德，李飏．古代块炼铁技术．粉末冶金技术，1990，8（2）：114～119

3 李飏，李祖德．中国古代块炼铁技术．粉末冶金材料科学与工程，1999，4（1），1～9

4 张荆门．硬质合金工业的进展（1）．粉末冶金技术，2002，20（3）：140～146

5 张荆门．硬质合金工业的进展（2）．粉末冶金技术，2002，20（4）：228～233

6 韩凤麟．粉末冶金机械零件．二版．北京：机械工业出版社，1990

7 韩凤麟．世界粉末冶金工业动向．粉末冶金技术，2001，19（4）：225～232

8 韩建国．粉末冶金摩擦材料现状．粉末冶金技术，1992，10（增刊）：29～35

9 李念辛，李森蓉．我国铁基粉末冶金锻造技术的发展．粉末冶金技术，1996，14（1）：58～62

10 R M German．粉末注射成形．曲选辉等译，长沙：中南大学出版社，2001

11 张万胜．电触头材料国内外基本情况．电工合金．1995，（1）：1～20

12 林景兴，刘崇琳．我国粉末冶金电工材料的现状及展望．粉末冶金技术，1992，10（增刊）：36～44

13 罗阳．中国 NdFeB 磁体产业的进一步发展．粉末冶金工业，1999，9（6）：7～17

14 林河成．我国稀土永磁材料的新进展．粉末冶金工业，2001，11（2）：35～39

15 金瑞湘．稀土永磁发展动态．电工合金，1993，（1）：1～6

16 韩凤麟．我国粉末冶金机械零件现状．粉末冶金技术，1992，10（增刊）：19～28

17 C B Boyer. Historical Review of HIP Equipment. in: Hot Isostatic Pressing-theory and Applications. Proceedings of 3rd International Conference. Edited by M Koizumi

18 邬荫芳．热等静压技术的新进展．硬质合金，2000，17（2）：113～117

19 梁华．粉末锻造的现状．粉末冶金技术，1992，10（2）：142～145

20 李绍忠．粉末锻造连杆在汽车发动机上的应用．粉末冶金工业，1998，8（6）：36～39

21 殷声，赖和怡．自蔓燃高温合成的发展．粉末冶金技术，1992，10（3）：223～227

22 张树格．燃烧合成技术的起源及其在我国的发展．粉末冶金技术，1997，15（4）：295～298

23 殷声．燃烧合成的现状．粉末冶金技术，2001，19（2）：93～97

24 黄培云，金展鹏，陈振华．粉末冶金基础理论与新技术．长沙：中南工业大学出版社，1995

25 李振宇，沈军等．快速凝固铜合金的研究现状．粉末冶金技术，1998，16（1）：57～60

26 向青春，周彼德，李荣德．快速凝固法制取金属粉末技术的发展概况．粉末冶金技术，2000，18（4）：283～291

27 田世藩，李周，张国庆等．喷射成形的发展及其产业化趋势．粉末冶金工业，1999，9（3）：41～48

28 王洪海．Osprey 新工艺的发展现状．粉末冶金工业，1991，1（3）：21～27

29 张永昌．金属喷射成形的进展．粉末冶金工业，2001，11（6）：15～22

30 王尔德，梁国宪，霍文灿．机械合金化研究的进展．粉末冶金技术，1991，9（3）：176～181

31 胡连喜，王尔德．机械合金化 Cu-5Cr 合金的制备及其组织性能的研究．粉末冶金工业，1999，9（3）：7～12

32 吴煜明，雷永泉，吴京，王启东．机械合金化 Mg-Ni 基非晶态储氢合金的电化学特性．稀有金属材料与工程，1997，26（3）：26～29

33 范景莲，黄伯云，曲选辉．高能球磨合成 W-Ni-Fe 纳米粉末特性．粉末冶金材料科学与工程，1999，4（4）：256～261

34 李益民，曲选辉，黄伯云．金属注射成形技术的现状和发展方向．粉末冶金材料科学与工程，1999，4（2）：195～198

35 王洪海．粉末冶金高速钢．粉末冶金工业，1993，3（5）：16～21

36 吴元昌．近年欧美粉末冶金工具钢的进展及其应用实况．粉末冶金工业，1998，8（3）：7～18

37 金瑞湘．稀土永磁发展动态．电工合金，1993，（1）：1～6

38 唐与谌．稀土永磁材料开发近况．粉末冶金工业，1997，7（增刊）：83～94

39 李友浩．磁性材料和器件的发展．粉末冶金工业，1997，7（增刊）：94～100

40 俞克兰，汪武祥．航空工业粉末冶金结构材料的发展．粉末冶金技术，1992，10（增刊）：87～95

41 国为民，冯涤．俄罗斯粉末高温合金的研究和发展．粉末冶金工业，2000，10（1）：20～27

42 张义文，上官永恒．粉末高温合金的研究与发展．粉末冶金工业，2004，14（6）：30～41

43 朱平，张力宁．粉末冶金铝合金，粉末冶金技术．1994，12（1），50～56

44 沈军，谢壮德，董寅生等．快速凝固铝硅合金的性能、应用及发展方向．粉末冶金技术，2000，18（3）：208～213

45 林增栋．金刚石－金属工具的发展与现状．粉末冶金技术，1992，10（增刊）：65～81

46 袁公昱，方啸虎等．人造金刚石合成与金刚石工具制造．长沙：中南工业大学出版社，1992

47 郭志猛，宋月清，陈宏霞，贾成厂．超硬材料与工具．北京：冶金工业出版社，1996

48 钟俊辉．纳米粉末的制取方法．粉末冶金技术，1995，13（1），48～55

49 王尔德，胡连喜．机械合金化纳米晶材料研究进展．粉末冶金技术，2002，20（3），135～139

50 周瑞发，韩雅芳，陈祥宝．纳米材料技术．北京：国防工业出版社，2003

51 张凤林，王成勇，宋月贤．纳米块体材料烧结技术进展．硬质合金，2002，19（3）：177～181

52 范洪波，陈庆军，孙剑飞，沈军．块体纳米软磁材料的研究现状．粉末冶金技术，2004，22（4）：241～246

53 张晋远．非晶态合金粉末．粉末冶金技术，1992，10（增刊），96～107

54 Bernard Williams. Powder Metallurgy – A Global Market Review. International Powder Metallurgy Directory & Yearbook, U.K. MPR Publishing Services Ltd. 10th Edition – 2002/2003. 5～11

55 David L Schaefer and C James Trombion. State – of – the – North American P/M Industry – 2003. International Journal of Powder Metallurgy. 3915. 2003. July/Aug. 31～36

56 F H "Sam" Froes, John Hebeisen. Advances in Powder Metallurgy Applications. ASM Handbook. Vol 7. Powder Metal Technologies and Applications. ASM International 1998. 16～22

57 E H Froes, C M Ward – Close, P R Taylor and W A Baeslack. P/M in Aerospace, Defense and Demanding Applications. E H Froes, Ed. Metal Powder Industries Federation, 1995

58 James Marris. 粗晶铝热工艺揭示．国外难熔金属与硬质材料，2000，16（1）：23～28，《硬质合金》编辑部编辑，李学芳译自 MPR 1999，12：22～27

59 H Pastor, M Bonneau, J Pillot. New Spherical Mono – Dispersed and Nonagglomerated Cobalt Powder. In: International Conference on Advances in Hard Materials Production（May 4～6, 1992, Bonn, Germany）EPMA. Shrewsbury, UK, 1992, 6～1/11

60 G H Ha, B K Kim: Synthesis of Ultrafine WC/Co Powder by Mechanochemical Process. Powder Met. 2002, 45（1）：29～32

61 R K Sadangi, B H Kear, L.Gao, P Seegopaul. Liguid Phase Sintering Aids for Nanograin and Micrograin WC – Co. Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials. Vol.3.Part 10: Cemented Carbides 10/15 ～ 10/22.MPIF, Princeton, NJ, USA, 1999

62 X Chen, R L Eadie, R D Roy, DAllen. Microstructural Development during Microwave Sintering of Cemented Tungsten Carbide. Advances in Powder Metallurgy & Parliculate Materials. Vol.3. Part 10: Cemented Carbides 10/63 ～ 10/72, MPIF, Princeton, NJ, USA, 1999

63 H Moriguchi, K Tsuduki, A Ikegaya. Mechanicl Properties of Ultrafine-Grained Cemented Carbides Produced by New Sintering Proeess. In: Euro P/M 99. European Conference on Advances in Hard Materials Production. Turin, Italy（Nov.8 ～ 10. 1999）. EPMA, Shrewsbury, UK, 1999, 159～165

64 Powder Metatturgy Design Manual. Third ed. Metal Powder Industries Federation, 1998

65 Howard I. Sanderow, Powder Metallurgy Method and Design. ASM Handbook. Vol.7, Powder Metal Technologies and Applications, ASM International, 1998

66 Material Standards for PIM Structurl Parts. Standard 35 2003 edition, MPIF, 2003

67 Material Standards for Metal Injection Molded Parts. Standard 35 2000 edition, MPIF, 2000

68 Material Standards for P/M Self – lubricating Bearins. Standard 35 1998 edition, MPIF, 1998

69 Cheng Y F, Guo S J, Lai H Y. Dynamic Simulation of Random Packing of Spherical Particles. Powder Technology, 2000, 107: 123～130

70 龚晓南．土塑性力学．杭州：浙江大学出版社，1990

71 Otto W L, Trasorras J P and Austen A R. Powder Constitutive Model Development from Triaxial Compaction Data. Advances in Powder Metallurgy, 1990, 1: 133～146

72 Gurson A L and Posteraro R A. Yield Function for Metal Powders for Use in the Numerical Simulation of Powder Compaction. Model Based Design of Materials and Processes, Russell et al, Ed. TMS. 1992

73 Najima L A. Simulation of Mold Filling for Powder Injection Molding Processes. Advances in Powder Metallurgy, 1990, 3: 299～311

74 Iwai T A, Aizawa T and Kihara J. Powder Binder Flow Simulation in Powder Injection Molding. Advances in Powder Metallurgy & Particular Materials, 1996, 5（19）: 91～103

75 曲选辉，温宏宇，敖晖等．粉末注射成形过程计算机模拟研究．材料工程，2001，（6）：33～36

76 Smelser R E. On the Modeling of Near – net Shape Hot Isostatic Pressing. Mechanics in Material Processing and Manufacturing. ASME, 1994

77 M F Ashby. HIP User Manual 6.0, Cambrige University Engineering Dept., 1990

78 J J Conway, I Nettleship, R J MCA and E S Loehlein. Experimental Validation of Ashby HIP 6.0 Model Using Interrupted HIP Cycles of P/M LC Astroloy. Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, 2002, 9 – 12～9 – 129

中 国 材 料 工 程 大 典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON
第 14 卷 粉末冶金材料工程

第 2 篇

金属粉末生产与特性

主 编 韩凤麟 夏志华

编 写 韩凤麟 汪礼敏 万新梁
夏志华 林 涛

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

第1章 雾 化 法

自第二次世界大战期间开始大规模生产雾化铁粉以来，雾化工艺一直在发展，且日臻完善。从铝粉、黄铜粉和铁粉到不锈钢粉、工具钢粉及高温合金粉等优质粉末，与新型固结技术，诸如热等静压、粉末锻造等相结合后，开发了许多新的应用领域，并且制造出的部分金属制品的使用性能优于相应材料的铸锻产品。当前，已有很多种金属粉末用雾化法生产。鉴于雾化法生产效率高，有利于规模经济生产，而且预合金化粉末只能用雾化法生产，因而雾化法成为金属粉末生产的主要方法。

可将雾化简单地定义为：将液体粉碎为一般尺寸小于150 μm左右的液滴。将制取较大颗粒的工艺称为“制粒”。因此，任何能形成液体的材料均可用雾化法制成粉末。将用高压水流或气流冲击粉碎液体流者，分别称为“水雾化”和“气雾化”，也常称为双流雾化，见图2.1-1a与图2.1-1b；用离心力粉碎液体流者称为“离心力雾化”，见图2.1-1c；在真空中雾化称为“真空雾化”或“溶气雾化”，见图2.1-1d；利用超声波能量粉碎液体流者称为“超声雾化”，见图2.1-1e。

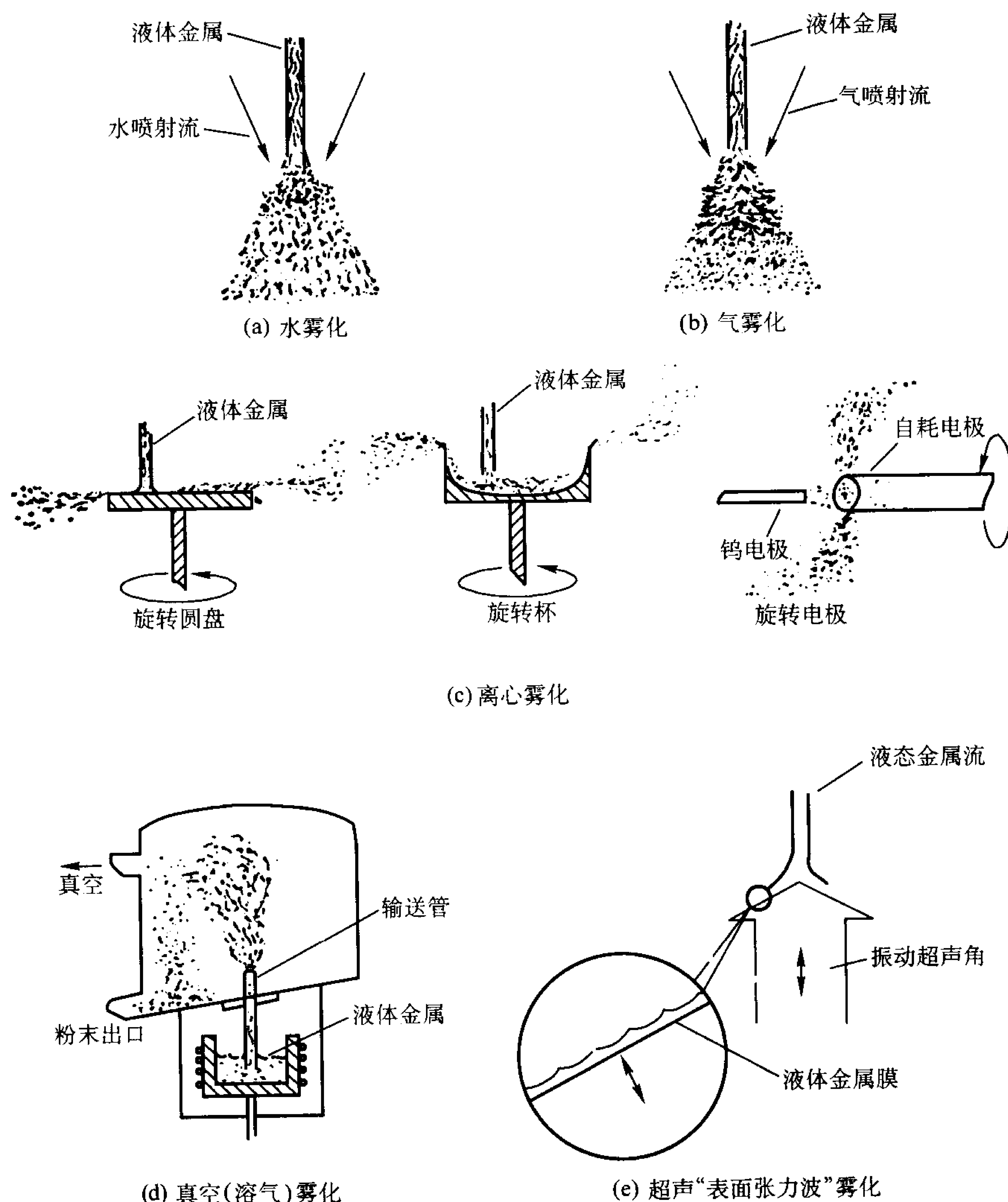


图2.1-1 雾化工艺示意图

图2.1-1中所示的水雾化、气雾化、离心力雾化及可溶气体雾化等工艺都已大量用于工业生产，但从全世界雾化金属粉末生产能力分析，95%以上采用的是气体（包括空气）或水的双流雾化工艺。

本文将阐述工业用雾化法的关键工艺变量与生产因素，同时简要地介绍一些其他雾化方法，还将扼要评述雾化方法与工艺变量对关键粉末特性的影响，诸如平均粒度、粒度分布或筛分析、颗粒形状、化学组成（包括表面的化学组成）及显微组织等。这些基本性能决定了粉末与所制作的制品的技术性能（松装密度、流动性、生坯强度、压缩性、烧结速率、可锻性与韧性等）与应用。

1 雾化粉末的一般特性

1.1 粒度

一批粉末的粒度与粒度分布依据质量中值颗粒直径（d_m）与几何标准偏差（σ_g）很容易定量确定。这两个数量都是根据以质量为基础的累积粒度分布曲线确定的。

未经筛分的大部分雾化粉末都具有高斯粒度分布，这时，若将粒度的数据在对数正态－概率坐标中作图时，粒度

与累积质量百分率之间呈直线性关系。图 2.1-2 为一典型粉末的对数-正态粒度分布曲线图。由图可知，质量中值颗粒直径（d_m）为 72 μm；它是 y 轴上质量的 50% 处的颗粒大小，即粒度。粉末试样重量的一半即 50%，是由小于72 μm 的颗粒组成。

d_m = 72 μm 的一批粉末的标准几何偏差（σ）为：

$$\sigma_g = \frac{d_{(84.13\%)}}{d_{(50\%)}} = \frac{d_{(50\%)}}{d_{(15.87\%)}} \quad (2.1\text{-}1)$$

式中，$d_{(84.13\%)}$、$d_{(50\%)}$ 及 $d_{(15.87\%)}$ 分别表示累积重量百分率在 84.13%、50% 及 15.87% 处的颗粒大小。根据式（2.1-1），图 2.1-2 粒度分布的 σ_g 值约为 1.6。

将式 2.1-1 与图 2.1-2 结合起来，可以看出，当直线的斜率增大时，σ_g 值减小，这就意味着粒度范围变窄。在极限情况下，当 σ_g 为 1 时，直线就变成了一条垂直线，这时所有粉末颗粒都具有同一尺寸（即单一分散粉末）。相反地，当直线斜率减小时，σ_g 增大，这时粉末试样的粒度分布范围增宽。实验发现，大部分雾化粉末的 σ_g 值位于约 1.6～3.0 的范围之内。

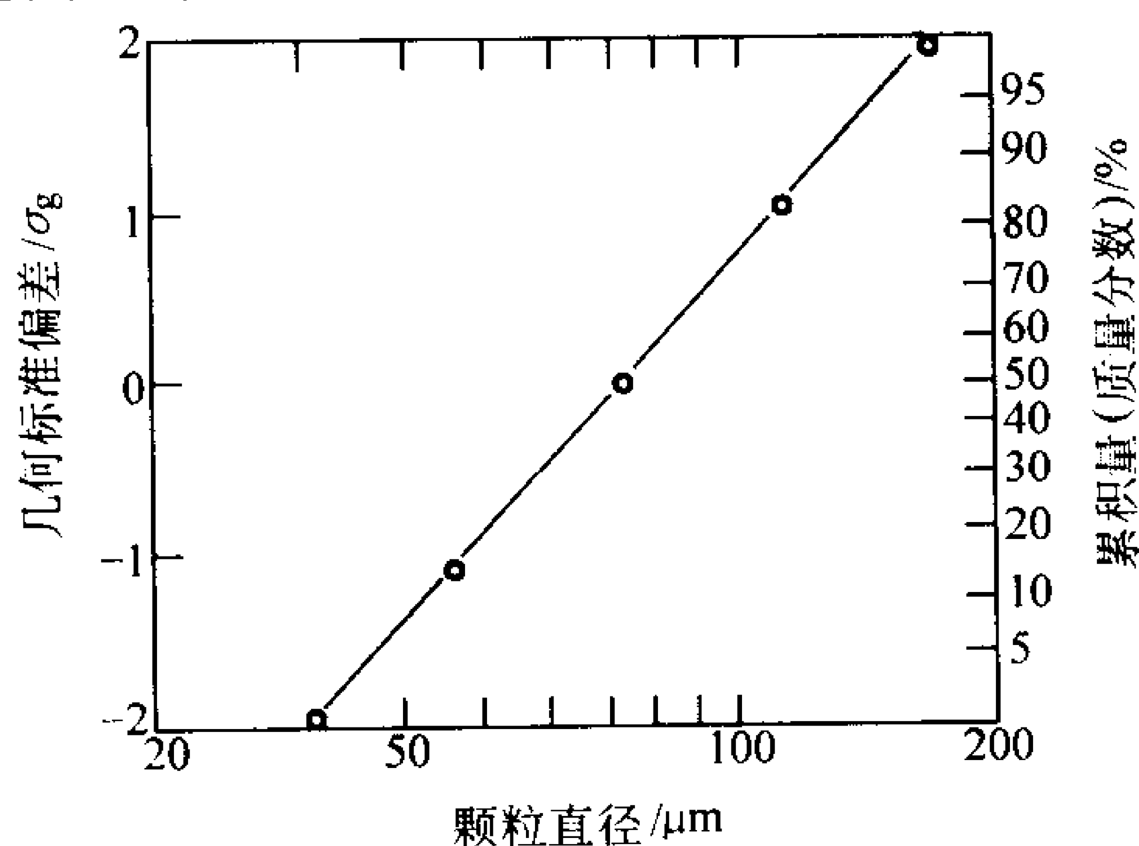


图 2.1-2 采用对数正态-概率坐标的累积粒度分布曲线

在良好工况下，水雾化与气雾化的金属粉末的典型 σ_g 值可能在 1.7～2.3 范围之内，而在生产作业欠佳与生产准备阶段，σ_g 可能会增大到 7。

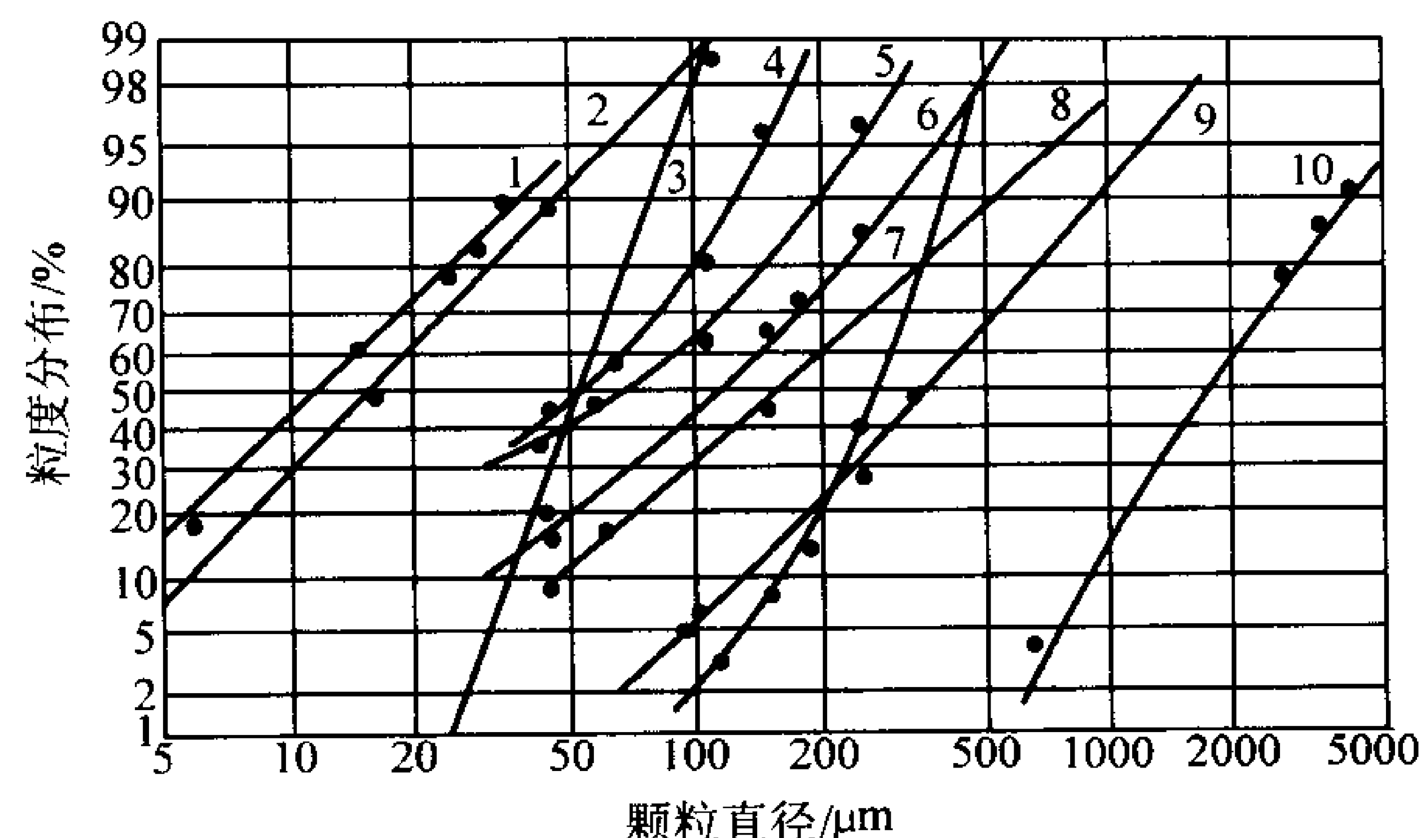
离心与超声雾化粉末的粒度分布范围较窄，在某些场合，可达到 1.3（见图 2.1-3，线 3 与 7）。振动流出口技术生产的粉末几乎具有单一尺寸粒度，即 σ_g 低达 1.05。

图 2.1-3 示出多种雾化粉末的粒度分布，其中包括气雾化、水雾化、离心力雾化及超声雾化。可以看出，在超高压水雾化和某些特殊气雾化装置的场合，质量中值颗粒直径为 10 μm 或更小，而当用压力很低的水雾化时，粉末颗粒的质量中值直径可能会大于 1 mm。在实际作业条件下，一般很大的颗粒都是水急冷的，因为要使之在气体中凝固需要用大型设备。因此，除水雾化装置外，气雾化装置与大多数雾化装置都只能用于生产粒度小于 500 μm 左右的粉末。

另外需要说明，粉末试样的累积粒度分布往往用累积重量百分率的直线性坐标和粒度的对数坐标进行作图，将图 2.1-2 中的数据，用这种方法作图时，累积粒度分布曲线呈 S 形，见图 2.1-4；d_m 与 σ_g 的数值可由图 2.1-4 求出。非高斯粒度分布也形成 S 形曲线。因此，为证明为高斯（对数正态）粒度分布，粒度的数据在对数正态-概率坐标纸上作图时，必须呈直线性关系，如图 2.1-2 所示。

1.2 颗粒形状

与用还原、电解、沉淀等方法生产的粉末相比，雾化粉末的主要不同特性是形状与密度，见图 2.1-5。与其他种类的粉末相比，雾化粉末颗粒不含有细小孔隙，比较密实，填充密度高，表面积小。这意味着，雾化粉末比其他种类粉末的流动性好，压缩性好，但烧结活性较小。



曲线序号	粉　末	平均质量中值颗粒直径 d_m/μm	几何标准偏差 σ_g
1	铜粉，于 540 Pa 下水雾化	12.5	2.4
2	锌粉，于 20 Pa 下气雾化	16	2.1
3	67Pb-37Sn 粉，超声雾化	64	1.31
4	M2 工具钢粉，于 140 Pa 下雾化	54	2.13
5	60Pb-40Sn 钎料粉，于 8 Pa 下气雾化	70	2.5
6	青铜粉，于 5 Pa 下空气雾化	120	2.33
7	锌粉，离心雾化	270	1.4
8	锌粉，于 55 Pa 下水雾化	170	2.58
9	铜粉，于 20 Pa 下水雾化	280	2.1
10	磷铜丸，于 0.5 Pa 下水雾化	1 950	1.9

图 2.1-3 雾化粉末的典型粒度分布

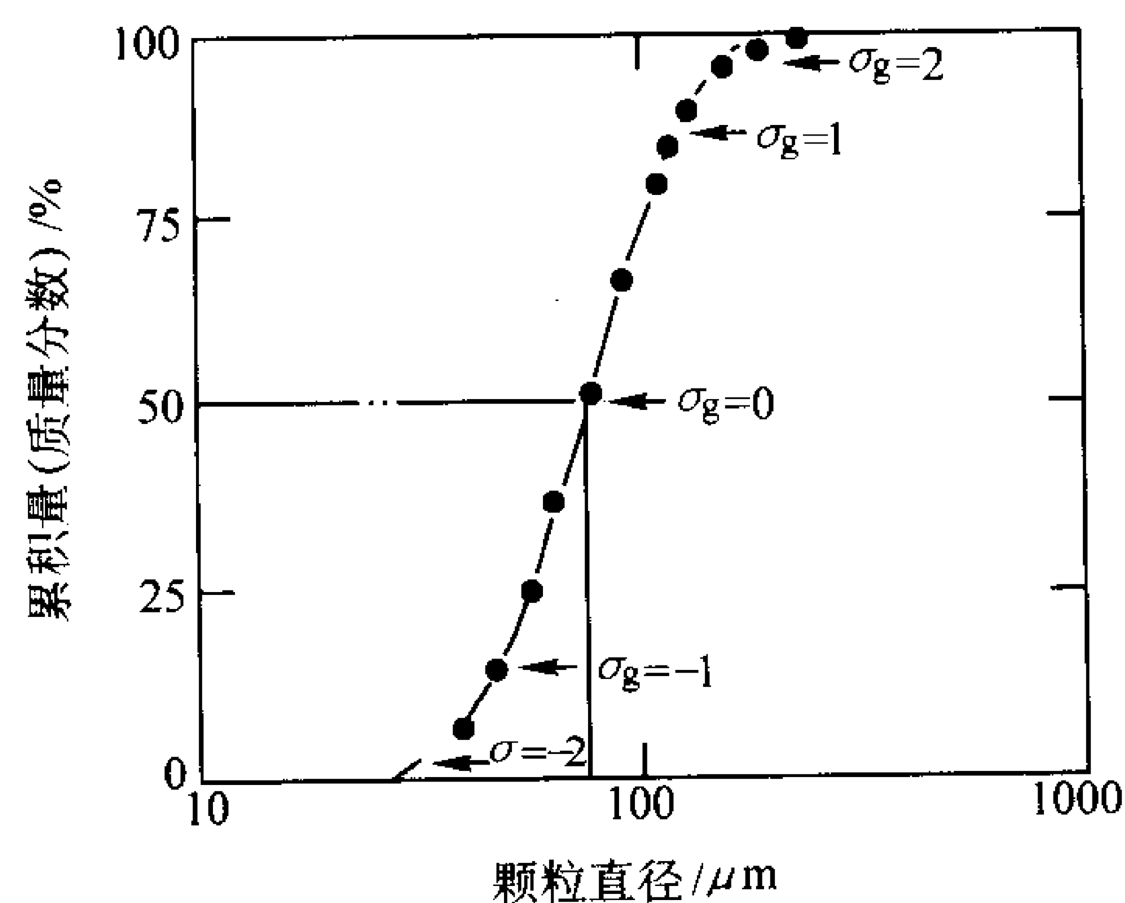


图 2.1-4 采用直线-对数坐标的累积粒度分布曲线

填充密度，对于惰性气体雾化、超声雾化及在惰性气体中凝固的离心雾化粉末之类球形粉末，约为完全密实的 65%，某些易氧化合金或在水雾化中很快凝固的粉末，可低达 20% 左右。

1.3 纯度

纯度的概念涉及几个方面，可将之定义为不含有无关的杂质，即整体溶解的杂质、表面杂质及夹杂（非金属颗粒与其他金属二者）。雾化粉末的一般特点是，不存在用化学法或电解法生产的粉末所含有的表面杂质氯化物或硫酸盐。但是，可能含有诸如氧、硫或碳之类溶解性杂质，一般来源于熔体的杂质浓度未发生变化。夹杂还主要决定于熔炼作业，这始终是所有粉末中存在的一个问题（除生产后容许淋湿处理污染的情况之外）。普遍认为，表面氧化物是主要纯度指标，但它并不一定比另外两类杂质重要，特别是在氧化物于

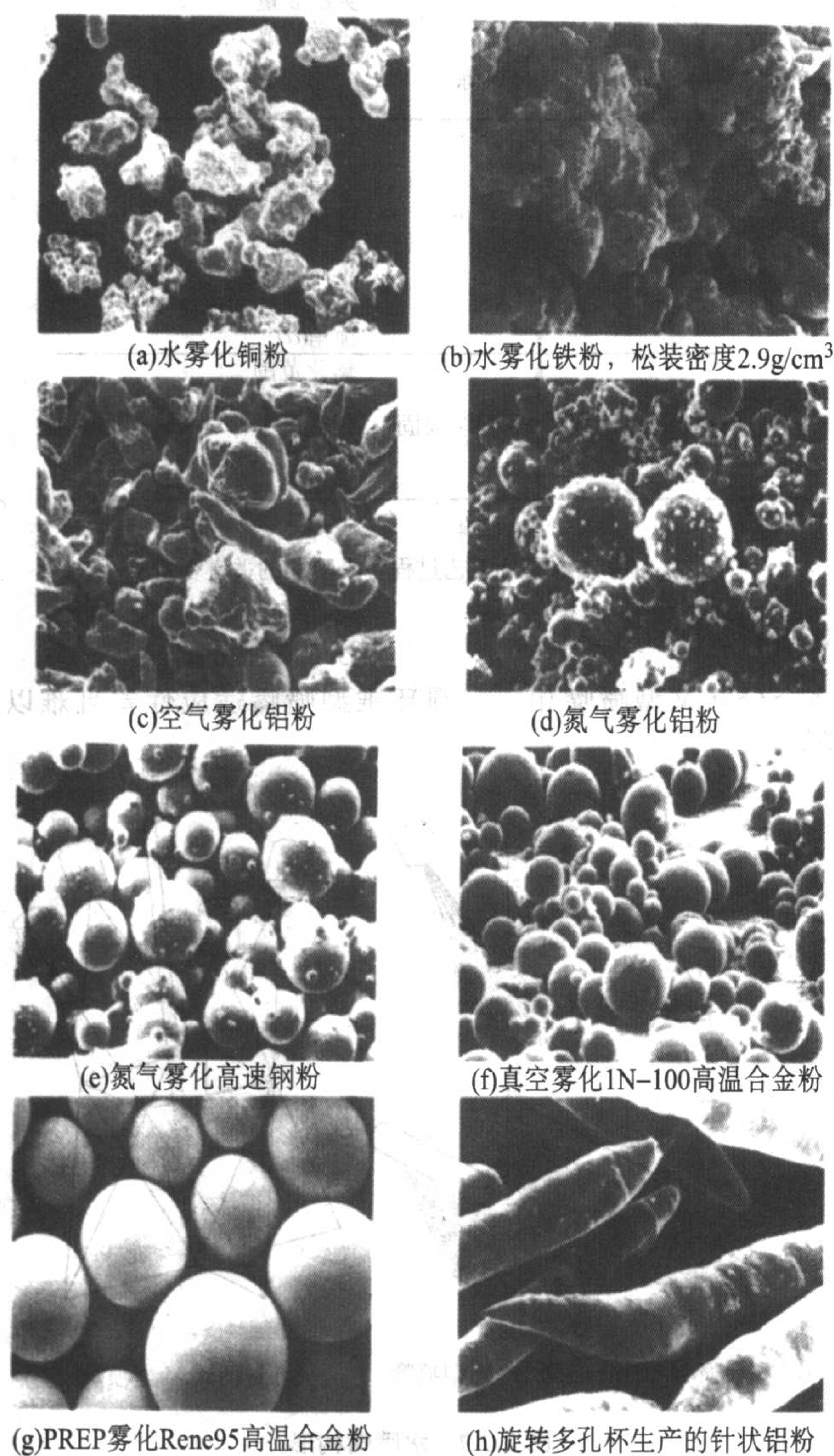

(a)水雾化铜粉 (b)水雾化铁粉，松装密度2.9g/cm³
(c)空气雾化铝粉 (d)氮气雾化铝粉
(e)氮气雾化高速钢粉 (f)真空雾化1N-100高温合金粉
(g)PREP雾化Rene95高温合金粉 (h)旋转多孔杯生产的针状铝粉

图 2.1-5 雾化粉末例

烧结过程中容易还原的场合。显然，采用惰性气氛的生产工艺可将污染减小到极小程度，而空气雾化会引入最多杂质。水雾化则位于这两个极端之间。

气体孔隙度是污染的一种特殊情况。若发现雾化粉末颗粒中存在孔隙度，往往首先会怀疑是溶解在熔体中的气体，通常为氢，但也可能是氧或水气。对含氢的熔炼原料（例如，阴极镍、铜、钴）与湿度都应该进行检验，并且要检查熔炼的脱氧作业。

1.4 化学组成与显微组织

与生产粉末的其他方法相比，雾化法的主要优势是，化学组成十分灵活，仅受限于熔体的互溶性或要考虑到挥发性。因此，不能用于生产钨－铜或铁－银合金粉末，生产锌－钛合金粉末也很棘手。但是，对于通常用熔铸法生产的各种合金，均可用雾化法制成粉末。鉴于雾化固有的快速凝固速率，甚至可大大扩展雾化合金的范围，诸如黄铜、不锈钢、高温合金、NiAl 等都易于雾化。

由于雾化形成的粉末颗粒尺寸小，从而使其冷却速率比铸造高若干个数量级，一般为 10^2～10^7 K/s。这就是现在所谓的快速凝固（RS）。但是，在出现这个术语之前很久，就已经用雾化与粉末冶金的压制－烧结工艺生产诸如 CuPb 轴承合金与粉末冶金高速钢等材料了。这些材料在技术上依然很重要，每年产量有数千吨。但是，近 25 年大量研究的成果，诸如非晶金属与超饱和固溶体合金之类的 RS 产品，其生产水平增长却不快，颇令人失望。近年来，应用高速凝固速率的产品的一些实例有，日本汽车中使用的高温耐磨过共晶铝－硅合金，以及某些以稀土为基体的“超级永磁体”，后者在世界上的业务已达到 10 亿美元的规模。因考虑到显微组织而使用的雾化粉末，或许只占雾化粉末总产量的 1%～3%。

2 水雾化

按照吨位计算，水雾化是当前金属粉末，特别是铁基粉末的最佳雾化方法。水雾化在工业上的最大用途是生产压制－烧结用的铁粉，其产量约占世界铁粉产量的 60%～70%。现在，每年用水雾化法生产的铁基粉末总量约为 60～70 万吨。在工业上，也正在用水雾化法生产压制－烧结用的铜粉、铜合金粉、镍粉、镍合金粉、不锈钢粉、工具钢粉及软磁粉末。水雾化的镍合金粉广泛用于热喷涂与钎焊。水雾化的贵金属粉用于牙科的汞齐，粉末冶金电触头及钎焊膏。

作为一般准则，与水不发生激烈反应的任何金属或合金，若其可令人满意地进行熔化与浇注的话，均可用水雾化法制成粉末。可是，在实践中发现，熔点低于 500℃ 的金属，由于凝固速率极快，水雾化粉末颗粒极不规则，这对使用极为不利。因此，在工业上，锌是可采用水雾化法的熔点最低的金属。

一般而言，鉴于介质（水）价格低廉，用于增压的能量比气体或空气低，可达到很高的生产率（高达 30 t/h 或约 500 kg/min），因而水雾化比其他雾化法费用低。水雾化法的主要欠缺在于粉末纯度与颗粒形状，特别是对于活性较高的金属与合金。这些金属与合金一般皆形成含氧量较高的不规则形状粉末颗粒。

水雾化法的生产流程见图 2.1-6。典型装置的主要组成部分包括熔炼设备、雾化室、水泵/再循环系统，以及粉末的脱水与干燥设备。金属熔炼可依照标准工艺进行。空气中感应熔炼、电弧炉熔炼及燃料加热炉熔炼都是适用的方法。

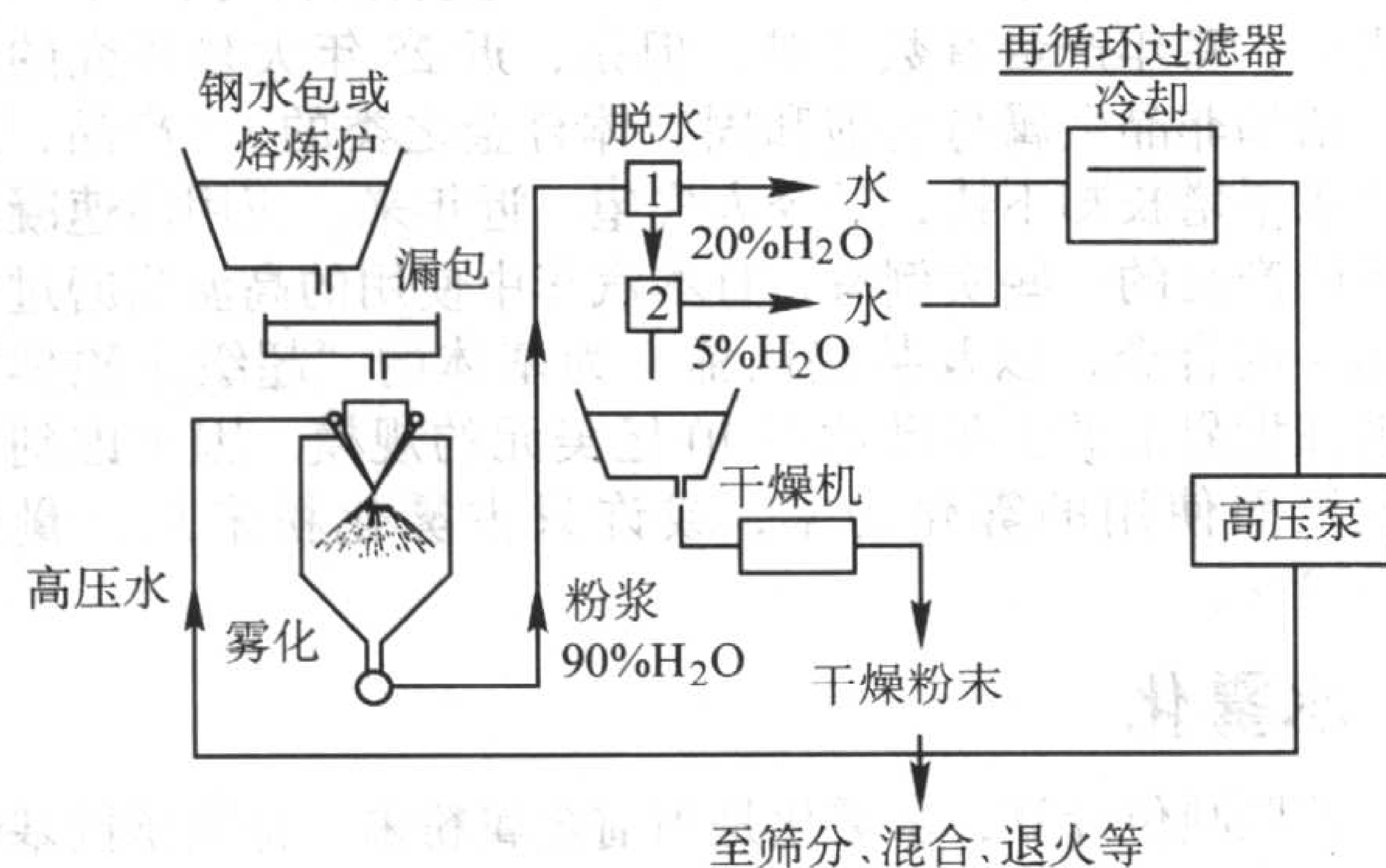
通常，直接或借助于钢水包或流槽，将熔炼的金属熔体注入漏包（图 2.1-6）。漏包实际上是一个金属熔液蓄存容器，供给漏包漏嘴以均匀、可控的金属熔体压头。漏嘴位于漏包底部，用于控制金属熔体流的形状与大小，使之对准流过雾化喷嘴系统，被喷射的高速水流粉碎成小液滴。将粉末与水的粉浆送到第 1 级脱水装置（例如，旋流器、磁性分离装置等），再送到第 2 级脱水装置（例如，真空过滤机），以减小干燥用的能量。

2.1 工艺参数

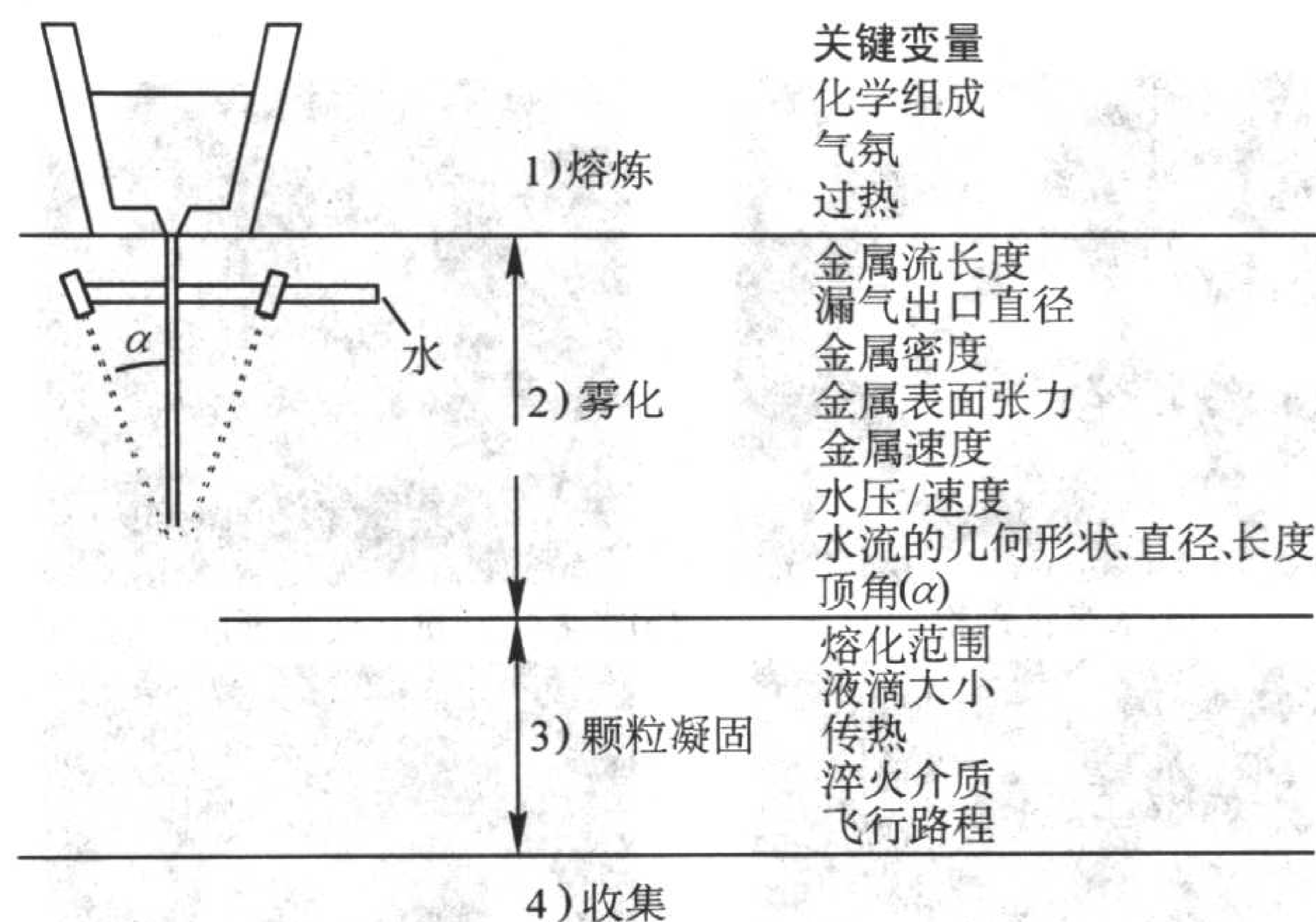
水雾化过程涉及到熔炼、雾化及颗粒凝固各个阶段的一些参数（图 2.1-6b），这些参数大多相互关联。在具体作业条件下，每一套雾化装置在某种程度上都是独立的。典型的作业条件范围如下：

- 金属流量（1 个漏嘴）1～500 kg/min；
- 水的流率 20～200 L/min；
- 水的速度（出口处）10～500 m/s；
- 水的压力（出口处）5～150 MPa；
- 金属熔体过热，高于熔点 75～150℃。

工业用水雾化装置一般运转时水流量对金属流量之比为 2:1～10:1。关于各种水雾化粉末的作业条件与性能见表 2.1-1。



(a) 大型 (1 000～100 000 t/a) 水雾化系统



(b) 在水雾化工艺过程各个阶段的关键变量

图 2.1-6　水雾化系统

表 2.1-1　各种水雾化粉末的作业条件与性能

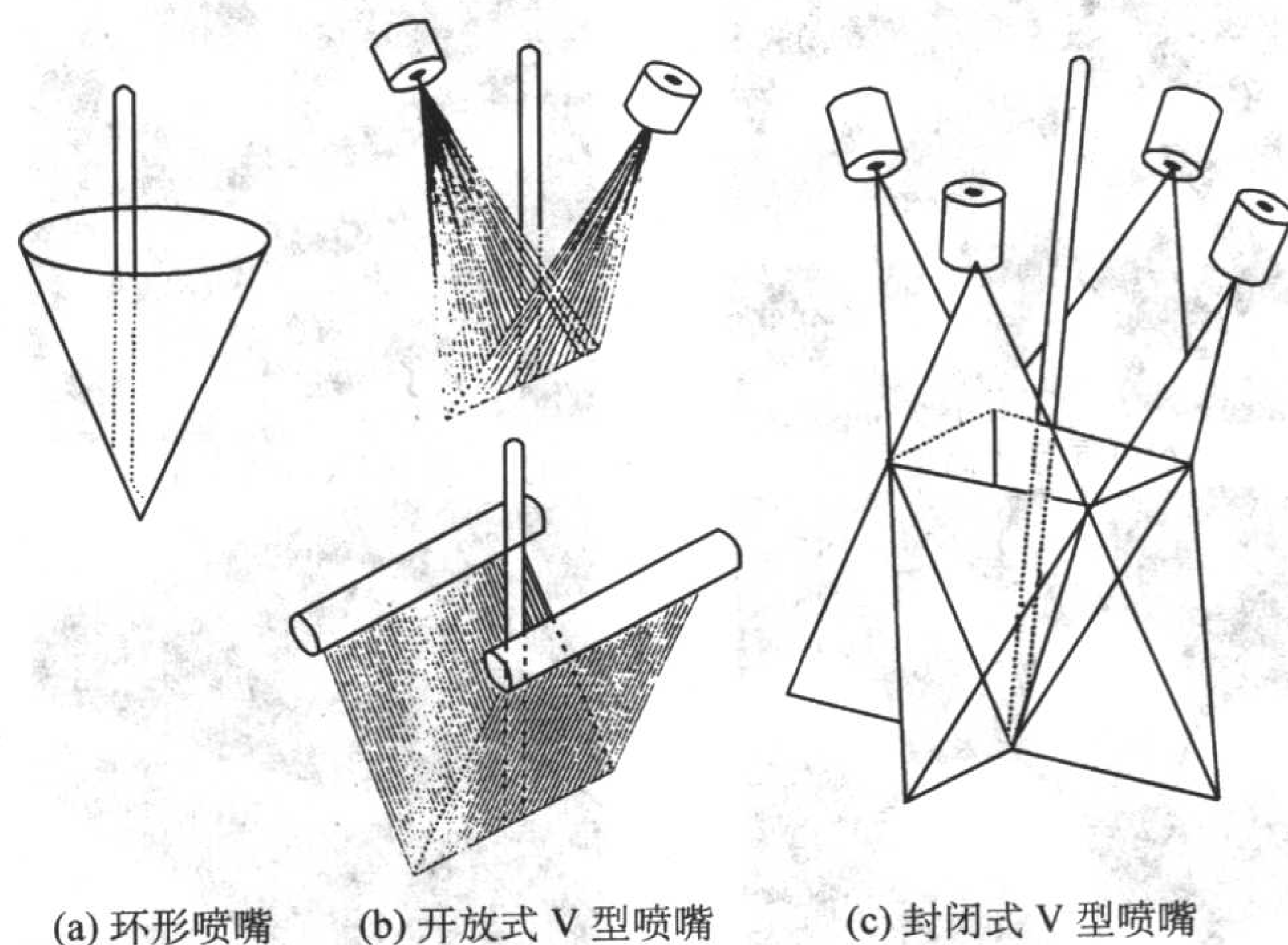
合金	粉末性能			作业参数①			
	中值粒径 /μm	松装密度② /g·cm⁻³	氧含量 /10⁻⁶	金属流量 M /kg·min⁻¹	水流量 W /L·min⁻¹	W/M 比	水压力 /MPa
Fe-0.1C	55	3.2	10 000③	150	950	6.3	11
Ag	21	3.4	—	18	100	5.5	50
Fe-0.1Si	175	3.5	3 400	155	850	5.5	5.8
Fe-15Si	35	3.6	900	110	250	2.27	25
Cu-5Cr	24	3.18	—	27	180	6.7	20
316L	50	2.69	1 200	19	120	6.3	8.5
Co	29	3.28	—	27	180	6.7	20
Au-2Cu	88	—	—	7	40	5.7	13.7
Ag-22Cu－3Zn	72	3.95	110	9	42	4.7	17.2
M2 工具钢	53	2.56	2 100	72	410	5.7	13.8
304L	67	2.63	1 600	65	370	5.7	10.2
Ni-B-Si	51	4.26	—	24	160	6.7	17.2

① 所有数据均用顶角为40°～50°，用氮气吹洗的 V 型喷嘴雾化装置获得；② －250 μm；③ 用空气吹洗。

在一般工业水雾化中，水压通常为 5～20 MPa，生产的粉末质量中值颗粒直径为 30～150 μm。更准确地说，一般压制成形用（100 目）粉末，通常是用压力 7～13 MPa 雾化的。用更高的水压（50～150 MPa）可生产较细的粉末，其质量中值颗粒直径约为 5～20 μm。粉末注射成形与热喷涂对这种较细粉末的需求，驱使着生产厂家采用高压雾化来生产。

(1) 水喷嘴

对金属熔体流粉碎效率产生影响的因素中，对准与控制雾化介质的喷嘴是关键。许多喷嘴设计均有专利权或是在专利文献中介绍过。可是，大多数工业水雾化装置使用的喷嘴均为 V 型（图 2.1-7b）或环形圆锥型（图 2.1-7a）喷嘴的变型，它们都与金属熔体流同轴。一些产能大的铁粉生产设施皆采用圆环型喷嘴，但这种喷嘴在其他地方很少采用。这是因为和以金属熔体流的轴线为基准，对称设置两个或多个分立 V 型喷嘴相比，圆环锥型喷嘴适应性差且难以制作。



(a) 环形喷嘴　(b) 开放式 V 型喷嘴　(c) 封闭式 V 型喷嘴

图 2.1-7　水喷嘴构形

金属熔体流在被水喷射流击中之前，由于重力作用会降落一段距离（通常约为 15～25 cm），而在水的撞击点之上往往形成部分真空，在金属熔体流与水喷射流实际接触之前，水流夹带的气体/空气，可能还会造成金属熔体流中断。应该注意，撞击金属熔体流的水喷射流，通常只有水滴容积的百分之几，98%左右为气体。

(2) 水雾化机理

根据对各种雾化方法模型的观察，水雾化的基本机理好像是基于水滴冲击下粉碎金属熔体流时的动量转换（图 2.1-8）。Gandzd 与 Tallmadge 第一次提出，水雾化是借助冲击而不是剪切形成液滴。这个模型反应了水的分散性与粒度和水的法向速度分量（对于金属熔体流的轴线）间的反比关系。特别是，Grandzd 与 Tallmadge 表明了水滴速度 v_w 与质量中值粒度 d_m 的关系为：

$$d_m = \frac{A}{v_w} = \frac{14\,900}{v_w}\left(\frac{1}{n}\right)^{1/3} \tag{2.1-2}$$

式中，A 为常数；d_m 为质量中值粒度，μm；v_w 为水滴速度，m/s；n 为水液滴冲击形成的金属熔体液滴数。

在这个数学式中，水的流率、压力、动量及能量，喷射流的长度及金属流率都不是影响 d_m 的主要参数，但是，它们通过影响水喷射流的速度来影响粒度。不用改变模型的基本内容，也可改变每一水滴产生的金属熔体液滴数。

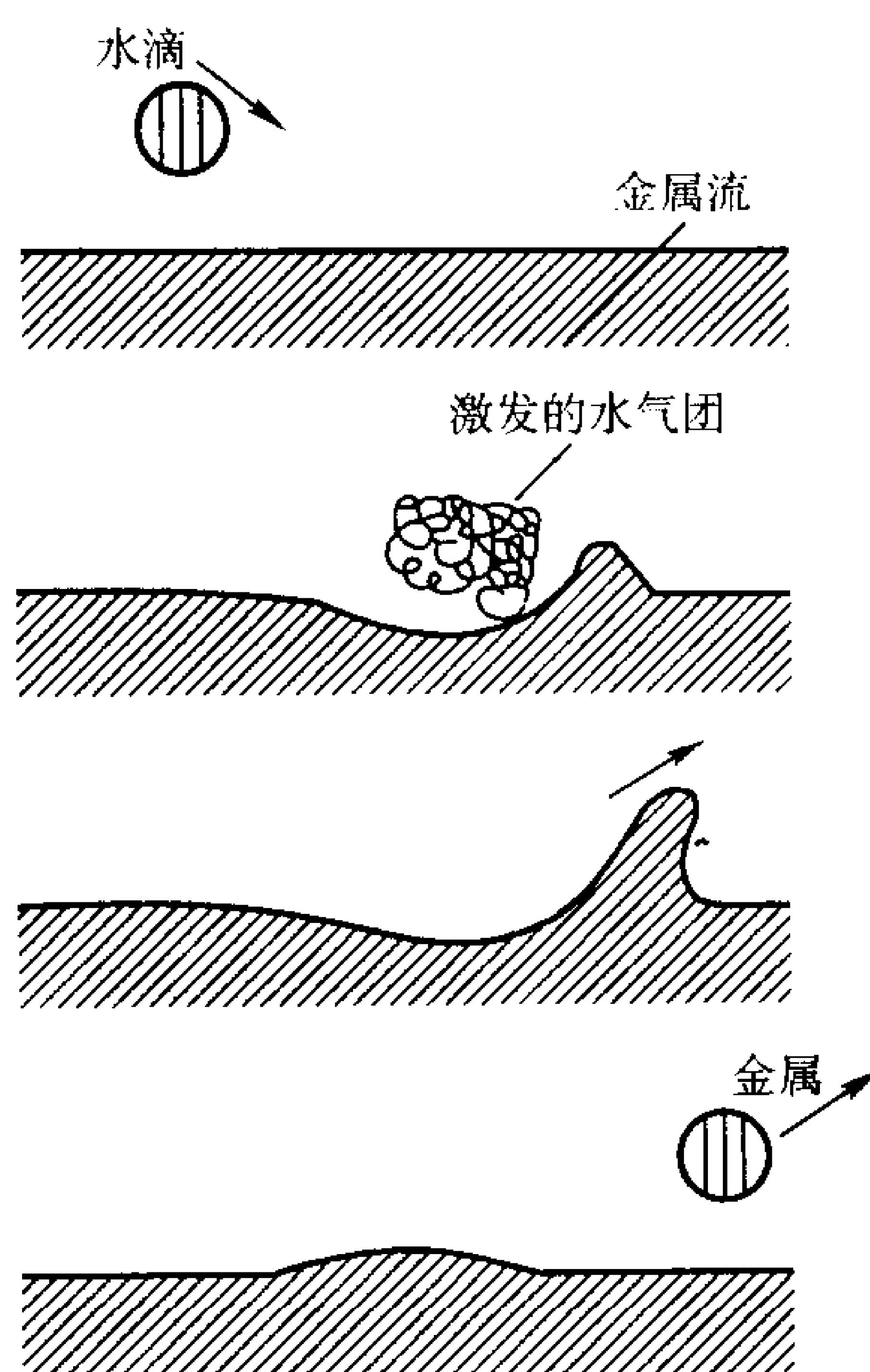


图 2.1-8 水雾化机理的冲击模型

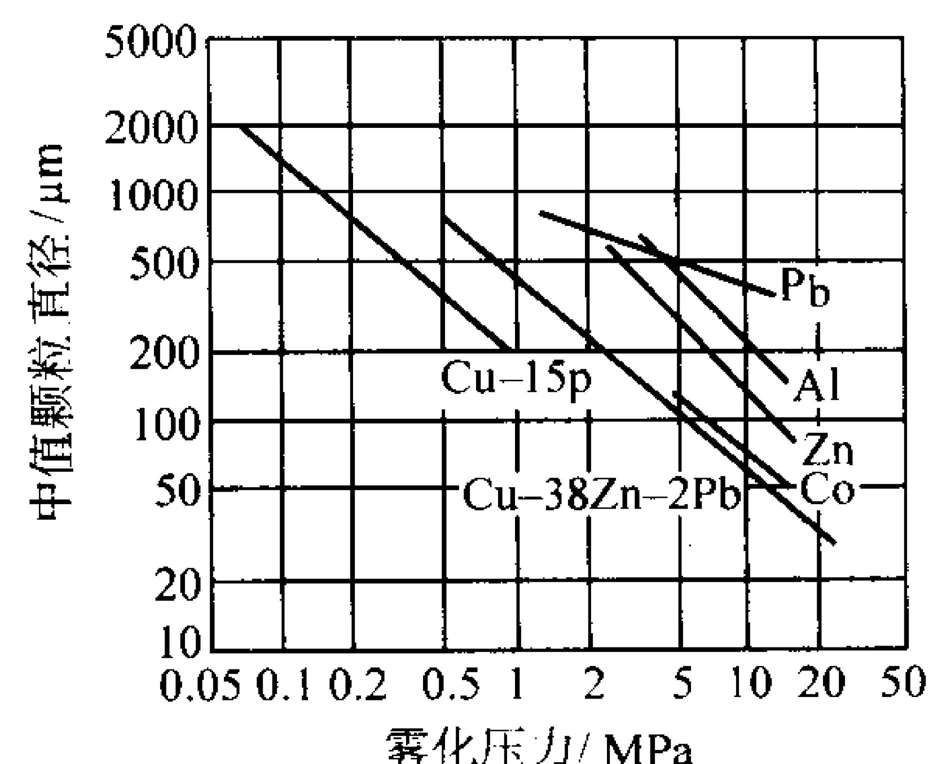


图 2.1-9 水雾化金属粉末的粒度与雾化压力的关系

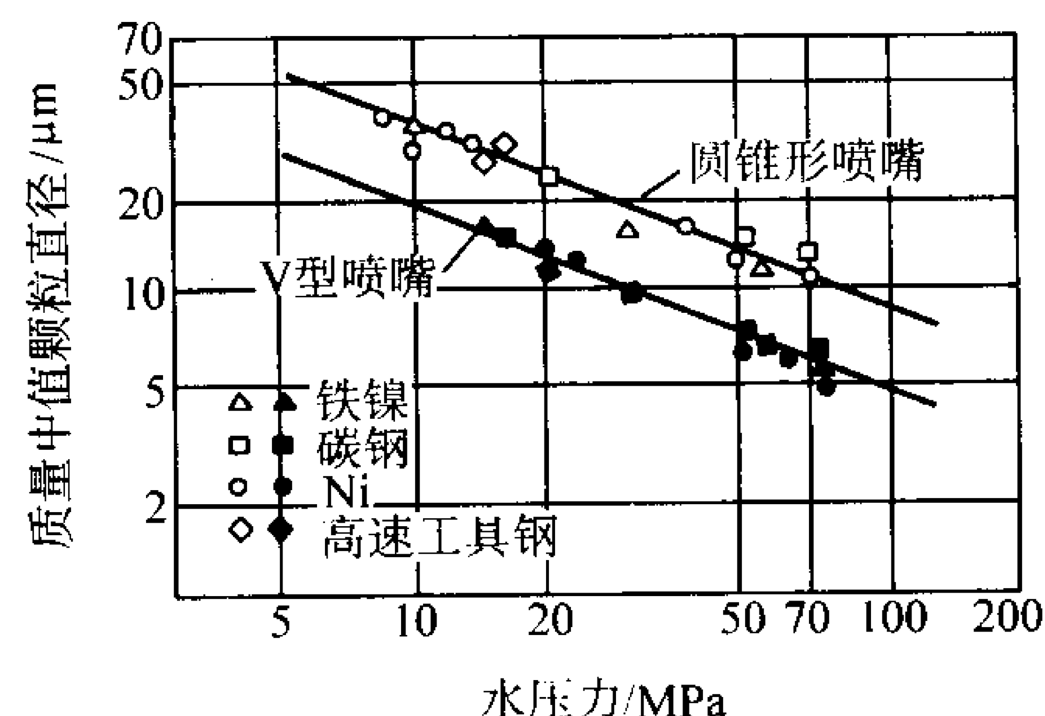


图 2.1-10 质量中值颗粒直径 d_m 与 V 型（黑点）和圆锥形（圆圈）喷嘴的水压力的关系

雾化时的碰撞也影响粒度、粒度分布及颗粒形状。碰撞降低雾化效率，随着金属熔体流率增大，颗粒碰撞的概率增大。因此，最大的平均粒度与几何标准偏差一般位于金属浓度最高的雾化流中心部。

碰撞还造成夹带气体与内部（原始）颗粒界的微观多相性。在雾化初期，颗粒间的碰撞通常会重叠。在离心雾化中，颗粒的流动密度因距离增大而迅速减小，因此，这些碰撞也将减小到最小值或不再发生碰撞。

2.2 粒度

实际上，平均粒度受控于水喷射流的压力。较高的水压直接影响水的速度 v_w，而且改变喷射流中水滴的粒度。它以复杂的，还不太为人所了解的方式进一步控制着粒度。各种金属粉末的 d_m 与水压力间的关系见图 2.1-9。根据图 2.1-9 的对数直线图，可将 p 与 d_m 间的关系表示为：

$$d_m = Kp^{-m} \tag{2.1-3}$$

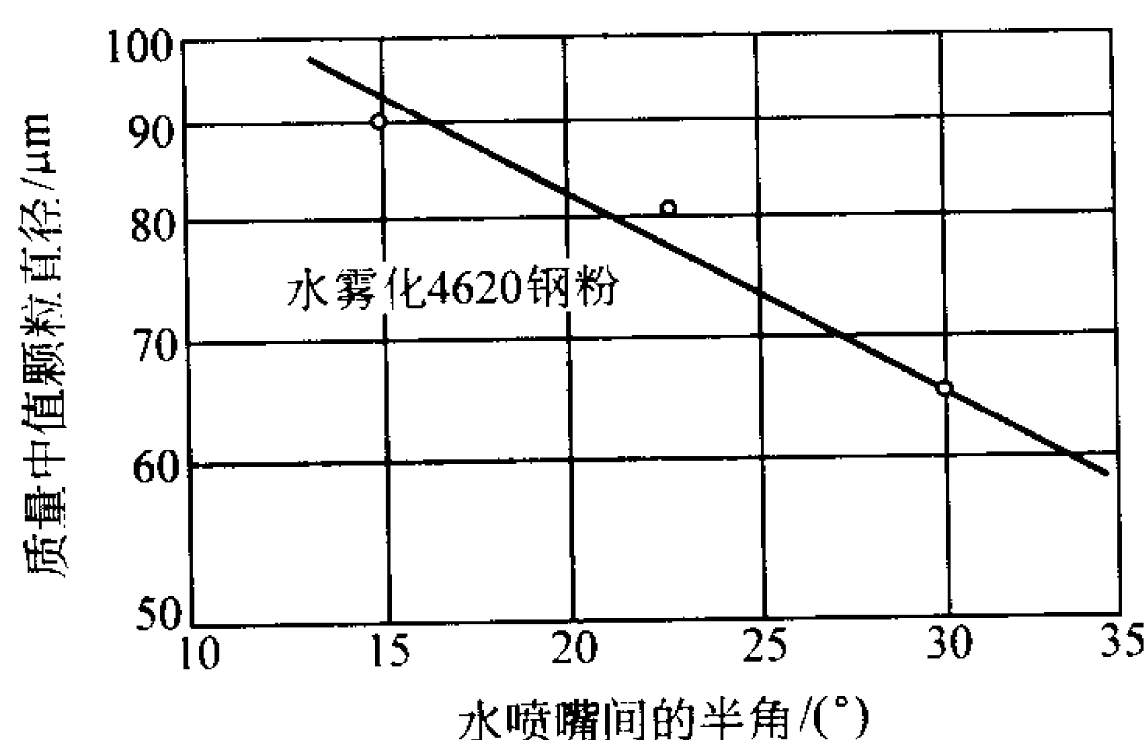
式中，K 与 m 均为给定材料、雾化装置或喷嘴构形的常数。图 2.1-10 所示为种喷嘴构形的变化。当 d_m 为 μm 时，若水压力为 0.1～50 MPa，则参数 m 一般为 0.6～0.8。

K 值也是被雾化金属或合金熔体的函数，实际上它是粉碎给定金属熔体流难易程度的量度。铝与锌的 K 值大约比铁基合金与铜高一个数量级，这意味着铜与铁基合金需要的雾化压力要比铝和锌低得多。这意味着，在同样的作业条件下，对两种合金进行水雾化时，d_m 可相差约 6 倍。K 值可能决定于金属熔体的物理与化学性能，特别是黏度与表面张力。就粉碎金属熔体流而言，预计通过气氛（水气）改变表面张力，使之形成氧化物是重要的。而就对 K 值大小的影响而论，则认为密度与热导率是次要的。

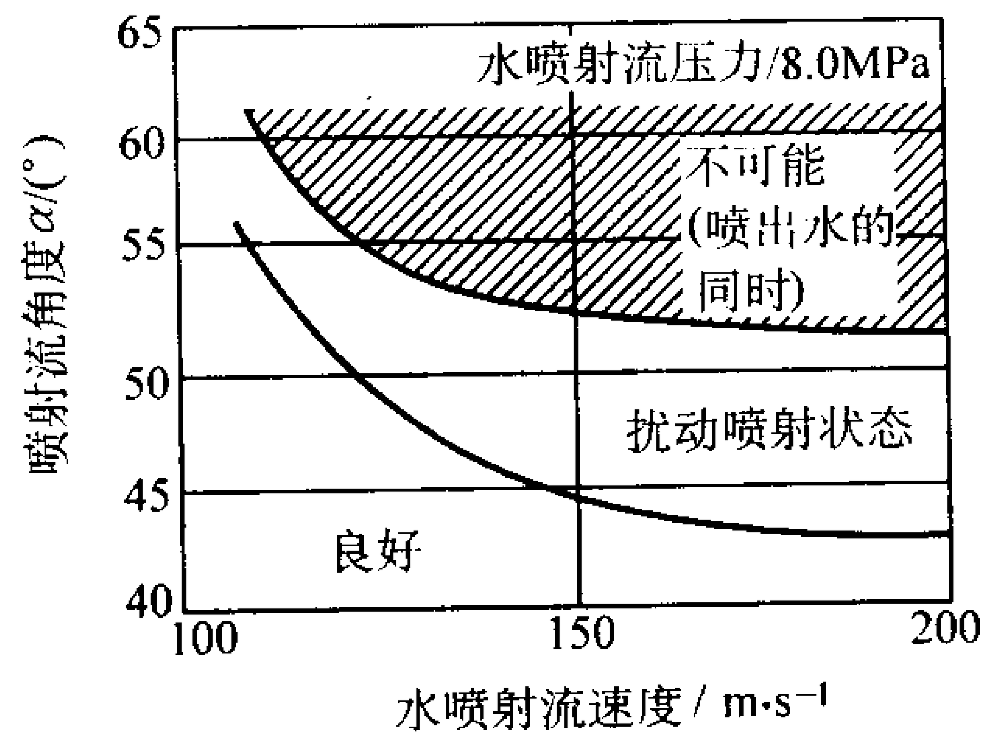
除水喷射流的速度之外，金属熔体的过热温度和水喷射流与金属之间的顶角 α 也都影响雾化后粉末的粒度。对于水雾化，d_m 与 σ_g 对金属熔体的流率和水的流率对金属熔体流率之比都不特别敏感。工业用水雾化设备一般作业采用的水的流率对金属熔体流率之比为 5:1～10:1。水雾化的经验表明，水的流率对金属熔体的流率之比小于 3:1 时，生成的粉末颗粒较粗。若将水的流率对金属熔体的流率之比增加到大于 6:1 时，则对粒度就不再有显著的影响。

① 过热度的影响　在水雾化中，增高金属熔体的过热度，主要是通过温度对金属熔体黏度与表面张力的影响来减小 d_m。对于锌，过热度从 100℃ 增大到 300℃ 时，d_m 则从 150 μm 减小到 100 μm。同样，对于钴基合金，过热度增高约 150℃时，d_m 约减小 13.5%。除了影响粒度外，过热度还是作业的一个变量，通过过热度可防止金属熔体在漏包漏嘴处凝固和避免金属熔体液滴过早凝固。可是，利用过热度来控制粒度的很少，而它对颗粒形状的影响则重要得多。

② 顶角的影响　由于角度增大时垂直金属熔体流的速度分量增大，因此，顶角影响粒度。图 2.1-11a 的模拟数据表明，随着水喷嘴的轴线与金属熔体液流间角度增大，d_m 减小。依据相关文献，其关系式如下：



(a) 对质量中值颗粒直径的影响



(b) 对不同水喷射流速度下水雾化稳定性的影响

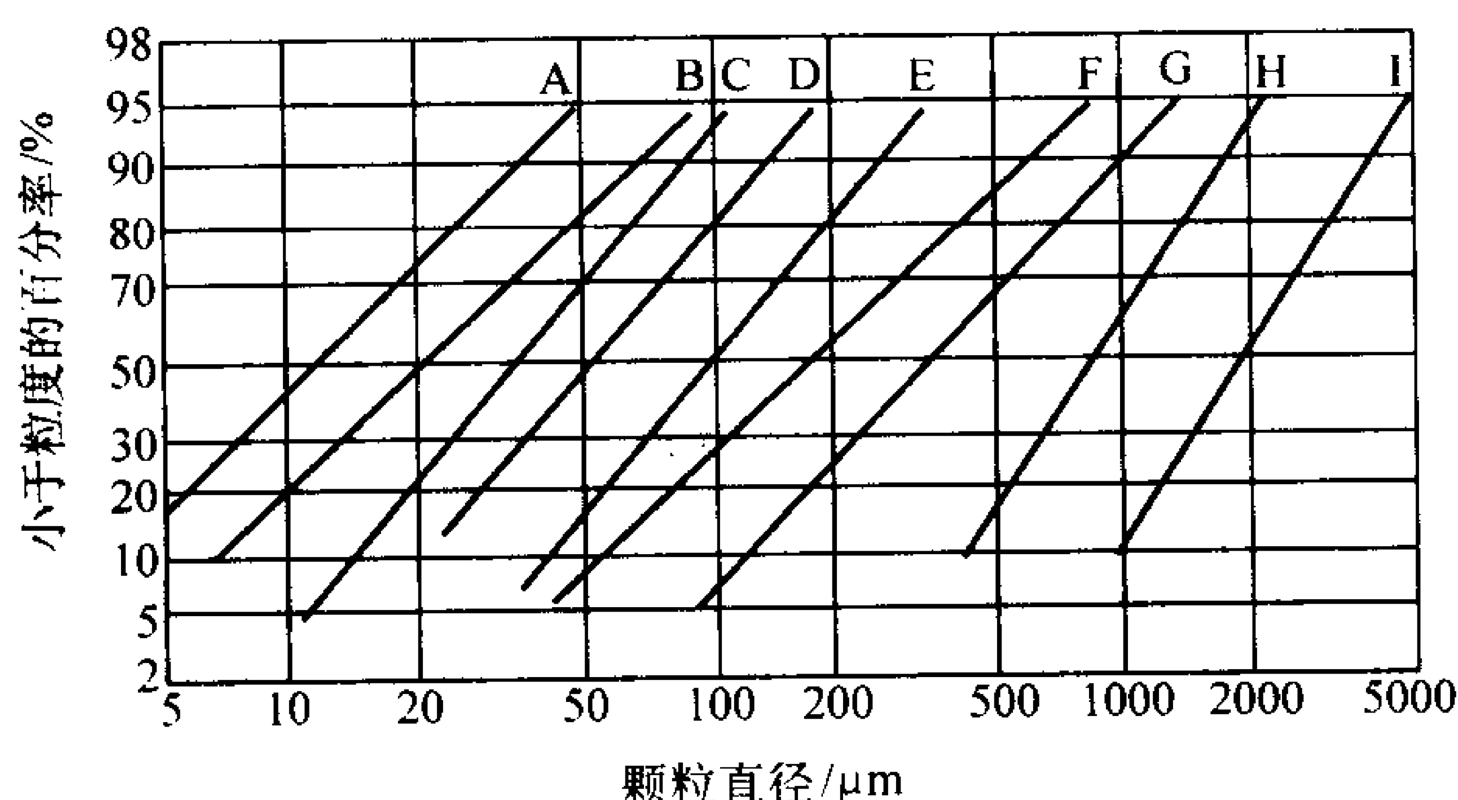
图 2.1-11 水喷嘴角度的影响

$$d_m = \frac{1}{v\sin\alpha} \tag{2.1-4}$$

实际上，顶角是有限度的。顶角大于50°左右时，由于喷出水而减弱了从漏包起点金属熔体的流出。在较高的顶角下，特别是在较高的压力下，在漏嘴处金属凝固的发生增多（图2.1-11）。为了减小水压力的衰减，最好采用短的水喷射流长度，实际上这也是有限度的。通常，发现利用顶角来控制粉末的细度，有导致工况不稳定的危险。最好选用金属熔体与水喷射对于喷嘴和漏包的障碍实际上为零的稳定性好的设备，从而提供所需之压力，以获得所要求的粒度。

2.3 粒度分布

目前对于影响 σ_g 的因素还不太清楚，并多少有点争议。图2.1-12所示数据可能暗示趋向于厘米级的、粒度很粗的颗粒分布范围较窄（σ_g 较小）。很容易证明，当液滴不能稳定在厘米级大小时，非常低的压力必定会形成较窄的粒度分布。迄今，还没有可靠的数据能在10～200 μm范围内将 σ_g 与压力联系起来。虽然设计可抑制粗大液滴的顶角很高的雾化装置是容易的（可使不良的 σ_g 远大于3.0），但是，制作一个使一些金属的 σ_g 全都小于2.0的雾化装置则非常困难，实际上是不可能做到的。



代号	合金与水压力	σ_g
A	于54 MPa下雾化的铜粉	2.40
B	于50 MPa下雾化的18Cr-10Ni-2.5Mo不锈钢粉	2.40
C	于20 MPa下雾化的Fe-15Si粉	1.70
D	于14 MPa下雾化的M2高速钢粉	2.13
E	于4 MPa下雾化的电焊条用Fe-45Si粉	1.70
F	于5.5 MPa下雾化的碱性电池用锌粉	2.34
G	于2.0 MPa下雾化的铜丸	2.30
H	于0.15 MPa下雾化的15P-Cu合金丸	1.76
I	于0.05 MPa下雾化的15P-Cu合金丸	1.75

图2.1-12　典型的水雾化粒度分布

作为水雾化的一般特性，d_m 与 σ_g 对金属熔体流率和水的流率对金属熔体流率之比不特别敏感。图2.1-13所示为在20～110 kg/min的流率下（金属熔体流的直径为5～13 mm）生产的很均一的Fe-15Si（质量分数）合金雾化粉的结果。

一旦雾化装置的稳定可靠得到保证，金属熔体的化学组成便成为影响 σ_g 的主要因素。不过目前尚未见到令人满意的解释，但是，毫无疑问，Ni-Cr-B-Si与Fe-Si［15%～45%（质量分数）］之类合金（σ_g 约为1.6～1.8）与铜、镍及铁之类金属相比，形成的均一粒度范围要窄一些。据推测，这可能与这类合金的球形化倾向有关，并且和颗粒表面形成的

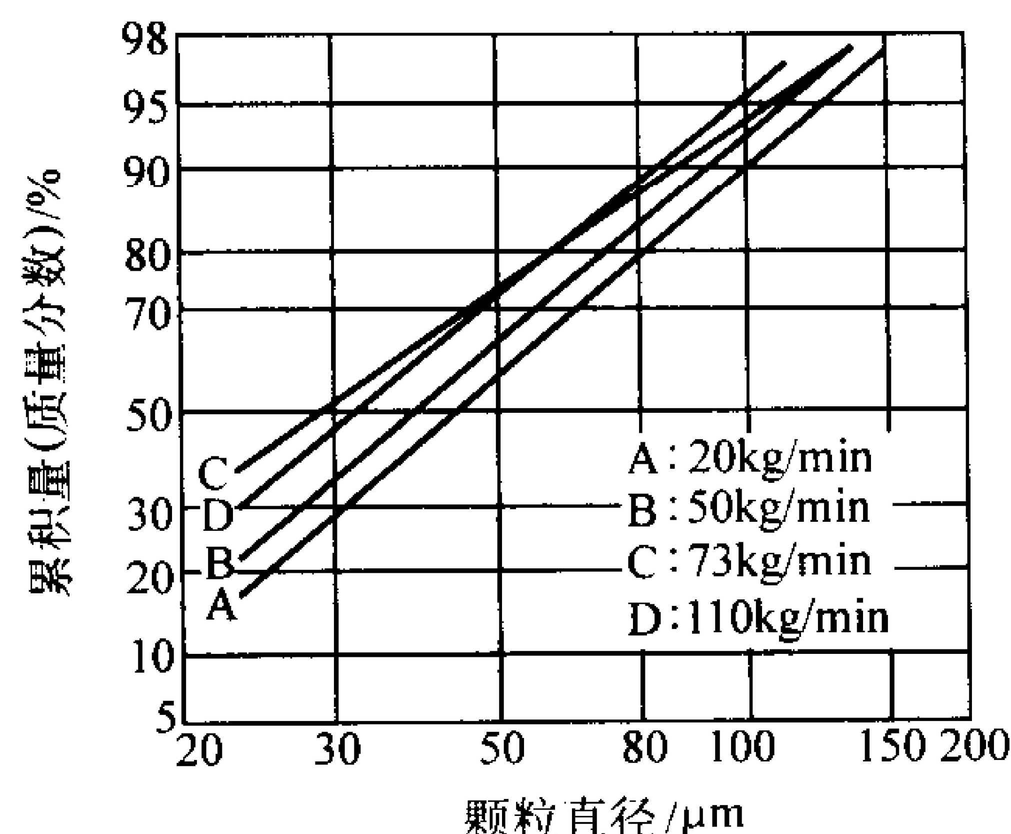


图2.1-13　金属熔体流率对水雾化Fe-15Si（质量分数）合金粉的粒度的影响

氧化物膜的特性有关。似乎是，在温度低于合金熔点时，“自熔”合金上的这些氧化物膜便已形成液体，使之在凝固之前已球形化。当一给定质量的颗粒，在筛分时，依据其形状具有了不同的粒度，而粒度变化最小者是球形，有利于小的 σ_g 值。但是，这种理论上的阐述在很大程度上是臆测的，还需要验证。

图2.1-14与图2.1-15所示为生产水雾化铜粉时，漏嘴直径与注入温度对 σ_g 与 d_m 的影响。对雾化室中空气与氮气的影响（图2.1-14）进行比较是很有意思的。实际上，雾化的铜中如果含有大量溶解的氧，则雾化的粉末要细得多（在压力不变的条件下，d_m 约减小30%）。在空气与氮气气氛中雾化粒度相差很大，可能就是这种因素造成的。同样的，化学组成可直接影响 σ_g。金属流率较小时，σ_g 值一般较小，这反映了碰撞在增宽粒度分布范围中的重要性。

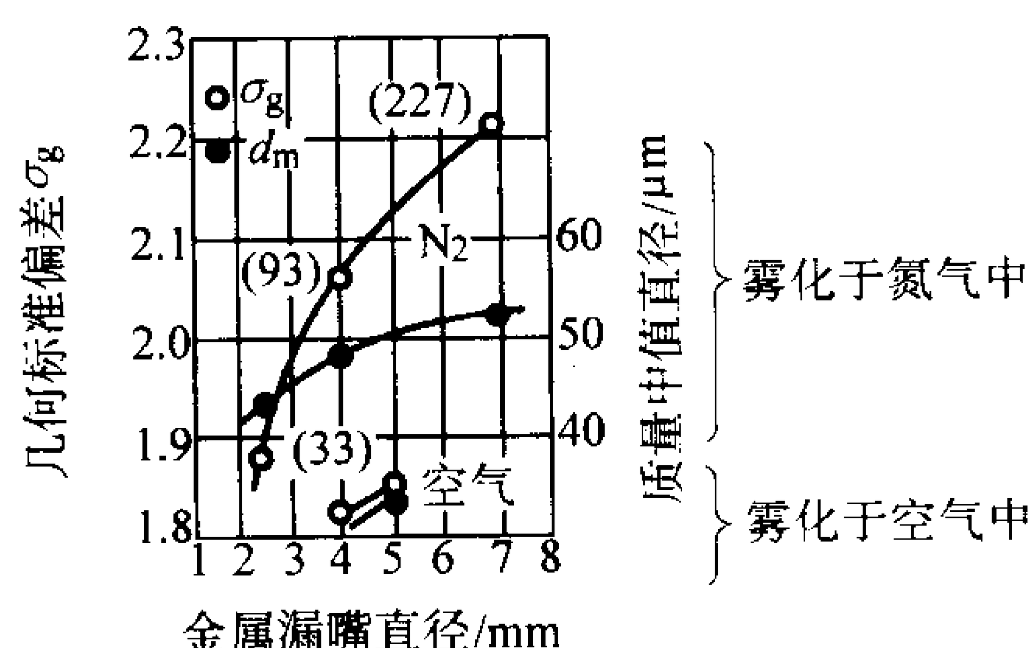


图2.1-14　金属熔体流直径对水雾化铜粉的几何标准偏差 σ_g 与质量中值颗粒直径 d_m 的影响

熔融铜注入温度1 200℃；括号中数字为平均金属熔体流率/g·s⁻¹

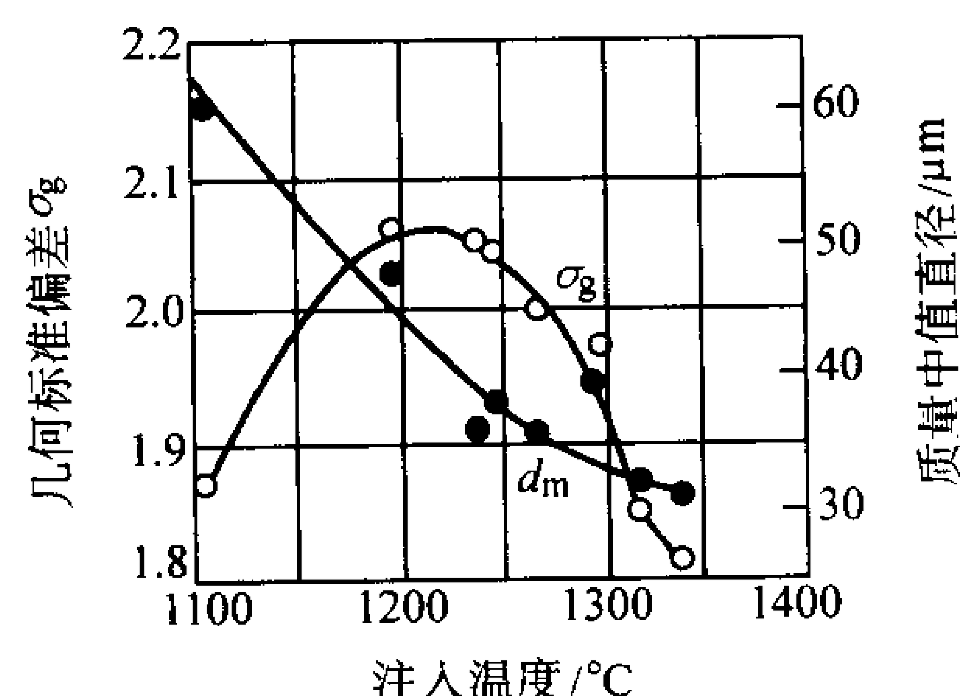


图2.1-15　熔融铜注入温度对水雾化铜粉的几何标准偏差 σ_g 与质量中值颗粒直径 d_m 的影响

熔融金属流直径：4 mm；水的流率：320 L/min；水压力：13.2 MPa；雾化气氛：氮气

依据图2.1-12，利用 σ_g 与中值颗粒直径可估计粉末的生产率与压力的关系。例如，在需要 -150+53 μm 的粒度分布范围窄的粉末时，σ_g 对生产率的影响便显得很重要（见图2.1-16）。

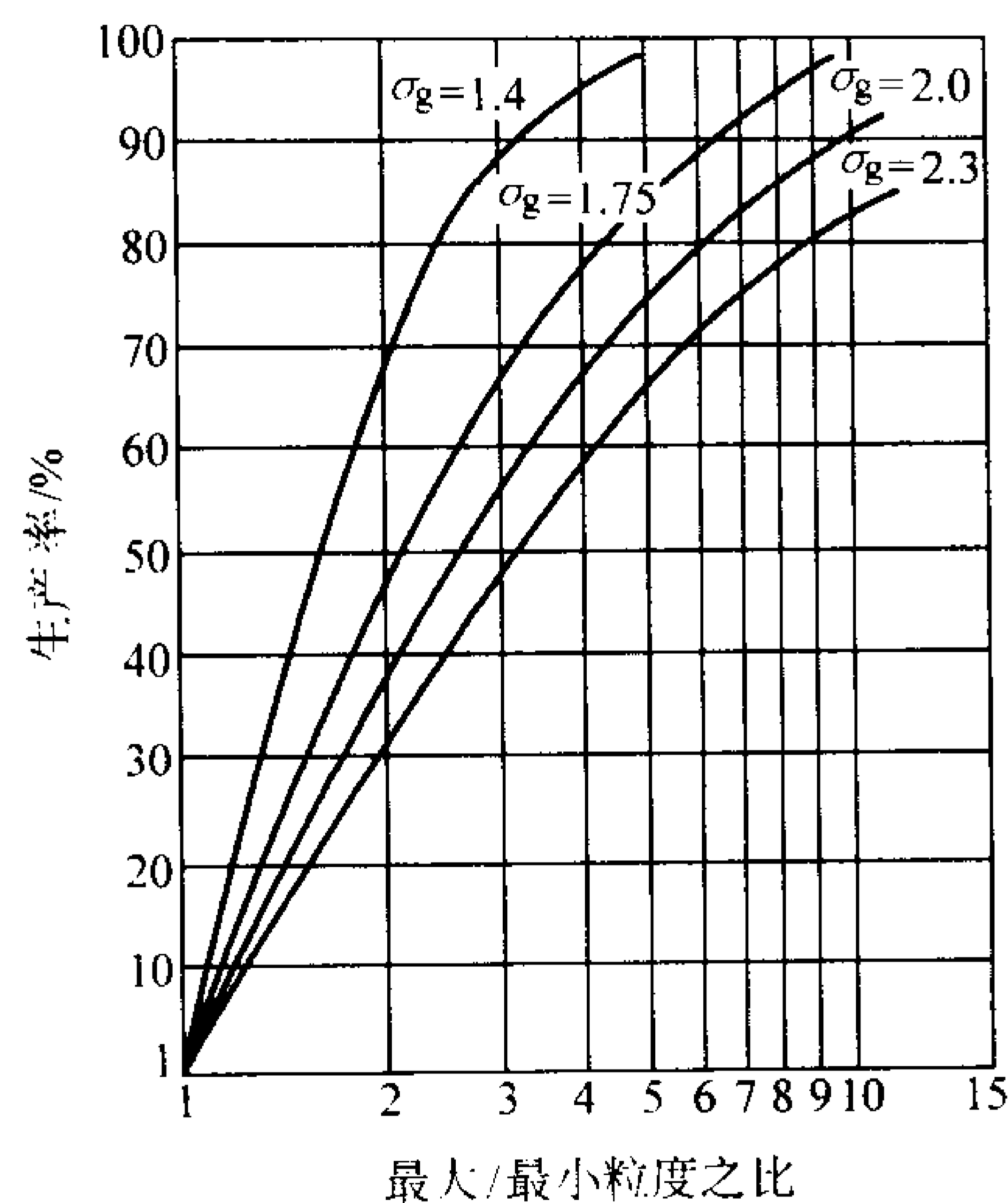


图 2.1-16 表示作为粒度比与标准偏差 σ_g 函数的两种粒度间的生产率的总生产率曲线

2.4 粉末特性

一般说来，与气雾化相比，水雾化粉末的颗粒形状很不规则，并且表面氧含量较高（依据合金的活性）。另一方面，一般而言，气雾化粉末颗粒较球形化或较圆形化，若用惰性气体雾化，一般含氧量（氧化物）较低。当然，任何一类都有例外。倘若粉末特性适合于应用，则可考虑到大量、廉价生产。总的来说，水雾化优于气雾化。各种水雾化粉末的典型特性汇总于表 2.1-2；影响粉末特性的因素汇集于表 2.1-3。

表 2.1-2 水雾化粉末的典型特性

金属合金	质量中值颗粒直径 d_m/μm	标准偏差 σ_g	松装密度 /g·cm⁻³	含氧量 /10⁻⁶
Ag	37	2.16	3.76	—
Ag-28Cu	32	2.3	3.37	285
Ag-25Sn-5Cu-1Zn	35	2.40	3.11	260
Au	130	2.69	7.82	—
Au-20Ni	62	2.9	—	57
Bi	79	3.33	3.58	—
Cd	185	2.00	1.29	—
Cu	90	2.40	5.07	387
Cu	46	2.30	3.48	350
Cu-0.3Mg	31	2.51	2.01	1 105
Cu-30Pb	77	2.30	4.75	—
Fe	75	2.13	3.43	4 850
Fe	58	2.15	3.47	—
Fe-15Si	32	1.8	3.37	—
Fe-45Si	63	1.6	2.57	—
Ni	100	2.10	4.50	645
Ni-5Al	34	2.29	2.85	710
Ni-Cr-B-Si	51	1.69	4.26	—
Pt-10Rh	250	2.80	12.3	—
Sn	160	2.19	1.48	314
Sn	90	2.19	1.23	620
Zn	58	2.05	1.82	—
StelliteF	90	2.24	4.32	400
304L	52	2.16	3.08	2 000
316L	48	2.33	3.12	2 600
316L	26	1.75	2.75	2 000

表 2.1-3 水雾化参数对粉末性能的影响

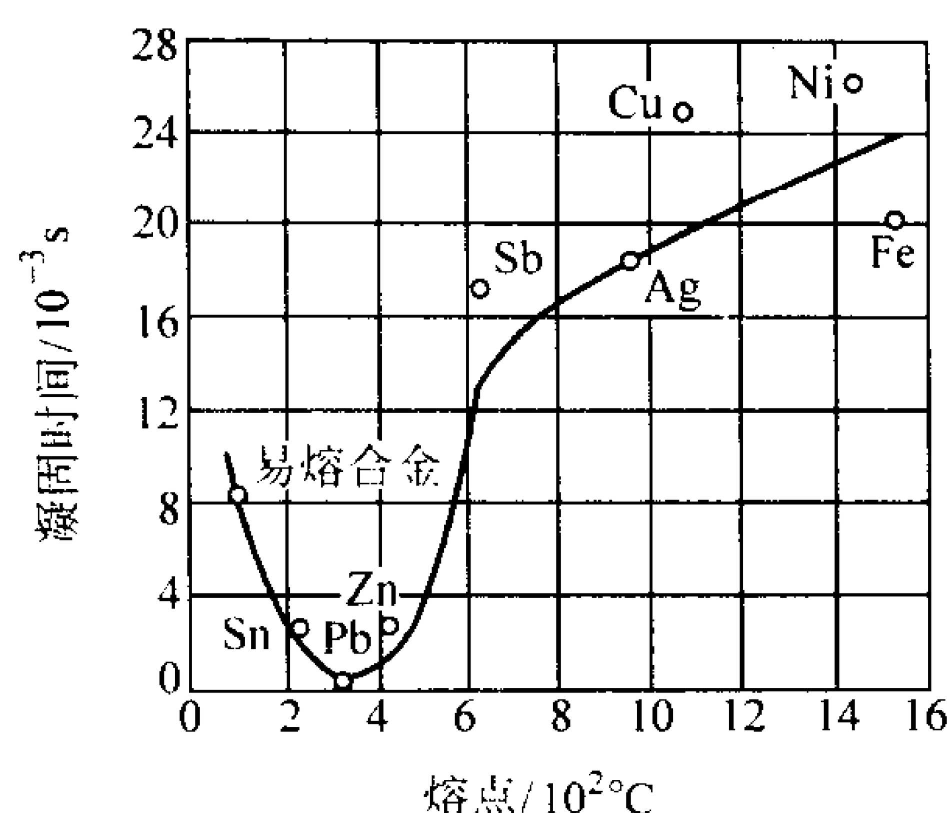
参数	平均粒度	粒度分布宽度	颗粒的不规则性	颗粒的含氧量
喷嘴设计				
顶角	-	0	+	+
水喷射流长度	+	0	-	-
金属熔体	0	0	0	0
金属熔体流长度	+	+	-	-
雾化液体				
压力	-	-	+	+
流率	-	-	+	0
速度	-	-	+	+
黏度	-	0	+	+
金属熔体				
黏度	+	0	-	-
表面张力	+	0	-	-
熔点范围	0	0	+	0
液相线	+	+	-	0
过热	-	+	-	+
金属熔体流率	+	+	-	0
金属熔体流直径	+		-	0
气氛含氧量				
熔炼过度	0	0	0	+
雾化室中	0	0	0	+
雾化室参数				
飞行路程	0	0	0	+

注：+表示在粉末性能与雾化参数之间有一些直接关系；-表示有一些反向关系；0表示没有很大关系或数据相矛盾。

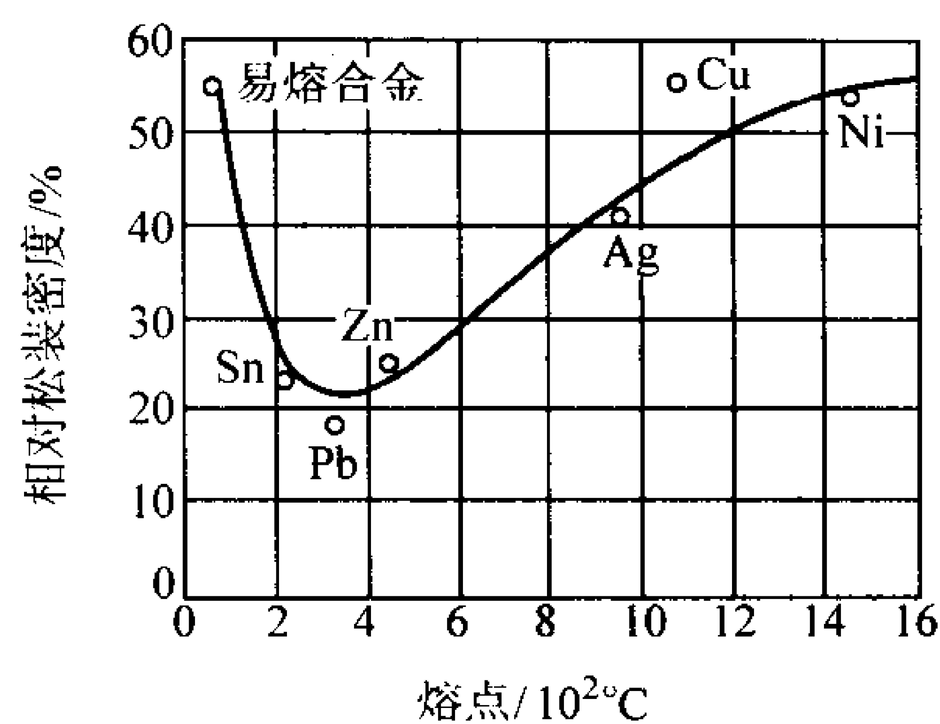
(1) 颗粒形状

一般认为水雾化粉末的不规则形状是冷却速度较快与液态金属熔体滴球形化所致。若液态金属熔体滴的球形化时间 $\tau_{球}$ 比其凝固时间 $\tau_{固}$ 短，则颗粒形状趋向于球化；若球形化时间长，则颗粒形状趋于不规则形状。因此，鉴于水雾化冷却速度比氮气或氩气雾化大 1~2 个数量级，水雾化粉末颗粒趋向于变成不规则状。倘若含有少量表面张力较低的杂质，从而增长球化时间时，水雾化粉末的颗粒形状也会形成较不规则的形状。

图 2.1-17 分别表示了不同熔点金属的颗粒（粒度为 100 μm）的凝固时间和以熔铸金属密度百分率表示的水雾化粉末的松装密度与熔点的关系。可以看出，熔点高于 500℃ 的金属锑、银、铜、镍和铁等凝固时间长。这是由于在如此高的温度下生成水气膜所致。相反地，像锡、铅及锌之类金属，由于水气膜不会阻碍形核气化热的传导，因此凝固迅速。可是，易熔合金的热位差如此之小，只能缓慢冷却。密度的数据也反映在所绘制的曲线上。应该注意，还没有金属表明，与氧亲和力强者具有高密度，像不锈钢之类合金，其密度仅为 30% 左右。



(a)100μm 颗粒的凝固时间与熔点的关系



(b) 水雾化粉末的相对松装密度与熔点的关系

图 2.1-17 粉末的凝固时间和相对密度与熔点的关系

(2) 氧化

水雾化期间，大多数金属均与水或水气反应，生成氧化物，化学反应式为：$x\mathrm{Me} + y\mathrm{H_2O} = \mathrm{Me}_x\mathrm{O}_y + y\mathrm{H_2}$。氧化一般因液态金属的过热温度而增强，并取决于粒度。若将氧含量与粒度的关系作图，则某些材料呈现最小值。这种最小值可能是两个相反的因素造成的。随着粒度增大，冷却时间与发生氧化的时间增长，氧化物层增厚。相反地，随着粒度减小，粉末的比表面积迅速增大。

除了氧化层的厚薄外，氧化物的属性与组成和它们在颗粒内的空间分布对粉末的实用与以后的生产工艺要求均有重要影响。表面分析技术已证明，水雾化合金粉末表面一般都以元素的氧化物富集，这些元素在高温下具有形成氧化物的高的负值自由能与高扩散率。氧化物膜厚度为几十到几千纳米。

这种现象在气雾化粉末中也是存在的，其中一些氧化是在雾化过程中发生的。水雾化金属粉末的典型氧含量见表2.1-4。

表 2.1-4 水雾化金属粉末的典型氧含量

金属粉末	氧含量/10^{-6}
Ag	100
Au-Ni	< 100
Cu	< 800
Cu-Sn	< 400
Ni	< 500
Fe	1 000 ~ 3 000
Co	2 000 ~ 3 000
Fe-C	500
Al	2 000
Fe-13Cr	1 000 ~ 3 000
Fe-45Si	2 000
Ni-Cr-B-Si	250 ~ 1 000
Fe-80Mn	30 000

在含有中等与氧亲和力元素（铬、锰及硅）的一类合金中，在水雾化时，含硅的合金一般生成低氧含量粉末，而含锰的合金粉末则氧化严重。这种趋向是由于硅氧化物膜比锰氧化物膜的保护性强所致。图 2.1-18 示对 304L 不锈钢的这种影响。

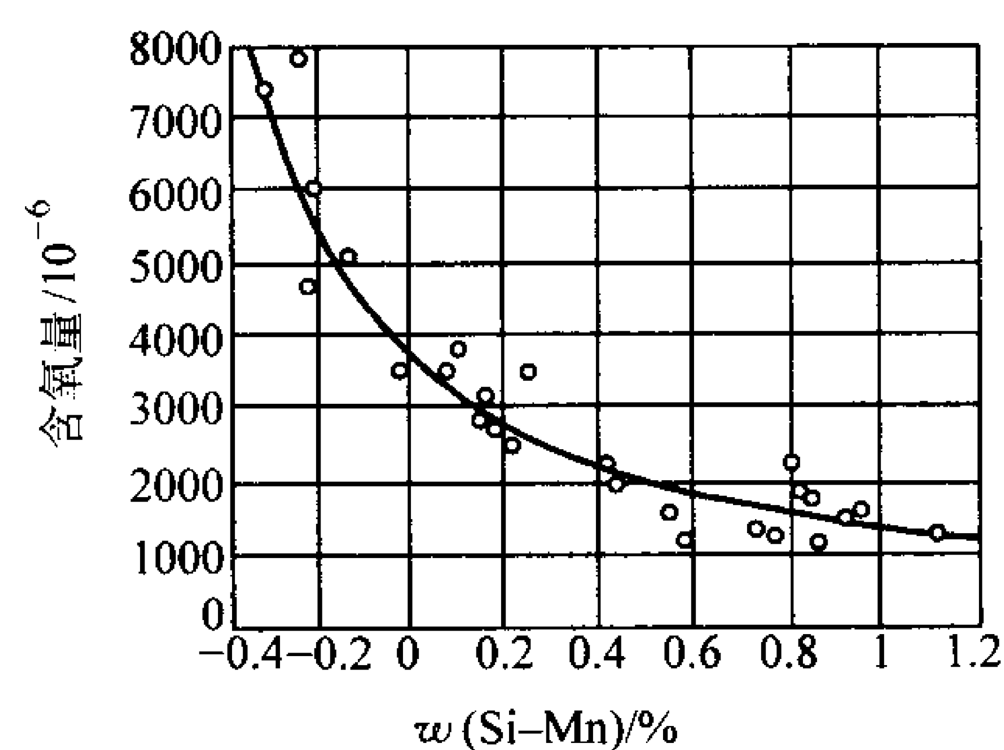


图 2.1-18 Si-Mn 含量对 304L 粉末氧含量的影响

3 油雾化

日本住友金属工业（株）开发了一种以油为雾化介质的油雾化法。雾化介质是非极性溶媒或矿物油或动、植物油。

用油雾化法制粉，可防止粉末氧化。制造的粉末颗粒呈不规则状，其 d_m 与水雾化粉末类似，一般为 70 μm，有时小于 30 μm。由于油雾化粉末的淬冷速率较慢和氧化轻微得多，因此，其密度居水雾化与气雾化之间。可是，依据金属的温度与形成碳化物的趋势，会产生某种程度的增碳。

油雾化法在工业上的应用局限于生产含碳量 [0.4%（质量分数）] 较高的钢粉，用于连续铸钢的孕育剂。

4 气雾化

气雾化是用高速气体（诸如空气、氮气、氩气或氦气）粉碎液态金属流的一种方法。雾化是通过雾化介质将动能传递给金属熔体而产生的。

气雾化在许多方面与水雾化不同。在控制粒度方面，水雾化主要是依靠水喷射流的压力。气雾化主要控制因素是气体对金属之比，质量中值颗粒直径和气体对金属之比的平方根成反比。这种基本性差异的原因很容易说明。在气体的场合，压力增高约 0.1 MPa（于其下便达到音速的压力），仅使气体速度增加很小增量。相反地，使水喷射流达到音速（在空气/氮气中），需要压力接近 40 MPa，同时，其速度以压力的平方根匀速增大。再者，气雾化是由一种连续介质作用在另外一种连续流上发生的，而水雾化是水滴流（在夹带的气流中）作用在连续流上。水介质的密度约比一般气体高千倍，因此，产生的“冲击”力或短距离力要大得多。

气雾化装置的设计范围也比水雾化装置宽阔得多，并可将之分为“侧限式”或“自由降落式”漏嘴构形（图 2.1-19）。还有第三种构形——“内部混合式”，它是将气体与金属混合在一起后，再扩展到雾化室内（于下一节讨论）。“自由降落式”气雾化装置在设计上和水雾化装置很相似。可是，由于气体离开喷嘴时快速减弱，在自由降落式气体雾化装置中很难形成平均直径小于 50 ~ 60 μm 的铁基材料粉末。

虽然自由降落式系统在采用特殊设计与构形的漏嘴装置和在合理的气体对金属之比的条件下，可生产高速氧－燃料热喷涂、等离子弧焊（PTA）及热等静压用的较细粉末，但效率不高。除了类似水雾化设计的立式设计之外，还有许多非对称的卧式设计，在这些场合，实际上是用水平的气体喷射流雾化垂直的、倾斜的或有时是水平的金属熔体流。这些设计广泛用于锌、铝及铜合金的空气雾化装置。图 2.1-20 所示为雾化喷嘴结构。

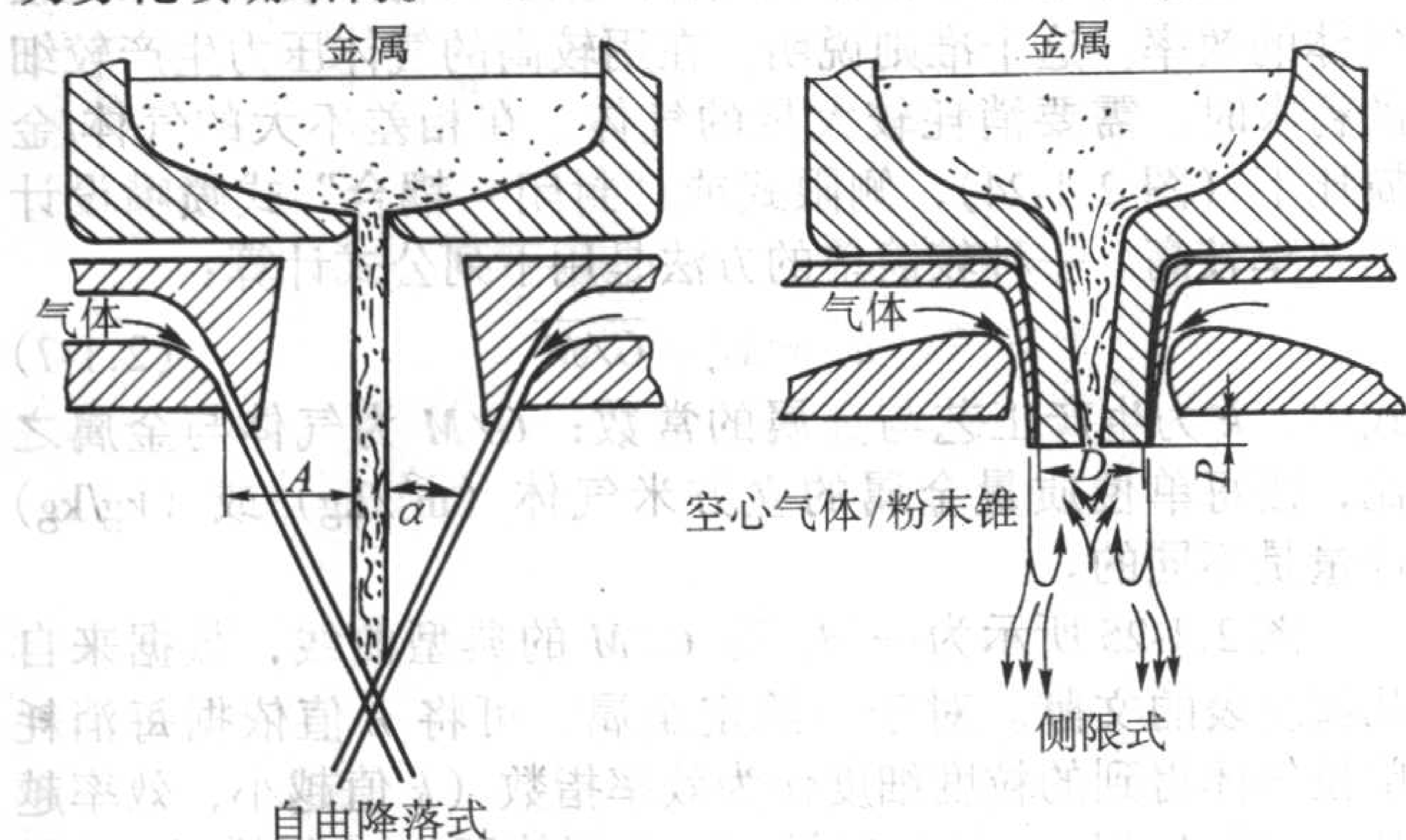


图 2.1-19　双流雾化结构

设计符号：α—自由降落的熔融金属与冲击气体所形成的角度；A—熔融金属与气体喷嘴之间的距离；D—限制熔融金属的喷嘴直径；P—金属喷嘴的伸出长度

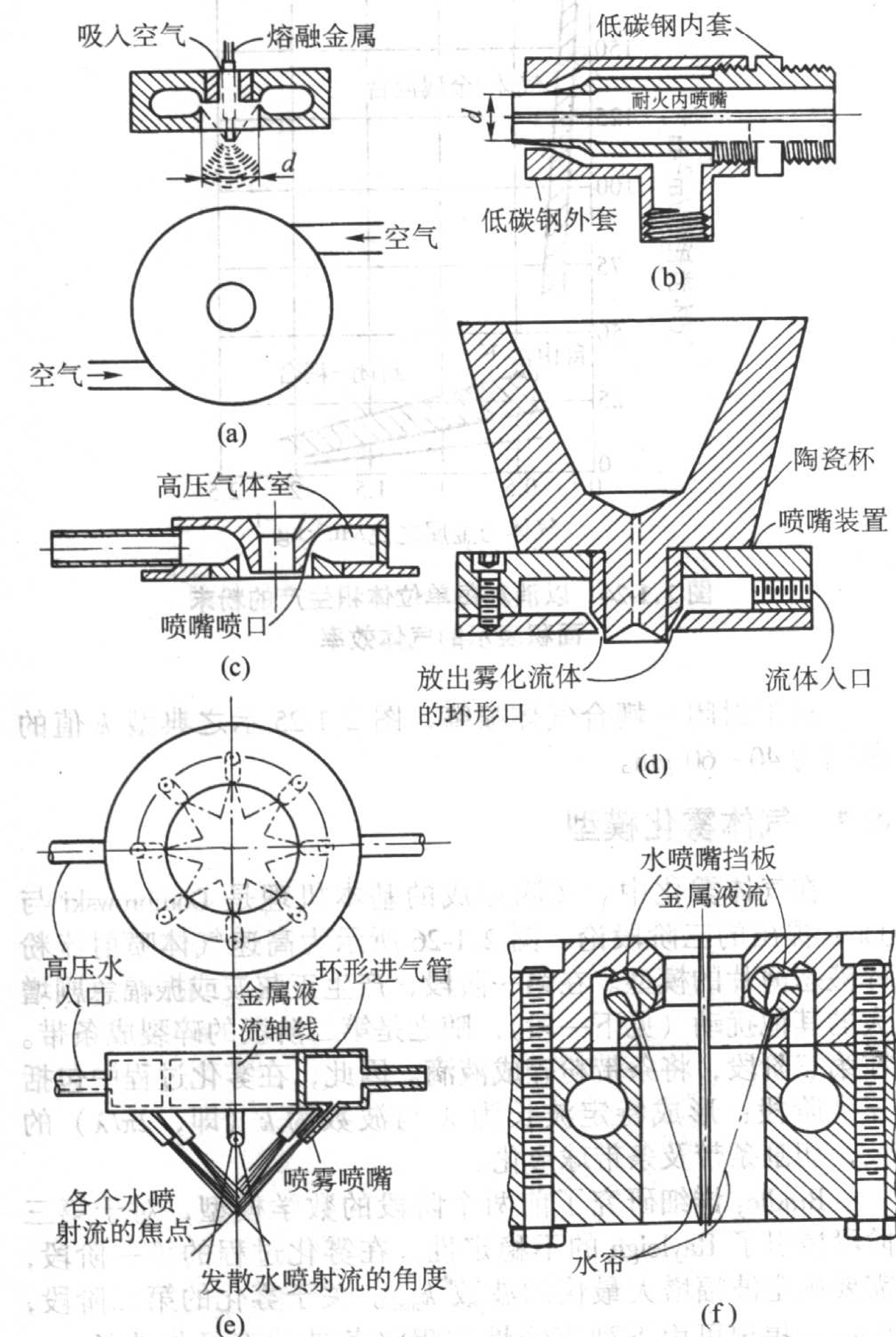


图 2.1-20　雾化喷嘴结构

气雾化：(a) Mannesmann 方法结构；(b) Thompson 设计；(c) Nceser 设计；(d) Probst 设计

水雾化：(e) Batten 设计；(f) Winstrom 设计

封闭式或"侧限式"漏嘴设计，可通过以最大的气体速度与密度和金属流接触，来增高细粉末颗粒（$\approx 10\ \mu m$）的获得率。可是，"侧限式"设计虽然效率较高，但其在漏包的漏嘴末端易发生金属熔体凝结现象，从而很快堵塞漏嘴。气流与漏嘴末端的相互作用可能产生负压或正压，从而使金属熔体流率增高 2 倍的负压改变为足以使之停止流动的反压并将气体吹回到漏包内。因此，在建造封闭－耦合漏嘴时需要很小心，尤其是联接的越紧密，越要小心（除效率外）。用水替代熔体作为模型液体的水－台架试验技术，通过冷试验获得一致性的热特性。但鉴于气流与被雾化液体的相互作用对气流影响相当大，故单从负压试验还难以精确预测热特性值。

侧限式漏嘴设计有两种：一般的（图 2.1-19）与超音速的（图 2.1-21）。超音速设计使用的是 Hartman 原理，使高频脉动作用于气流，报告的气体出口速度为马赫数 2～2.5，主要脉动频率约为 10^5 Hz。

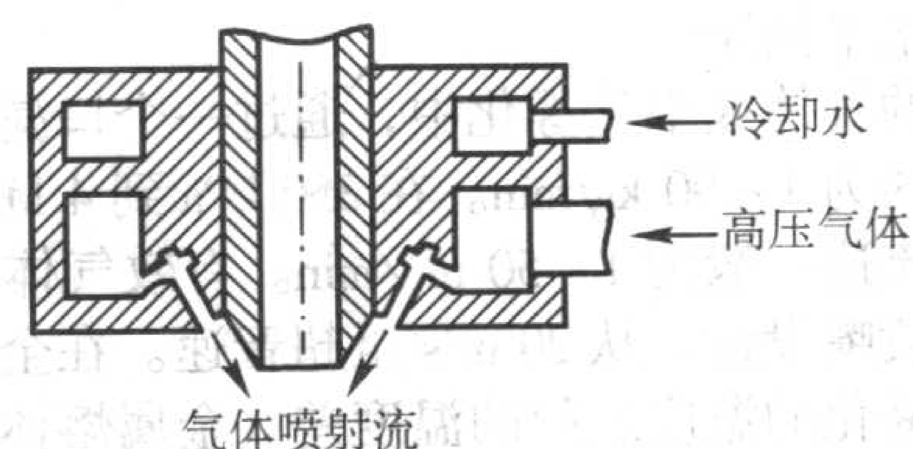
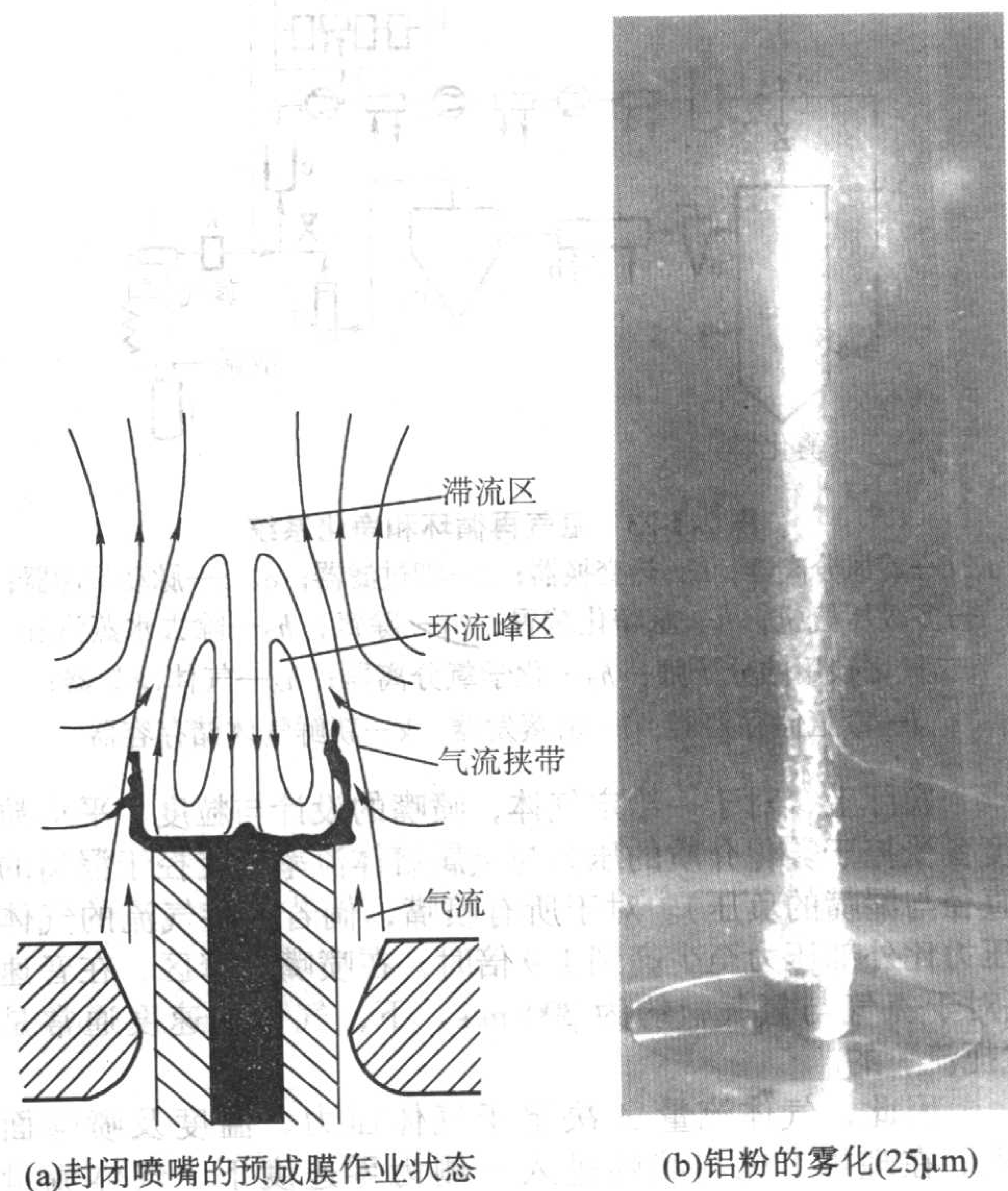


图 2.1-21　超音速气体雾化装置

在许多侧限设计中，气体从上向下流到漏包漏嘴侧面，使金属熔体横向穿过陶瓷漏嘴端面到达边缘，在边缘为流动的气体剪断。这种喷嘴叫做"预成膜"喷嘴，应用十分广泛（见图 2.1-22）。



(a)封闭喷嘴的预成膜作业状态　(b)铝粉的雾化(25μm)

图 2.1-22　气体雾化的预成膜作业

全世界惰性气体雾化粉末的年产量比水雾化粉末少得多，大概不会大于 50 000 t/a。金属熔体流率比水雾化低，金属熔体直径较小。可是，空气雾化的粉末，特别是锌粉与铝粉，可能已超过 300 000 t/a，其中还不包括锡粉、铅粉及

铜合金粉。这些空气雾化装置大部分都是连续作业若干小时，甚至许多天。为提高铝粉与锌粉的生产率，往往采用多漏嘴装置。

4.1　工艺参数

常规的雾化压力为0.5～4 MPa，在喷嘴区域内气体速度的马赫数为1～3。可是，在自由降落式雾化装置中，测定的碰撞区内的气体速度一般减低到了50～150 m/s（对于空气/氮气）。气雾化的粉末一般是球形的和具有对数正态粒度分布，平均粒度通常为10～300 μm，几何标准偏差 σ_g 约为2，含氧量为 100×10^{-6} 左右。粉末价格对规模的经济状态非常敏感。预合金化铁基合金粉末、非铁与特种合金粉末都是用惰性气体雾化的。

对于自由降落式气体雾化，其关键性工艺变量和水雾化相同（图2.1-6b）。在侧限式喷嘴设计中，主要参数是漏包漏嘴末端的几何形状、气体喷射流的顶角及气体喷嘴的直径（或环形喷嘴设计的宽度）、喷嘴的数量以及喷嘴与漏包漏嘴中心线间的水平间距。

在常规的气体或空气雾化中，通过一个口漏嘴的金属熔体流率一般约为1～90 kg/min。在350 kPa到4 MPa的气体压力下，气体流速一般为1～50 m³/min。有效气体速度很难测定，取决于喷嘴设计，从20 m/s至超音速。在金属熔点与熔融金属进行雾化的温度之间的温度差（金属熔体过热度）一般为75～150℃。在用氩气或氦气进行气体雾化时，气体消耗的费用相当大，在较大规模的设施中，最好采取措施对气体循环使用。图2.1-23所示为氩气的再循环与净化系统。

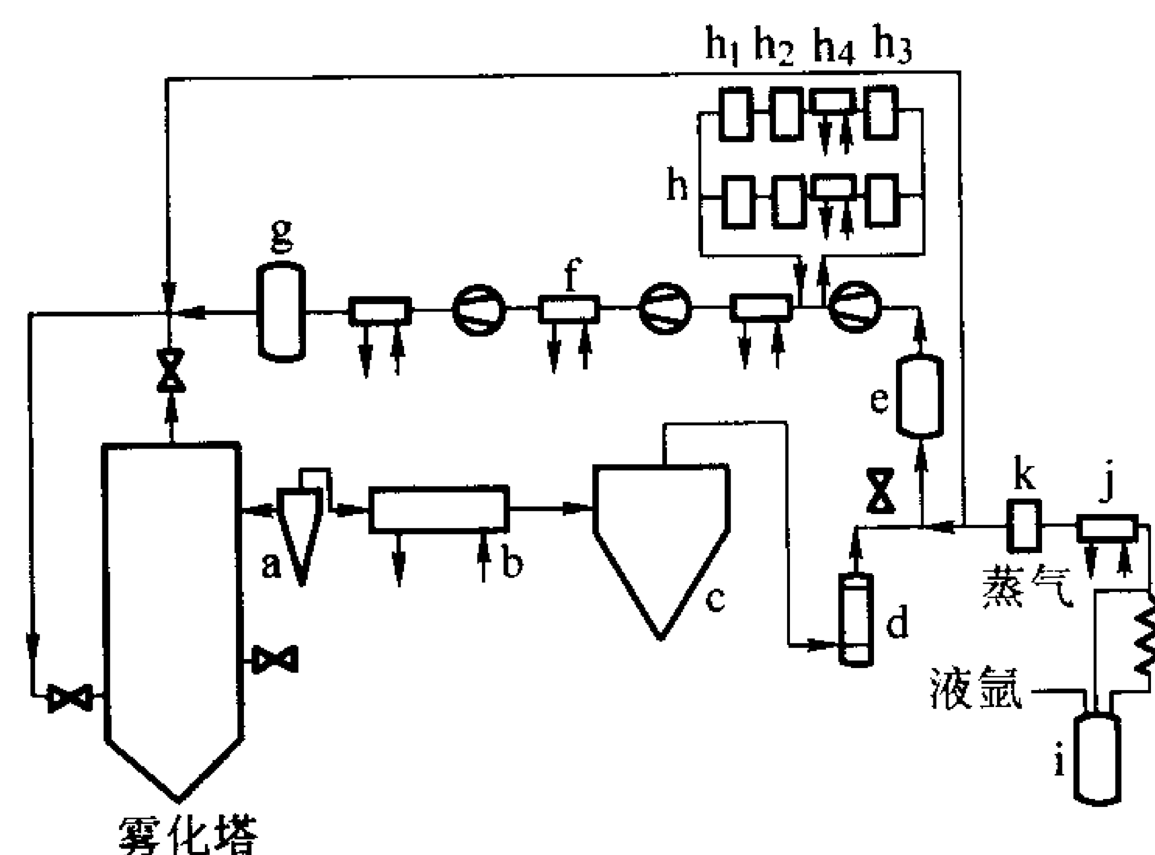


图2.1-23　氩气再循环和净化系统

a、c—旋风分离器；b—热交换器；d—细过滤器；e、g—脉动缓冲器；f—多级压气机；h—氩净化装置；h_1—除氮；h_2—除去水蒸汽和二氧化碳用的分子筛；h_3—化学氧分离器；h_4—气体冷却器；i—液氩储存容器；j—氩蒸发器；k—新鲜气体储存容器

实际上，对于一给定气体，喷嘴的设计与粒度、平均粒度皆受控于雾化介质的压力与金属熔体流率（受控于漏嘴的直径与漏嘴的负压）。对于所有喷嘴，倘若上游气流的气体压力比外部压力至少高到1.9倍时，在喷嘴最窄区，在音速（对于氮气与氩气，约为300 m/s）下，气体的速度通常是“扼流”的。

因此，气体流量 A 决定于气体压力、温度及喷嘴面积。在理想工况与喷嘴进入一侧为零速度下，气体流量 A 为：

$$A=a\left(\frac{2}{k+1}\right)^{k+1/2(k-1)}\frac{p\sqrt{2g}}{\sqrt{RT}}\qquad(2.1\text{-}5)$$

式中，a 为气体喷嘴出口的横截面；k 为 C_p/C_v，于恒压与恒容下的比热容之比；p 为气体储存器中气体的压力；T 为气体储存器中的温度；R 为气体常数；g 为重力加速度。

对于氮气，$k=1.4$，因此：

$$A=4\times10^6\frac{ap}{\sqrt{T}}\qquad(2.1\text{-}6)$$

当一可压缩性流体通过喷嘴时，产生压力降，同时速度增大。若压力降足够大，为了适应由于膨胀而增大的体积，喷嘴在某处必须扩大。因此，超音速喷嘴必须收敛到最小截面后，再次扩大。

可根据每消耗单位体积气体产生多大粉末表面积来比较气体的效率。这个准则说明，在用较高的气体压力生产较细的粉末时，需要消耗较大量的气体。在相差不大的气体/金属比下（图2.1-24），侧限式或“封闭－耦合”式喷嘴设计的效率较高。一种较简单的方法是用下列公式计算：

$$d_m=k/\sqrt{G/M}\qquad(2.1\text{-}7)$$

式中，k 为生产工艺与金属的常数；G/M 为气体与金属之比，按每单位质量金属的立方米气体（m³/kg）或（kg/kg）计量是不同的。

图2.1-25所示为一 d_m 对 G/M 的典型曲线，数据来自几篇发表的文献。对于一给定金属，可将 k 值依据每消耗单位气体得到的粒度细度作为效率指数（k 值越小，效率越高）。若 d_m 以 μm 计，当每1 kg金属使用1 m³ 气体时，k 是一标准的中值颗粒直径。

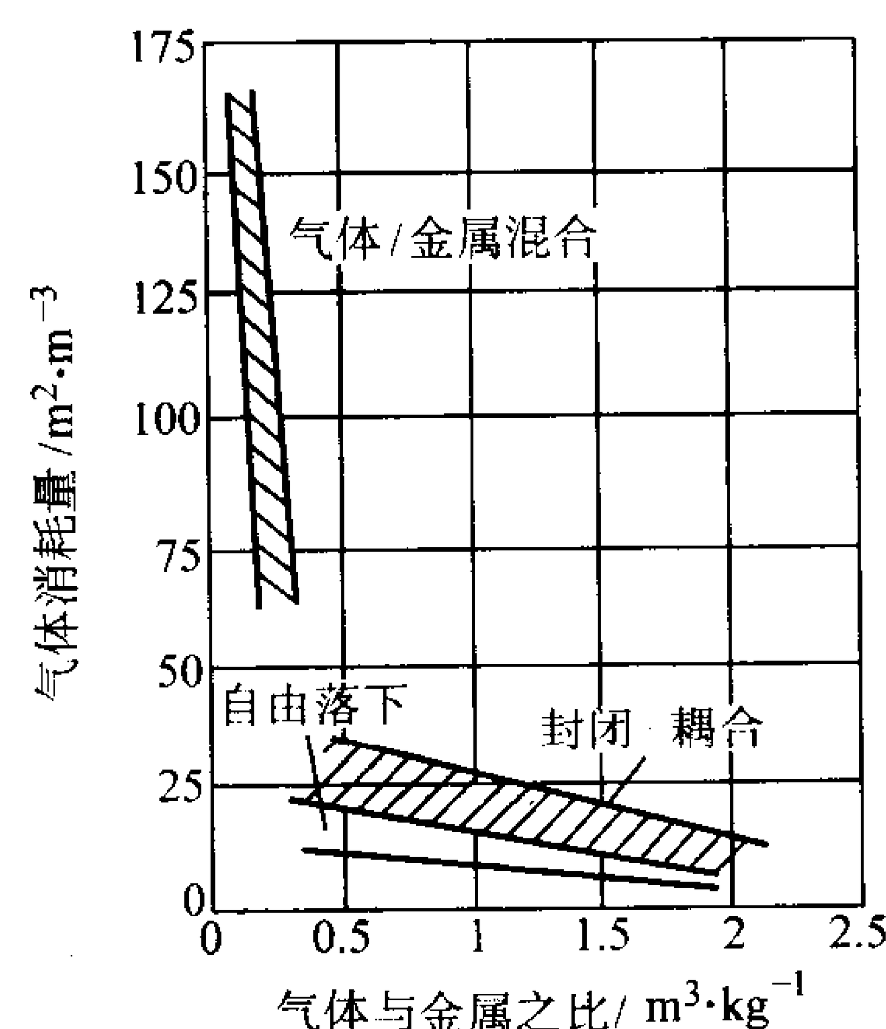


图2.1-24　以消耗每单位体积生产的粉末面积表示的气体效率

对于封闭－耦合气体喷嘴，图2.1-25示之典型 k 值的范围为40～60 μm。

4.2　气体雾化模型

在气体雾化中，液滴形成的基本机理是Dombrowski与Johns提出的三阶段论。图2.1-26所示为高速气体喷射流粉碎液态薄片的模型。在第一阶段，产生正弦波或振幅急剧增大的其他扰动（见下一段），随之是第二阶段的碎裂成条带。在第三阶段，将条带粉碎成液滴。因此，在雾化过程中包括三个阶段：形成特定波长为 λ 与波数为 k（即，$2\pi/\lambda$）的波，切割条带及条带球形化。

Bradley详细研究了前两个阶段的数学模型，对于第三阶段援引了Rayleigh的不稳定性。在雾化过程的第一阶段，需要确定波幅增大最快的波数 k_{max}。关于雾化的第二阶段，Bradley提出可用下列直线性方程将条带的直径与波长 λ_{max}（即，$2\pi/k_{max}$）相互联系起来：

$$D=\varepsilon\lambda_{max}=2\pi\varepsilon/k_{max}\qquad(2.1\text{-}8)$$

式中，参数 ε（约为0.25）是在早期用空气雾化水的研究中确定的。

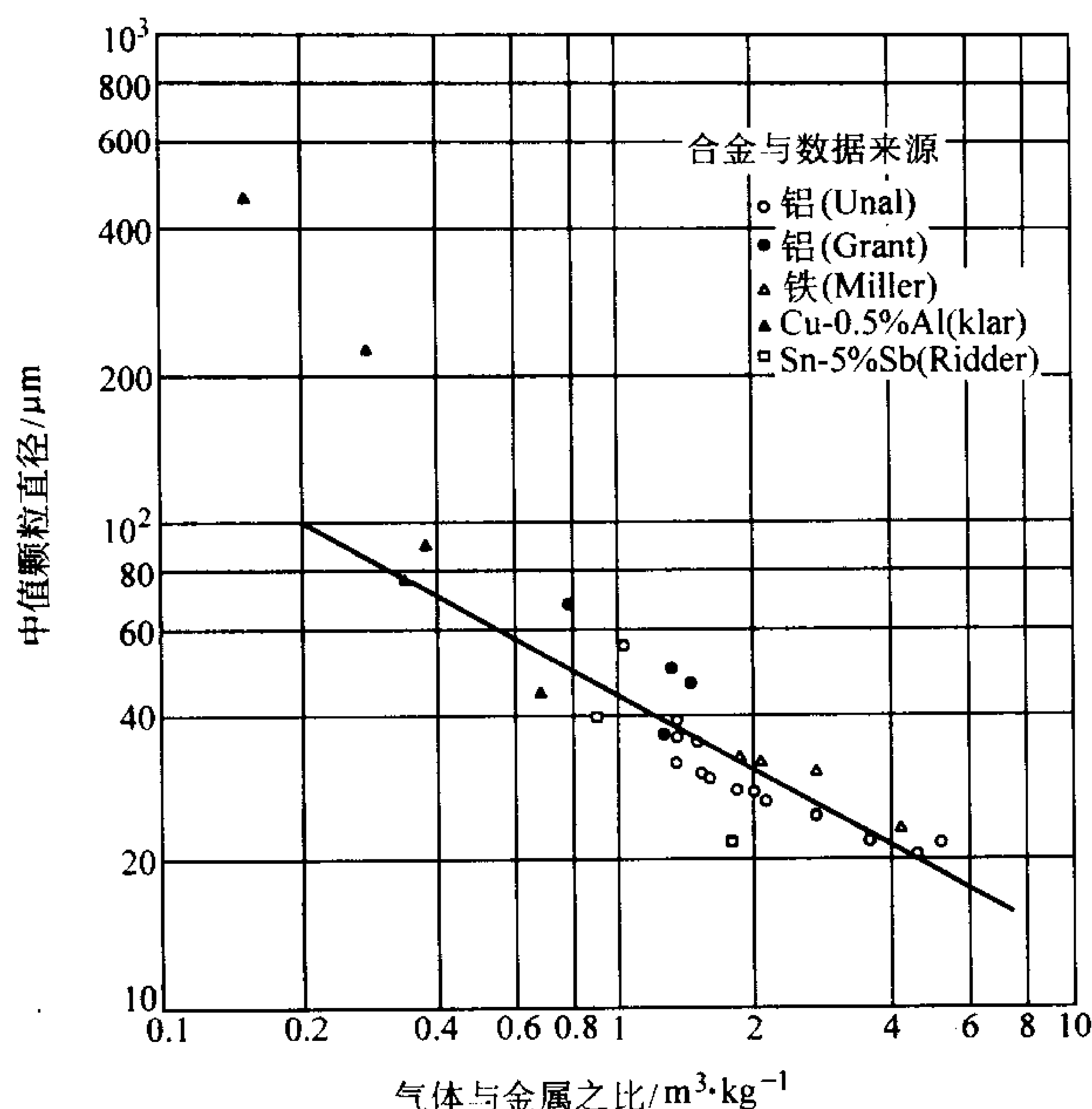


图 2.1-25 气体与金属之比对中值颗粒直径的影响

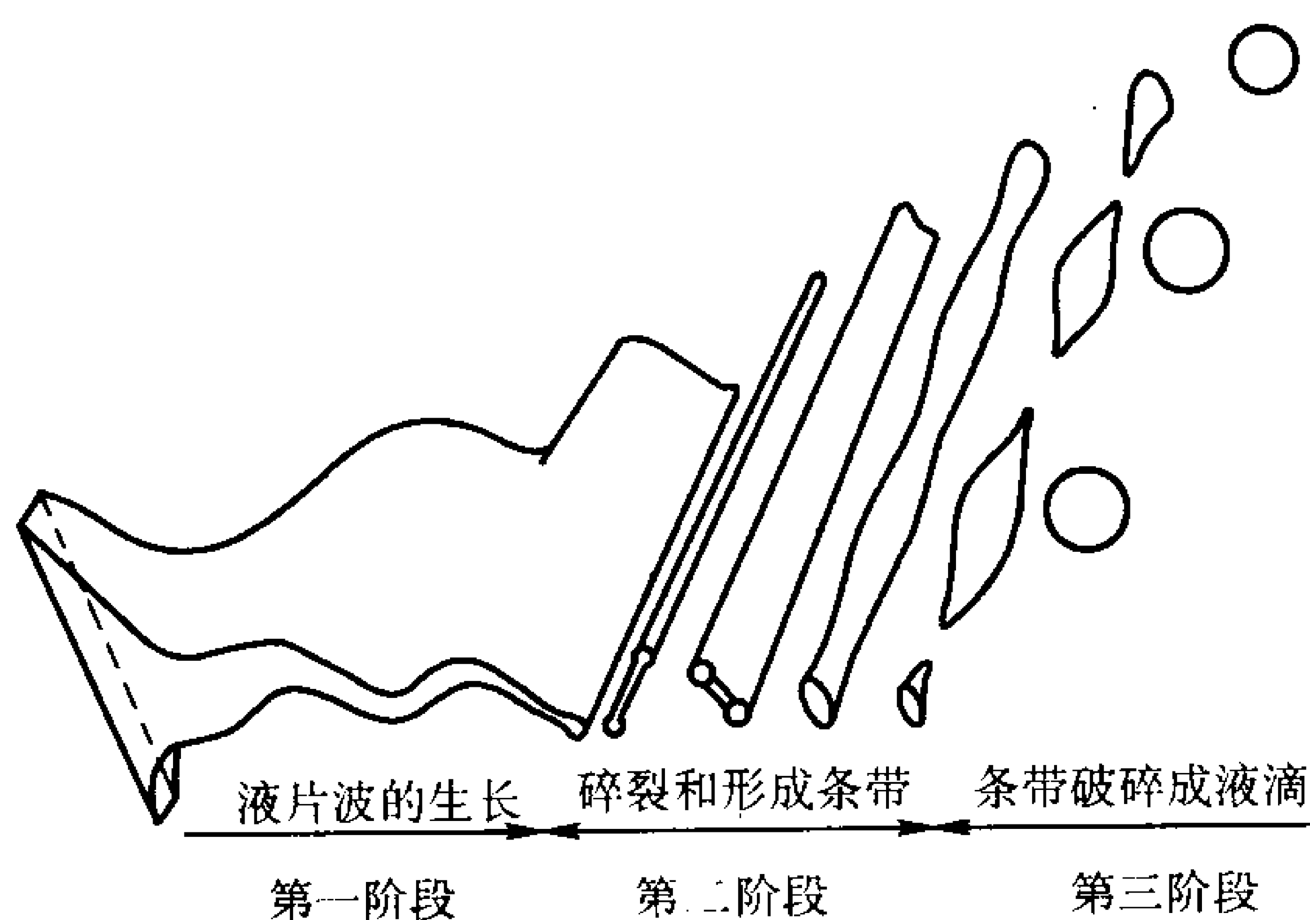


图 2.1-26 高速气体喷射流破碎液态薄片的模型

在第三阶段，依照 Rayleigh 的不稳定性，直径为 D 的圆柱形液体条带被破碎成一系列直径为 d 的球形液滴，因此：

$$d = D/0.53 \tag{2.1-9}$$

根据上面的两个方程，用下式可预测液滴直径 d（从而，粉末颗粒的直径）为：

$$d = 11.86\varepsilon / k_{max} \tag{2.1-10}$$

Bradley 还提出了一个计算马赫数 M 位于 0.1～0.9 之间时的液滴直径的图解法。这个方法依据的是无量纲参数 L，L 的定义为：

$$L = k_{max}\gamma / \rho_g U_s^2 \tag{2.1-11}$$

式中，γ 为反波状液态片长大的液体/气体的界面能；ρ_g 为气体密度；U_s 为气体的音速。

L 的关系式来源于量纲分析。它认为在波状液态片发展中，至少是在确定 k_{max} 时，液态金属黏度的影响可忽略不计。因此，形成液滴的直径 d 为：

$$d = 2.95\gamma / L\rho_g U_s^2 \tag{2.1-12}$$

对于所有实际用途，L 是马赫数 M 的函数；图 2.1-27 示出无量纲参数 L 与 M 的关系曲线。对于雾化液态金属，这是一条普遍适用的曲线。知道了气体雾化时的 M 值，从图 2.1-27 就可求出 L 值。将 L 值代入式（2.1-12），就可预测出液态液滴的直径 d。遗憾的是，实际上无法预测或度量 M 值，因为它在空间的变化非常快，同时雾化并不是在某一时刻瞬时发生的。

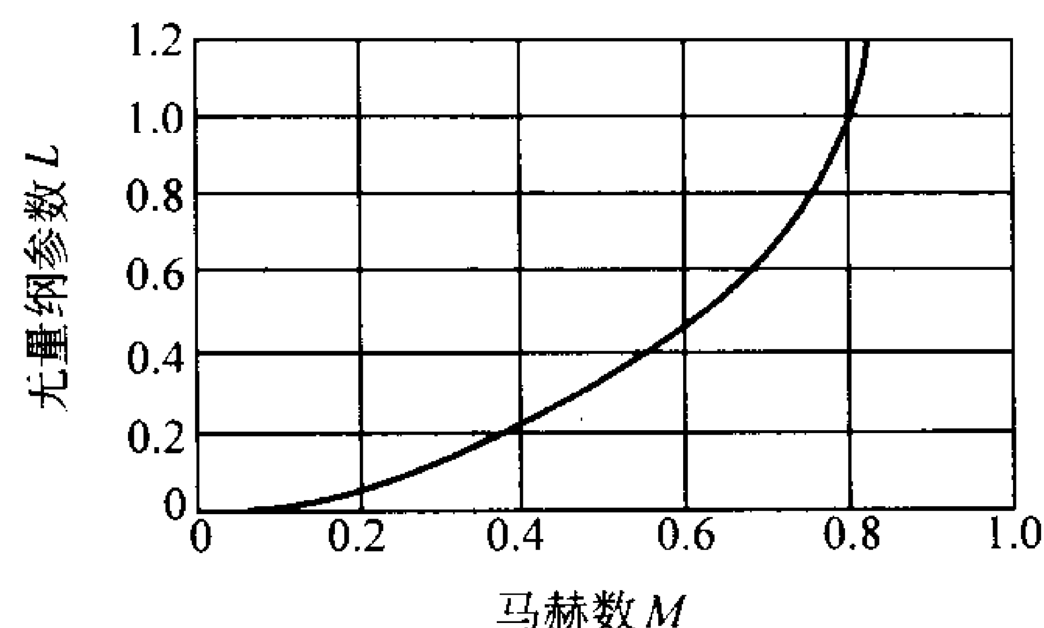


图 2.1-27 L 与 M 的通用关系曲线

对于一些试验数据，在 1 倍以内，Bradley 的模型证明是精确的。可是，显然有一些限制。就现在的 Bradley 的模型来看，它没有表明用气体雾化生产的粉末的粒度分布的来龙去脉，而在全面的生产工艺模型中，必须包括这个内容。另外，还需要对 See 与 Johnston 报告的观测结果予以说明。为高速摄影揭示的一项实测表明，是在气流冲击下，粉碎形成中空金属“锥体”，然后重复整个工艺过程。倘若 Bradley 的模型有效，则这种锥体应是 Bradley 分析的增长最快的波状液片。眼下还不清楚，为什么这个过程是循环的而不是连续的。观测这个过程的 Miller 的工作也表明，标定的不稳定性的尺度为 10～100 ms。

Bradley 的模型不需要使用任何可调节参数，因 ε 是根据 Bradley 早期的关于以空气雾化水的研究确定的。可是，可用以冲击力与功为基础的另外一种方法预测气体雾化的粒度。这种方法系基于下面的表示式（其最初是为离心雾化推导出来的）：

$$d = \sqrt{\frac{6\sigma}{\rho_m a}} \tag{2.1-13}$$

式中，σ 为表面张力；ρ_m 为合金密度；a 为与特定的气体/金属相互反应相关的加速度。

根据对惰性气体雾化基本变量的分析，可将式（2.1-13）扩大为下式：

$$d = \sqrt{\frac{A\sigma}{\rho_m \frac{M_g}{M_m} V_g (1 - B\eta D)}} \tag{2.1-14}$$

式中，η 为金属的动力黏度，N·s/m²；v_g 为气体离开喷嘴的速度；D 为金属熔体流直径；M_g 或 M_m 分别为气体与金属的质量流率。

式（2.1-14）中的常数 A 与 B 是为了能够使用模型，对各个雾化装置必须确定的系统常数。通过对用不同的参数值进行雾化获得的结果作图，可以估算常数 A 与 B，以表示系统的特征。这个模型已用于两台雾化装置进一步开发气体雾化生产工艺，并已精确地预示了试验结果。值得注意的是，它与式（2.1-7）具有同样的函数关系。

4.3 气体雾化粉末

（1）粒度与粒度分布

气雾化粉末一般具有对数正态粒度分布，其几何标准偏差 σ_g 通常为 2.0±0.3。σ_g 值较小与金属熔体流率较小有关，而与粒度细小无关（金属熔体流率小和气体流率恒定所致）。图 2.1-28 所示为几何标准差 σ_g 的变化与金属流率的关系。通过改变气体对金属熔体流率之比可以控制粒度。

通过比较气雾化金属粉末的有关文献和利用 Wigg 研制出的关系式，Lubanski 提出了关于气雾化粉末的平均粒度 d_m 的下列经验公式：

$$\frac{d_m}{d_{Met.Str.}} = K\left[\frac{\nu_m}{\nu_g}\frac{1}{W}\left(1 + \frac{M}{A}\right)\right]^{1/2} \tag{2.1-15}$$

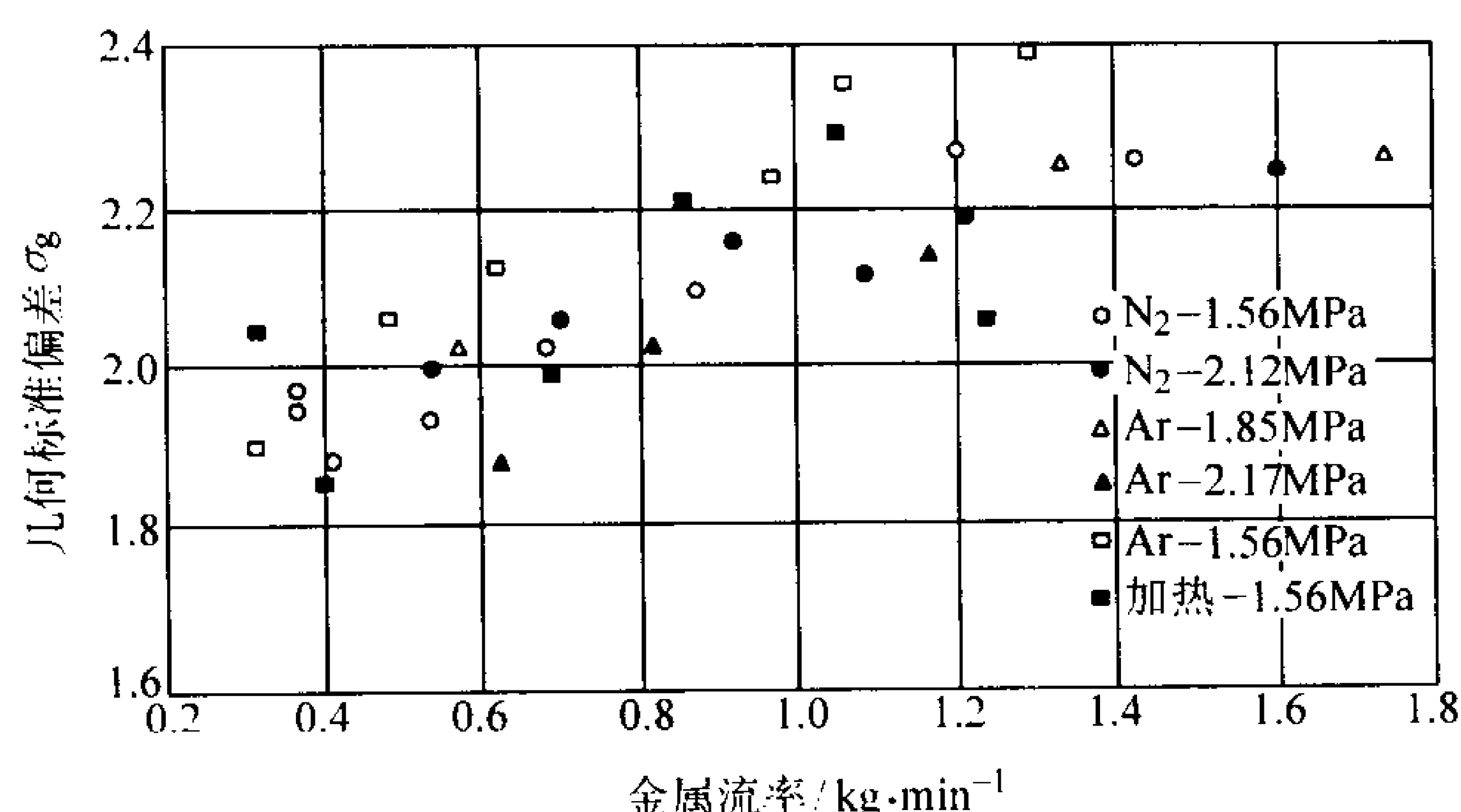


图2.1-28 几何标准偏差σ_g的变化与金属流率的关系

式中，W为Weber数，$W=\rho v^2 d_{\text{Met.Str.}}/\sigma$；$d_m$为质量中值颗粒直径；$d_{\text{Met.Str.}}$为金属熔体流直径；$\nu_m$为液态金属的运动黏度；$\nu_g$为雾化介质的运动黏度；$v$为雾化介质的速度；$\rho$为气体密度；$\sigma$为液态金属的表面张力；$M$为液态金属的质量流率；$A$为雾化介质的质量流率；$K$为常数。

公式中的各项均为无量纲量；Weber数度量的为惯性力对表面张力之比。在Weber数的显示中，粒度随着液态金属表面张力的减小和雾化介质速度的增大而减小。

在Bradley的式（2.1-14）的场合，其中包括有速度项，当速度场非常复杂与可变时，任何预测均无法实现，因为预测速度和预测粒度同样困难。因此，近来在这方面的实际工作者趋向于采用简单的经验性关系式，例如式（2.1-7）或用先进的观测技术来了解工艺过程。

（2）粉末清洁度

对于高性能零件应用的粉末，控制杂质最为重要。当前，惰性气体雾化系统已臻完善，从而使粉末的氧含量不会比雾化前液态金属的氧含量增高太多。因此，特别是在含有易氧化元素合金的场合，在雾化前，将存在于熔融金属中的氧降低到最小，良好的熔炼与脱氧作业是很重要的。在将液态金属从钢包注入到漏包中时，采取的措施和避免在漏包内部产生紊流同样重要。在质量要求极高的高温合金的场合，最近开发了一种底部注入的电渣重熔炉，为了将溶入夹杂的各种可能性降低到最小，采用了无陶瓷注口出钢水。

气体雾化金属粉末的个别颗粒中可能含有少量的雾化气体，特别是在氩气雾化的场合，这可能会导致产生微小孔隙度。这种气体可能来源于雾化过程中颗粒相互碰撞时机械夹带所致，孔隙度也可能来源于溶解于金属熔体中的氢气。此外发现，雾化颗粒中的孔隙度实际上大部分存在于较粗的颗粒之中。因此，为解决这个问题，趋向于将较细的粉末筛分出来，以减小可能存在的最大夹杂尺寸。在高速钢的场合，通过将惰性的、不溶解的氩气改变成活性的、可溶解的氮气，可消除热处理时产生的严重孔隙度，这是因为氮溶解于碳化物中。

（3）颗粒形状

惰性气体雾化粉末的颗粒表面，理论上是平滑的，且为球形。实际上，特别是生产的粉末较细时，可以看出有黏附的“卫星状”颗粒（见图2.1-5c）。这种“卫星状”颗粒是较小颗粒黏附在较大颗粒上形成的。这是由于雾化筒内气体循环将较细的颗粒升高回到喷射的液流中，在液流中与较大的部分仍处于熔融状态的颗粒相互碰撞形成的。采用水淬喷射流时，这个问题并不严重，可将细颗粒擦洗掉；还发现，它像生产出来的较细的中值粒度一样，形状极不规则。

气雾化粉末的球形和表面平滑，限制了冷压时的压坯强度。另外，雾化前的预合金化提高了颗粒的硬度与强度，从而降低了压缩性。气雾化粉末的这些本征性特点促进了可达到高密度的高温固结工艺的研究与发展，例如热挤压与热等静压。球形颗粒极好的流动特性，则是热喷涂工艺的送料所期求的。

对于数量大得多的空气雾化粉末，并不是都具有高度球形化的缺点，如在图2.1-5c中所看到的，是具有强固氧化物膜造成的特征形状的空气雾化铝粉。锌、铝及铜－锌合金（黄铜）的空气雾化粉末与这种情况相似，并可进行冷压制。可是，若形成氧化物的趋势极小，例如，用磷脱氧的铜或青铜，可能会形成很好的球形，例如过滤器品级的10%Sn青铜空气雾化粉末。

4.4 超音速气体雾化和内部混合喷嘴

（1）超音速气体雾化（图2.1-1e与图2.1-21）

据称用这种方法可生产较细的粉末，但未能从已发表的文献中清楚地看到，它和同样的封闭－耦合喷嘴相比有显著的优势。使用的最大熔炼炉为10～50 kg。还不知道工业上有人使用这种方法。

（2）内部混合喷嘴

对于封闭－耦合气体喷嘴，图2.1-25所示的式（2.1-7）中k的典型值为40～60 μm。另外一种喷嘴—内部混合喷嘴的效率要高得多，这种喷嘴的气体对金属熔体之比（m^3/kg）与常规气体雾化相比全部相差1个数量级（图2.1-24）。在内部混合雾化装置中，气体与金属熔体在压力下相混合，在进入雾化室的喷嘴出口产生膨胀与雾化。当前，正在用两种气体/金属熔体混合工艺以工业规模生产高温合金粉末，其中之一是所谓的真空雾化法（图2.1-1d和图2.1-29）

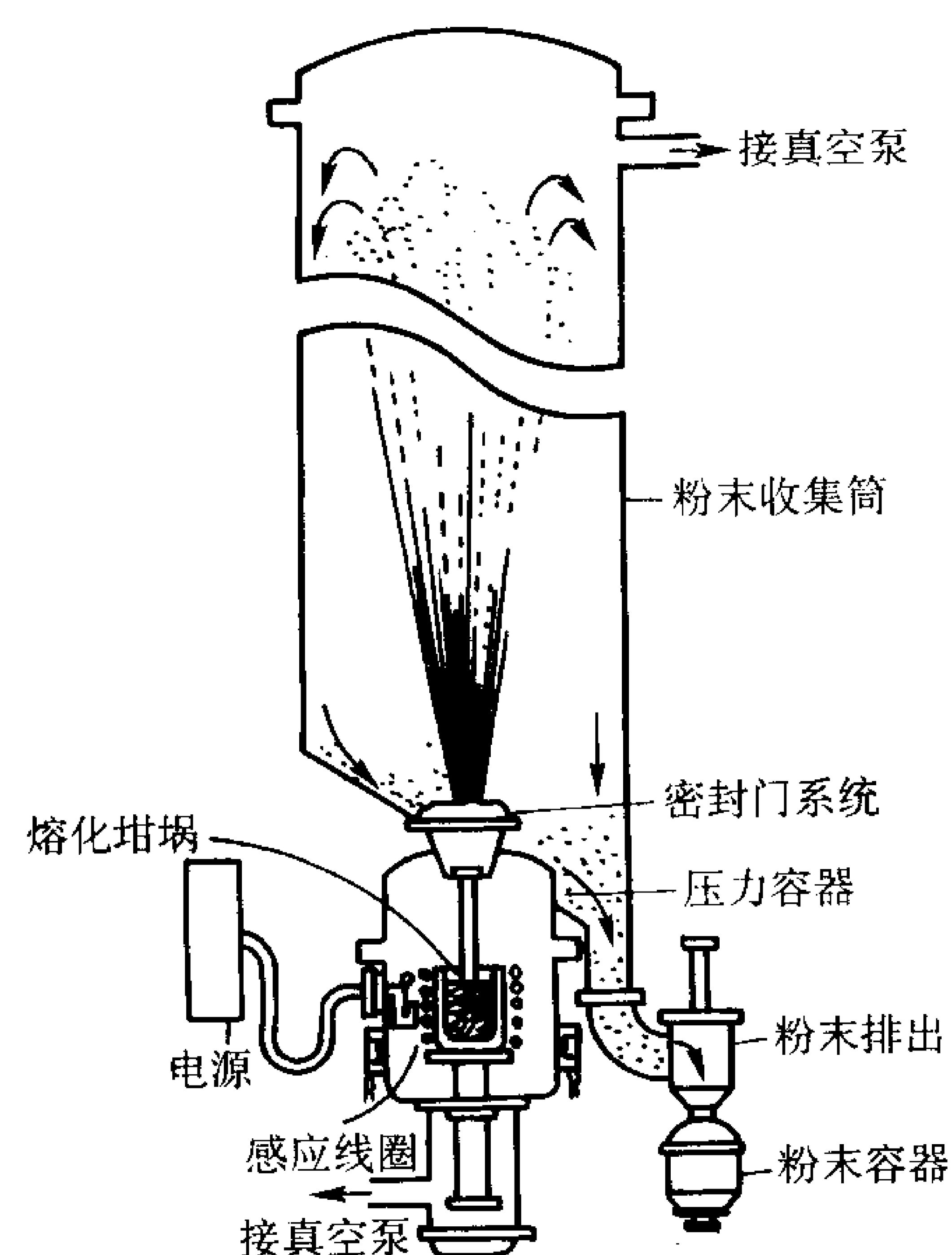


图2.1-29 真空雾化工艺示意图

真空或溶气雾化是一种工业性的间歇生产方法，其原理是：在压力作用下，使气体过饱和的熔融金属突然暴露于真空中，这时，气体膨胀并从溶液中析出，同时使液体金属雾化。镍基、铜基、钴基、铁基和铝基合金粉末都可用氢来真空雾化。与用其他粉末制造方法生产的粉末相比，真空雾化的粉末呈球形，洁净且纯度高。

用于真空雾化的设备图解如图2.1-29所示。通常，有

两个立式工作室——下面是真空感应熔化部分，上部为粉末收集筒。粉末是用可溶性和/或非反应性气体饱和的熔融金属法生产的。将使用气体饱和的熔融金属流通过陶瓷输送管，引入减压的集粉室，熔融金属流就被雾化。熔融金属中气体的浓度因液体上气体的压力增高而增大。这种现象为将熔融金属流粉碎成液滴提供了动力。在压力作用下，熔融金属流中气体和金属的完全混合，对粉末的收得率有强烈影响，而且比常规气雾化更加有效。

使用双原子气体，例如氢气，可进一步强化雾化。当氢从溶入氢的熔融金属中析出时，由于氢原子重新结合，而释放出大量能量。这种能量粉碎金属液流，并将热量交付给雾化的产物。在氢－金属界面上加热可降低液滴的表面张力，因此，可生产出较多和较细的粉末颗粒。采用可溶性气体的另一优点是：例如，当氩气和氢气一起使用时，非反应性气体的残留含量较低。

雾化时的熔化是在常规真空感应炉中进行的。通常，在给定的熔化能力下，当仅仅需要炉子垂直运动时，工作室的容积可以小些。由炉子倒出熔融金属，这需要场地使炉子装置能够倾斜；这在真空雾化中是不需要的。由于工作室是在高的正压力和真空下进行工作的，因此，工作室的结构与其他真空感应系统有所不同。将集粉室设计成产量最大，污染源最小，易于清洗，以防止粉末成分间的交叉污染。

雾化之后，粉末通过一粉末排出阀装置取出，并收集在一传送容器中。用阀门将传送容器与集粉器隔离，并且在粉末不暴露于空气的条件下将容器移去。防止在固有净化过程中发生污染特别重要，同时要排除空气，因为空气氧化粉末颗粒降低固结产品的性能。全部粉末处理作业均在净化室中，于惰性气体或真空下进行。为了防止粉末污染，全部粉末处理设备都是专门设计和改制的。

只有一家公司在使用真空雾化法，同时技术高度专有。即使是原始的专利期满后，由于这种颇为复杂的设备太贵，以致不会有人认为节省气体是合算的。

另外一种内部混合喷嘴，效率很高，但产量小。式(2.1-7)中的 k 值小于10。

内部混合原理的根本性缺点在于，技术上难以对金属熔体加压到和气体相同的压力。另一个问题是，在注入漏嘴的金属熔体速度一般仅只为1～3 m/s时，使用的陶瓷喷嘴的腐蚀，预计可能会增大到和气体速度大概为100 m/s时同一数量级。因此，迄今应用仍很有限。

5 离心雾化

离心雾化是利用离心力将金属熔体破碎，并以雾化状液滴甩出，之后凝固成粉末颗粒。下面讨论图2.1-1中几种不同的离心雾化法。一般说来，离心雾化比气体和水雾化的能量效率要高得多。在气体与水雾化中，喷射流的能量只有约1%用于粉碎金属熔体流，在这种场合是用能量加速雾化介质。与之不同，在离心雾化中，全部旋转功都直接用于加速金属熔体液滴，所以使用的能量小。一般而言，和气体雾化相比（图2.1-3)，离心雾化生产的粉末，其粒度分布的范围要窄得多，在某些场合，σ_g 小至1.2～1.4。

5.1 旋转盘雾化和旋转杯雾化

鉴于离心雾化法需要解决适用于旋转盘或杯的材料问题，迄今只有个别在大规模工业生产中应用。有关文献曾依照合金熔点增高的顺序，对其进行过评述。

(1) 电子级钎料的旋转盘雾化

电子技术用钎料粉末的技术要求很高，必须具备完美的球形和不得黏附有小颗粒，而要求含氧量很低（≈100×10^{-6})，同时粒度分布范围很窄。1997年，对一半以上要求名义尺寸为－45＋25 μm的Ⅲ级粒度级粉末，以及要求－40＋30 μm粒度级粉末，曾试图用惰性气体雾化生产这种粉末产品，但因获得率低达5%，很难避免形成卫星式颗粒，实际上已经中止生产。

在美国、日本及欧洲，许多生产企业在用旋转盘法生产电子级钎料粉末。鉴于常规的Sn63Pb37钎料能很好地润湿钢盘，同时浸蚀不很快，因而是可能达到的。一直径为40～100 mm的圆盘，旋转速度为30 000～60 000 r/min时，生产这种粉末材料时的获得率为30%～70%，（毛）生产率为50～100 kg/h。这台设备的直径仅约为2～3 m，并充满惰性气体。遗憾的是，生产的少量超细颗粒，在粒度分布中以第2个峰值出现，同时还发现了一些和卫星颗粒相关的问题。按一般获得率计算，当前每年产量约为几千吨。

(2) 锌、铝及镁的旋转杯雾化

由于市场需要大量颗粒较粗的锌粉（碱性电池)、铝粉（化学）及镁粉（照明)，使旋转杯雾化成为一项重要工艺。但是，对这些熔点比钎料高的金属，难以采用很高的旋转速度。在所有场合下，对于直径为100～200 mm的旋转杯，皆采用3 000～10 000 r/min的中高转速。其需要的容器尺寸很大，直径达到12 m，生产率可能很高。碱性电池用的锌粉，粒度为－600＋100 μm，用空气雾化的获得率可能为70%～80%。而用1台5 kW的旋转杯雾化时，获得率可达到98%，产量为每小时几吨锌粉，同时不需要空气压缩机的购置、维护及使用费用。同样产量的空气雾化装置所需的压缩空气耗电量达几百千瓦。由于所需产量大，必须购制大型设施。目前每年用旋转杯雾化法生产的锌粉有几千吨。

铝粉也在用旋转杯雾化法生产，由于需要使用大型设备使粗颗粒凝固，生产是在露天进行的，雾化铝粉的颗粒呈针状（见图2.1-5d)。铝粉雾化通常是，用多孔的钢或铸铁杯使铝熔体形成大量的金属流，因其上被覆有氧化物膜而被粉碎成针状。这种雾化铝粉产量相当大，每年约数千吨。

越南战争期间，曾用类似的设备生产过照明弹用的镁粉，生产率为1 t/h。粉末的获得率非常高，几乎没有生成很危险的－100 μm细粉。在这种场合，因液态镁不浸蚀铁，从而简化了雾化用杯的制造。由于现在不需要这种产品，所以这种方法很少使用。

(3) 快速凝固速率（RSR）工艺

这种工艺是20世纪70年代Pratt与Whitney为生产高温合金粉末而首先开发的，是离心雾化的另外一种形式。它是使金属熔体流冲撞在快速旋转的圆盘表面，将金属熔体机械雾化，并从旋转圆盘边缘甩出，熔滴在飞行过程中进行凝固，并可用氦气流吹射飞行中的熔滴来加速凝固。粉末颗粒通常为球形，其平均粒度随着圆盘旋转速度的增大而减小，冷却速率可达到10^4～10^6 ℃/s的数量级。因此，也将这种旋转盘雾化工艺叫做快速凝固（RSR）雾化工艺。

用这种工艺生产的粉末大部分用于生产航空航天发动机零件。通常，金属合金都是用真空感应炉熔炼的。达到适当的过热度时，系统反充以氩气，同时增高旋转盘雾化器的速度（20 000～30 000 r/min)。打开氦快冷喷嘴，金属熔体通过预热漏嘴装置注入雾化器中心，通过预热漏嘴装置还可调节金属熔体流率。这种工艺采用的是高速水冷却旋转盘。

作用于金属熔体的离心力将之粉碎成熔滴，当熔滴穿过流动的氦气流时，快速冷却凝固成粉末颗粒，随即落入设备下部的集粉器中，或由气体输送到旋风分离器，旋风分离器将粉末分离出来后，将气体排放掉。图2.1-30所示为第一代快速凝固雾化设备的外形与示意图。RSR粉末为球形，平均粒度小于100 μm。小颗粒的冷却速率高（＞10^5 ℃/s)，从

而导致化学组成高度均一和显微组织细小，合金元素的固溶度也可能增高，并可能形成新相（包括玻璃质相与非晶态相）。

1975年末，第一台RSR设备开始运转，生产用作样品的IN-100合金粉末。1978年与1982年先后发表了专利。除高温合金外，还在用这种工艺生产特种铝合金、铍合金、钼、钛合金及硅化物粉末。现在，Pratt与Whitney生产的RSR粉末有镍基高温合金、钢及铝合金粉末。在RSR近年来的发展中，活性金属（钛、钼）及硅化物在雾化之前，均为电弧炉熔炼。对于钛合金，成功地雾化过高达45 kg的熔融合金。

对于镍基合金，代表性的作业条件是，盘的旋转速度为2 500弧度/s（397.96 r/s），熔体流率0.2 kg/s，气体（氦气）流速170 m/s，气体质量流率1 kg/s，氦气反充的部分压力为33 kPa及金属熔体过热度为100℃。在这种旋转盘雾化装置的设计中，主要考虑的是，要求通过在氦气流中的对流冷却，使熔滴达到非常高的冷却速率。依据旋转盘直径，熔滴以40～110 m/s的速度被甩出。一般熔滴直径小于100 μm，冷却速率约为10^5 ℃/s。

值得注意的是，这种雾化工艺生产的粉末粒度分布范围窄，在工业上用于生产等离子喷涂粉末，需要的粒度范围为-150+53 μm或-100+38 μm。可是，在旋转盘上生成的无法控制的结渣的几何形状和力不平衡问题，使之和几何形状精确的旋转杯或盘雾化低熔点材料相比，其粒度分布显著恶化。另外，旋转杯装置还需要大量的维护费用。熔炼作业通常是间歇作业，这是一个主要缺点。熔点较低的材料易于连续供料，从而不会产生雾化装置的启动/停止与维护问题，或可将之减小到最低限度。鉴于这些缺点，在熔点较高的合金粉末生产中，气体雾化继续占有优势。需要使用大量的昂贵氦气是这种工艺的另外一个缺点。除用于航空航天领域外，迄今发现快速凝固雾化工艺的主要优点是显微组织细小、均一。因此，在20世纪90年代，Pratt与Whitney仍然是RSR雾化工艺的惟一使用者。用RSR工艺生产的粉末，产量或许不会大于1 000 t/a。

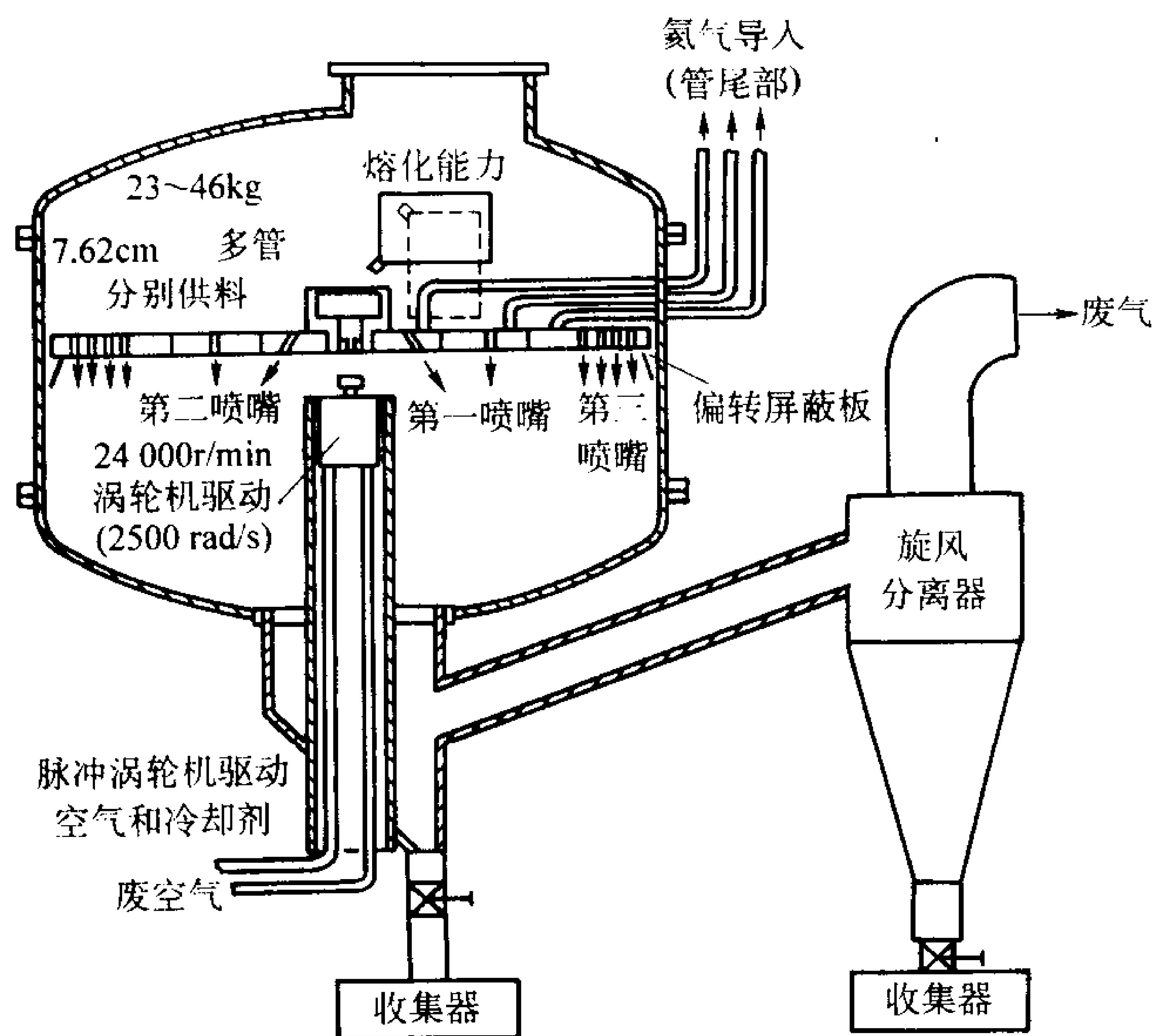


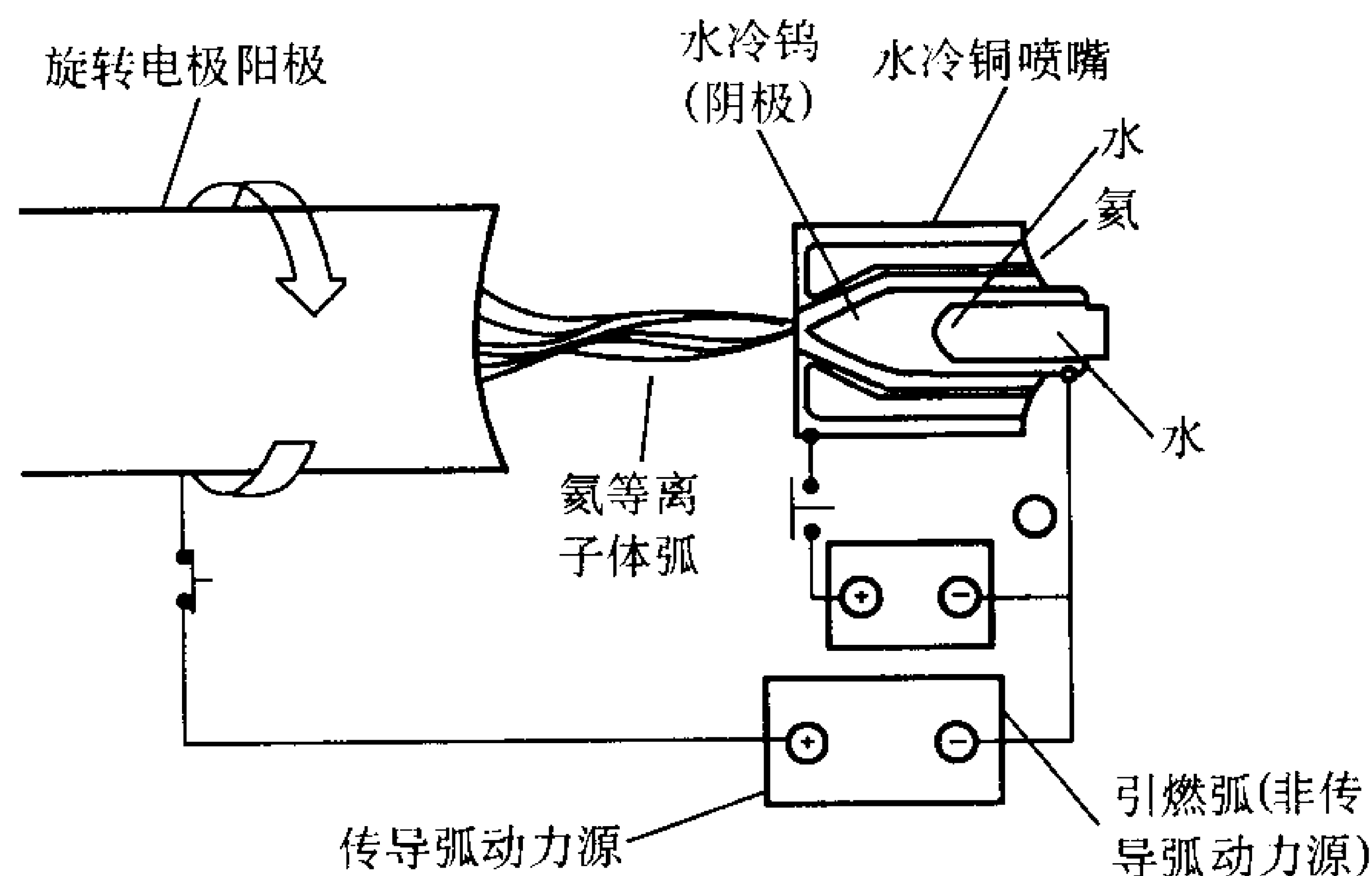
图2.1-30　第一代快速凝固雾化设备示意图

第二代设备包括氦再循环的闭合回路，较高的雾化速度，并使熔化能力提高2倍；第三代设备保持这些特点，但熔化能力提高到900 kg

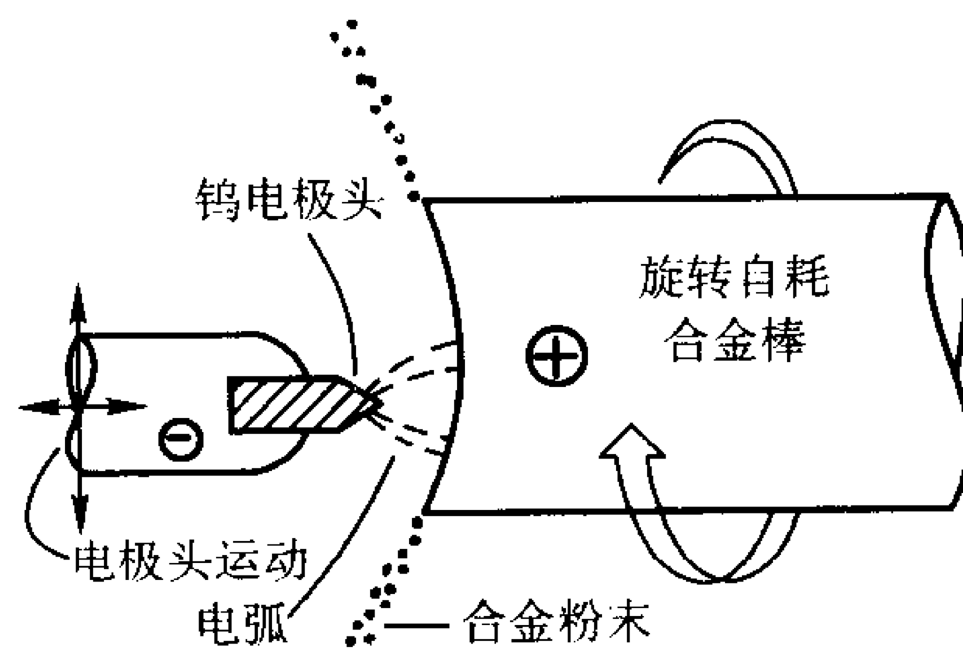
5.2　旋转电极工艺

旋转电极法（REP）是工业上使用的一种离心雾化工艺，它通过在金属熔化之前，使金属旋转，解决了离心雾化中所产生的材料问题。旋转的元件是自耗电极。在使棒状电极材料以约15 000 r/min转速旋转的同时，通过电弧使其端部进行熔化。熔融金属以熔滴状借离心力甩出，在充满惰性气体的雾化室内撞击室壁之前凝固，形成粉末颗粒。

图2.1-31a所示为用等离子焰炬工艺（PREP）实施的REP法。原先的方法（REP）是用钨尖端阴极，如图2.1-31b所示。利用传热弧氦等离子焰炬可消除早期设计的钨污染。这在钛粉生产中是个关键因素。



(a) 等离子弧旋转电极工艺(PREP)



(b) 钨尖端旋转电极工艺(REP)

图2.1-31　旋转电极工艺（REP）示意图

和其他制粉方法相比，旋转电极与等离子弧旋转电极工艺有某些优势。鉴于熔融钛的腐蚀性和为克服贮存熔融钛的困难，旋转电极工艺已成为生产钛合金粉的一种最理想的方法。一般说来，用这种方法将多种高负荷材料制成粉末的好处在于，液态金属不与容器相接触，因此可以保证不会在无意之中掺加进陶瓷颗粒。当可防止外来的夹杂颗粒时，这个工艺就提供了一种能够制造清洁度达到精密标准的粉末的方法。不过，其前提是，首先电极棒料自身的清洁度必须足够高。

和气体雾化法相比，旋转电极工艺与其他离心雾化法一样，粉末的粒度分布范围较窄。图2.1-32所示为通过筛孔径逐层减小的一摞筛子，得到的重量累积与筛孔径之间的关系曲线。这个图表明了旋转速度对粒度分布的影响，以及质量中值颗粒直径d_{50}大体上可由下式确定：

$$d_{50}=\frac{K}{\omega\sqrt{D}} \qquad (2.1\text{-}16)$$

式中，ω为旋转速度；D为电极的直径；K为在限定的电弧功率范围内给定合金的常数。

用旋转电极工艺生产的粉末中不存在充满气体的空心颗粒，这种颗粒会使粉末压坯中产生热感应孔隙度。已证明，用这些工艺生产的粉末高度球形化，同时表面质量好，颗粒也易于充填于形状复杂的模具中。粉末的充填密度均一，约

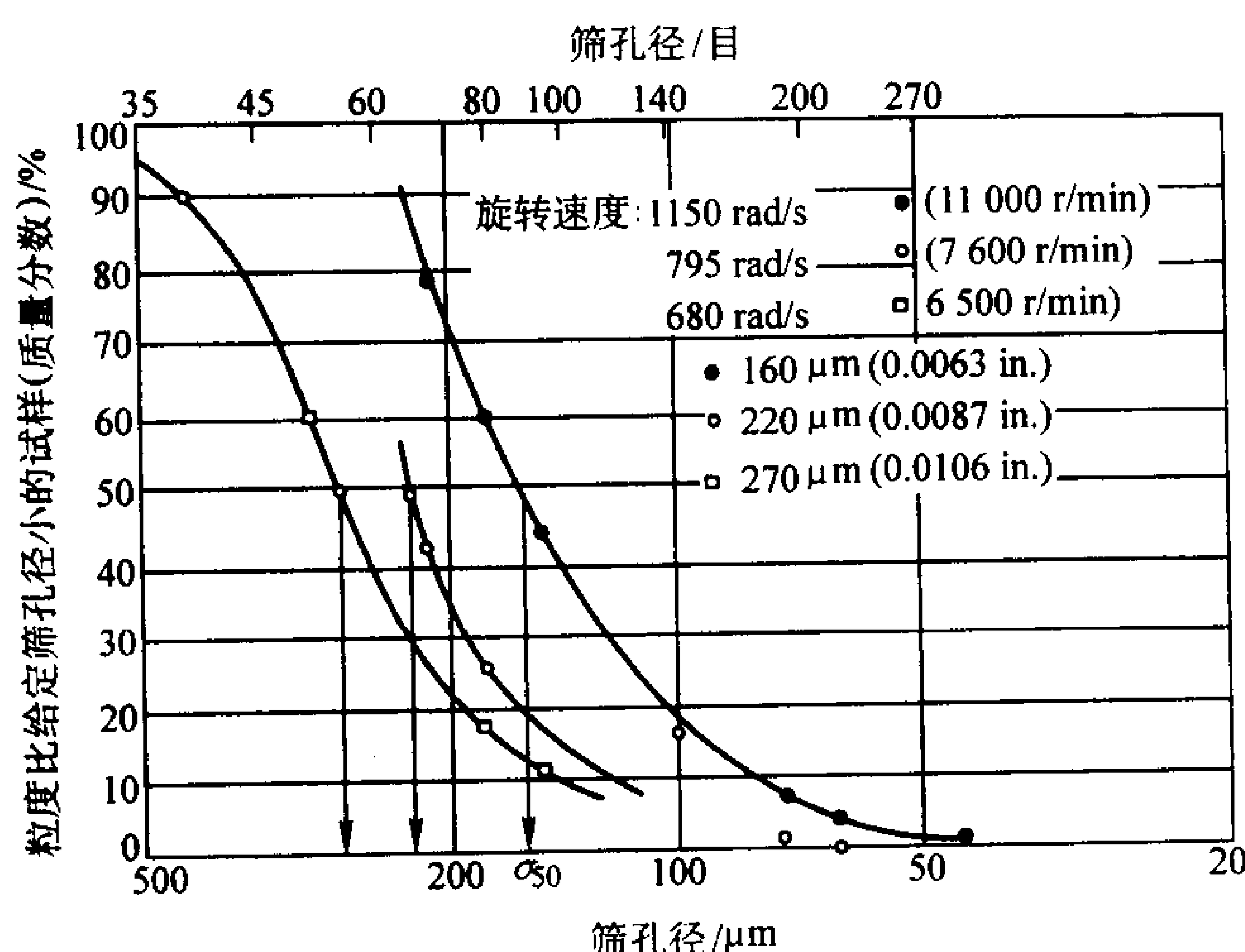


图 2.1-32 REP 粒度分布的重量累积曲线

（粒度比给出筛孔径小的试样的重量百分数与筛孔径的关系）

电极：C—1018 钢 直径—63.5 mm

为 65%理论密度，因此，可用热等静压（HIP）制成近终形制品。这些工艺的主要欠缺是，旋转速度受到机械设备限制，从而将最小的质量中值颗粒直径限定在约 50 ~ 150 μm（取决于合金密度等）范围之内。另外，高纯度金属棒料的生产费用很高，与其他制粉工艺相比，生产率低，能量消耗大。

工业上，仅有一家公司在用旋转电极工艺生产金属粉末，供几个高度专业化的制造业使用，其总产量不超过 1 000 t/a。

5.3 离心雾化的模型

鉴于旋转盘或杯雾化时，在边缘处的颗粒速度较易确定，而在双流雾化理论中速度项很难确定，因此，离心雾化比双流雾化工艺较易进行详细分析。当金属熔体流率增大时，雾化机理就从形成液滴变成了形成条带，之后变为形成液态片料。Champagne 与 Angers 进行的离心雾化分析，使得可用直接形成液滴的模式定量地预测平均颗粒直径。但在其模型中没有表明液滴大小的分布。

通过简化离心力与表面张力之间力的平衡，可推导出下列表示式：

$$d=\sqrt{\frac{A\sigma}{\rho_m\omega^2R}} \qquad (2.1\text{-}17)$$

式中，ω 为旋转盘（或 REP 的电极棒）的角速度，rad/s；R 为盘的半径，m；A 为在基本情况下，数值为 6 的常数。

根据文献报告的 Merl 76 雾化粉末的粒度分布，对实际结果与预测结果进行了比较。在图 2.1-33 上，对根据模型预测的颗粒直径，在 $A=5.5$ 的条件下，画出了曲线 1。实际粉末的粒度比预测的值大，这可用在较高速度下黏度的影响来说明。实际上，金属熔体膜是在旋转盘表面上“滑移”，从而使其速度小于盘圆周的速度。因此，需要在基本模型中增加一项平衡离心力的加速度，并在这一项中包括黏度与盘边缘处的速度，因此，Tomberg 提出下列关系式：

$$d=\sqrt{\frac{A\sigma}{\rho_m\omega R\left(1-(\omega-R)^n n\right)}} \qquad (2.1\text{-}18)$$

对于这条曲线，常数 $A=4.8$ 和幂 $n=0.93$。

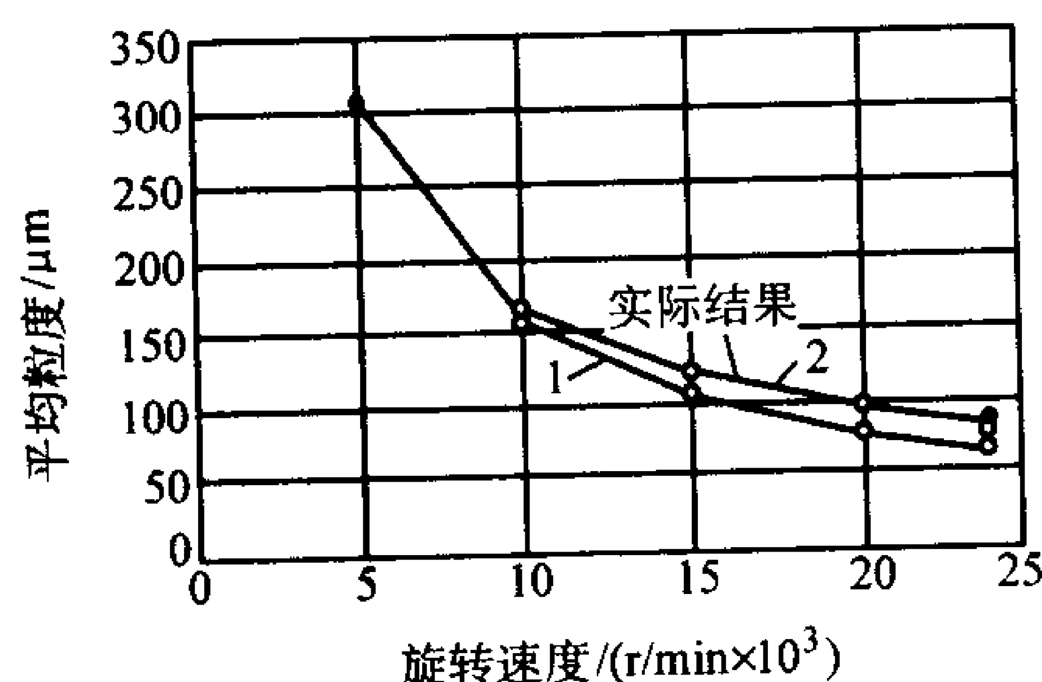


图 2.1-33 用离心雾化（盘的半径为 45 mm）**生产的 Merl 76 高温合金粉的计算与实际的粉末粒度**

1—根据式（2.1-16）画出，未考虑黏度的影响；

2—根据式（2.1-17）画出，考虑了黏度因素

为什么在 REP 雾化中没有觉察到黏度有显著影响呢？这可能是由于在 REP 中旋转的电极棒直径小，边缘处的圆周速度较低和这种工艺熔化速率低，形成的金属熔体膜很薄所致。黏度的影响可能随着盘的旋转速度增高而在金属熔体离开旋转盘形成熔滴处的液态金属的速度增高而增大。因此，黏度因素应包括旋转盘的半径与角速度二者。在离心雾化中，要使金属熔体达到高速度，需要盘的半径大或旋转速度高。而在旋转盘的半径与速度方面，由于受到机械设备的限制而无法达到，因此，使得用离心雾化法也难以生产出最细的粉末颗粒。然而，如式（2.1-17）所示，由密度高、表面张力小的合金雾化的粉末，其粒度较细。有文献报道过，由 SnBi 之类的密实合金雾化的粉末，其粒度可小至 25 μm。

Champagne 与 Angers 证明，之所以会产生粒度的双峰分布，是由于从电极边缘甩出熔滴时，时刻仍有颈缩的金属熔体柱与之相连接，当大的球形熔滴脱离时，这些液态金属柱便被粉碎成细小颗粒。图 2.1-34 所示便是这种双峰粒度分布的效果。虽然，较小的颗粒按照重量数量不大，但其个数的绝对值却可能相当大。由于这种作用，产生 3 ~ 8 μm 的颗粒时，因与较大的颗粒相互碰撞便可能形成卫星状颗粒，从而给电子技术钎料粉末生产者造成一些麻烦。

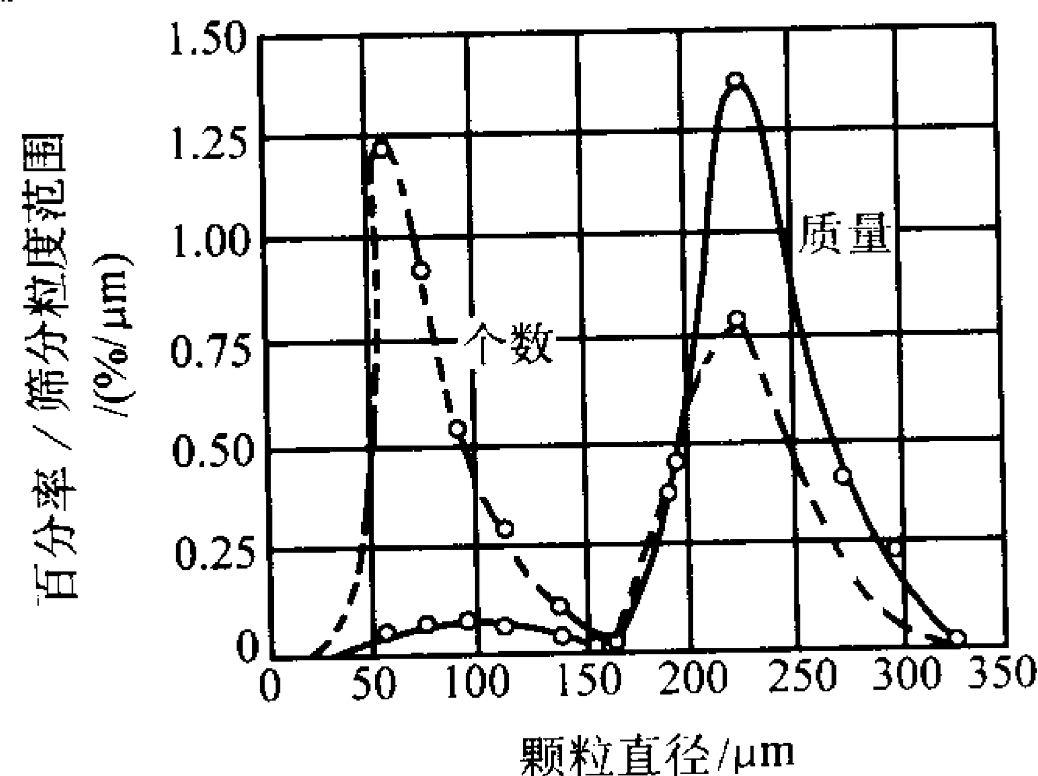


图 2.1-34 形成卫星状熔滴的 REP 双峰粒度分布

6 其他雾化方法

(1) 超声（振动）雾化法

这是一项特种技术，尽管早在上个世纪 60 年代就报道过，但迄今仍处在实验室阶段。原理是振动足够强烈，液态薄膜形成液态波片，之后破碎，形成液滴。在低频率下，可观察到这种效果。在乌克兰，用低的频率，通过诸如锌之类金属得到过证实。近年来，几家主要钎料生产企业经过开发，生产了用于制造膏状产品用的电子钎料粉末。如上所述，这种应用需要粉末具有范围很窄的粒度组成，同时颗粒要具有完美的球形。

这种工艺和旋转杯工艺一样。主要缺点是，对固态表面的结构材料要求高。它必须耐熔体侵蚀，必须可润湿（侵蚀与润湿是同一枚硬币的两面，往往需要兼顾），并具有适当的声学特性。因此，可以意料，这种工艺很难用于熔点较高的材料。但是，可用于生产钎料粉末，产量一般只有 20 ~ 40 kg/h（一角形杯）。使用的频率范围为 20 ~ 80 kHz，而且粒度分布实际上无超细颗粒。几何标准偏差 σ_g 可达到 1.4

或更小，获得率和离心雾化工艺一样，远比气体雾化为好。设备紧凑（一般容器直径小于 1 m），使用的能量小（≈1 kW）。用这种方法生产的粉末，产量约为 1 000 t/a（毛重）。

（2）其他雾化方法

除了工业用的雾化方法之外，文献中还报道过许多可能具有科学意义的雾化方法。

1）轧辊雾化。这是一种机械雾化法。将熔融金属流喂入快速旋转的轧辊缝隙中，将之轧制成片状的、针状的或不规则状的颗粒。由于金属熔体黏连在轧辊上，传导给轧辊的热量可能变化很大，一般来说，这种方法不实用。

2）振动电极法。这种机械雾化法是用振动自耗电极生产高纯度粉末，使一端固定与一端为自由端的电极形成一共振棒，自耗电极作为自由端在二滚辊之间连续地移向缓慢旋转的水冷铜盘（固定端）。在铜盘与振动电极端部触发电弧处产生雾化。通过改变共振棒的长度可控制形成的球形颗粒大小。生产率低，价格高及颗粒粗。

3）熔体滴落（振动流出口）工艺。在这种方法中，是对装在封闭的加压坩埚中的熔融金属施加以产生振动的颤振。强制金属熔体通过坩埚底部的漏嘴流出，进入真空或惰性气体室，形成喷射流和经受 Rayleigh 波粉碎成很均一的液滴。曾报道过 σ_g 值小于 1.05。这项工艺已用铝、铍、铜、铅、低碳钢及某些高温合金的雾化论证过。近年来，推荐用于生产钎料粉末。在 20 世纪 90 年代，在工业上应用有限，可能用于生产电子技术用的粒度为 500 ~ 1 000 μm 的精密钎料球。由于产量与粒度的平方相关，同时漏嘴的堵塞显然会使流出孔在 200 ~ 20 μm 范围内发生变化，从而使这项工艺受到限制。

4）离心雾化的变型。除了较一般的旋转电极、旋转盘或杯工艺外，其他方法还有：离心冲击法、离心浇注粒化（Shot Casting）法、激光旋转雾化及 Durarc 法。这些工艺在工业上很少应用，但是经常见到老工艺新变型的报道。

编写：韩凤麟（中国机械通用零部件工业协会粉末冶金分会）

第 2 章　化学法与电解法

生产金属粉末的化学和物理化学方法可显著改变粉末的性能。目前，可利用各种工艺因素和生产参数，严格控制粉末的粒度和颗粒形状。用还原氧化物、由溶液或气体沉淀、热离解、化学脆化、氢化物分解以及铝热反应制造的粉末都属于这个范畴。而应用最广的是氧化物还原、由溶液沉淀和热离解法。

1　氧化物还原法

由相应的氧化物生产铁粉、铜粉、钨粉和钼粉都已确立了很完善的工业生产工艺。关于这些氧化物还原粉末的详细生产过程见本篇“铁粉生产”、“铜粉生产”和“难熔金属和碳化物粉末生产”部分。氧化物还原也用于生产钴粉和镍粉（较小规模）。

氧化物还原的各种牌号铁粉和铜粉，也在与用其他方法制取的各种牌号的粉末进行竞争。氧化物还原粉末的特点是每个粉末颗粒内均存在孔隙，因此被称为海绵状粉末。这种海绵性受控于孔隙的数量和大小，并且是这种粉末压制性（生坯强度高）和烧结性好的原因。

1）工艺条件　在有关文献中详细讨论了氧化物还原的工艺条件，它们是基于图 2.2-1 所示的用氢、一氧化碳和碳

图 2.2-1　金属氧化物的标准生成自由能

1 kJ = 4.184 kcal

作还原剂的众所周知的还原反应平衡图。在给定温度和气体总压力为 101 kPa 下，由 CO/CO_2，H_2/H_2O 的比率与氧的分压，可确定维持还原条件所需的最小比率。

然而，实际上还原温度一般均比根据热力学数据求出的高得多。对决定粉末的工艺性能（松装密度、粉末流动性、压制性能和烧结性能）极为重要的最终粉末性能，例如粒度、颗粒孔隙度和氢损，主要取决于原料的纯度和粒度以及还原过程的动力学。若还原是在静止状态下进行的，则还原过程的动力学决定于还原气体的成分和流速、还原温度、还原炉中的温度分布以及氧化物层的厚度。

在回转窑或流态化床反应器中进行非静态还原，可改善还原速率，因为在这种情况下可改善还原气体与金属氧化物颗粒的接触。可是，对于许多可还原的氧化物，难以控制流态化床的烧结和"冻结"。早先的 H-铁法即铁氧化物的流态化床还原，为避免流态化床冻结或结块，采用了约 3.5 MPa 的高压氢和约 540℃的低还原温度。而还原温度低会导致生成的多孔性铁粉自燃。

2）工艺因素　为了生产出各种牌号的粉末，粉末生产者采用了各种不同的工艺参数组合，这些组合都是根据具体情况专设的，最重要的工艺因素是还原温度。通常，还原温度低时，制造的粉末具有细小孔隙，比表面积大，生坯强度高。还原温度高（$>0.6T_m$）时，生产的粉末颗粒内部孔隙大，比表面积小，并且压缩性高。还原温度非常低（$<0.3T_m$）时，易生成自燃粉末。还原温度高可能导致过分烧结和聚集，从而导致烧结块难以破碎。

对于钨和钼，由于这些金属的熔点非常高，采用氧化物还原部分只是出于经济原因。钨和钼的氧化物还原过程相似，都是用氢作还原剂。可是，为了控制粒度，三氧化钼的还原是分两个阶段进行的。鉴于三氧化钼的蒸气压高，第一阶段是在 600～700℃下进行的。第二阶段是将二氧化钼还原成钼，它是在约 900～1 100℃温度下进行的。

雾化粉末的氧化物常常富集在颗粒表面，与之相反，氧化物还原粉末，至少是新还原的或进行过防锈处理的粉末，大部分残留氧化物存在于颗粒内部。

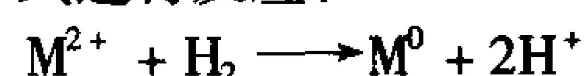
2　溶液沉淀法

用湿法冶金过程生产金属粉末是基于：浸出矿石和精矿石，随后由浸出溶液沉淀金属。虽然在 100 多年以前，就已经知道基本沉淀反应，但是一直到 20 世纪 50 年代，由于对品位较低的矿石重视和工作经验增多，这种工艺在工业上才得到应用。可用电解、置换沉淀或化学还原法直接从溶液中沉淀金属，也可以首先沉淀金属化合物（例如氢氧化物、碳酸盐或草酸盐），随后进行加热，例如分解和还原，间接沉淀金属。

工业上应用最广的方法是以湿法冶金为基础的生产工艺，这些工艺是铜的置换沉淀；用氢还原从盐溶液中分离和沉淀铜、镍和钴（Sheritt Gordon 法）（见本篇"铜粉生产"、"镍粉和镍合金粉生产"、"钴粉和钴合金粉生产"部分）。在 20 世纪 60 年代和 70 年代，美国有几个中间试验厂曾用湿法冶金工艺（溶剂萃取和用二氧化硫与氢还原）短时间生产过高纯铜粉。其中，最简单的是用铜的置换沉淀，由酸性的废料浸出溶液，以不纯铜粉沉淀状来回收铜。由于这种铜粉中含有大量铁和硅酸盐，松装密度小和生坯强度高，在粉末冶金摩擦材料零件生产中得到了应用。但这种粉末由于烧结活性差而未能用于传统的结构零件生产。

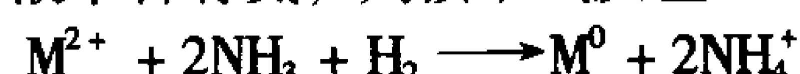
现在，用沉淀法直接从镍矿石大量生产镍粉。镍粉的纯度至少为 99.8%，其主要杂质是钴、铁和硫，这是由于原镍矿石中含有这些杂质所致。生产的粉末有各种不同的粒度分布，并且十分均一。对于钴也研制出了类似工艺。

工艺条件：对于二价离子，这些工艺是用氢由水溶液来进行沉淀。基本原理是溶液中的金属离子，例如镍、铜或钴与气体（氢）按下式进行反应：



$$M^{2+} + H_2 \longrightarrow M^0 + 2H^+$$

或者，如果溶液中含有氨，则按下式反应：



$$M^{2+} + 2NH_3 + H_2 \longrightarrow M^0 + 2NH_4^+$$

一般说来，工艺过程从浸出矿石开始，经净化分离之后进行还原。氢离子的电化学电位是氢的分压和溶液 pH 值的函数，用比较金属离子和氢离子的电化学电位可估计出还原电位。为了进行还原，氢的电位必须大于金属离子的电位。金属浓度对电化学电位没有什么影响。这些关系在文献中详细讨论过，如图 2.2-2 所示。图 2.2-2 表明，在酸性很强的溶液（低 pH 值）中可以还原铜。要还原镍和钴，需要较高的 pH 值。为获得实用的反应速率，实际的生产工艺在高温和高压下进行。为了充分还原，可添加氨以提高 pH 值。

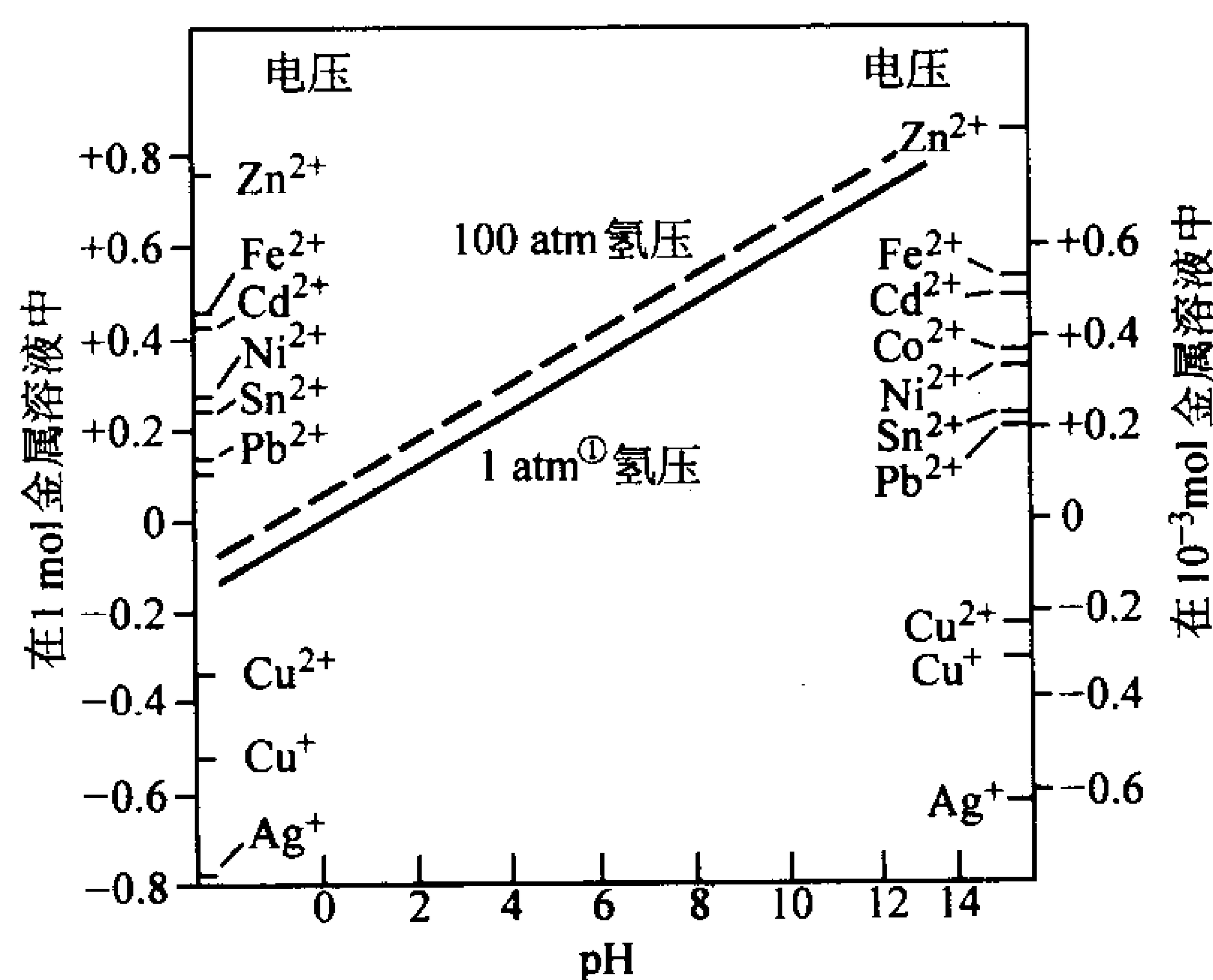


图 2.2-2　在 25℃不同 pH 值时，1 和 10^{-3}mol 金属溶液和氢电位

① 1 atm = 101.325 kPa

金属分离是基于经受水解和氧化反应的复杂金属离子（氨络物）的稳定性不同。关于氧还原和氢氧化热力学的电位－pH 值状态图，提供了预测给定系统分离电位所需的资料。图 2.2-3 为铜－氨－水系统的电位－pH 值状态图，该图在文献中详细讨论过。

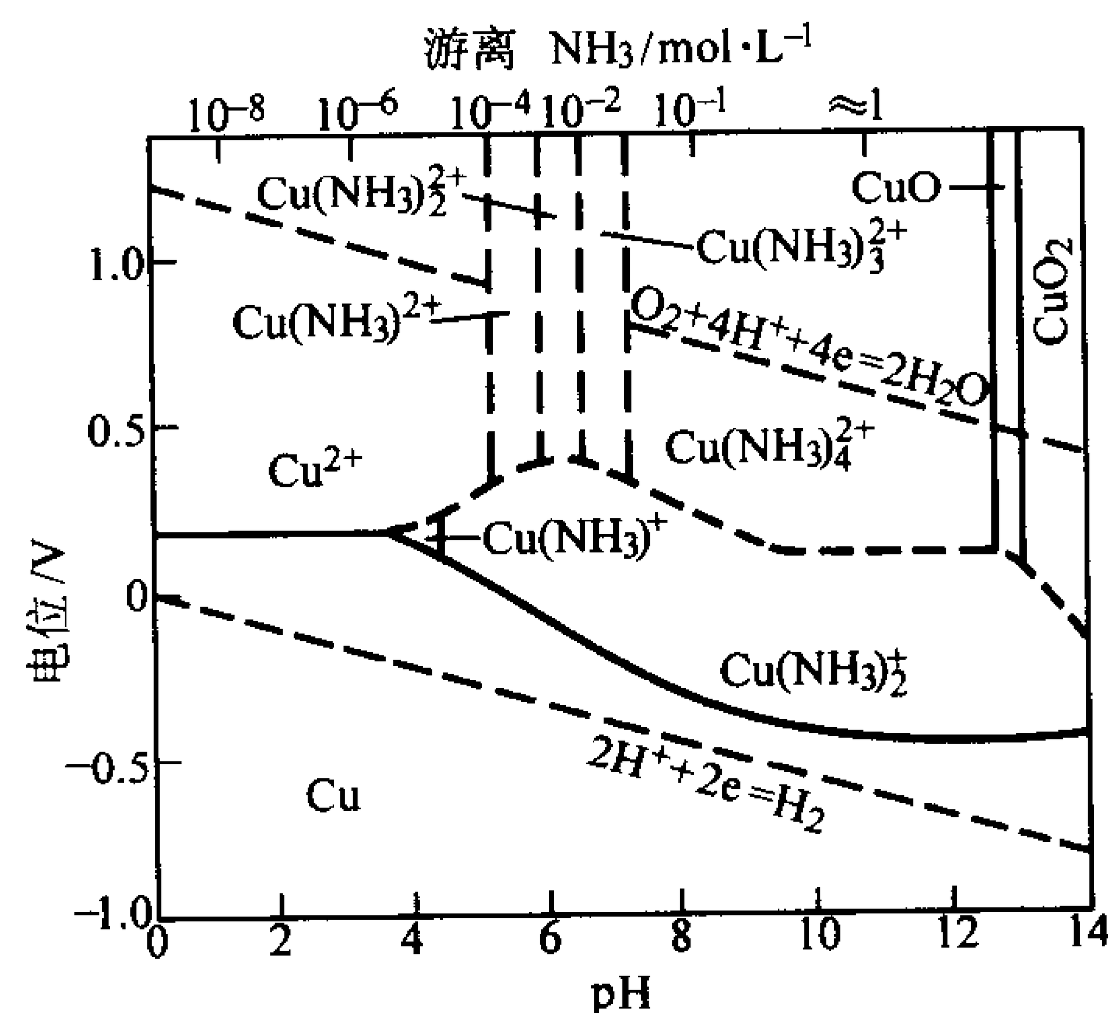


图 2.2-3　$Cu-NH_3-H_2O$ 系统的电位－pH 值状态图

总氨为 1 mol/L

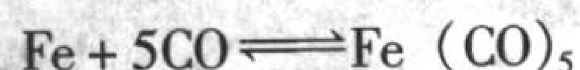
使用添加剂和控制形核、颗粒长大与颗粒聚集，可生产出各种粒度、颗粒密度、颗粒形状，以及比表面积 1～8 m^2/g 的粉末。

由溶液共沉淀或循序沉淀不同的金属可生产合金粉和复合粉。喷雾干燥使得用这种工艺可生产出无数的粉末组合。

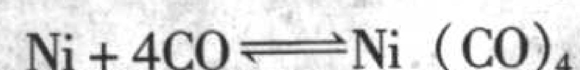
3 热离解法

在热离解粉末一类中，用金属羰基物热离解生产粉末最为重要。用离解铁和镍的羰基化合物可生产铁粉和镍粉。

工艺条件：金属羰基物是在特定的温度和压力下，使一氧化碳通过海绵金属之上制得的。Fe（CO）$_5$ 在室温下是液体，在103℃下沸腾。Ni（CO）$_4$ 在43℃下沸腾。将压力降低到101 kPa，温度相应升高时，这两种金属羰基物都发生离解，并再次生成金属和一氧化碳。一氧化碳可被循环使用，以生成较多的羰基化合物，同时使生产过程连续进行。这些反应可用下式来表示：



$$Fe + 5CO \rightleftharpoons Fe(CO)_5$$



$$Ni + 4CO \rightleftharpoons Ni(CO)_4$$

在常压下，使羰基化合物蒸气在加热空间而不是在容器边上离解的条件下，用使羰基化合物在加热容器中沸腾的方法，来制取粉末。将粉末进行收集、过筛，并进行研磨，随后在氢气中进行退火。粉末的化学纯度很高（超过99.5%），其主要杂质是碳、氮和氧。粒度可控制得很严。羰基铁粉呈球形，并且很细（小于10 μm）；羰基镍粉通常形状不规则，并且呈多孔性，粉末很细。关于铁和镍的羰基法的详细情况见本篇“镍粉和镍合金粉生产”、“铁粉生产”部分。

4 其他化学方法

1）盐溶液沉淀 许多种金属粉末均用沉淀不溶性氢氧化物、碳酸盐或草酸盐的可溶性盐的方法制取。加热时，这些化合物分解成相应的金属或金属氧化物和气体产物。用共沉淀生产的粉末实例有二氧化铀粉、铂粉、硒粉、碲粉、银-镍粉及银-氧化镉复合粉。过去用的二氧化钍弥散强化镍，通称TD镍，就是由含胶体二氧化钍的镍盐溶液用化学沉淀法制取的。

2）气体沉淀 这种方法用于制取某些活性金属，例如钛和锆。在这种场合，是用液态钠或镁还原气态金属氯化物（Kroll法）。用稀盐酸浸出反应产物，以除去氯化钠和/或氯化镁。结果制成海绵状金属材料，随后再将它粉碎。

3）氢化物分解 对于钛和锆，也可用所谓的氢化-脱氢法来制取粉末。将金属以碎屑或切屑状在氢中加热。再将脆性的氢化物研磨成粉末，然后在真空中于高温下脱氢。把制得的烧结块研磨成粉末。

4）化学脆化法 该法过去在工业上很重要，其中有铁渗碳，2-81坡莫合金硫化和不锈钢敏化处理（用碳）。这些反应产生晶界沉淀，从而可将材料研磨或分解成粉末。现在这些方法已无工业价值。

5）铝热反应 一些难还原的金属可用铝热反应（用金属粉末还原氧化物，但这种金属生成氧化物的负自由能必须很高），或用金属氢化物还原来制取。铝热反应包括用镁还原三氧化铬和用钙或镁还原二氧化铀。因为氢化钙在高温下分解生成初生态氢，所以用氢化钙可还原三氧化铬和其他难还原的氧化物。现在，这些方法对于粉末冶金工业已无关紧要。

此外，也用铝热法生产一碳化钨粉。为将计算的反应温度控制在2 410～2 480℃范围之内，在反应料中要加入大量金属铁。但这种方法无法进行控制生产粗晶碳化钨粉，其钛、钽及铌的含量都很低。

5 电解法

用水溶液电解沉积金属可生产各种金属粉末。本部分讨论用电解生产粉末的方法，并介绍所制取的金属粉末的种类及其物理与化学性能。鉴于电解沉积的金属有限和用电解法生产的材料数量小，所以，对电解法进行全面的分析超出了这一部分的范围。关于可严格控制电解粉末的化学与物理性能的工艺变量的详细情况，可见本篇“铁粉生产”、“铜粉生产”等部分。

用电解沉积制取粉末有两种实用的方法。①松散黏附粉末状或海绵状沉积物的直接沉积，它们很容易被机械粉碎成细的粉末颗粒。②精炼金属的致密、平滑、脆性层状沉积物，可将这种沉积物研磨成粉末。生产方法的选择主要取决于所用的金属。例如，铜和银可生成粉末状或海绵状阴极沉积物，相反，铁和锰可生成黏附的阴极沉积物。鉴于这些沉积物将被粉碎和研磨成粉末，因此，这些沉积物最好是脆性的。用适当控制电解槽的工艺条件可使阴极沉积物具有脆性。

对于常规粉末冶金生产来说，虽然电解沉积法可生产具有极佳性能的高纯粉末，但是，由于生产涉及到许多变量的控制和处理，并且有时比其他工艺昂贵得多，因此现在用电解法生产粉末的用途有限。仅铁粉、铜粉和银粉在某种程度上用电解沉积法进行工业生产。

（1）粉末或海绵状沉积物的直接沉积

用控制组成（金属的浓度和pH值）、温度和电解质的循环速率、电流密度、阴极和阳极的尺寸与形状及它们彼此间的距离、添加剂的数量与种类，以及阴极处沉积物的清除（刷下的时间间隔）等，可在阴极上直接沉积出粉末或海绵状沉积物。这些变量和其他变量将在本篇的其他地方予以讨论。

电解粉末颗粒的形状取决于沉积的金属和操作条件。由硫酸电解液沉积的电解铜形成树枝状（蕨叶状）颗粒，如图2.2-4所示。由硝酸银溶液沉积的电解银粉，一般呈粗大的规则状（图2.2-5）。电解铁粉、铜粉和银粉都是用电解法生产的应用最广的粉末，而锡粉、铬粉、铍粉、锑粉、镉粉、铅粉和锌粉也用电解沉积法生产过。

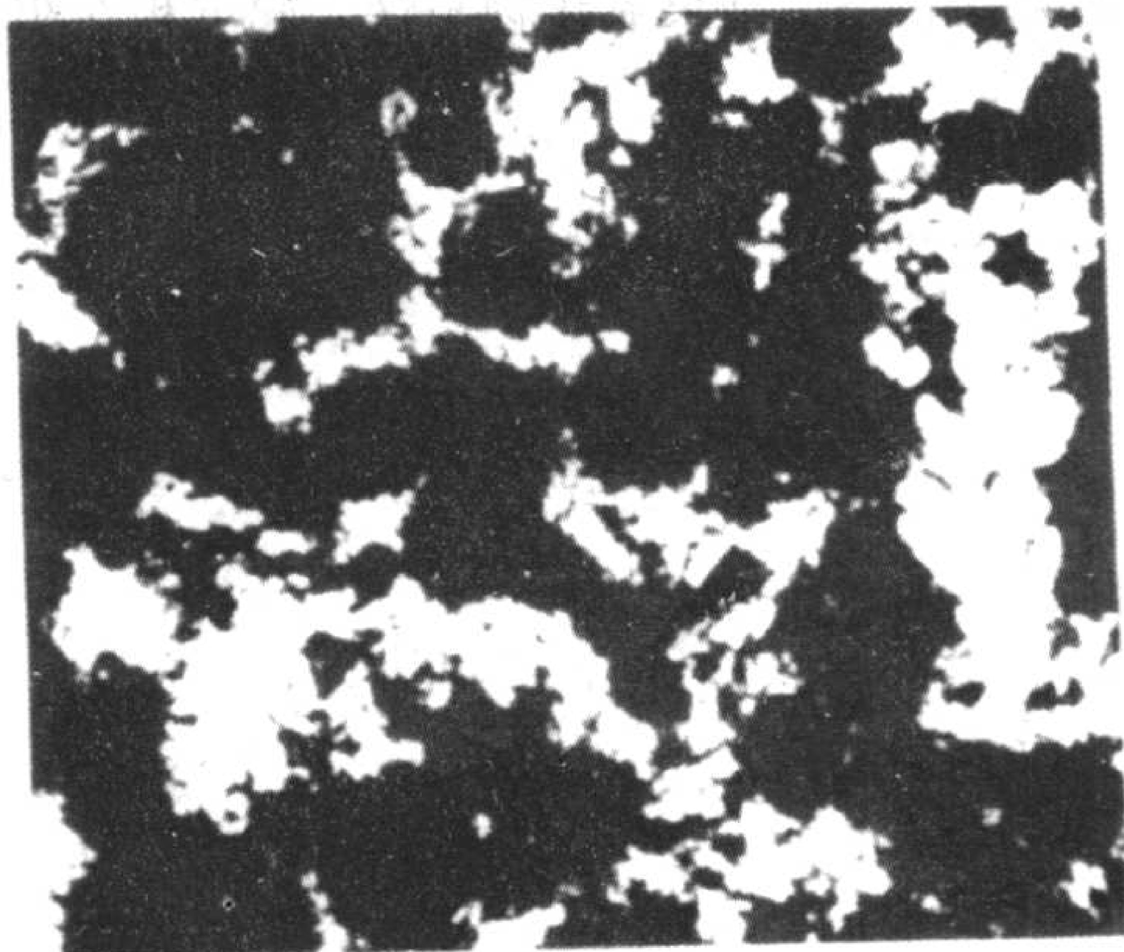


图2.2-4 具有树枝状结构的电解铜粉（85×）

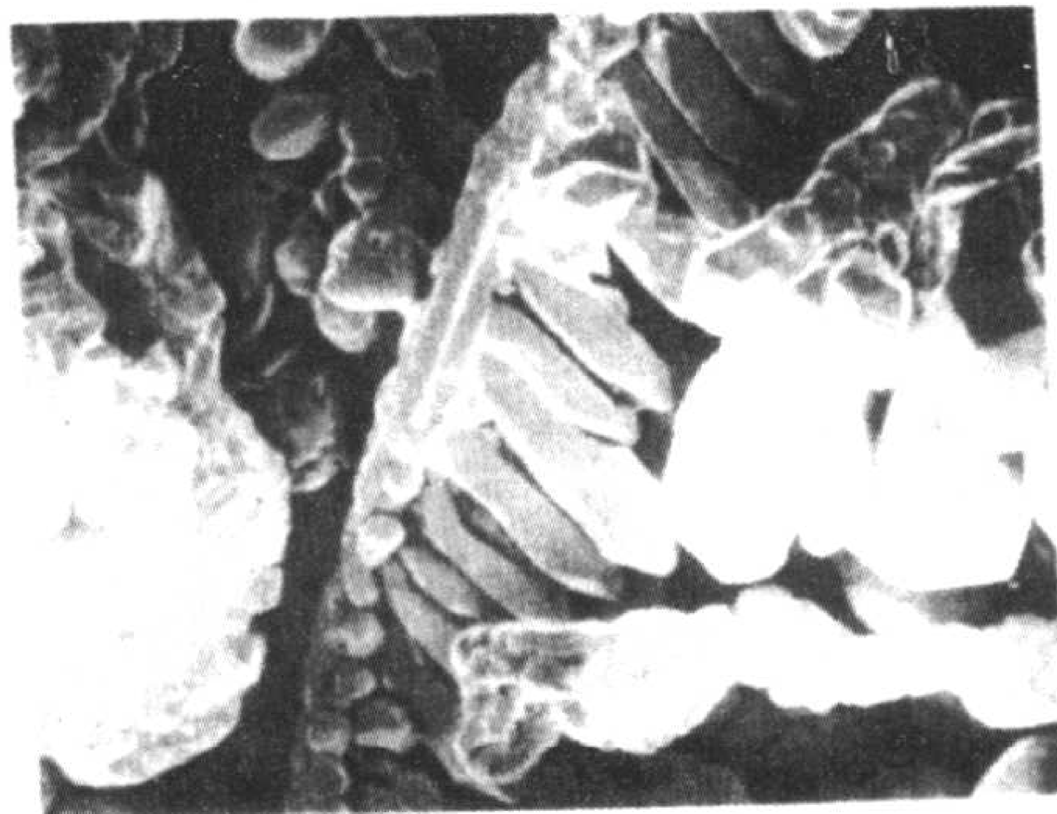


图2.2-5 电解银粉（60×）

1）电解铜粉　这种粉末至少已大量生产了90年。原始工艺是法国研制出的。利用硫酸铜/硫酸电解液的现代工艺是严格遵循原来的工艺规程的。

电解铜粉生产的电化学原理和用于铜精炼的相同。但电解沉积的条件有所改变，以便在铸造的铅－锑阴极上沉积出粉末状或海绵状材料，而不是电解精炼所要求的平滑、黏附沉积物。电解液的铜离子浓度低和酸度高时，有利于粉末状沉积物的形成。阴极电流密度高和使用电解精炼铜阳极（而不是使用电解精炼作业使用的不纯的铸造铜阳极）也有助于粉末的形成。

用控制作业条件可在相当大的范围内改变粉末的特性。借助使用添加剂，如添加可促使形成较细粉末的胶体，可进一步控制尺寸。图2.2-4为铜粉颗粒的树枝状结构。关于电解铜粉的工艺变量、性能和应用的详细情况，将在本篇“铜粉生产”部分讨论。

2）电解银粉　用硝酸银电解液和纯的铸造银阳极可制取这种粉末。在阴极上沉积的粉末颗粒通常是粗大的规则状（图2.2-5），粒度为40 μm至几毫米，这取决于作业条件和电流密度。

3）锌粉　最近用电解法生产的金属粉末是锌粉。锌粉是由氢氧化钠和锌酸钠组成的电解液制取的。为生成适当粒度的沉积物，须将锌含量保持在约55 g/L，电流密度约为1 076 A/m^2。在此条件下，产物是松散黏附的海绵状沉积物，很容易从阴极上刷下来并加工成粉末。

（2）脆性阴极法

具有高电解极化特性的金属生成黏附沉积物，在可控作业条件下可使之变脆。这类金属有铁、锰、镍和钴，只有铁和锰在大量生产。

1）铁　虽然19世纪末便试验性地生产过电解铁粉，但1904年才开始工业性生产。由硫酸亚铁和硫酸铵组成的电解液呈弱碱性状态，结果氧化物与铁一起沉积在阴极上，生成很容易粉化的脆性沉积物。采用的是钢阳极。产物纯度不特别高，但是应用（电加感线圈）并不要求高纯度。由于后来的改进，已能生产纯铁粉。

在现代工艺中，对于可溶性低碳钢或工业纯铁阳极和不锈钢阴极，使用的是氯化物或硫酸盐电解液。用弯折和对着桌面撞击阴极，可将沉积的铁从阴极上剥离下来。随后，将铁的沉积物用球磨机或锤磨机粉碎，然后，将粉末在氢中进行退火使其软化。用粉碎和球磨可改变粉末的树枝状结构（图2.2-6），形成不规则状、具有粗糙表面的片状颗粒。关于这种工艺的详细情况见本篇“铁粉生产”部分。

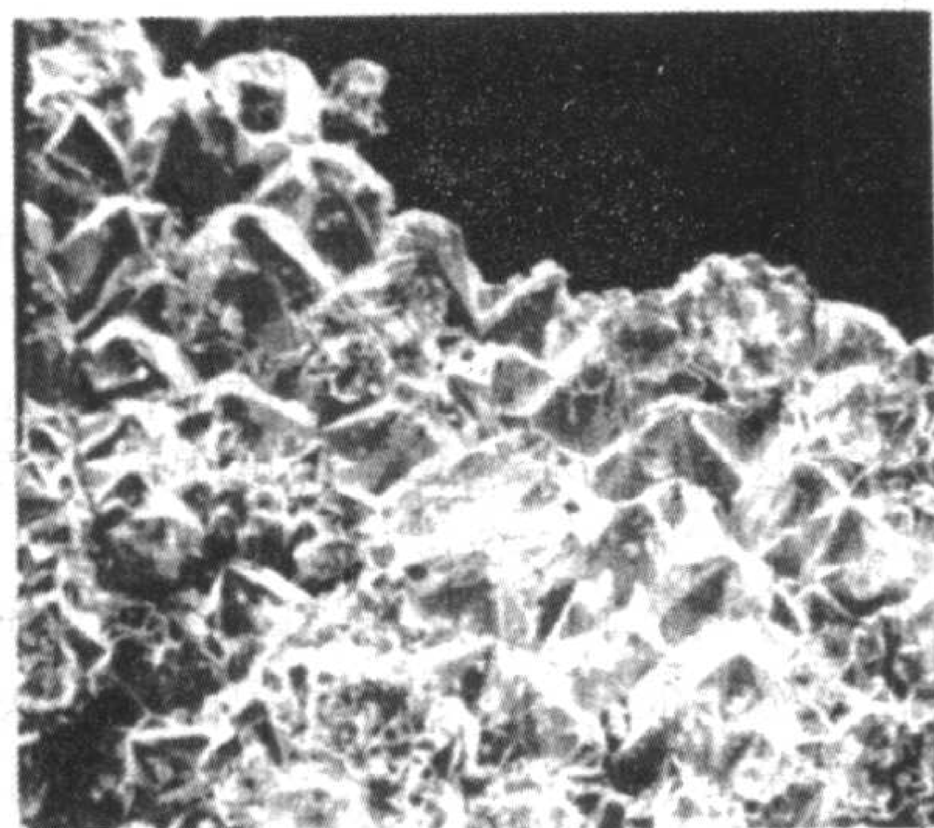


图2.2-6　电解沉积铁片的扫描电镜显微照片，粉末为树枝状结构（25×）

2）锰粉　这种粉末是由净化的硫酸锰电解液，用不溶性铅阳极和不锈钢阴极电解沉积生产的。脆性的阴极沉积物很容易取下。鉴于粉末自燃，沉积物须在保护气氛下于球磨机或锤磨机中研磨成粉末。

编写：韩凤麟（中国机械通用零部件工业协会粉末冶金分会）

第 3 章　脆性与延性材料的机械研磨

不管是硬而脆的还是软而韧的材料，它们的研磨对于粉末冶金工业极为重要，并且具有重要的经济意义。对于制造硬的金属和氧化物粉末，最广泛使用的制粉方法是机械粉碎。氧化物还原的海绵块、雾化粉末或电解粉末的补充研磨都是最常用的研磨方法，锤磨机和棒磨机皆用于这一类的研磨。依据材料的烧结程度，或者是在研磨时恢复原来的粒度分布，或者是制成较大的团粒。

机械粉碎局限于：较硬、脆的金属（例如，电解铁和铋），某些活性金属（例如铍和金属氢化物），用于生产片状金属颗粒的延性金属，以及化学脆性材料（例如敏化处理的不锈钢）。

人们对比雾化法生产的更细的金属粉末日益感兴趣，这重新引起人们对研磨，特别是对固态合金化或高能球磨的关注。可是，对金属粉末的研磨至今仍未引起注意。关于在金属球磨方面进行的研究，基本上是专有的和经验性的，因此，局限于粉末冶金的特殊应用。研磨的目的是：

1）减小粒度（粉碎或研碎）；
2）增大粒度；
3）改变形状（片状）；
4）团聚；
5）固态合金化（机械合金化）；
6）固态混料（不完全合金化）；
7）改性或改变材料的性能（密度、流动性或加工硬化）；
8）两种或多种材料或多种相的混合或合批；
9）介稳相（诸如非晶合金、扩展固溶体及纳米晶组织）的不平衡加工。

研磨作用可使撞击的颗粒断裂、变形（冷加工）或冷焊。研磨时也可能产生多晶型转变，如研磨氧化铅和不锈钢的场合就是这样。研磨对粉末产生的特殊影响取决于粉末的物理和化学性能和在其中进行研磨作业的真空、气体或液体环境以及研磨条件。研磨方法选择是基于研磨作业所要求的结果、研磨条件下（如果知道的话）粉末的性状、粉末的特性以及材料的物理与力学性能。

研磨时有四种力，即冲击、磨耗、剪切及压缩作用在颗粒材料上。冲击是一物体被另一物体瞬时撞击，这时，两个物体可能都在运动，或者一个物体是静止的。磨耗是由于两物体间的摩擦作用产生磨损碎屑或颗粒。当材料脆弱和耐磨性极小时，要优先选用这种研磨力。剪切的作用是切割或劈开颗粒。通常，剪切是与其他形式的力结合在一起的。剪切有助于用切断将颗粒断裂成单个颗粒，而同时产生的细屑极少。压缩是缓慢将压力施加于物体上（压碎或挤压颗粒材料）。这种研磨作用通常与颚式破碎机，以及破碎硬的、非延性材料的大团粒相关。

设计和工艺的改进主要是根据经验和半经验性资料。在了解较均质材料（例如玻璃）单个颗粒的脆性断裂特性方面已取得了进展。关于研磨延性材料的基础研究仍然不够，不过，关于这个过程在现象上已有许多了解。但当涉及到碰撞介质冲击颗粒时的详细粉碎机理时，对粉碎并没有充分了解。

在硬、脆材料中发生断裂时，极少数颗粒会发生变形和因焊接而团聚。粉碎或混合颗粒材料时，会导致颗粒变形。硬的材料和软的延性材料都不同程度地会发生变形、冷焊和断裂。虽然通常研磨的是小于 100 目（< 150 μm）的粉末，但大到 6 mm 和更大的颗粒也可以研磨。

1　研磨原理

冲击过程如图 2.3-1 所示，该模型表示碰撞瞬间的情况。这时，在浓密的浮云状粉尘弥散体，或大量粉末颗粒占据的空间内，将颗粒夹挤在两个碰撞球之间。在使用碰撞研磨介质的干磨或湿磨作业中，例如，使用滚筒球磨机、振动球磨机和搅拌球磨机进行研磨时，这种现象是典型的。

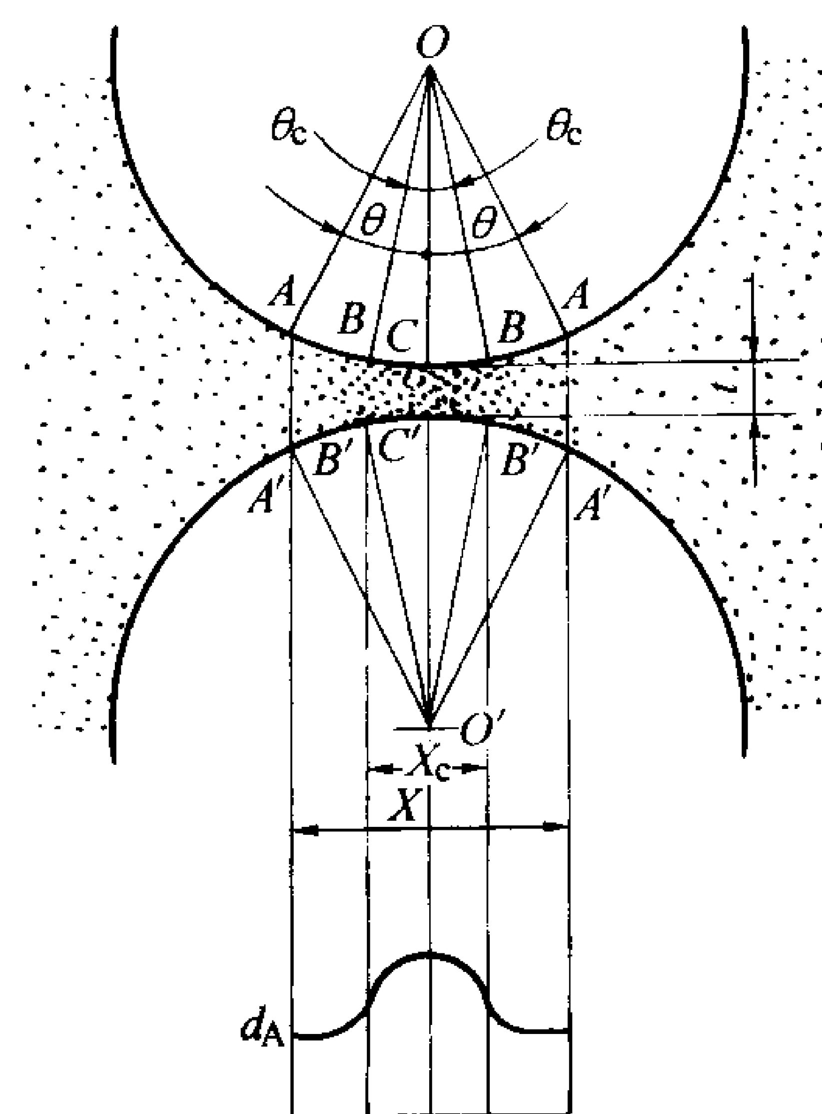


图 2.3-1　在最大冲击值时微压坯形成的冲击情况模型

在增量容积内，受到冲击压缩应力的粉末颗粒数，可能是一个颗粒至几百万个颗粒，这取决于粉末的平均粒度、球体半径或使夹挤增量容积接触的曲面。在松散粉末体中冲撞时，夹挤在两球之间的颗粒数，应随着球径 D 对颗粒直径 d 之比的增大而增多。颗粒被夹挤在两球间受到冲撞的概率，随着粉末充填系数（粉末填充球体间空间的百分率）的增大搅拌粉末或悬浮粉末的松装密度的增大而增大。

研磨细颗粒（< 100 目或 < 150 μm）时，D/d 高，这时，夹挤容积系由微容积 $BB'BB'$ 内的粉末颗粒所组成（图 2.3-1）。在这个增量容积之外，粉末的松装密度急剧减低到搅动的松散粉末的密度。

在随机搅动装填的球体和粉末中，若曲面不产生转动或横向运动，则夹挤在两球间增量容积的过程如图 2.3-2 所示。在图 2.3-2a 和 c 所示阶段之间，将一定容积的搅动粉末夹挤在两个冲撞球之间。夹挤粉末的数量和夹挤容积的大小取决于许多因素，其中有粉末粒度、浮云状颗粒的表观密度、粉浆的存在和粉浆的浓度及黏度、球磨机中空气或气体的压力、球体的表面粗糙度以及球体的速度等。

在气体环境中，未产生冲撞时，若球体相互接近，大部分粉末颗粒被排出，只有剩余的部分颗粒在球体碰撞的一瞬间，被夹挤在减速球体之间，并且受到冲撞（图 2.3-2a ~ c）。若冲击力足够大，则粉末的夹挤增量容积将受到压缩，以至形成团聚颗粒或丸粒（图 2.3-2d），当弹性能促使球体离开时，即放出团聚颗粒或丸粒（图 2.3-2e）。若颗粒的接触表面间，因焊接或附着力相接合，并且接合力足够大时，则不可能将团粒分裂开。同样，粉末颗粒也可能黏结在球体表面，这时，如图 2.3-3、图 2.3-4 所示，球体表面包覆了一层粉末。

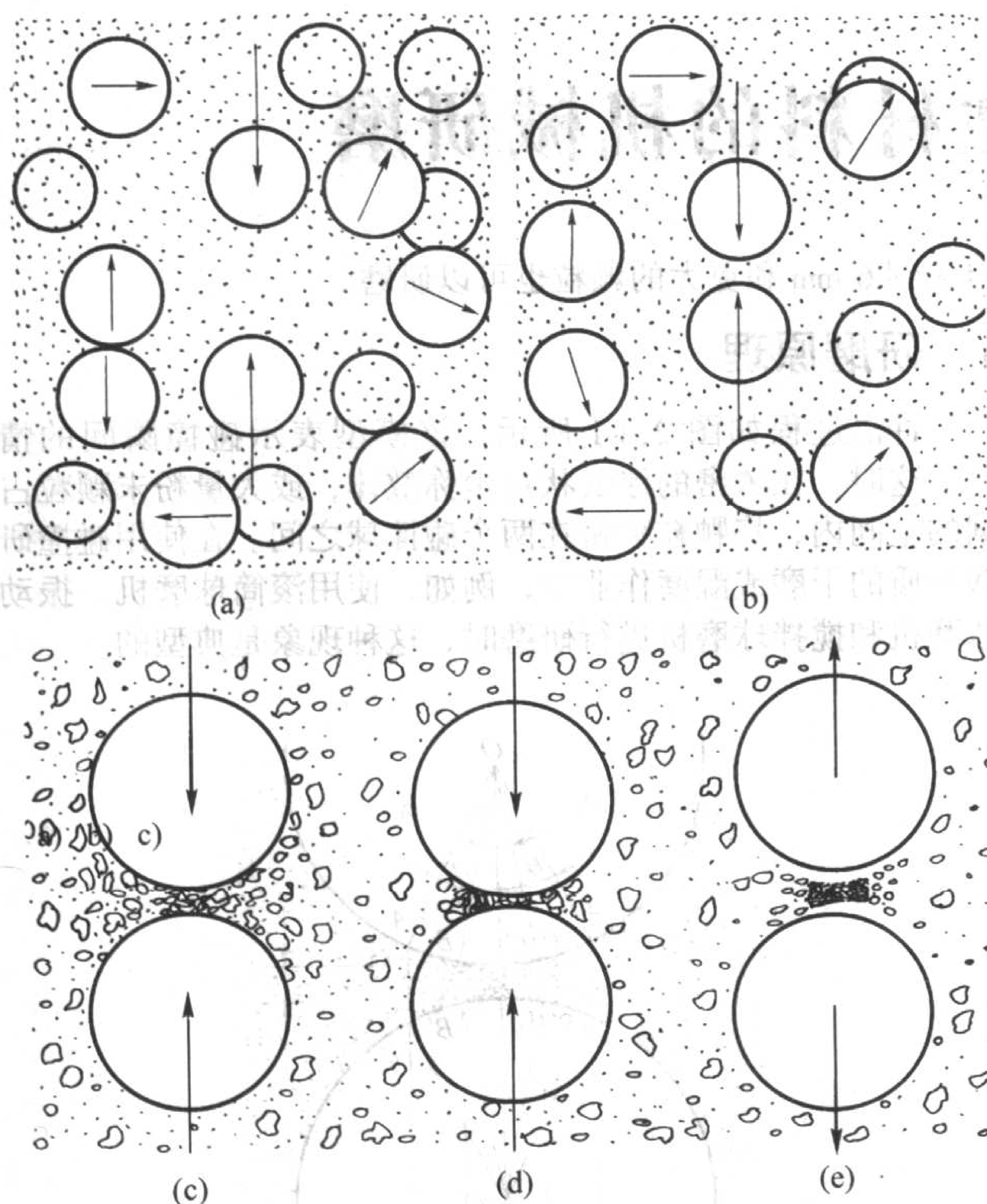


图 2.3-2 在随机搅动装填的球体和粉末中夹挤在两球间粉末增量容积的过程

(a) ~ (c) 颗粒的夹挤和压缩；(d) 团聚；(e) 由于弹性性能团聚颗粒释放

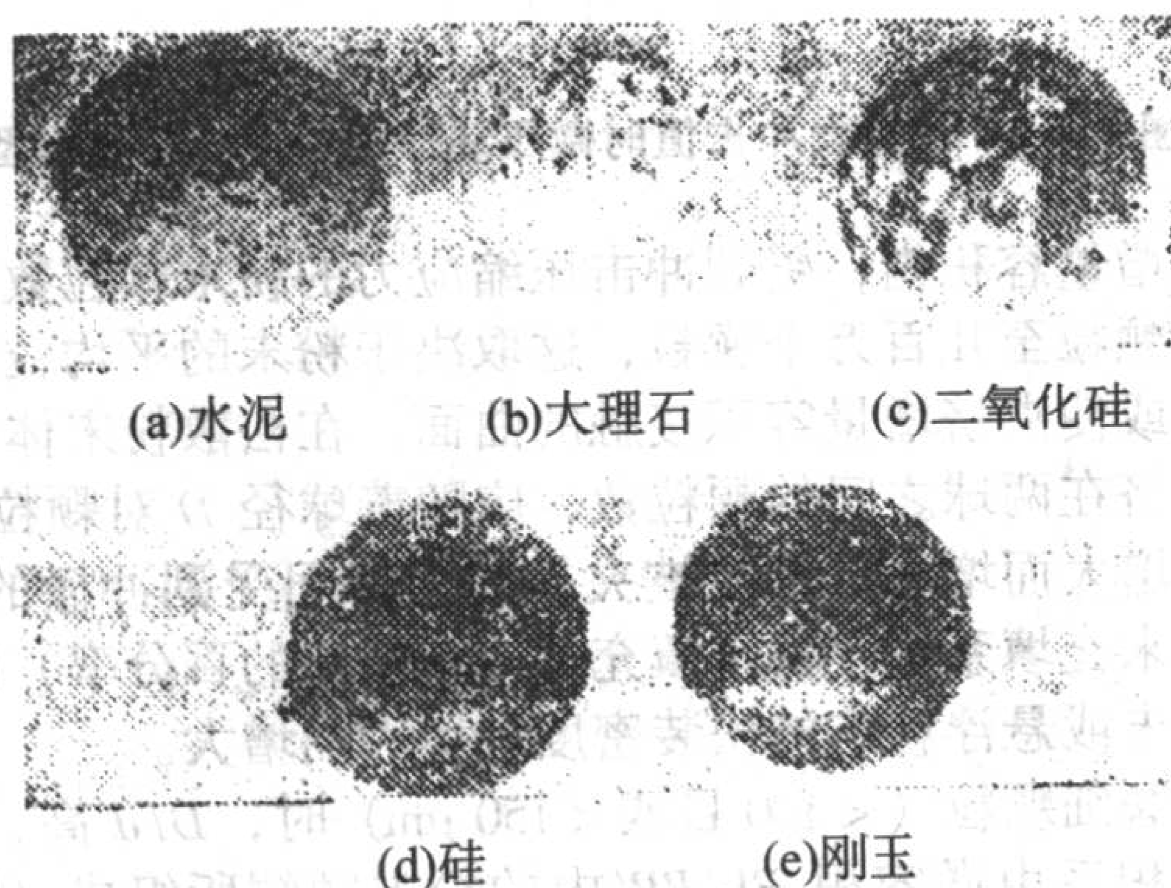


图 2.3-3 为粉末包覆的研磨球体

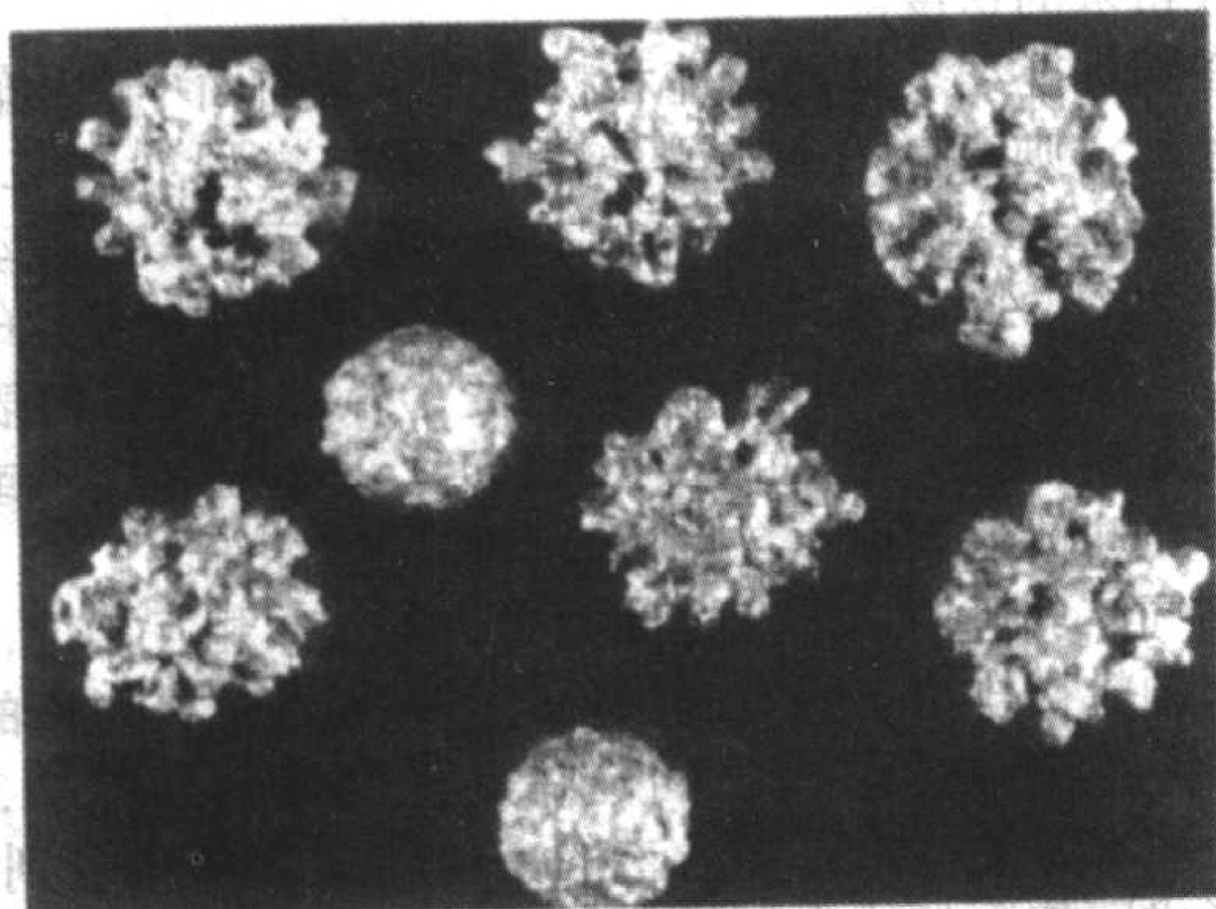


图 2.3-4 直径为 12.7 mm 的球体上形成的镁层在振动球磨机中非活性研磨条件下延长研磨时间后的状态

若球体作用于粉末颗粒的冲击压缩力足够大，则在 B—B'和 B—B'的间界内（图 2.3-1），在直径 X_c 和厚度 t 的临界区域中，粉末颗粒发生断裂或被压缩。理论上，冲撞的起始区不会超出 $AA'AA'$。因此，冲撞粉末的增量容积系由残存的原始颗粒与断裂颗粒的碎片所组成。残存颗粒包括经受过断裂的较大颗粒保留的那些颗粒和吸收与消耗了冲撞力但没有断裂的小颗粒。夹挤颗粒层的密度因冲撞处而异，在两球体间的第 1 个接触点处（图 2.3-1 中 C—C'）最大，超出 A—A'和 A—A'间界时，就减小到随机搅动粉末的密度了。

球体冲撞时，由于夹挤粉末的缓冲作用，球体减速时，粉末颗粒的径向位移不是沿接触线 O—O'（图 2.3-1），而是发生在粉末流动阻力最小的方向。球体的曲率愈大，则作用在夹挤颗粒上的径向楔劈作用愈大，排出速率愈高。颗粒间的摩擦和粉末颗粒与球体表面间的摩擦都阻止粉末颗粒径向位移。这种位移取决于颗粒和球体表面的粗糙度以及团粒与球体表面间附着结合或冷焊的程度。

粉碎与径向自由冲击压制微粉压坯相似。开始压制时，粉末体的特点是，与粉末的粒度相比，颗粒间的空间比较大。制成的产品是孔隙相当小的粉体。压制的第一阶段是粉末颗粒重排和重新叠置。粉末颗粒相互滑动，这时颗粒只产生极小的变形和断裂，同时，生成一些细小颗粒，特别是颗粒为脆性、呈不规则状时。在这个阶段，流动性降低，并且孔隙空间部分地被细颗粒填充。

在这个阶段，颗粒形状起着重要作用。流动性最好和摩擦最小的球形颗粒，几乎全部从碰撞球体间被排出；流动性最差和流动摩擦阻力最大的饼状或鳞片状颗粒，趋向于夹在球体表面之间。表面不规则的颗粒也趋向于机械连接在一起形成团粒。

压制的第二阶段包括颗粒的弹性和塑性变形。在这个阶段，金属颗粒间可能发生冷焊。弹性变形的作用较小，而塑性变形和冷焊起主要作用，这取决于材料的延性和研磨条件。对于硬、脆的陶瓷和金属材料，塑性变形和冷焊对粉碎没有什么影响。可是，塑性变形和冷焊可强有力地改变延性材料的研磨机理。大多数金属在压制的第二阶段都发生加工硬化，这将增高材料的变形抗力。

最后，是与颗粒断裂相关的压制的第三阶段，使颗粒进一步变形和/或碎裂。当小孔隙充填以碎裂的颗粒时，位于微小粉末层中的脆性陶瓷或金属颗粒材料被密实。当孔隙经流动过程而被填满时，金属粉末和软的陶瓷颗粒都可达到较高的密度。

如图 2.3-1 所示，粉末层的密度在冲撞区心部 C—C'达到最大值。在这一点形成的微小压坯的强度取决于颗粒间的接合强度，而颗粒间的接合强度又取决于许多因素，诸如接合表面的适应性、氧化物膜、表面洁净度、温度和冲击力。

微小压坯的大小除取决于上述因素外，还决定于颗粒形状、球体和颗粒的表面粗糙度以及球体和颗粒的尺寸。因此，颗粒与颗粒的接合强度变动范围很大，陶瓷颗粒的结合很弱，而金属颗粒的接合则很强。由于大多数陶瓷材料的 Van der Waals 结合力弱，以及由于球体弹回时，颗粒中的弹性应变消失，因此，其微小压坯碎裂。

微小压坯的大小变化范围很大，稍微有点延性的非金属，如氯化钠，其微小压坯的尺寸就很小，而延性很大的金属粉末就相当大，这取决于粉末的特性和与粒度相关的引力的种类。表面力与粒度或表面面积的范围的关系如下：

粒度或表面面积	表面力
50 ~ 100 μm	Van der Waals 力和低水平的化学吸附力
10 ~ 0.1 μm	化学吸附力占优势
200 ~ 500 m^2/g	化学吸附力和原子价力
500 ~ 1 000 m^2/g	原子价力

在干燥或气体环境中，在颗粒表面上往往有一层化学吸附的化学物质，倘若能够将其消除或减少，则趋向于形成较大和较强固的团粒。倘若在这种气氛环境中，化学物质能增进颗粒表面间的黏附，则团粒会变得较大。一般说来，特别是对于金属粉末，在流体或液体介质与粉末颗粒间的化学反应都能抑制团粒的形成，同时有助于粉碎。研磨流体的活性愈小，则因冷焊，颗粒团聚的倾向就愈大。粉末中的水气促使将球磨机中的大量粉末压实。将粉末在 100℃或更高温度下干燥时，常常可减轻或消除这些问题，特别是对于细的铝合金粉末。

（1）脆性断裂

Griffith 理论假定，脆性材料中散布有许多小的裂纹，并且断裂发源于这些裂纹。在裂纹处，裂纹扩展的应力 σ_c 取决于裂纹大小。对于导致突然失效的负载模式，断裂方程的普遍式是：

$$\sigma_c = A\left(\frac{\gamma E}{c(1-\mu^2)}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.3-1}$$

式中，A 为数字常数，它取决于裂纹的几何形状和位置、负载模式以及颗粒大小（例如，对于一无限大薄板中的细长裂纹，A 为 $\sqrt{2/\pi}$）；c 为裂纹大小；E 为弹性模量；μ 为泊松比；γ 为研磨物质的表面能。

因此，测定的强度取决于裂纹大小、弹性性能和表面能。对于脆性材料，γ 为 $10^3 \sim 10^4$ erg/cm^2（注：1 erg = 10^{-7} J）。

颗粒的断裂应力 σ 可表达为：

$$\sigma = \sqrt{\frac{2Er}{L}} \tag{2.3-2}$$

式中，L 为裂纹长度；r 为裂纹顶端的半径。

当裂纹顶端处的应力等于原子间的结合强度时，则所有新表面的能量都是由来自弹性应变能的应力本身提供的，并且大体上符合 Griffith 模型。

根据裂纹在单个颗粒表面或内部的位置，Gilvarry 发现，裂纹有三种类型，面部的、体内的和棱边的。单个颗粒中的起始断裂面通常起源于原始颗粒表面的面部裂纹。可是，表面裂纹的存在不足以说明脆性断裂中形成的大量碎片。当一个内部裂纹被触发时，产生两个并列的表面，每一个表面都含有扩展断裂造成的交叉裂纹。通过起源于这些体内裂纹的断裂扩展，同样也会产生新的断裂表面。同样地，由交叉断裂表面形成的棱边都含有沿棱边直线性配置的裂纹，这些裂纹触发时都会产生新的断裂。

根据 Gilvarry 的观点，三种裂纹的配置彼此无关，是断裂表面取向和断裂应力随机分布的结果。触发的裂纹是任意配置的，与造成断裂的任何应力无关。更准确地说，在一区域内裂纹的方位与所有其他裂纹的方位无关。含给定数量裂纹的子域的几率与任何其他子域中所含的数量无关。由于最初的面部裂纹扩展而缓和的外部应力系统，会导致集中断裂。开始断裂后，由于施加和除去外部应力而产生的应力波可触发裂纹。按照 Gilvarry 观点，裂纹呈泊松型分布。

研磨操作时，仅仅偶然满足集中断裂的条件。产生断裂所需之时间和能量因研磨的方法和条件而异。粒度减小时，裂纹的浓度和尺寸都减小到应力触发的颗粒不再有棱边裂纹。这时，断裂停止。

（2）脆硬材料的超细研磨

研磨机的主要功能是尽量使材料中的许多单个颗粒受到足够的力，以消耗最少的能量来导致断裂。研磨时，供给的能量大部分消耗在各种内部过程，并没有用于颗粒断裂。当研磨进入到超细领域时，断裂模式便不同了。同时，颗粒较大时无足轻重的一些条件渐渐成为控制性因素。

最后，研磨过程达到有效性的极限。在这里，与表面、棱边及棱角相关的物理和化学作用多重阻止粉碎。单位容积棱边长度的变化与比表面面积的平方成正比；单位容积棱角数目的变化与比表面面积的立方成正比。因此，单个颗粒因受力而断裂的几率格外小。

若颗粒发生塑性变形，则难以诱发断裂，同时，产生应力的几率进一步减小。当碎片尺寸减小时，聚集的倾向增强，同时断裂阻力增大。继续研磨时，颗粒的细度接近一极限值，同时，消耗的能量极大。按照文献，有助于达到研磨极限的主要因素是：

1）增高断裂抗力；

2）增大颗粒间的黏聚力，随着粒度减小，颗粒的团聚力加大；

3）冲击表面间的间隙过大时，当球体的曲率直径或半径减小时，这个间隙将被减至最小；

4）研磨介质涂覆以细颗粒，可减轻微小颗粒层受到的冲击；

5）研磨介质的表面粗糙度（具有最小均方根粗糙度的高度抛光的硬介质，在研磨时最有效）；

6）大颗粒搭桥，以保护微小颗粒层中的较小颗粒；

7）当粒度减小时，表观黏度增高；

8）当粒度减小时，粉浆的内摩擦减小，因此，依据磨耗机理和冲击颗粒的几率而生成的较细颗粒减小。

一般说来，间歇粉碎时间长时，颗粒断裂所需的平均作用力增大，而用于触发断裂的局部应力值减小。

（3）单个颗粒的研磨

颗粒和粉末可按照粒度、粒度分布、颗粒形状和表面结构来分类。这些粉末的特性决定了粉末的流动性、松装密度、颜色、烧结性、压制性以及烧结制品的性能等（图 2.3-5）。

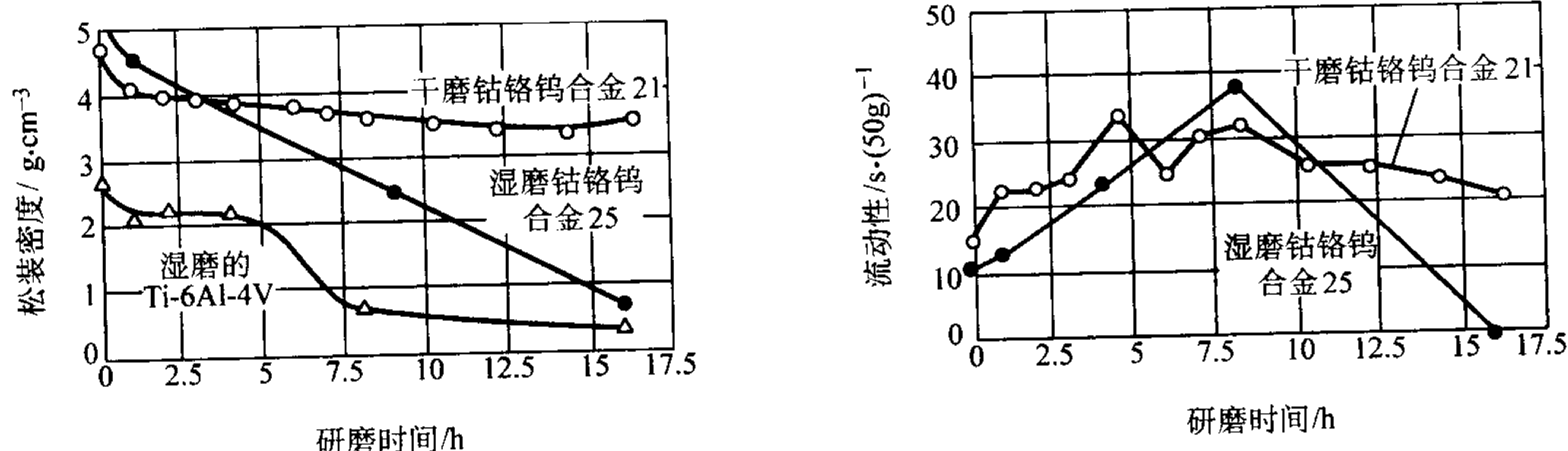


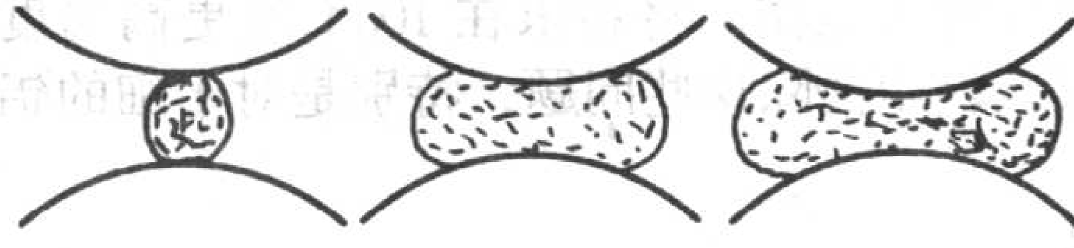
图 2.3-5　振动研磨时间对钴基和钛基粉末的松装密度和 Hall 流动性的影响

颗粒的特性决定颗粒变形或断裂的方式，以及它们的破断抗力。因此，在选择研磨设备和研磨条件时，必须考虑单个颗粒的断裂力学。

图2.3-6为单个颗粒在冲撞球体间压碎的示意图。在研磨较大的颗粒或粉末颗粒的一小部分时，就像研磨陶瓷材料、硬质合金或大的雾化金属粉末颗粒的大团粒所遇到的情况一样。在这种情况下，多次产生冲撞单个颗粒的现象。对于陶瓷和硬质合金来说，很快就能将大的脆性颗粒粉碎成细的或超细的粉末。脆性单个颗粒的研磨示于图2.3-6(a)。研磨延性金属时[(图2.3-6(b)]，单个颗粒并没有断裂，但发生变形。图2.3-7为研磨时间对Ti-6Al-4V合金颗粒形状变化的影响。脆性材料的大的单个颗粒破碎成碎片，而延性的单个颗粒发生变形，先变成扁平饼状，然后变成片状。

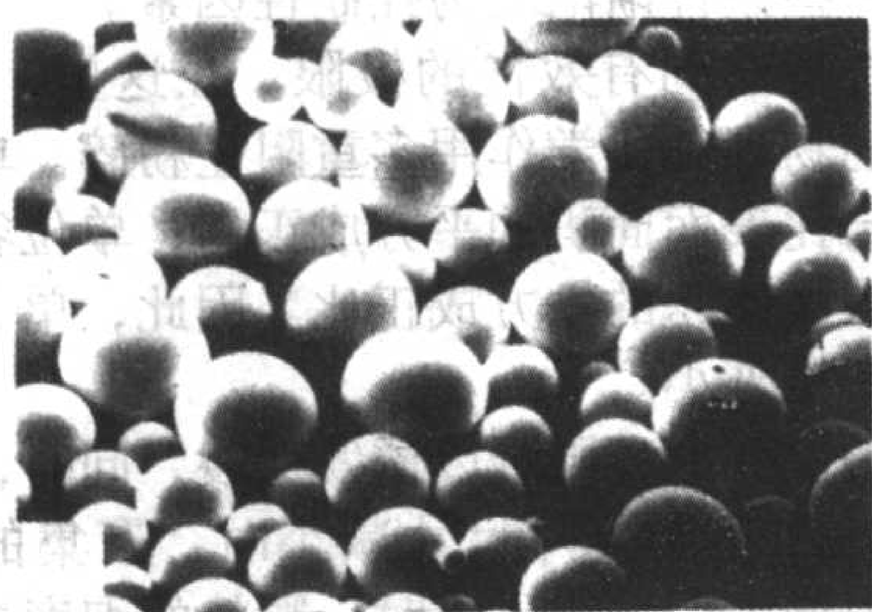


(a) 脆性的单个粉末颗粒

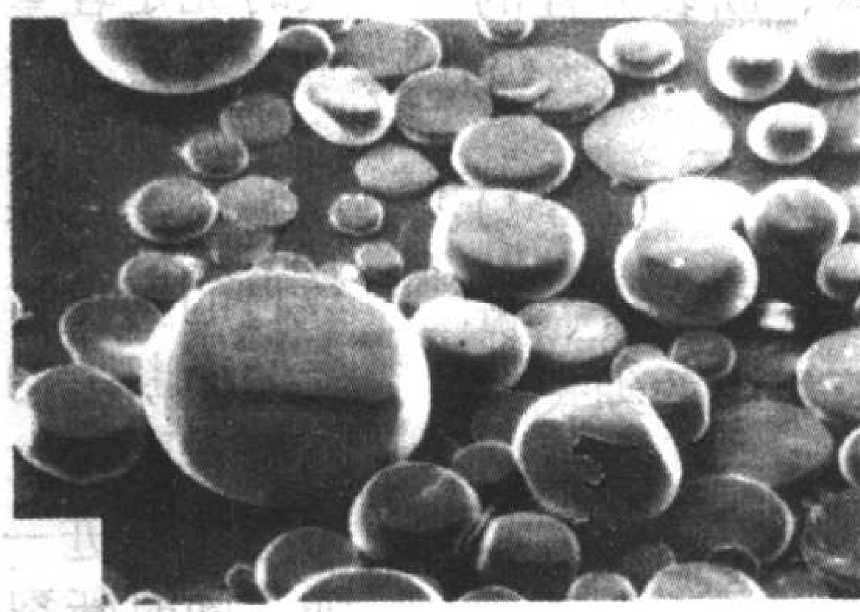


(b) 延性的单个球形颗粒

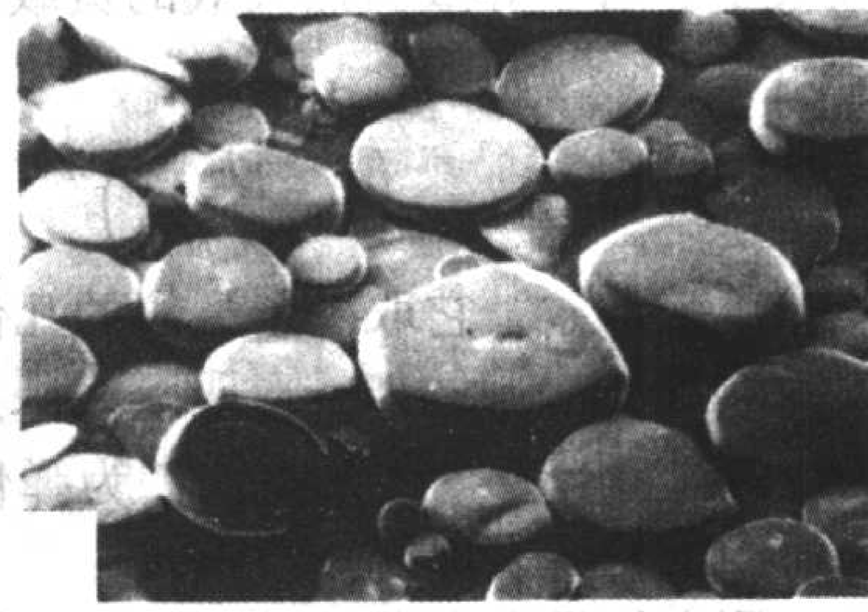
图2.3-6 冲击的影响



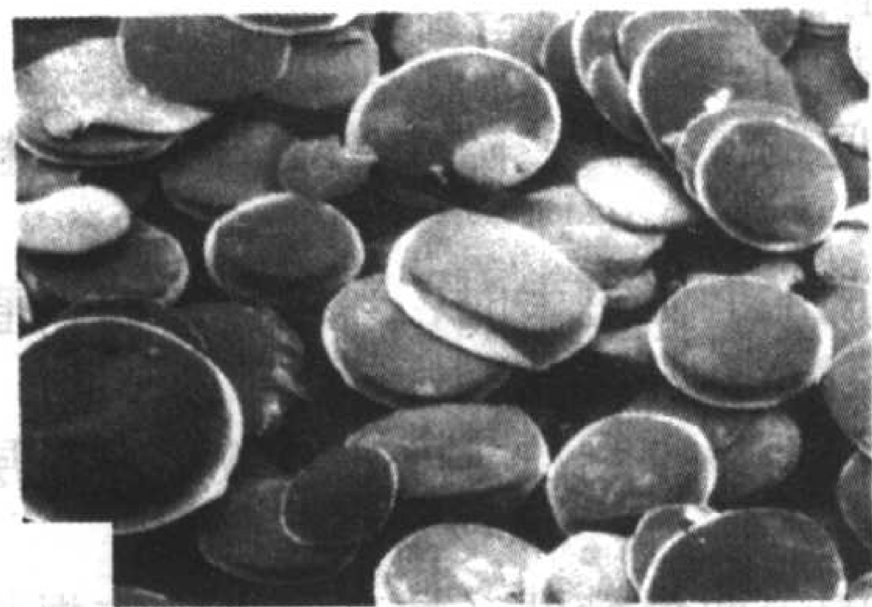
(a) 购入的粉末



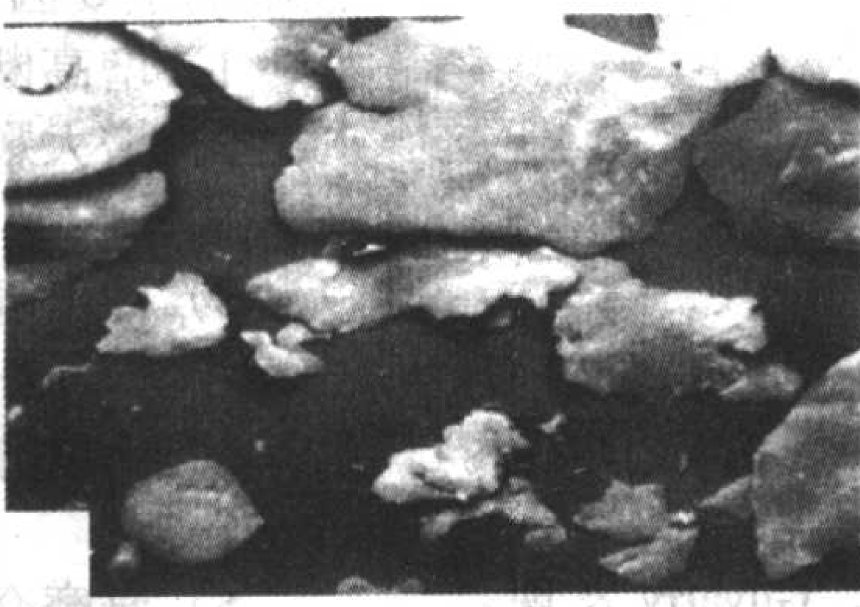
(b) 研磨1h后



(c) 研磨2h后



(d) 研磨4h后



(e) 研磨8h后



(f) 研磨16h后

图2.3-7 研磨时间对球形Ti-6Al-4V合金颗粒的颗粒形状变化的影响

2 研磨设备

粉碎时研磨机械使粉末体中最大数量的单个颗粒处于受力状态，以最小的能量即可促使其断裂。研磨介质和研磨物料的运动，因受各种研磨机的限制，故球体的运动和轨道，以及施加于粉末颗粒上的冲击、剪切、摩擦和压缩力的能量大小都存在着很大的差异。

(1) 滚筒球磨机

在图2.3-8所示的滚筒球磨机中，球或棒的运动取决于筒壁的转速。球体可沿一系列平行层物料表面滚下或“跌落”，或者被抛入或“弹射”入空间，落在位于下部的物料下端的球和颗粒上。

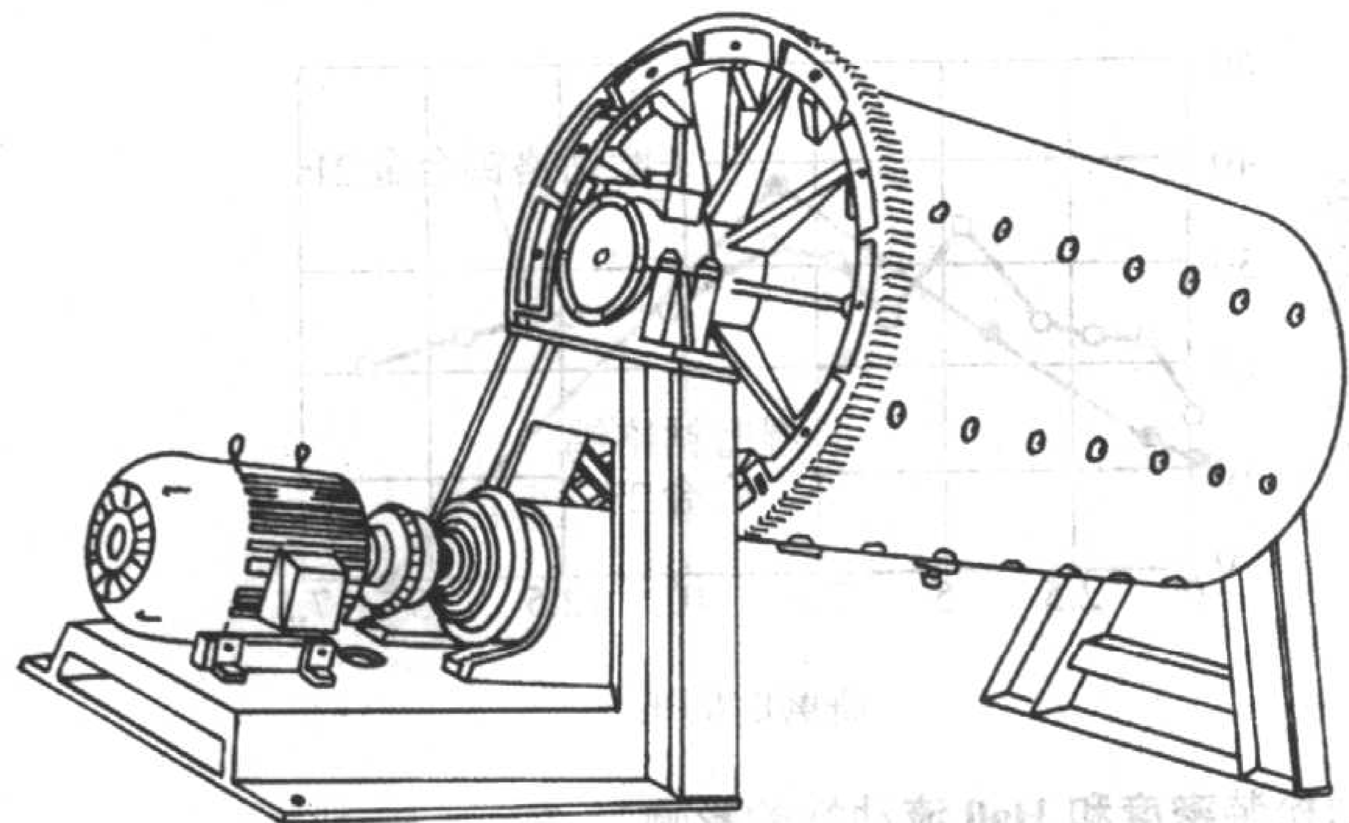


图2.3-8 用于研磨金属粉末的滚筒球磨机

粉末的研磨速率是位于球间总容积中粉末数量的函数，在粉末100%充填时达到最大值（即球间空间全部以粉末充填）。须调整研磨速率，以保证运转时跌落和弹射的球体具有所需比例。这个比例主要取决于转速和物料材料的摩擦系数。随着球的直径增大，研磨速率增高；当球的尺寸达到能够粉碎装入粉末的所有颗粒时，研磨速率达到最大值。

倘若物料对球磨筒壁的滑移可忽略不计，则球磨机的临界转速可用下式来计算：

$$N_c = 76.6\sqrt{\frac{1}{D}} \tag{2.3-3}$$

式中，D 为球磨机的直径，m；N_c 为球磨机的临界速度，r/min。

这些参数是近似的，同时对于倾向于焊接团聚的金属颗粒，可能不适用。

若球磨机直径为1.5~1.8 m，并可满足促进冷焊团聚的其他条件，则可在滚筒球磨机中，用直径6~25 mm的球进行固态混合。对于大量生产机械合金化高温合金，滚筒球磨机逐渐被搅拌球磨机取代。用滚筒球磨机，达到搅拌球磨机或振动球磨机所达到的同样的混合程度，需要的研磨时间较长，但是，实际的总产量较大。滚筒球磨机通常用于粉碎或压碎金属，同时，可通过添加研磨剂或润滑剂来阻止冷焊团聚和将氧化减弱到极小。

(2) 振动球磨机

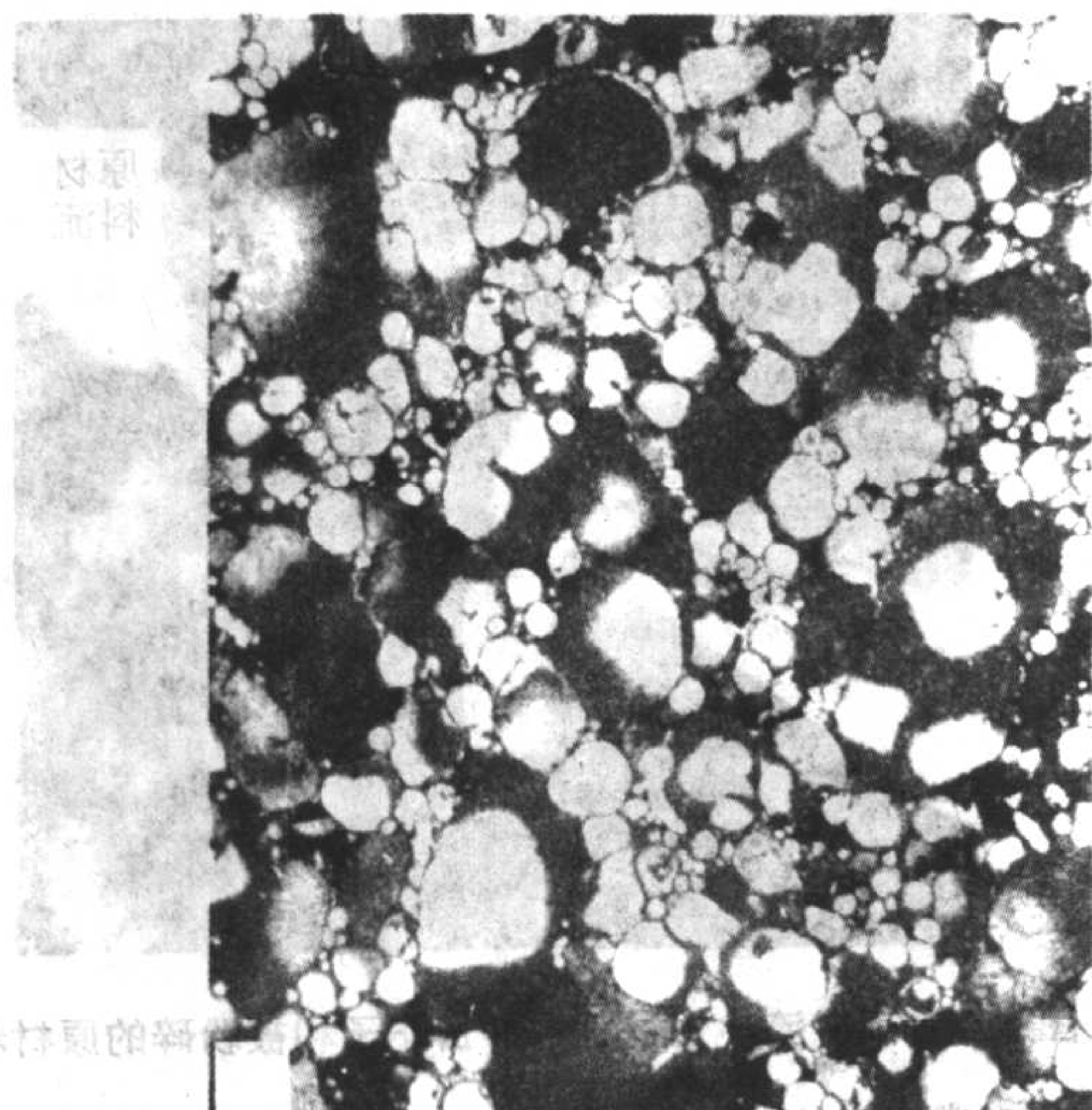
1）振动管式球磨机　在振动球磨机中，球的振动运动很复杂。球和颗粒的行程决定于许多因素，其中有振动速率、振幅、球磨筒壁侧面的曲率、球的水平运动以及物料与球磨筒上表面的接触等。球绕筒壁旋转，有时沿螺旋线经水平移动。在圆筒形球磨筒中回转，偶然会使筒体内壁产生变形和/或磨出沟槽。这些沟槽可能延伸 360°或不足 360°，这取决于球是否与球磨筒壁上表面相接触。球也以不同的速率和方向进行旋转，从而产生相当大的剪切作用，这种剪切作用是混合作业所期求的。

在振动球磨机中，作用于粉末上的冲击力是研磨速率、振幅和研磨介质质量的函数。使用高振动频率和小振幅可获得高能研磨力。产量大的振动球磨机，工作时的振动频率较低，振幅较大（例如，转速为 1 000 ~ 1 500 r/min，振幅达 12 mm）。

振动球磨机是制造固态合金化和弥散强化合金粉末的极好的设备，产量可达 4.5 kg 或更多，但这取决于粉末的松装密度。图 2.3-9 为铝 – 铁 – 铈合金的显微组织以及同一合金于实验室用振动球磨机固态合金化后，氧化物弥散分布的透射电子显微镜照片。

在振动球磨机中，研磨介质受到快速冲撞，冲撞的速率与球磨机的振动频率成比例。作用在粉末上的冲击力超过了剪切力和摩擦力。全部物料都对摇摆振动慢慢地进行反时针方向转动，因此就同时产生研磨和强烈混合。振动球磨机由于冲击力较大，频率和加速度较高，采用的介质较小，因此，可用于研磨的比表面较大。与振动球磨机的研磨速率有关的各种因素如下：

① 与球的密度成比例（球的直径是常数）；
② 与球的直径成比例（球的密度是常数）；
③ 与振动频率的立方成比例；
④ 转速小于 900 ~ 1 000 r/min 时，其影响可忽略不计；
⑤ 与球径的平方根/平均颗粒径的比率成比例；
⑥ 球磨筒直径无重大影响；
⑦ 当球磨机中的粉末数量减少时，加工速率增大；
⑧ 用球比用圆柱体或其他形状的研磨体研磨速率大。


(a) 热压后未处理的快速凝固粉末

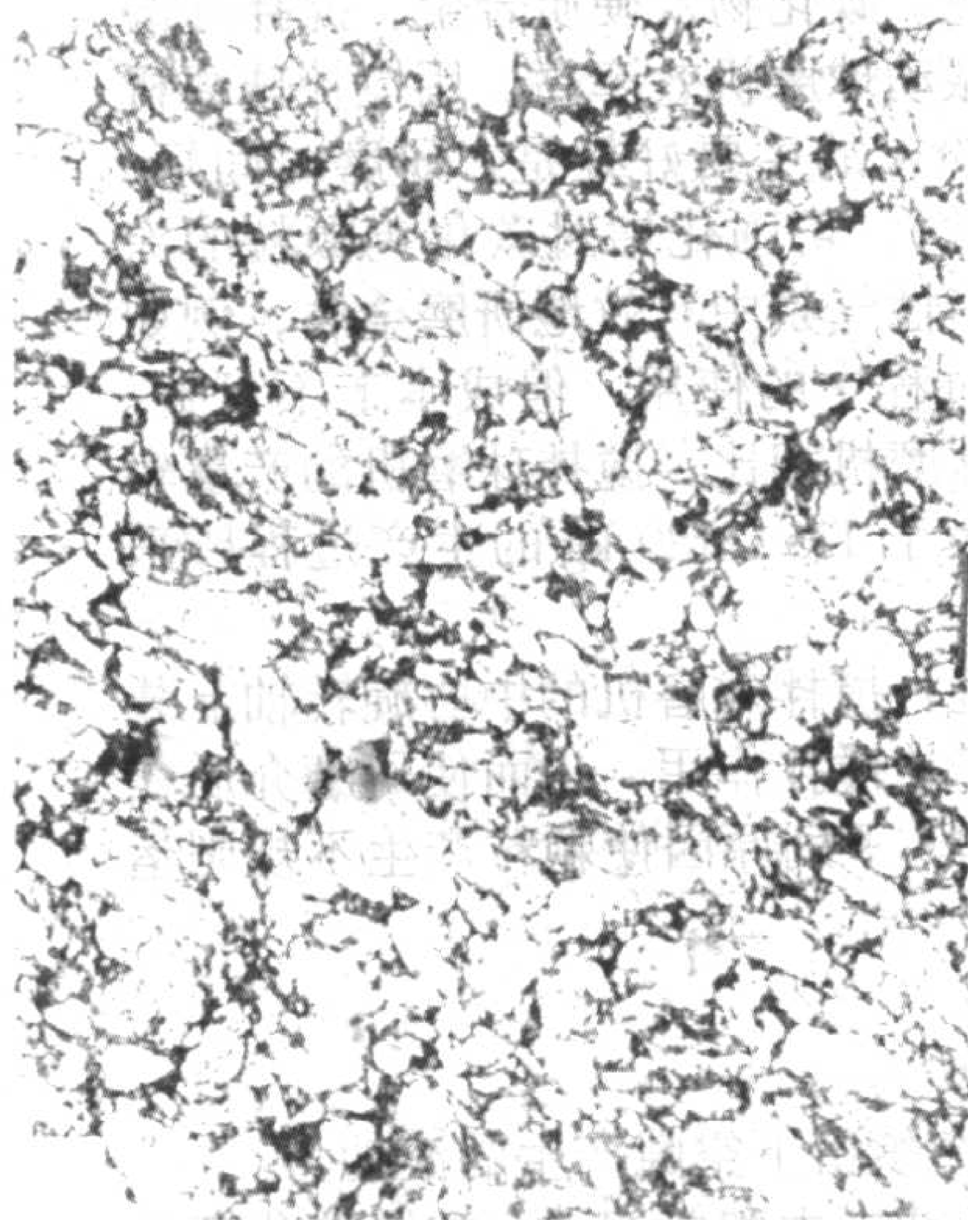

(b) 在Megapact球磨机中高能球磨后的热压快速凝固粉末

图 2.3-9　用高能球磨制造的 Al – Fe – Ce 合金粉末的均匀化显微组织

2）Sweco 振动球磨机　Sweco 振动球磨机（图 2.3-10）有一立式圆筒形研磨筒和一实心中心轴。牢固地固定在研磨筒底部的有偏心配重的双头电动机产生高频三维振动。将研磨筒和电动机组安装在基础上，并支承以压缩弹簧。研磨筒内研磨介质的振动产生研磨作用。振动由研磨筒侧壁和底部传递给研磨介质。夹挤在研磨介质中的颗粒，由于高频冲击而被破碎。

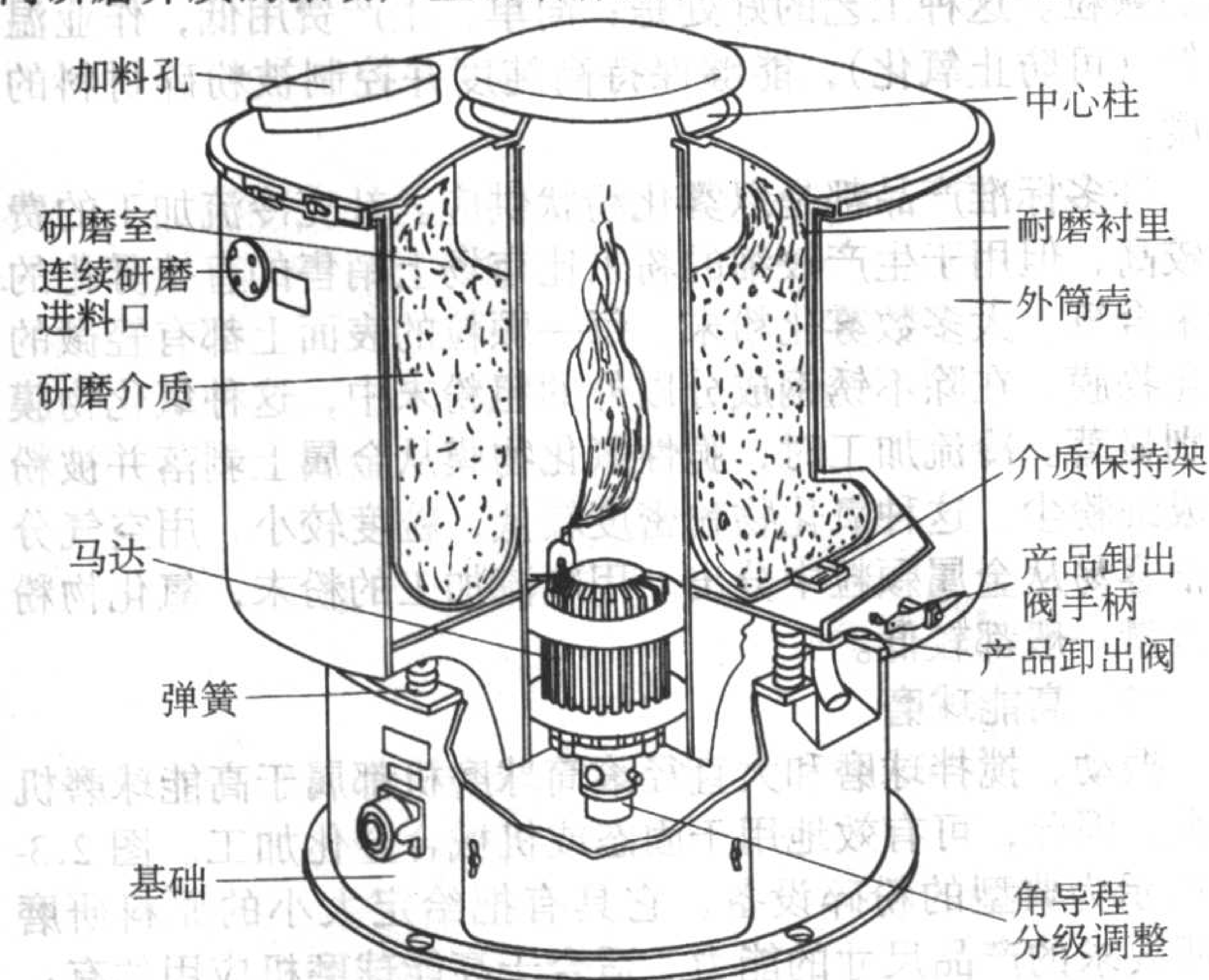


图 2.3-10　Sweco 振动球磨机

将研磨介质充填到接近最大充填密度。充填的物料缓慢地水平旋转，在研磨筒外壁附近上升，当接近研磨筒内壁时跌落。这种运动可促进干磨时的物料分布，并可使固体在湿磨时处于悬浮状态。Sweco 球磨机在金属粉末研磨中没有得到广泛应用。尤其是它不适用于研磨高密度金属，因为密度高时会使颗粒沉降到底部并结块。

（3）搅拌球磨机

由于搅拌器的搅拌作用，搅拌球磨机（图 2.3-11）中的研磨效率很高。搅拌器是一个带水平臂的立式旋转轴。这种运动使球和被研磨的材料间产生各种运动，从而使搅拌球磨机与滚筒球磨机或振动球磨机相比，实际上可达到更高的表面接触程度。

研磨是由冲击和剪切力来实现的。装的球和研磨物料的旋转会在搅拌轴上端形成涡流，研磨的物料和球皆被裹到涡流中。研磨的物料受到按不同轨迹运行的球的冲击，而球在膨胀了的介质与粉末的范围内相互碰撞。

球磨机使用的介质直径大，一般为 12.7 mm 或更大，转速低，为 10 ~ 50 r/min，而搅拌球磨机的搅拌器的旋转速度是从生产装置的 60 r/min 到实验装置的 300 r/min，同时所用的介质直径为 3 ~ 6 mm。供给搅拌球磨机的动力只用于搅动

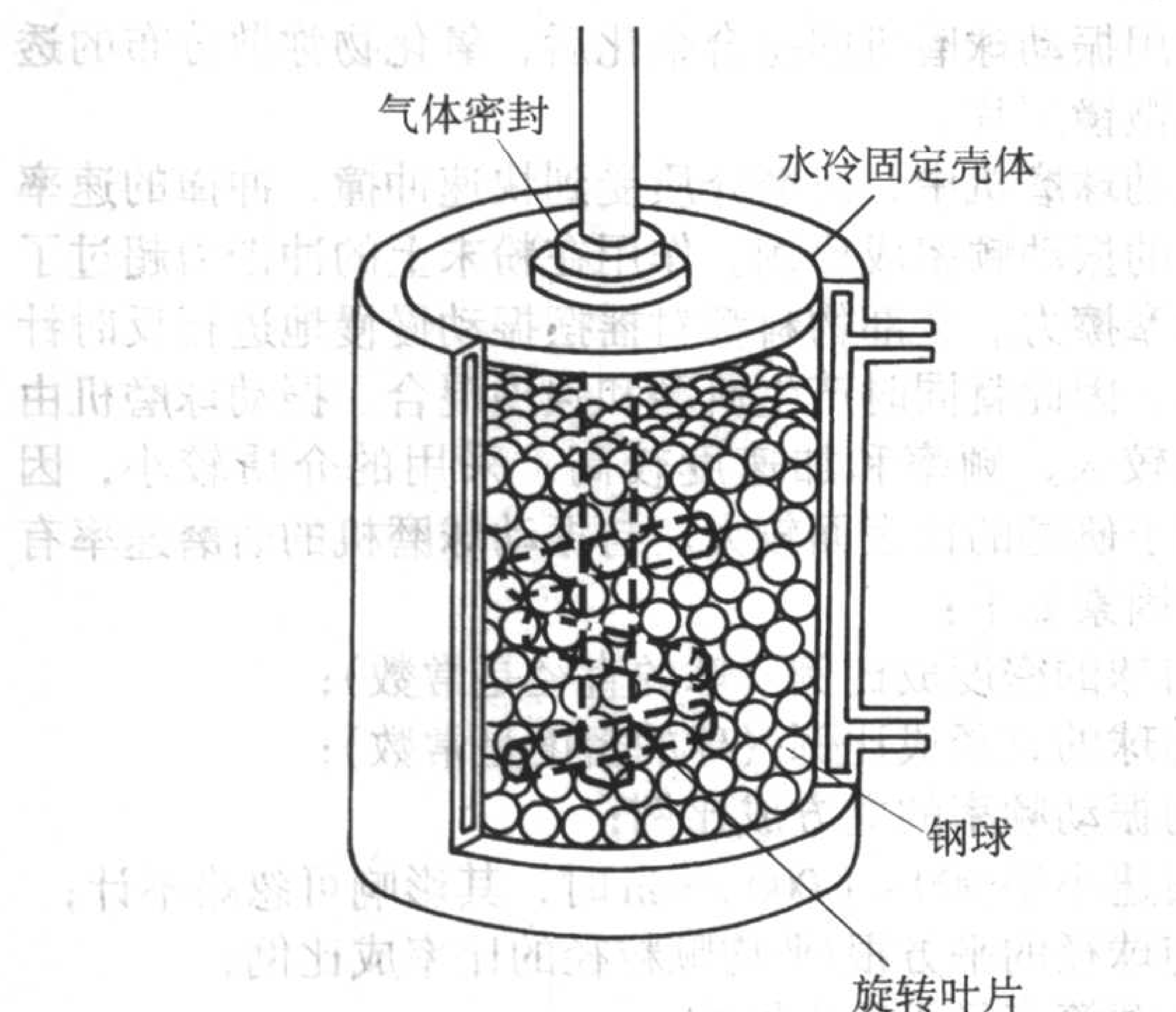


图 2.3-11 搅拌球磨机

介质，而不是用于旋转或振动沉重的装料筒。

对于硬质材料，如陶瓷、碳化物及硬质合金，搅拌球磨机比常规的滚筒球磨机和振动球磨机效率高。用搅拌球磨机混合碳化钨-钴切削工具粉末的主要好处是：研磨时间短，可获得细粒度（亚微米尺寸），可强化钴对碳化钨颗粒的涂抹作用。搅拌球磨机可在惰性气氛中有效地研磨金属，例如在固态或机械合金化加工过程中的使用，但成本上不可行。与大型滚筒球磨机或振动球磨机相比，搅拌球磨机的产量较小。因此，通常每日产量大于 135～180 kg 的生产过程皆采用滚筒球磨机。

搅拌球磨机的研磨机理：搅拌球磨机的中心旋转轴上装有几个水平臂，以产生足够的搅拌作用，从而使研磨介质在整个研磨筒容积内随机滚动。下列原因使颗粒产生不规则运动：

1）对介质的冲击作用；
2）作用于介质上的旋转力；
3）由于轴旋转，介质充填留下空隙产生的滚动力。

要进行细磨，必须产生冲击力和剪切力。在搅拌球磨机中，由于研磨介质的不规则运动，研磨介质不断发生冲撞，从而产生冲击。由于球在不同的旋转方向随意运动而产生剪切作用，并使球对相邻的料浆作用以剪切力。在距中心⅔处，介质的搅拌最强烈。对球磨筒壁不发生研磨作用，球磨筒壁只起容器作用而不是一个研磨表面。球磨筒壁的磨损极小，从而使用寿命很长。

在研磨中，研磨时间与研磨介质直径和搅拌速度相关，在给定的范围内：

$$t = \frac{kd}{\sqrt{n}} \tag{2.3-4}$$

式中，t 为达到某一质量中值颗粒直径所需研磨时间；k 为常数，因被加工浆料和所用研磨介质与球磨机类型而异；d 为研磨介质直径；n 为轴的转数，r/min。

搅拌球磨机分为间歇式、连续式或循环式磨机。在间歇式磨机中，将物料装入带冷却水套的球磨筒中，一直研磨至所要求的细度和粒度。预混合在研磨筒中进行。研磨筒壁都带有水套，从而可使热水或冷水进行循环，以控制和保持间歇研磨的温度。间歇式搅拌球磨机可加工高密度材料，如碳化钨。也可加工黏性材料，同时适用于干磨和加工弥散强化金属。

连续式搅拌球磨机最适用于大量生产，它是由高大、狭窄、带水套的球磨筒组成。将预混合好的浆料通过研磨筒从底部泵入，在顶部出料。位于底部和顶部的栅板可挡拦研磨介质。

循环研磨系统包括1台搅拌球磨机和1个大的贮存筒，贮存筒的容积通常为研磨筒容积的10倍。循环搅拌球磨机充填以介质并装有栅板，栅板用于浆料通过时阻挡介质。搅拌球磨机的泵唧速率很高。通常贮存筒中的物料以每小时10倍的速率通过系统。

循环搅拌球磨机的优点是，可用对研磨介质和设备的极少投资，加工大量的材料。对浆料可以连续监控，并当达到所要求的粒度和细度时，即可停止加工。

（4）冷流冲击法

冷流法是一种高速粉碎工艺，在加工中，材料被夹带在气流中，射向一固定靶子。材料撞击靶子和被粉碎后，从冲击室中被吸出。然后将材料送至分级器，分级器可使超过尺寸的粉末落入一贮存器中，以便随后再对着靶子进行冲击。用分级器将成品粉末进行分级，并送至装粉容器。

冲击室要衬以碳化钨或其他耐磨材料衬里。超声喷嘴和靶子通常由烧结硬质合金制造，但也可用其他耐磨材料或所粉碎的产品来制作这些零件。图 2.3-12 为冲击靶子和被粉碎原材料流的高速特写镜头。

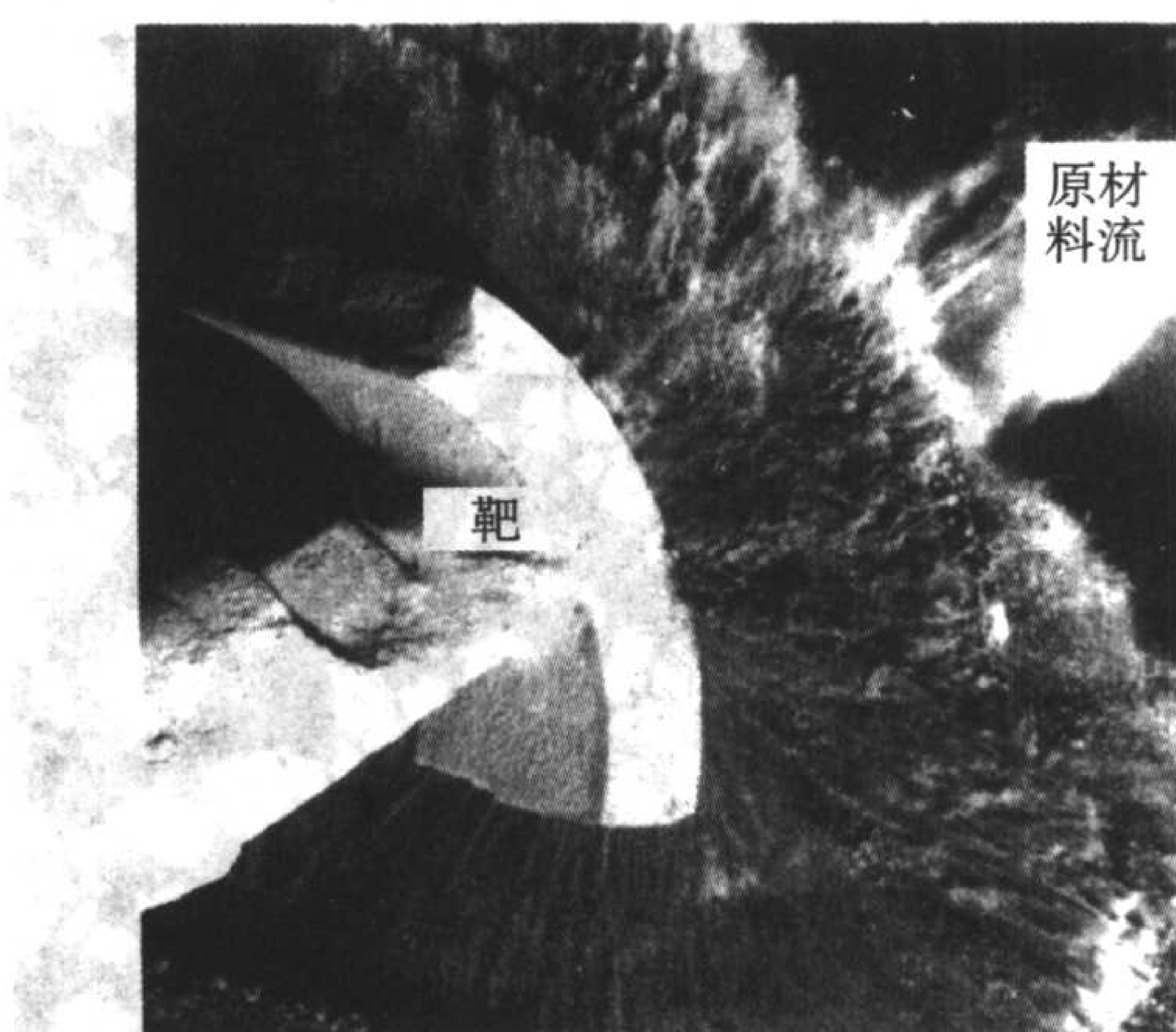


图 2.3-12 冷流冲击过程中冲击靶子和被粉碎的原材料流

由喷嘴喷出的快速膨胀气体，由于绝热膨胀而产生强烈冷却作用。这种冷却作用比因粉碎产生的热量大，因此加工可在远低于室温的温度下进行。使用1台能在 56 m^3/min，于 6.9 MPa 下工作的压缩机，可同时供2台或3台冷流冲击装置工作。

冷流冲击法用于粉碎硬质的、磨料性质的、比较昂贵的材料，例如碳化钨、钨合金、钼、工具钢、铍以及其他合金。这个方法可迅速地将6目或更小的颗粒原料变成微米大小的颗粒。这种工艺的好处是：简单，生产费用低，作业温度低（可防止氧化），能够保持高纯度并控制被粉碎材料的粒度。

许多标准产品都是以雾化粉状供应。补充冷流加工的费用较高，但用于生产较细的粉末比市场上销售的直接雾化的粉末合算。大多数雾化粉末，每一颗粒的表面上都有轻微的氧化物膜，在除不锈钢成分以外的粗粉末中，这种氧化物膜特别显著。冷流加工时，脆性氧化物膜从金属上剥落并被粉碎成细粉尘。这种氧化物粉密度较低，粒度较小，用空气分级很容易从金属颗粒中分出。用冷流加工的粉末，氧化物粉末含量一般都较低。

（5）高能球磨

振动、搅拌球磨和大直径滚筒球磨机都属于高能球磨机一类，因此，可有效地用于固态或机械合金化加工。图 2.3-13 所示为典型的粉碎设备，它具有把给定大小的原料研磨到所要求的产品尺寸的能力。适合于高能球磨机应用的有：

1）压碎成片状金属粉末；
2）机械合金化；

3）弥散强化；
4）复合粉末；
5）控制颗粒形状；
6）控制粉末的流动性；
7）控制松装密度；
8）碳化钨和碳化钨－钴合金；
9）粉末冶金合金的混合；
10）不互溶合金化元素的合金化；
11）控制粒度；
12）超细粉末；
13）活化烧结。

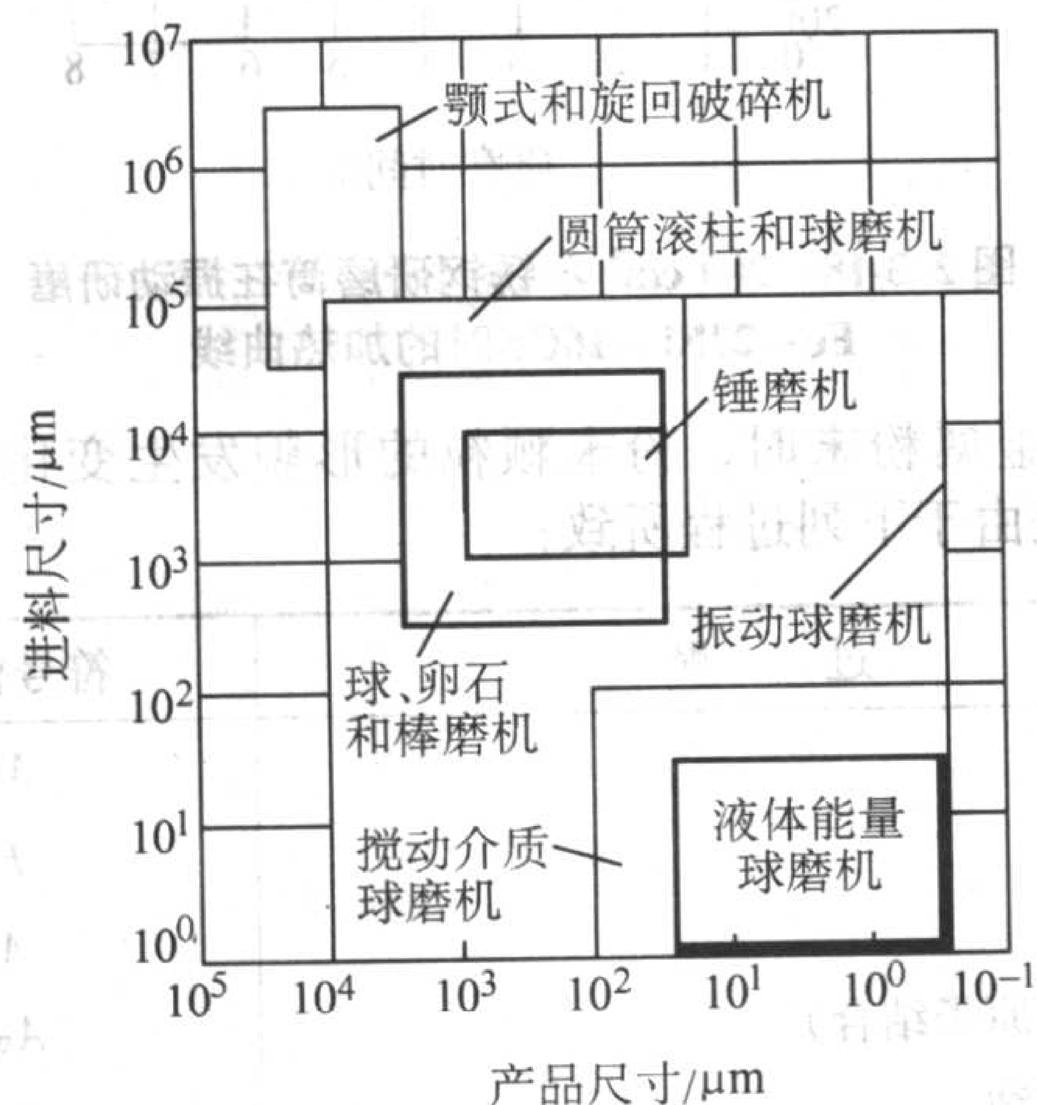


图 2.3-13　普通粉碎设备的典型粉碎能力

（6）锤磨机和棒磨机

锤磨机和棒磨机在粉末冶金工业中用于研磨大量的烧结粉块。烧结粉块是用金属氧化物还原生产金属粉末时的中间产品。若将这种粉末用于生产常规的粉末冶金零件，重要的一点是它们须具有良好的生坯强度和压缩性能。因此，必须将烧结粉块粉碎成粉末，通常为－80 目，尽管会产生极轻微的冷加工和密实。内部装有筛分或其他分离装置的锤磨机和棒磨机最适于用来获得这些性能。图 2.3-14 所示为用锤磨多孔性烧结粉块生产的铜粉的“块状”颗粒形状。

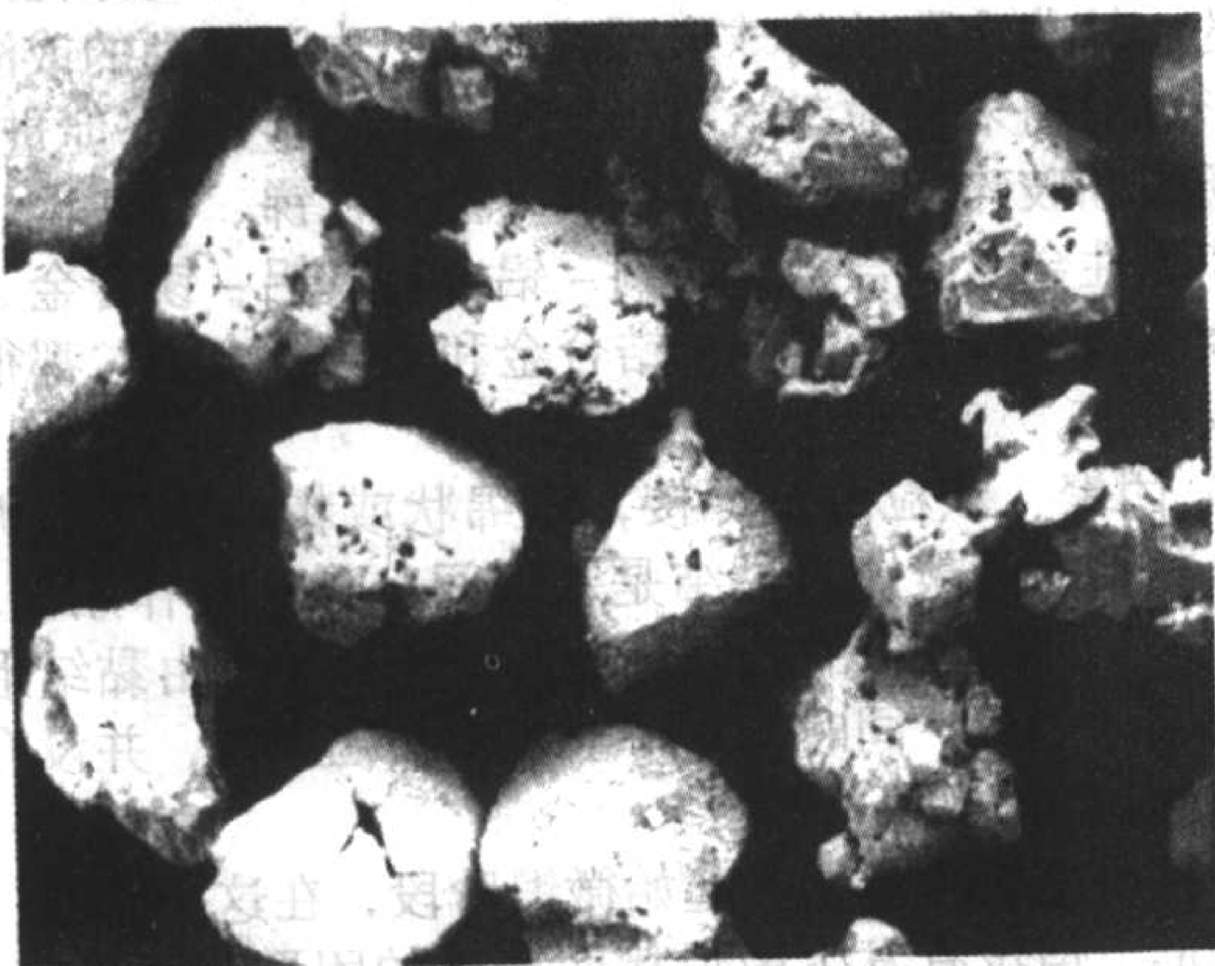


图 2.3-14　由氧化物还原的烧结粉块经锤磨制成的铜粉颗粒（＋8 目）

3　研磨参数和粉末特性

球磨机中的研磨体以不同的速度在运动。因此，两个或多个研磨体之间的碰撞力、方向和动能在装填的球体中十分不同。除碰撞能外，摩擦磨耗或摩擦力也作用于颗粒上。这些力都来源于球磨机和碰撞球接触区内球体的转动和颗粒的运动。

球的表面粗糙度是研磨中的一个重要因素，表面愈粗糙，摩擦能量消耗愈大，研磨作用就愈大。摩擦力使相互接触的颗粒间产生磨损作用，同时因互磨使粒度减小，并产生磨屑。研磨较粗颗粒或硬、脆的材料时，冲击力可有效地减小粒度。

在金属粉末的变形加工中，例如生产片状粉末时，冲击力是最理想的。图 2.3-15 为振动球磨时片状铁粉颗粒的宽度随研磨时间的变化。在硬和延性材料的细磨中和在机械合金化中，搅拌球磨最有效。在大多数球磨机中，粉末颗粒都受到冲击力和搅拌摩擦力的影响。当这些力极为强大时，粉末颗粒之间、粉末与球体以及粉末颗粒与球磨筒壁之间都可能发生焊接。

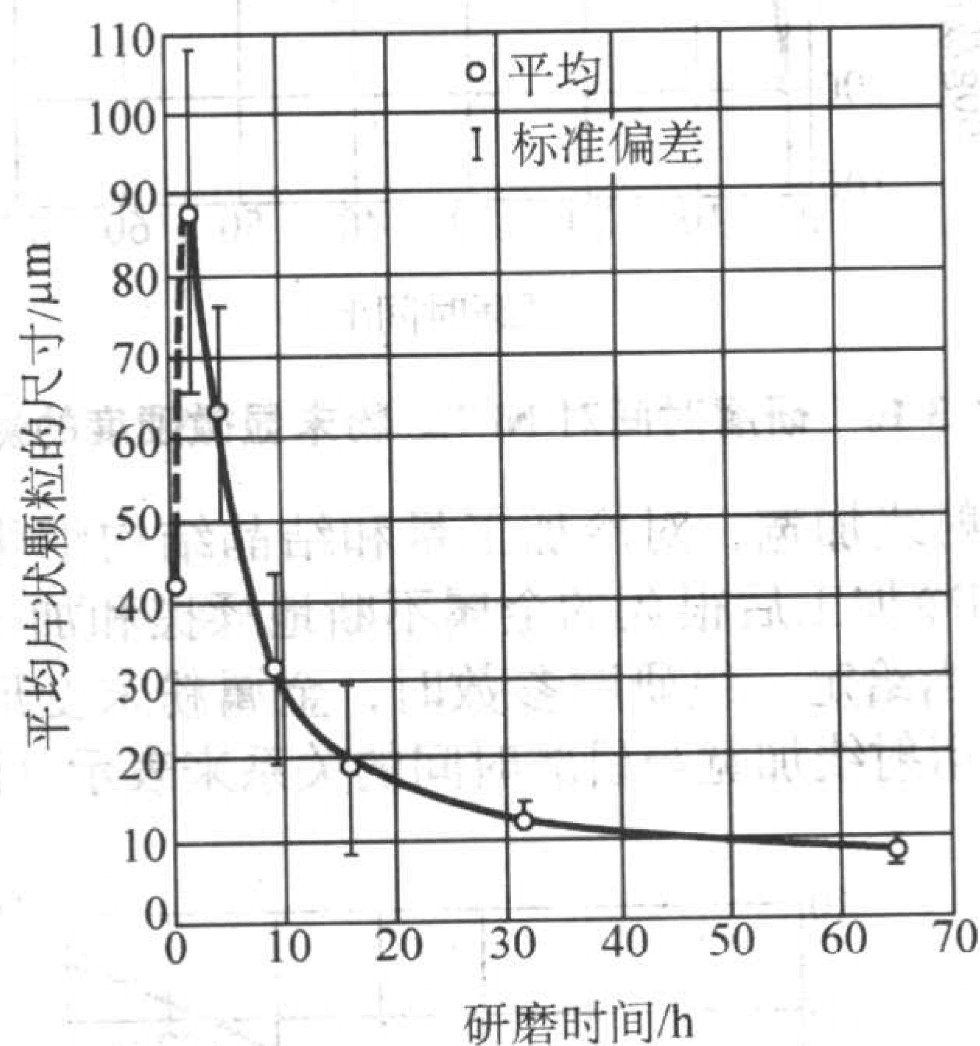


图 2.3-15　在 Megapact 振动球磨机中研磨电解铁粉时的片状尺寸与研磨时间的关系

冲击力与研磨介质的质量成正比。因此，生产速率和作用在颗粒上的力都与研磨体的有效直径和质量直接有关。实际的碰撞力与理论值相差很大，这是由于研磨介质的运动复杂和每个研磨体的速度、行程长度以及运行轨迹不同所致。研磨流体的黏度也影响碰撞速率。

一般说来，所选择的研磨介质的尺寸和密度取决于金属的变形抗力和断裂抗力。对于硬、脆材料，断裂抗力是惟一的选择依据。对于研磨较大和强度较高的颗粒，采用大的、密集的研磨介质；而对于较细颗粒的研磨，则采用直径较小的研磨介质。例如，将粗大的薄金属片研磨成很细的片状颗粒，可使用直径为 1.6 mm 和密度为 3.9 g/cm^3 的陶瓷球。在普通滚筒球磨机中，实际上不能使用尺寸这样小的研磨体。对于细磨韧性的硬质材料，推荐用碳化钨介质。

在选择球的尺寸和材质时，常常需要兼顾。虽然碳化钨球用于小规模的试验性研磨或研磨昂贵材料是经济的，但其价格高，不宜用于某些大规模的作业。某些介质，如不锈钢研磨球，在某些尺寸大量使用时，可能出现不便，从而不能满足最佳研磨条件。

非金属材料的表面面积和粒度不断发生变化。研磨介质的总表面面积随着粒度减小而增加。而对于金属，除粉碎外，还必须考虑到两个附加因素：金属颗粒可能因冲击时的冷焊而团聚，由于延性和能够冷焊，使表面面积减小和形状发生变化。

因此，依据研磨时占主要支配地位的过程（断裂、焊接或微锻），粉末颗粒可能因断裂粒度变得较细；由于焊接团聚，粒度长大；或由于微锻，颗粒从等轴状变为板状或片状。就金属来说，比较工艺参数变化的影响，比较研磨的方法与设备而言，对表面面积和粒度测量值的变化并不是有意义的依据。

评价研磨工艺的一个较有用的准则是，能反映金属中组

织结构和物理发生的变化程度，而这种变化对工艺参数的差异是敏感的。单个颗粒大小足可用最小的努普或金刚石锥的硬度压痕来测定显微硬度，用显微硬度值可适当地度量研磨对金属粉末的影响，因硬度是度量由于研磨而产生的冷加工和内部缺陷的一个尺度。如图2.3-16所示，硬度测量是最有意义的，可一直测量到产生最大程度冷加工的研磨时间范围内。

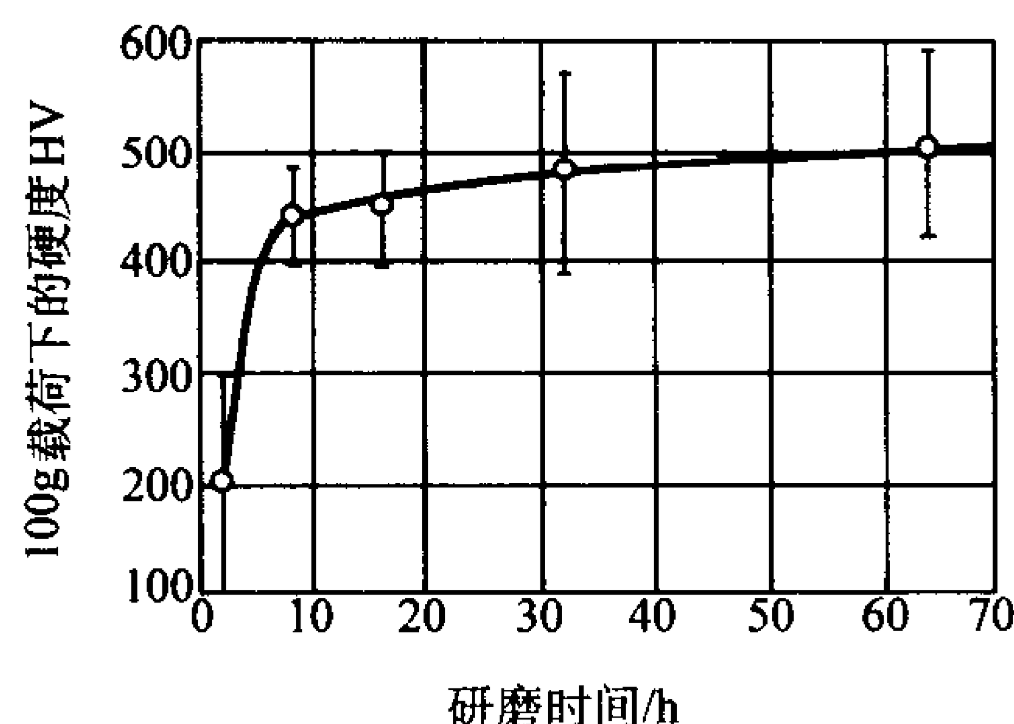


图2.3-16　研磨时间对Ni 123粉末显微硬度的影响

X-衍射线加宽，对冷加工量和结晶结构细化都是敏感的。对饱和冷加工后很久的金属不断地揉搓和加工时，结晶结构细化。当给定一组研磨参数时，金属粉末变形速率的变化可用X-衍射线加宽与研磨时间的关系来表示（图2.3-17）。

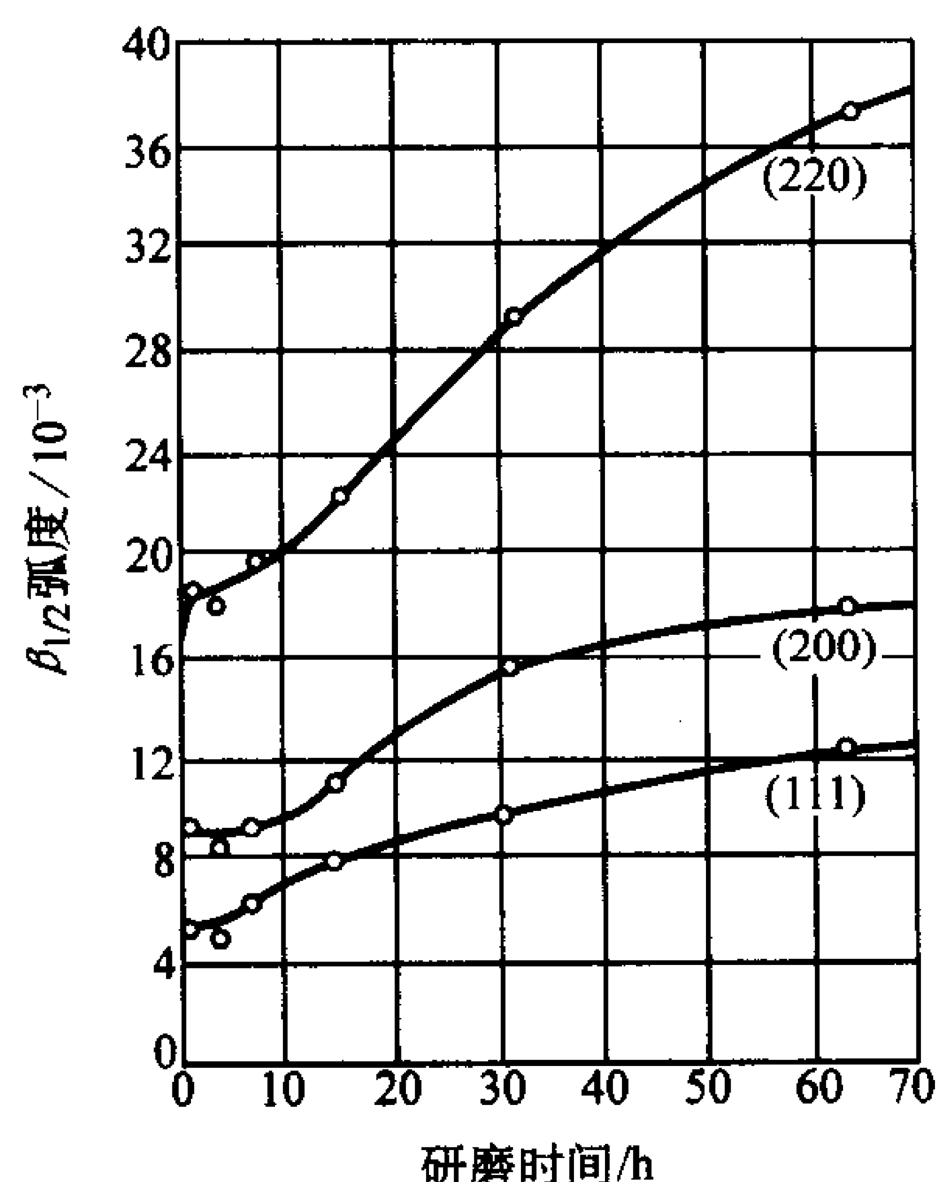


图2.3-17　Ni 123粉末的X-衍射线加宽与振动球磨时间的关系

括号中数字为面心立方结构原子面的配位数

(1) 能量关系

当金属因冷加工发生塑性变形时，变形过程的大部分机械能转变成热量，而小量（约5%）贮存在金属中，从而使金属的内能增高。对于硬、脆颗粒，与永久晶格歪扭或冷加工有关的能量是微乎其微的，但对于延性材料，却可能很大。消耗于克服颗粒间摩擦的能量转变成了热量，在研磨中没有做有用功。

若粉末的温度升高到超过某一定温度，冷加工的金属颗粒可能产生回复和再结晶。颗粒变形和金属研磨球与研磨筒壁的弹性变形都产生热量。图2.3-18为干式振动球磨Fe-27Ni-16Cr合金粉末时典型的温度与研磨时间的关系曲线。一般说来，剧烈冷加工时温度升高，但在冷加工就要达到饱和程度之前，温度突然下降，之后延长研磨时间时，温度缓慢地降低。大型、高能振动和搅拌球磨机，通常都需要采用带水套的研磨筒，因为它们的温度可达到200℃以上。

(2) 研磨过程

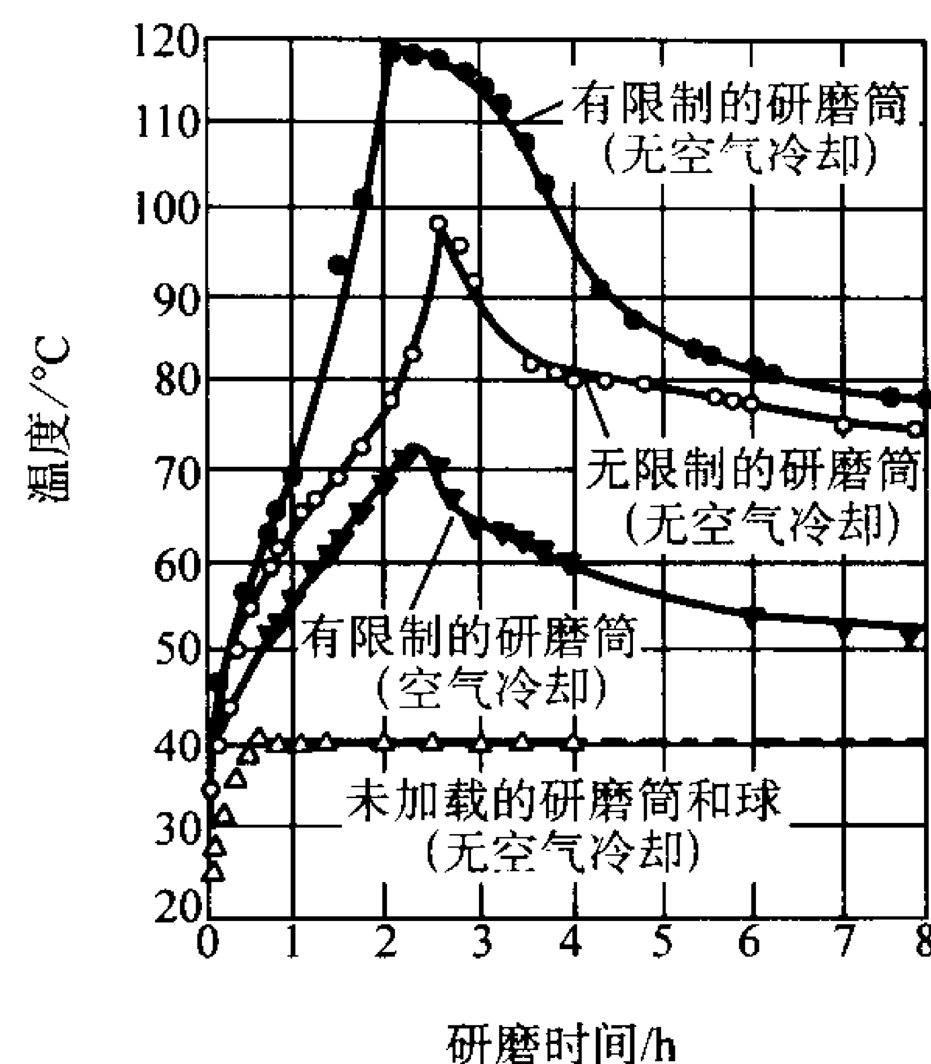


图2.3-18　280 cm³不锈钢研磨筒在振动研磨Fe-27Ni-16Cr时的加热曲线

研磨金属粉末时，粉末颗粒的形貌发生变化（图2.3-19），这是由于下列过程所致：

过　　程	符号标记
微锻	M
断裂	F
团聚	A
焊接（原子结合）	A_W
机械连结	A_M
自黏结（Van der Waals力）	A_D
反团聚	D

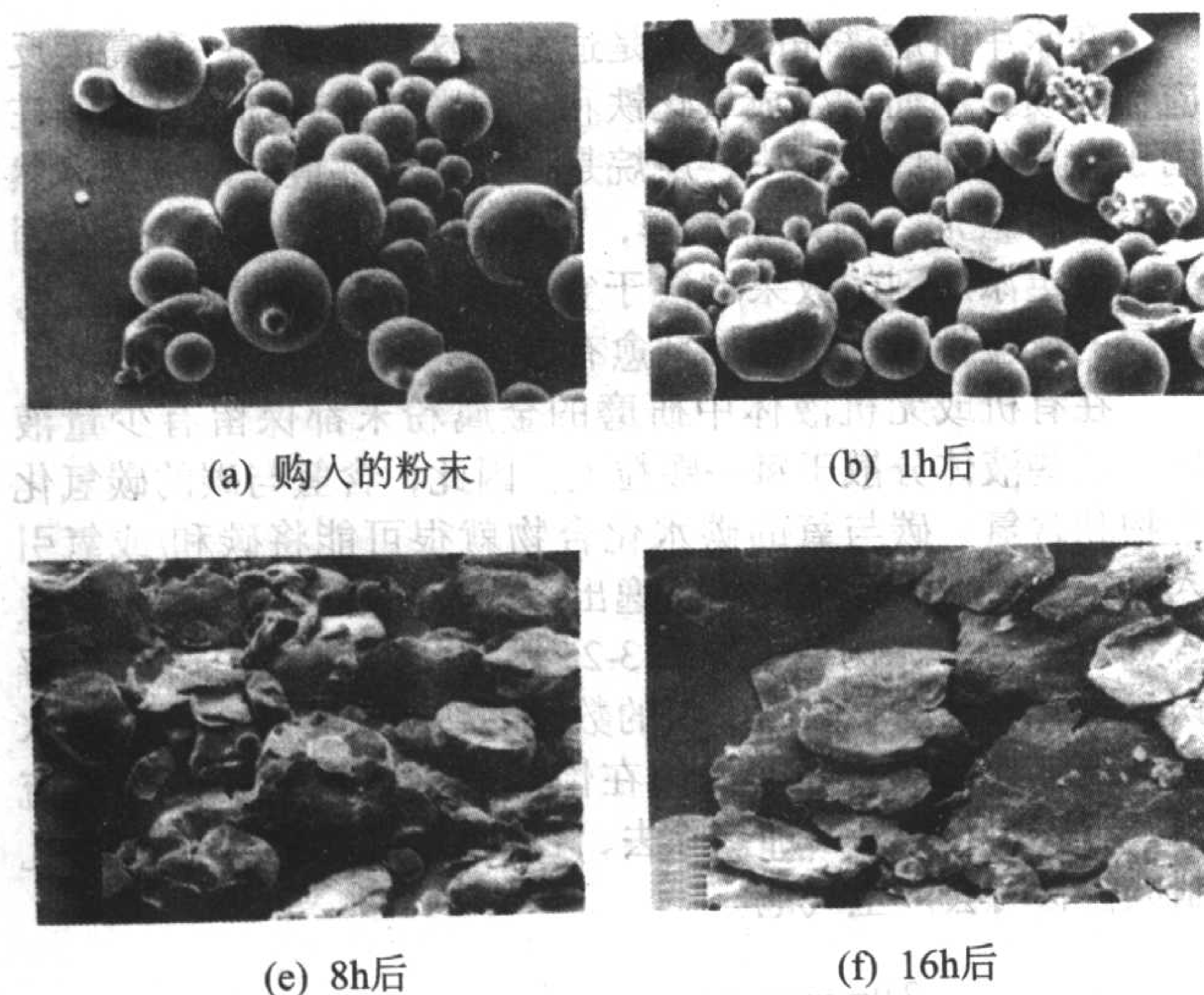
1）微锻　研磨时，最初和最主要的过程是，由于研磨介质的冲击，使延性金属颗粒进行压缩成形，如图2.3-6b所示。单个颗粒或一堆颗粒反复地被研磨介质冲击，所以它们发生变形（压扁）。同时，单个颗粒的质量变化很小或没有变化。

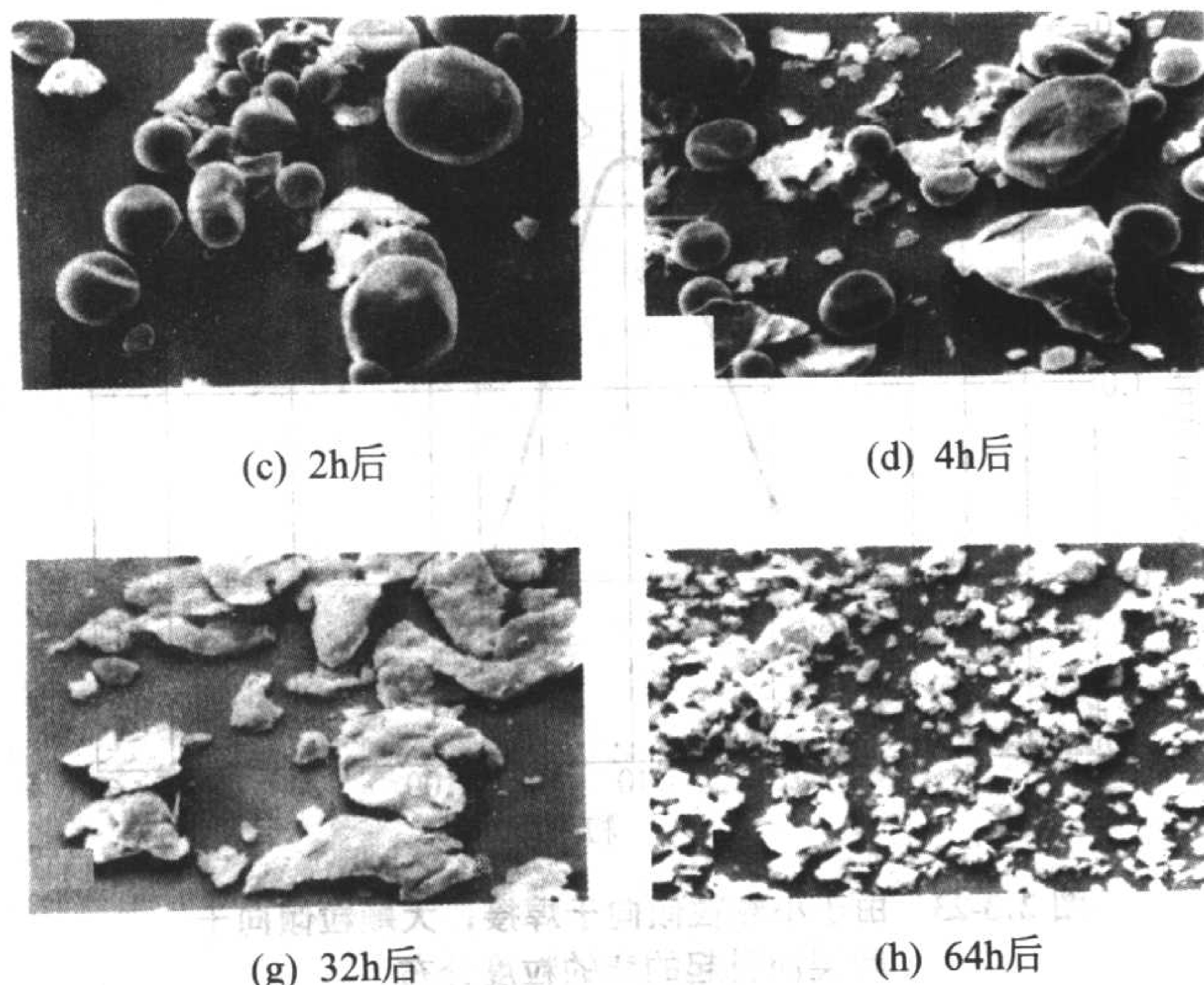
2）断裂　研磨一段时间之后，单个颗粒的变形达到这种程度，这时裂纹触发、扩展并最终使颗粒断裂。颗粒中的缝隙、裂纹、缺陷及夹杂都促进颗粒断裂。与用雾化生产的平滑的、较非多孔性的球形颗粒相比，由不规则的或海绵状颗粒形成的粉末颗粒都含有缝隙和裂纹，它们都促进压缩、疲劳断裂和破碎。一些易碎金属（例如，锑、铋、硅、锰和铬）和脆性金属间合金（如铜-铝合金、铝-镁合金、铜-锡合金、镍-铁合金、镍-锆合金和磷-铜合金）都很容易研磨成粉末。

3）团聚　颗粒由于焊接，海绵状或粗糙表面的机械连结或自黏结而团聚。自黏结是颗粒间分子相互作用的结果，具有Var der Waals力的特性。反团聚是一种自由黏结形成的团粒的破碎过程，同时，对单个粉末颗粒来说，并没有进一步被粉碎。

一种研磨机理包括：起始微锻阶段，在这个阶段，颗粒发生变形，但没有发生因焊接而产生的团聚和断裂。最后，由于冷加工，颗粒变形和脆裂非常严重，以致使之进入第二阶段。在这个阶段，由于疲劳断裂机理和/或由于易碎片状颗粒的破裂，而使颗粒断裂。依据这种机理产生的碎片，在无强大聚集力的情况下，由于微锻和断裂交替作用，其尺寸不断地减小。在断裂占优势和微锻作用微不足道时，同时未产生焊接团聚，则片状颗粒一直不断地被减小，直至产生分子相互作用。

当颗粒（特别是片状颗粒）被粉碎得较细时，相互的联结力倾向于增大，团粒变得较结实。最后，反颗粒团聚的研磨





(a) 购入的粉末　(b) 1h后　(c) 2h后　(d) 4h后

(e) 8h后　(f) 16h后　(g) 32h后　(h) 64h后

图 2.3-19　Haynes Steliite 21 钴基合金粉末的扫描电镜显微照片（在乙醇中用硝酸铝辅助研磨）

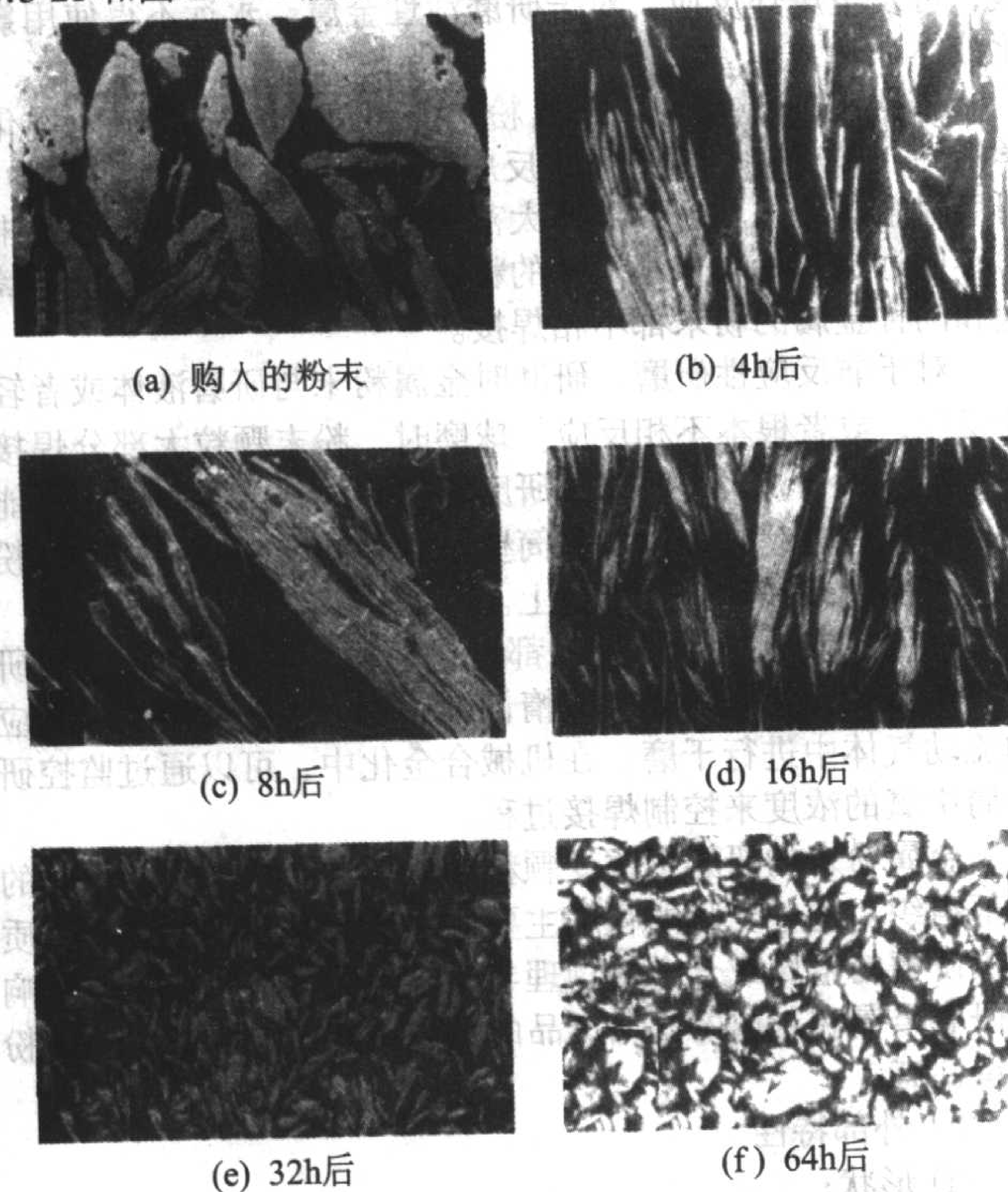
力与出现的相互联结力达到平衡，从而生成一平衡团聚粒度。

当颗粒间发生冷焊时，起始过程是微锻。随后是第二阶段，它包含断裂（F）、微锻（M）和焊接团聚（A_W）一个闭环过程，如图 2.3-20 所示：



图 2.3-20　由断裂、微锻和焊接团聚组成的闭环过程

不断地揉搓、断裂和再焊接，从而生成由碎裂的原始颗粒和复合颗粒组成的复合颗粒。在研磨过程的较后阶段中，复合颗粒全部由碎裂的复合颗粒所组成。复合结构的细化和混合程度是研磨时间的函数，如湿磨铁粉和干磨镍粉时的图 2.3-21 和图 2.3-22 所示。



(a) 购入的粉末　(b) 4h后

(c) 8h后　(d) 16h后

(e) 32h后　(f) 64h后

图 2.3-21　在庚烷中研磨的电解铁粉颗粒的横截面

(a) 购入的粉末　(b) 4h后

(c) 8h后　(d) 16h后

(e) 32h后　(f) 64h后

图 2.3-22　干磨的 Ni 123 粉末颗粒的横截面

研磨一段时间之后，冷焊和断裂达到稳态平衡。在这个阶段得到的平均粒度取决于因焊接而形成团粒的容易程度、复合颗粒的疲劳和断裂强度以及颗粒的变形抗力。粒度分布窄是因为大于平均粒度的颗粒被减小，减小的速率与大于平均粒度的碎片通过与较小颗粒和磨搓产生的磨损碎屑联接而长大的速率相同。

这个过程如图 2.3-15 和图 2.3-23 所示。当因磨搓生成大量细颗粒时，细化程度是很高的。若颗粒是海绵状的、粗糙的或表面凹凸不平时，微锻的同时可能由于机械连结而发生团聚。

（3）氧化物薄膜的弥散

超细氧化物颗粒通过固态或机械合金化产生的强化作用，是一个影响最终平衡粒度和达到平衡粒度所需时间的一个重要因素。来源于颗粒表面原有氧化物膜和/或研磨筒环境中的氧化物颗粒，由于磨搓而被包裹在冷焊表面之间。这个过程如图 2.3-24 所示，这时采用了流体介质。弥散体的强化作用，冷加工和复合结构都大大增加各个颗粒的韧性、强度和断裂抗力。在这些条件下，颗粒呈等轴状。须注意的是，若研磨的能量不足，硬化的程度可能会限制组织细化的程度。

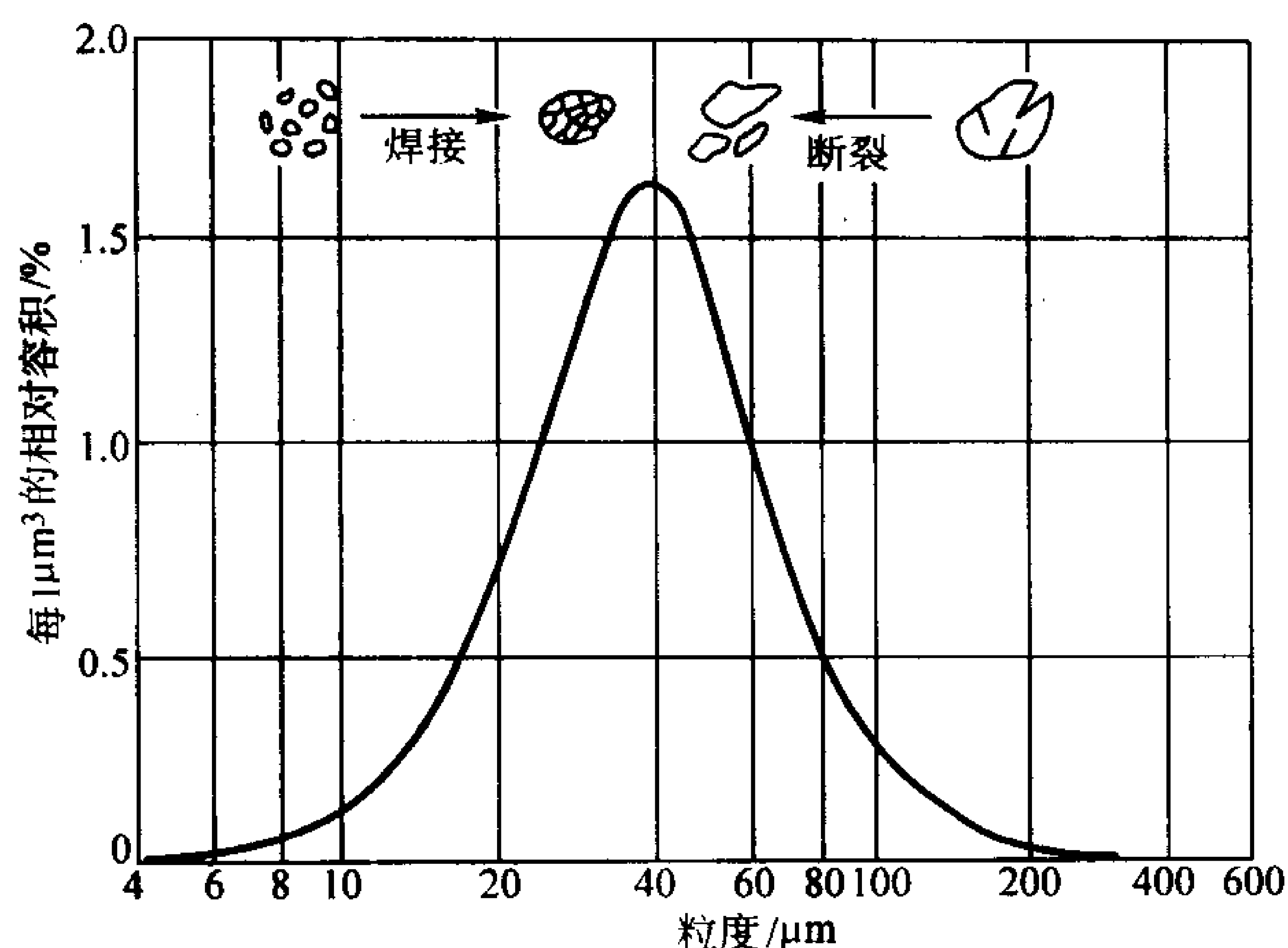
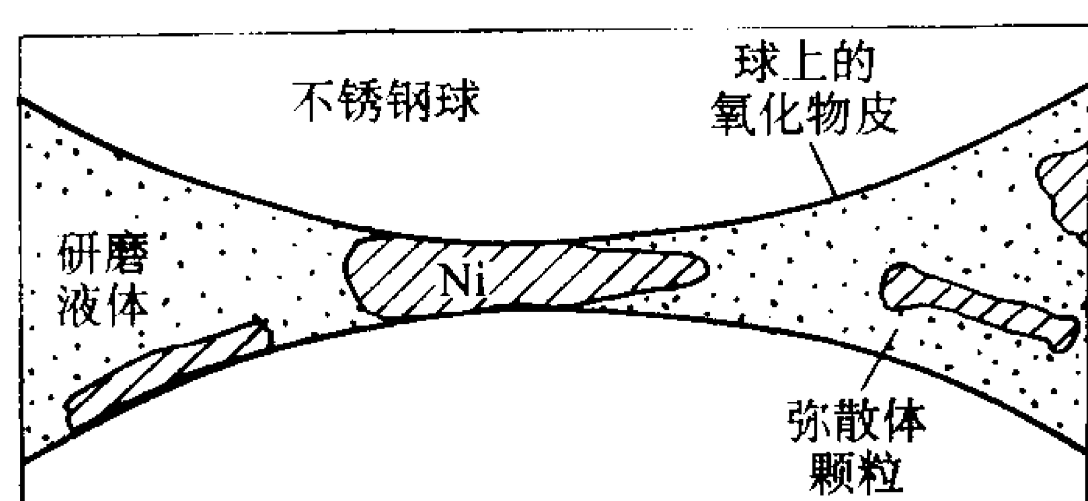
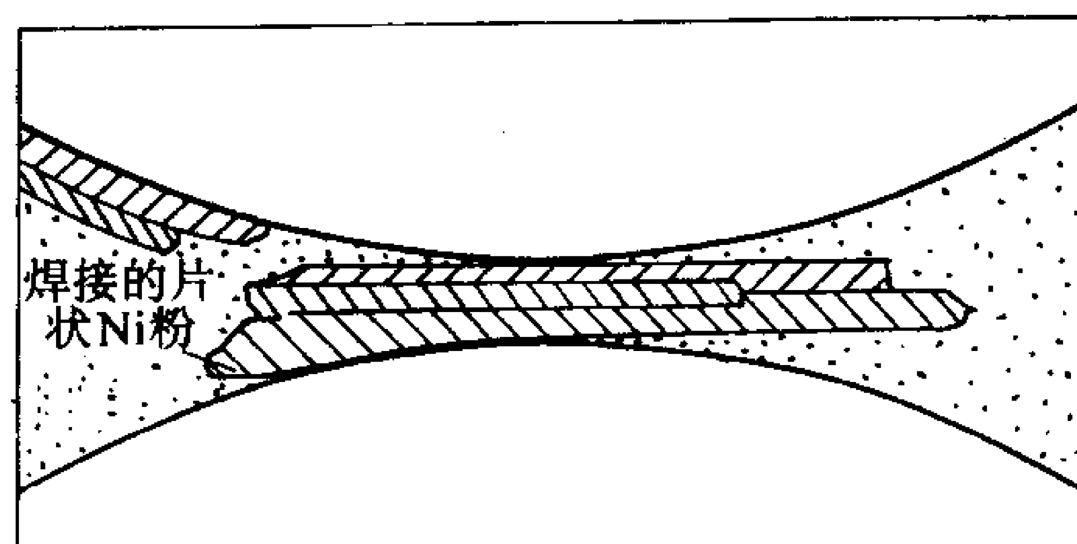


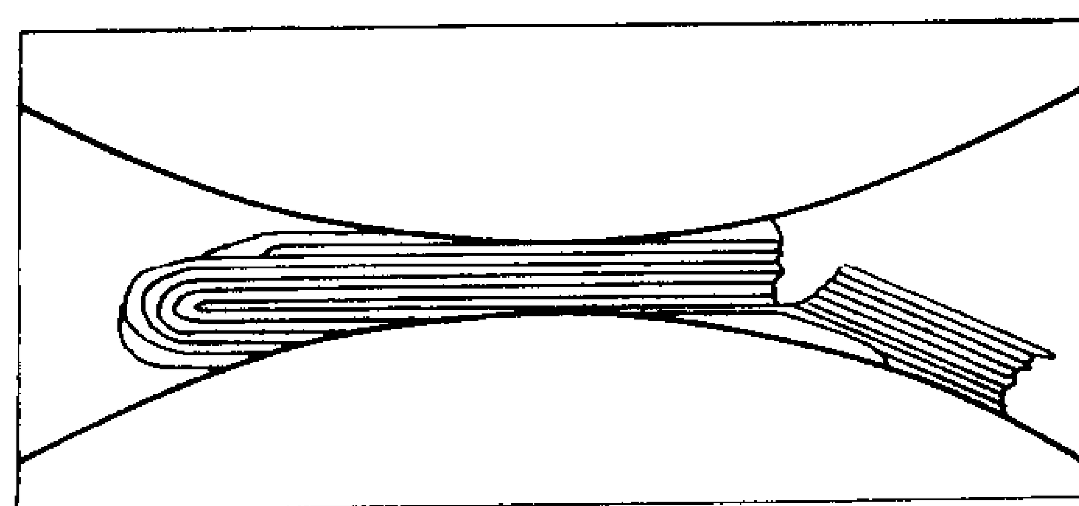
图 2.3-23 由于小颗粒倾向于焊接，大颗粒倾向于断裂而引起的窄的粒度分布



(a) 开始研磨：镍板成为镍片，弥散颗粒嵌入镍颗粒中



(b) 中间研磨：形成连续镍片，薄片焊接，连续在镍中嵌入弥散颗粒



(c) 最终研磨：多层的镍片叠合和/或破坏和再焊接，所有分散的碎片被搓入研磨的粉末中

图 2.3-24 非活性研磨过程

鉴于机械合金化的作用取决于最终达到的细化程度，因此，研磨需要有足够的能量。

(4) 研磨环境

通常都用表面活性剂和润滑剂来抵消焊接（或自黏结）力，从而抑制团聚。吸附在颗粒表面的表面活性剂阻碍焊接，同时降低固体材料的表面张力。因为研磨所需的能量等于新产生的表面面积与表面张力的乘积，因此减小表面张力就导致可采用较短的研磨时间和/或得到较细的粉末。

在反应研磨中，研磨液体或介质间的腐蚀反应也促进粉碎。金属的耐蚀性愈强，腐蚀剂的作用就愈小。例如，在乙醇中研磨镍时，硝酸铝是一种有效的研磨剂，而对 316L 不锈钢或 Haynes Stellite 21，它就不起什么作用。

在水中研磨铁粉时，水是适用于这种金属的一种高度反应性介质，因而可生成氧化铁和金属颗粒的超细混合物。在用于金属的研磨介质中，庚烷是一种反应性最差的液体。然而添加研磨剂，例如十六醇，可以减少因焊接而产生的团聚。给定添加剂的效果取决于它与所粉碎的金属的反应性，金属的反应性愈强，添加剂愈有效。

在有机或无机液体中研磨的金属粉末都保留有少量液体，这些液体分散于每一颗粒上。因此，含氢与碳的碳氢化合物和含氢、碳与氧的碳水化合物就很可能将碳和/或氧引入颗粒中。氢以后呈气体状逸出，或者加热或烧结时，被吸入金属晶格中，例如，图 2.3-25 示出了在庚烷中研磨电解铁粉时所吸收的氧、碳、氮的数量。在铝合金粉上生成的水合氧化铝表面膜，除非是用在惰性气氛或流动的惰性气流中，于 370～480℃下加热除去，否则，以后在固态混合后轧制成板材时会产生气泡。

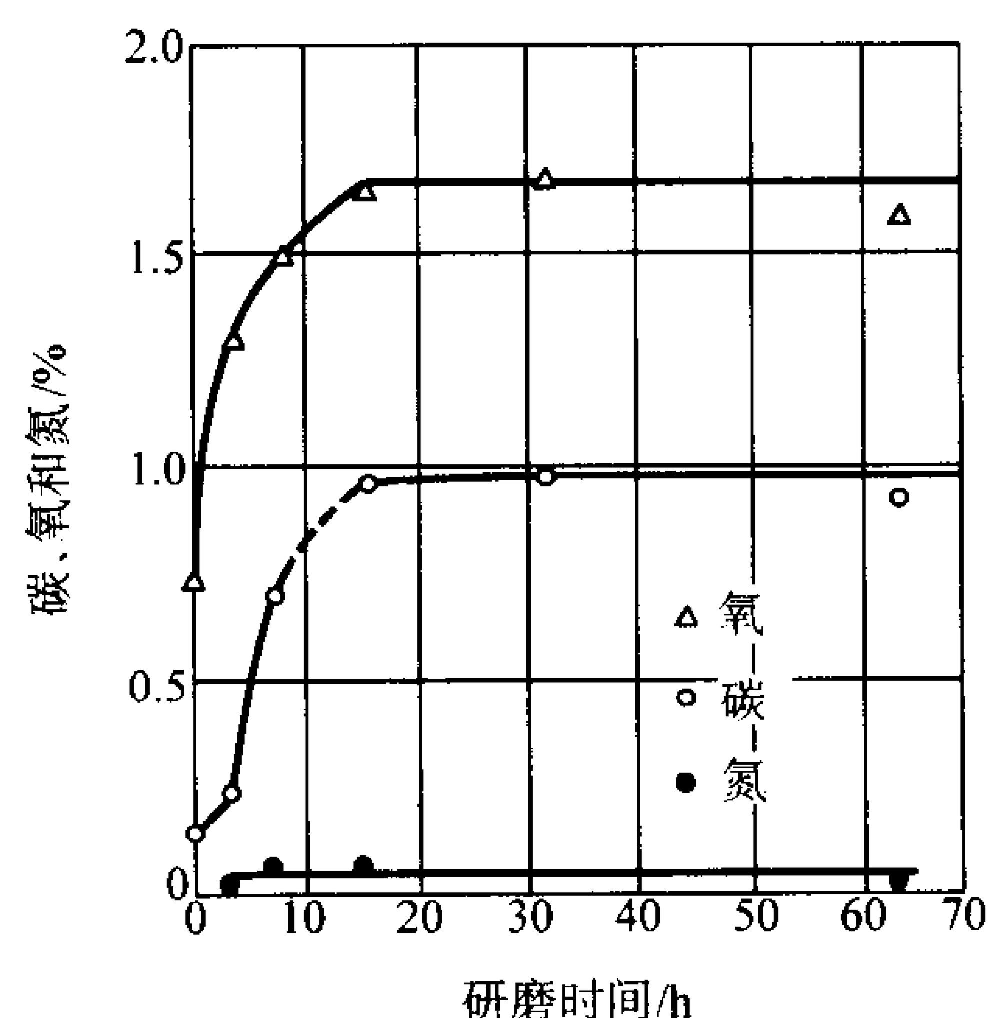


图 2.3-25 用 Megapact 振动研磨机于庚烷中研磨的电解铁粉中的氧、碳和氮的含量

一些金属，例如铝、镍和铜，在研磨时可与某些醇类相作用，形成复杂的有机金属化合物，例如，铝与异丙基醇相作用。其他金属，例如钛和锆，与氯化液体，如象四氯化碳，可发生爆炸反应。对于研磨活性金属，永远不得使用氯化液体。

依据 Arias 的研究，金属粉末与研磨介质之间有两类化学活性，即反应性研磨和非反应性研磨。在反应性研磨中，研磨时金属粉末与研磨液体大范围地发生反应。将金属粉末粉碎成远比起始粉末小得多的粒度。研磨时，球体、研磨筒壁和同种金属的粉末都不相焊接。

对于非反应性研磨，研磨时金属粉末与研磨液体或者轻度反应，或者根本不相反应。球磨时，粉末颗粒大部分焊接在一起。另外，研磨时球、研磨筒壁和同种金属的粉末可能相互焊接在一起。即使球和筒壁是用不同的合金制造的，粉末都可能焊接在球上和筒壁上。

在湿式或干式条件下，都可进行反应性和非反应性研磨。机械合金化是在真空或惰性气体中，或在可能发生反应的流动气体中进行干磨。在机械合金化中，可以通过监控研磨筒中氧的浓度来控制焊接过程。

金属粉末的研磨可改变颗粒的外形和结构，以及颗粒的内部组织。这些变化的程度主要取决于研磨参数、研磨介质和被研磨的金属或合金的物理与化学性质。这些变化也影响被研磨金属和制成的固结产品的物理性能。与研磨有关的粉末特性有：

1) 外部特性

① 形状；

② 结构；

③ 反射率；
④ 粒度和粒度分布。
2）内部特性
① 复合材料的组织或复合材料团粒；
② 冷加工（贮存的能量）；
③ 高的位错密度；
④ 较好的均匀性（合金）；
⑤ 较细的组织（片状组织）；
⑥ 细化的晶粒大小；
⑦ 化学成分（由研磨环境引入的气体和液体）。
3）物理性能
① 力学性能（变形抗力和硬度）；
② 物理性能（电阻率）；
③ 化学性能（腐蚀性）；
④ 粉末冶金性能（松装密度、流动性、烧结性、压缩性和烧结体密度）。

知道了影响研磨产物特性的各种参数，就可用它来改善产品的使用性能和材料性能，并使粉末冶金得到创新应用，而这些用途用传统冶金是无法实现的。其中的一些应用是，碳化硅晶须增强复合材料，氧化物弥散强化合金和超导化合金，如 Nb_3Sn。

4　机械研磨技术的进展

近 20 年来，由于利用机械研磨/合金化生产介稳材料（诸如，非晶合金、扩展固溶体、伪晶材料、介稳晶相及纳米组织材料）的急剧增长，为进行研究使用了许多实验室规模的研磨机。这些研磨机一般使用的粉末数量都很少，但在某些场合下，它们的能量都比工业用的较大的研磨机大。在美国经常用于研究工作的研磨机是 Spex（Metuchen，N.J.）的 800 型振动研磨机。这种高能球磨机在三个相互垂直的方向，以 1 200 r/min 的速度搅拌装载的粉末与球体。这种振动研磨机中球的速度高，约为 5 m/s。对于某种给定反应，诸如非晶化，一般 Spex 研磨机比普通振动或碾磨研磨机发生反应的速率要高一个数量级。

欧洲的科研工作者也经常使用行星式球磨机。它以装有研磨介质的小瓶绕两个分立的平行轴旋转。以 R_p 为半径的行星支架为中心，在某一点以角速度 ω_p 绕中心旋转。以 R_v 为半径的小瓶以速度 ω_v 旋转（其旋转方向与行星支架相反）。通常，使用的都是市场上可买到的 Fritsch Pulverisette 5（德国）。为了能较好地控制能量变化与研磨温度，一些研究人员对这种研磨机进行了改进。为了进行实验研究，有几种专门设计的研磨机实例。其中有 Bakker 与其合作者设计的振动研磨机，它在悬挂于振动机架上、内衬以硬质合金衬里的钢瓶中装有一个大钢球（直径 60 mm）。Calka 与其合作者设计的实验球磨机，通过配置在小瓶外部的强永磁体，可将研磨作用从以冲击为主改变成主要为剪切作用。近期开发的 Zoz 卧式研磨机，可用于研磨实验室与试验工厂的有限数量的粉末。

（1）用作非平衡加工工具的球磨机

近年来，高能球磨机的应用激励了将它用作非平衡加工工具的最广泛的研究兴趣，并可用机械合金化/研磨来合成介稳组织。类似的其他非平衡加工方法有诸如快速凝固与物理蒸气沉积。可是，在机械合金化/研磨的场合，先驱相通常是结晶固体或固体，而不是液体或蒸气。因此，控制介稳相形成的热力学与动力学因素可能就很不同。通过球磨产生的介稳组织的变化，在本卷第 7 篇“机械合金化工艺、材料及应用”一节，将详细论述。

（2）研磨过程模型

在这一节前面的讨论中，对球磨过程中的物理力学行为进行了定性描述。现补充近 15 年来发表的一些试图将研磨过程定量化（即模型化）的工作。McDermott 和 Davis 等分析了 Spex 振动研磨机的力学行为。根据经典力学与解析几何，由简化的小瓶运动形式结合臆测的球的运动构成了模型。用高精确度频闪观测法，在录像磁带上记录了小瓶减慢表观速度后的动作。将这些资料，即球的移动与速度数字化后，通过计算机程序计算了各种球的多次撞击与动能值。Martin 与 Gaffet 和 Magini 与 Isonna 将行星研磨机的力学行为进行了模型化。图 2.3-26 是一行星研磨机的示意图。Ω 是球磨机盘的角速度，ω 是小瓶的角速度。每单位面积转换的能量可用 Ω^2 度量，撞击发生的频率用 ω 度量。当用 Ω 对 ω 作图时，可形成如图 2.3-27 所示的某些介稳组织区域图。Courtney 研究了许多球磨模型，并概述了他的研究结果和其他人的结果。

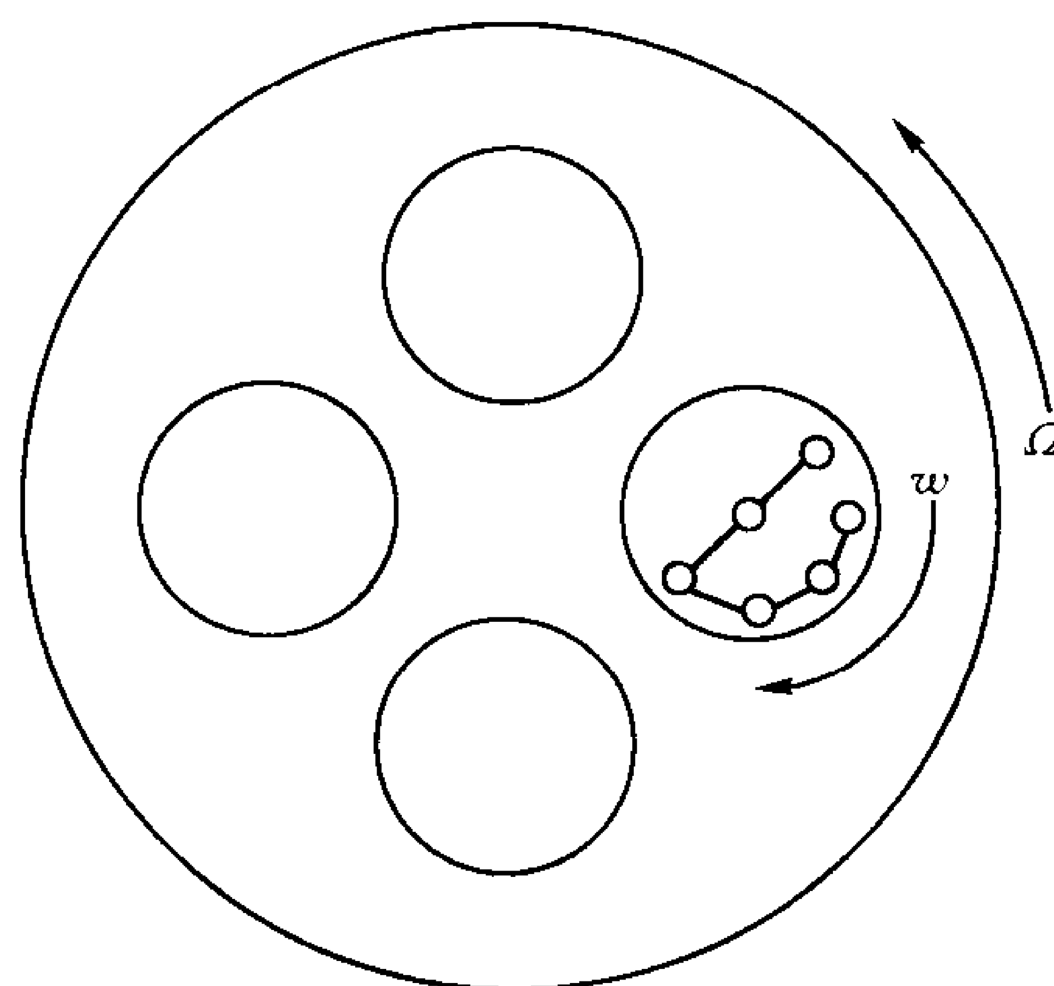


图 2.3-26　行星球磨机示意图
Ω 与 ω 分别为球磨机盘与小瓶的角速度

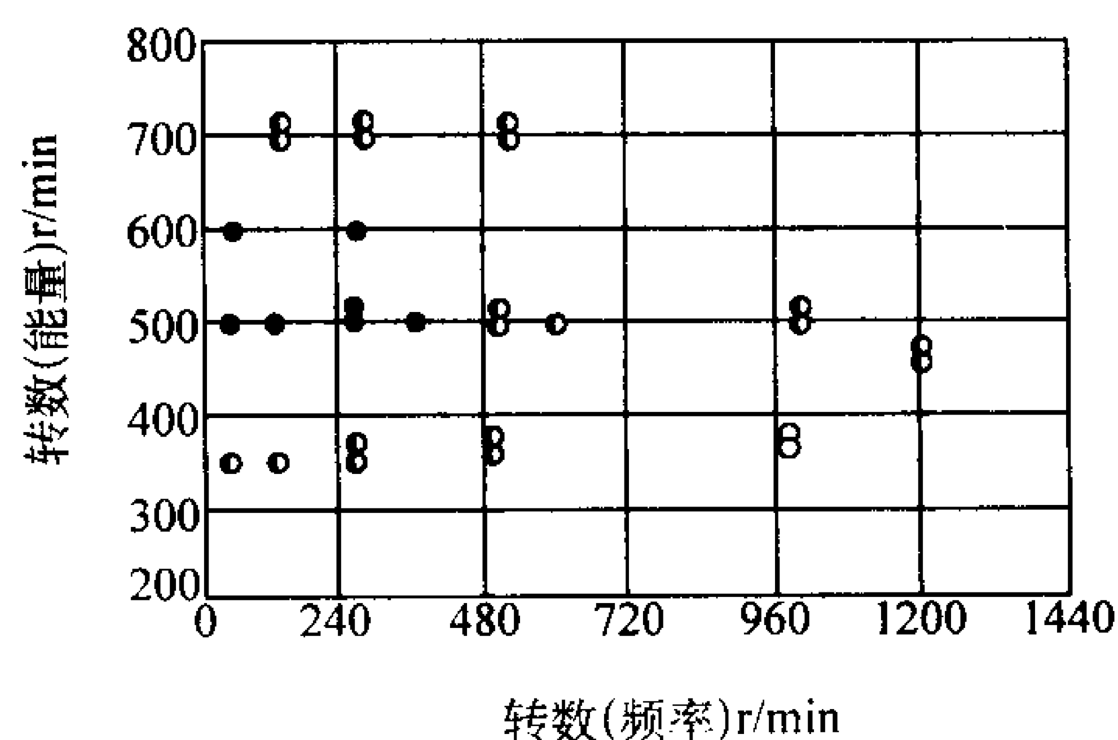


图 2.3-27　$Ni_{10}Zr_7$（大圆）与 $Ni_{10}Zr_9$（小圆）的球磨参数相图
●：最终产品具有均一非晶组织；
◐：非晶与结晶混合组织；○：结晶组织

模型化可分成局部的与整体的两大类。局部模型化考虑的是，粉末颗粒被夹挤在碰撞的研磨球之间时发生的力学作用。整体模型化考虑的是具体研磨装置的特性和在球－粉末－球碰撞中，这些特性如何作用于局部撞击过程。Courtney 概述了模型化的成果，并认为如此复杂的过程，其模型化决不会精确。但是，若模型能确定出决定合金化的动力学、粉末粒度、形态等重要的材料与工艺变量，就至少得到了部分成果。的确，用一些模型已获得了这些成果。

编写：韩凤麟（中国机械通用零部件工业协会粉末冶金分会）

第 4 章　铁粉与钢粉生产

均匀一致的、高质量的铁粉与钢粉是保证大批量生产优质价廉粉末冶金零件的最重要的前提。原料粉末的特性决定其压制与烧结性状，最终决定粉末冶金零件成品的性能。

一般说来，用于制造粉末冶金零件（结构零件、烧结含油轴承等）的铁粉、钢粉以及其他金属粉末，其性能可分为3类。

1）冶金性能：诸如，化学组成与杂质，显微组织，显微硬度。

2）几何结构性能：粒度分布，颗粒外部形貌，颗粒内部结构（颗粒的内孔隙度）。

3）力学性能：流速，松装密度，压缩性，生坯强度及弹性后效（或回弹）。

这些粉末性能都决定于其生产方法，性能相互间密切相关。诸如：

1）显微组织与显微硬度均取决于化学组成；

2）随着显微硬度增高，颗粒孔隙度增大及粒度减小，压缩性降低；

3）较粗的粉末与颗粒形状规则的粉末，其流动性比细粉和不规则颗粒形状粉末好；

4）不规则颗粒形状粉末压制后的生坯强度比颗粒形状规则者高。

钢铁粉末约2/3用于生产粉末冶金零件，1/3左右铁粉用于焊条生产、火焰切割、食品添加剂以及电子、磁性材料与化学等方面。

因此，为适应粉末冶金零件生产与铁粉市场的需要，研制开发了多种钢、铁粉末生产方法，如化学反应法、雾化法、电解沉积法及机械粉碎法等。但当前最重要的是铁氧化物还原法与水雾化法。用这两种方法生产的钢铁粉末合计占全世界钢铁粉末产量的90%强。图2.4-1显示1965～1995年全世界钢、铁粉末使用量的增长状况。由图2.4-1可看出，到1995年底，全世界钢、铁粉末的消耗量超过550 000 t。

表2.4-1给出了全世界钢、铁粉末的生产能力和2001年的使用量。从表2.4-1可看出，钢、铁粉末的生产能力远大于当前市场的需求量。在2001年世界实际销售的钢铁粉末中，水雾化钢铁粉末约占2/3以上。

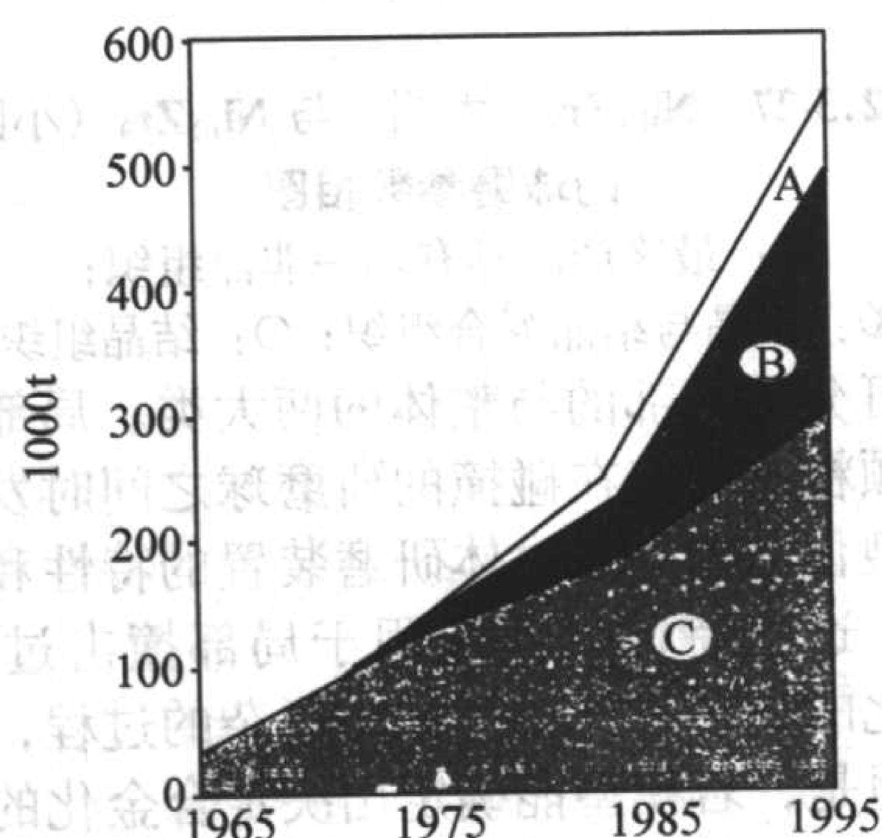


图2.4-1　1965～1995年全世界钢、铁粉末的消耗量

A—低合金钢粉；B—高密度烧结零件用铁粉；C—低与中等密度烧结零件用铁粉

低密度：5.5～6.6 g/cm³；中等密度：6.7～7.0 g/cm³；高密度：>7.0 g/cm³

表2.4-1　世界钢铁粉末2000年的生产能力与2001年实际使用量　　t

地区	2000年生产能力	2001年实际销售量	主要生产厂家
欧洲	400 000	150 000	瑞典 Höganäs，QMP
北美	737 587	350 000	Hoeganaes，QMP，神户北美 Hoganas
亚洲	300 000	187 370（日本）	川崎，神户
合计	1 437 587	687 370	

1　铁粉生产

铁粉是粉末冶金零件工业生产所用粉末原料中消耗量最大的金属粉末。2000年全世界铁粉（包括钢粉）生产能力已达150万吨左右，2001年的消耗量近70万吨（包括钢粉），而1979年，全世界的铁粉（包括钢粉）的生产能力为51.5万吨，20年增长2倍。

铁粉生产的快速发展，主要是由于近20年来，粉末冶金零件工业发展迅速，例如，美国平均每辆汽车使用的粉末冶金零件，1980年为7 kg，2001年为17 kg，20年增长1.43倍。粉末冶金零件工业之所以增长迅速，主要是因为：

① 与非铁金属相比，铁基粉末冶金材料生产费用低，价格低；

② 与其他金属或非金属相比，铁基粉末冶金材料性能好，特别是强度高；

③ 铁基粉末冶金材料具有良好的强度/重量/价格比；

④ 铁基粉末冶金材料易于合金化，特别是用碳合金化，因此，具有铁－碳系统的所有特性（包括可进行热处理）；

⑤ 资源丰富，价格低廉。

关于铁粉的生产方法，随着市场需求的变化，研究开发过多种生产方法，诸如铁氧化物的固体碳还原法，氢还原法，流态床还原法，电解法，羰基法，机械粉碎法，水冶法，水雾化法等。其中有的方法在工业生产中并没有得到应用，诸如水冶法、流态床法；有的方法，过去曾一度大量用于生产铁粉，现已不再采用，诸如Hametag法，即涡旋研磨法。因此，下面主要介绍现在工业上主要应用的铁氧化物固体碳还原法，电解法及羰基法。关于水雾化法，将在钢粉生产部分予以阐述。

1.1　用铁氧化物还原生产铁粉

用还原铁氧化物生产铁粉，特别是用碳还原铁矿石，是生产铁粉的最早的一种方法。20世纪初，瑞典Höganäs公司研制出的海绵铁生产工艺，本来是用来生产海绵铁，作为炼钢原料的。后经改进，逐渐演变成了生产铁粉的一种工业生产方法。这种方法在瑞典、美国、前苏联、日本、中国都得到了实际应用。

（1）瑞典海绵铁生产工艺

瑞典海绵铁工艺是在低于铁熔点的温度下，将矿石直接还原成金属铁的一种生产方法。所采用的原料是瑞典北部一种纯磁铁矿（Fe_3O_4）。这种铁矿经选矿处理后，含铁量约达71.5%，其含有的少量杂质不是氧化物固溶体，而是以分散相存在。矿石的质量均匀一致，同时有一定的储存量可资连续使用。

对于生产海绵铁粉，还需要用作还原剂的焦炭屑或其他碳源。另外，还用石灰石与焦炭中所含的硫反应，以防止它

们呈杂质状夹杂在铁粉中。矿石制备过程是先粉碎，在回转窑中干燥，随后磁选（图 2.4-2a）。将焦炭和石灰石按 85% 焦炭和 15% 石灰石的比例进行混合。这种混合物也要在回转窑中进行干燥，然后破碎成均一粒度（图 2.4-2a）。

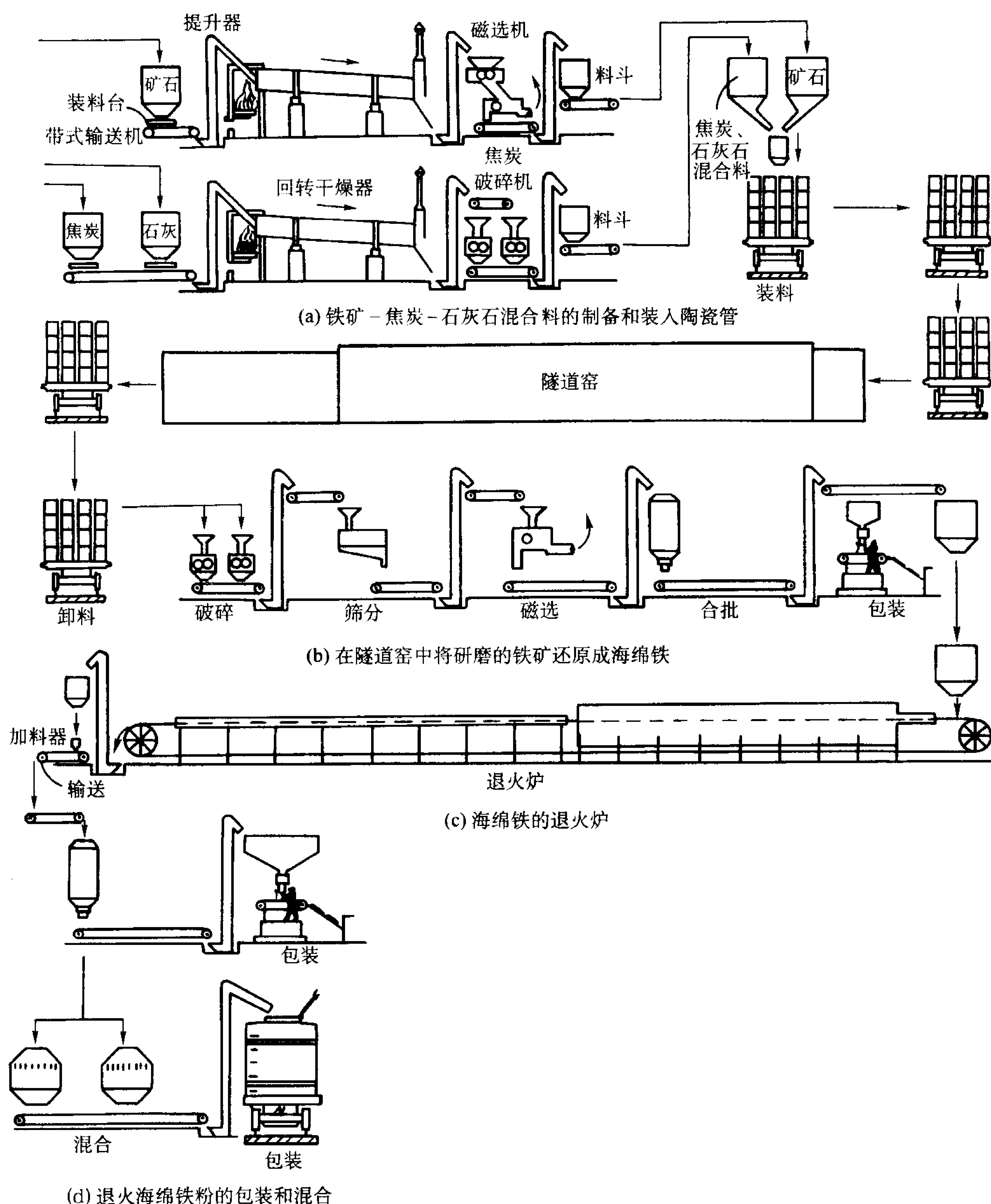


图 2.4-2 Höganäs 工艺流程图

随后将矿石和焦炭－石灰石混合料装入碳化硅陶瓷管中（图 2.4-2a）。将一对同心装料钢管下放到陶瓷管底部。将铁矿石装在钢管之间。将焦炭－石灰石混合物装在两个同心装料管的芯部和外部装料管与陶瓷管内壁之间。然后将装料管从陶瓷管中抽出，使铁矿石和还原剂混合物彼此接触，但不得相互混合。

将装好料的陶瓷管装在窑车上，窑车载着陶瓷管进入隧道窑（图 2.4-2b）。每台窑车上装陶瓷管 6×6 个。将窑车推入 170 m 长的隧道窑中，在窑中进行还原。共 60 台窑车，每台窑车装 36 个陶瓷管，窑车保险杠挨保险杠地通过隧道窑。每 53 min，将 1 台窑车推入隧道窑一端，而在窑的另一端出 1 台车，窑车在窑中的总时间约为 68 h。煤气烧嘴将隧道窑约 150 m 长加热到温度达 1 260℃；其余的 19 m 长用循环空气进行冷却。窑车顶部形成加热室的底部。

在隧道窑的加热带发生若干化学反应。石灰石分解产生二氧化碳，二氧化碳氧化焦炭中的碳，生成一氧化碳。一氧化碳与磁性氧化铁反应生成额外的二氧化碳和氧化亚铁。氧化亚铁进一步为一氧化碳还原成金属铁。金属铁颗粒被烧结在一起，形成海绵铁块。另外，在焦炭中含的硫与预混合在焦炭中的石灰石之间也发生反应。

对将铁氧化物还原成金属铁的过程的热力学和动力学再三进行过研究，但是很难将这些研究结果用于 Höganäs 海绵铁工艺的条件。在还原过程结束时，将陶瓷管中的材料冷却到室温时，有 96% 氧化物还原成了铁。铁的含碳量为 0.3%。还原的铁颗粒烧结在一起，形成一中空的海绵铁圆筒。铁粉颗粒之间和颗粒内部都含有孔隙。

窑车从隧道窑中出来之后，被送到卸料处（图 2.4-2b）。将圆筒状海绵铁从陶瓷管中取出，并使之落入齿式破碎机中，将海绵铁破碎成直径约 25 mm 的小块。将空出的陶瓷管进行清理并送至装料工位，为连续地进行还原作业重新

装料。

直径25 mm的海绵铁块经一系列的研磨，磁选及筛分工序（图2.4-2b），制成具有所要求的粒度分布的铁粉，并除去了非磁性杂质，同时保存了粉末颗粒的多孔性性质，这使它们很适用于粉末冶金零件生产。因此，研磨仅仅只继续进行到约65%粉末通过+100目筛为止。可是，对于粉末冶金应用，通常需要-100目粉末。用筛子将过粗的粉末筛出，并用于涂覆焊条与其他非粉末冶金用途。

在研磨、磁选和筛分时，粉末的化学成分仅仅发生微小变化。制得的粉末约含1%氧和0.3%碳，但粉末的变形硬化相当严重。因此，将其在约长55 m（图2.4-2c）的带式炉中进行退火。

将粉末装在不锈钢带上，通过一粉末密封装置，不锈钢带载着粉末进入炉中。这种机构密封炉子的入口，并可防止空气进入。在分解氨气氛中将粉末加热到约870℃。退火时，粉末中的碳基本上被除去，并将氧含量从1%降低到约0.3%。同时，研磨时产生的变形硬化也被消除。退火时，粉末轻度烧结，但只需要轻微研磨和过筛，就可制成能立即包装和装运的成品铁粉（图2.4-2d）。

在海绵铁生产中的还原和退火工序实际上都是连续的，但在作业间有几个调整区。在这些调整区通过“调整”法可生产出质量均一的粉末；“调整”法是借在调整区将粉末从容器底部抽出，然后在顶部装回去，使粉末进行再循环。

表2.4-2为瑞典Höganäs公司部分牌号还原铁粉的性能。其中NC100.24就是由MH-100.24改进后的牌号。

MH-100.24铁粉的典型粉末性能如下：

项目	数值
松装密度	2.58 g/cm^3
成分（质量分数）/%	
Fe	98.2
SiO_2	0.20
C	0.01
氢损	0.26
S	0.01
P	0.01
在414 MPa压制压力下的生坯密度	6.42 g/cm^2
在414 MPa压制压力下的生坯强度	16.5 MPa
筛分析（U.S.目）	

筛　号	质量分数/%
+80	微量
-80+100	1
-100+150	18
-150+200	26
-200+250	9
-250+325	24
-325	22

表2.4-2　瑞典Höganäs公司部分牌号铁粉的性能

粉末牌号	大致的粒度范围/μm	松装密度/g·cm^{-3}	流动性/s·(50g)$^{-1}$	氢损/%	C/%	生坯密度①/g·cm^{-3}	生坯强度①/MPa
NC100.24	20~180	2.44	30	0.20	<0.01	7.02	47
SC100.26	20~180	2.66	28	0.12	<0.01	7.12	40
MH80.23	40~200	2.30	33	0.32	0.08	6.29②	23③
ASC100.29	20~180	2.96	24	0.08	0.002	7.21	38
ABC100.30	30~200	3.02	24	0.06	0.001	7.27	39

注：NC100.24、SC100.26及MH80.23为还原铁粉。ASC100.29与ABC100.30均为水雾化铁粉。
① 在润滑的阴模中，于600 MPa下压制。
② 在润滑的阴模中，于420 MPa下压制。
③ 在生坯密度6.0 g/cm^{3}下测定。

(2) 用轧钢铁鳞生产还原铁粉

用固体碳还原铁氧化物的一项重要进展，是用轧钢铁鳞为原料制取还原铁粉。轧钢铁鳞的组成也是Fe_3O_4，其与瑞典磁铁矿相比，最大的问题是质量一致的轧钢铁鳞，来源受到一定限制。

日本川崎制铁（株）从1961年开始研究由轧钢铁鳞制取还原铁粉。1964年建造50吨/月铁粉的试验工厂。1965年开始销售。1966年建造500吨/月的隧道窑连续生产线。经历年改造扩建，1981年生产能力达到2 750吨/月。

川崎制铁（株）的还原铁粉的生产工艺流程见图2.4-3与图2.4-4。表2.4-3示川崎制铁（株）的纯铁粉的性能。

中国的还原铁粉生产起始于20世纪50年代末。原料为轧钢铁鳞，还原剂为木炭屑、焦炭屑及无烟煤。起初用倒焰窑生产，从1966年开始改用小型隧道窑生产。1980年以后武钢粉末冶金公司、2002年莱芜钢铁公司粉末冶金公司均先后达到年产还原铁粉万吨以上的生产能力。

(3) 由轧钢铁鳞和磁铁矿粉制造的还原铁粉性能比较

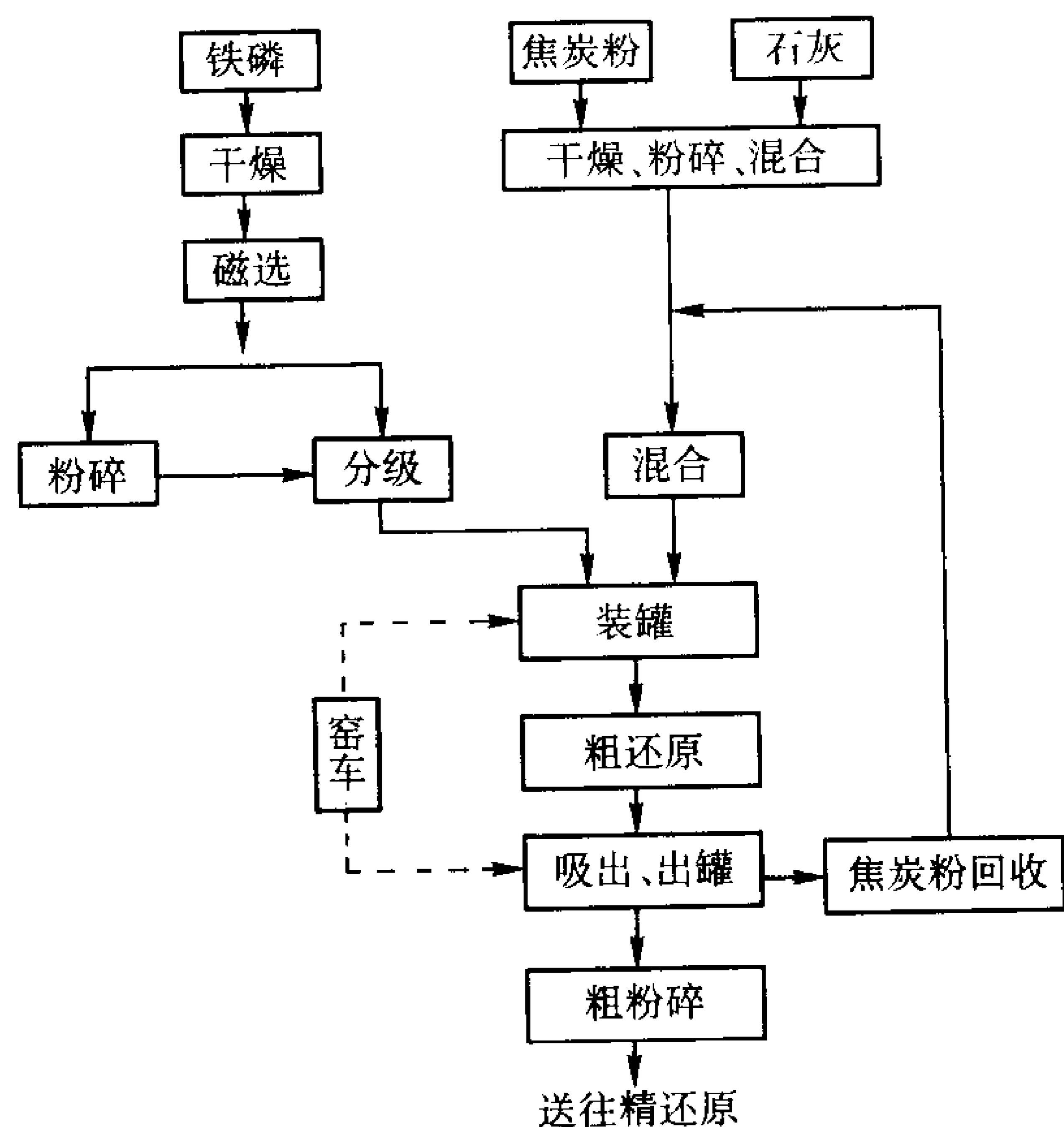


图2.4-3　铁鳞还原铁粉的粗还原过程

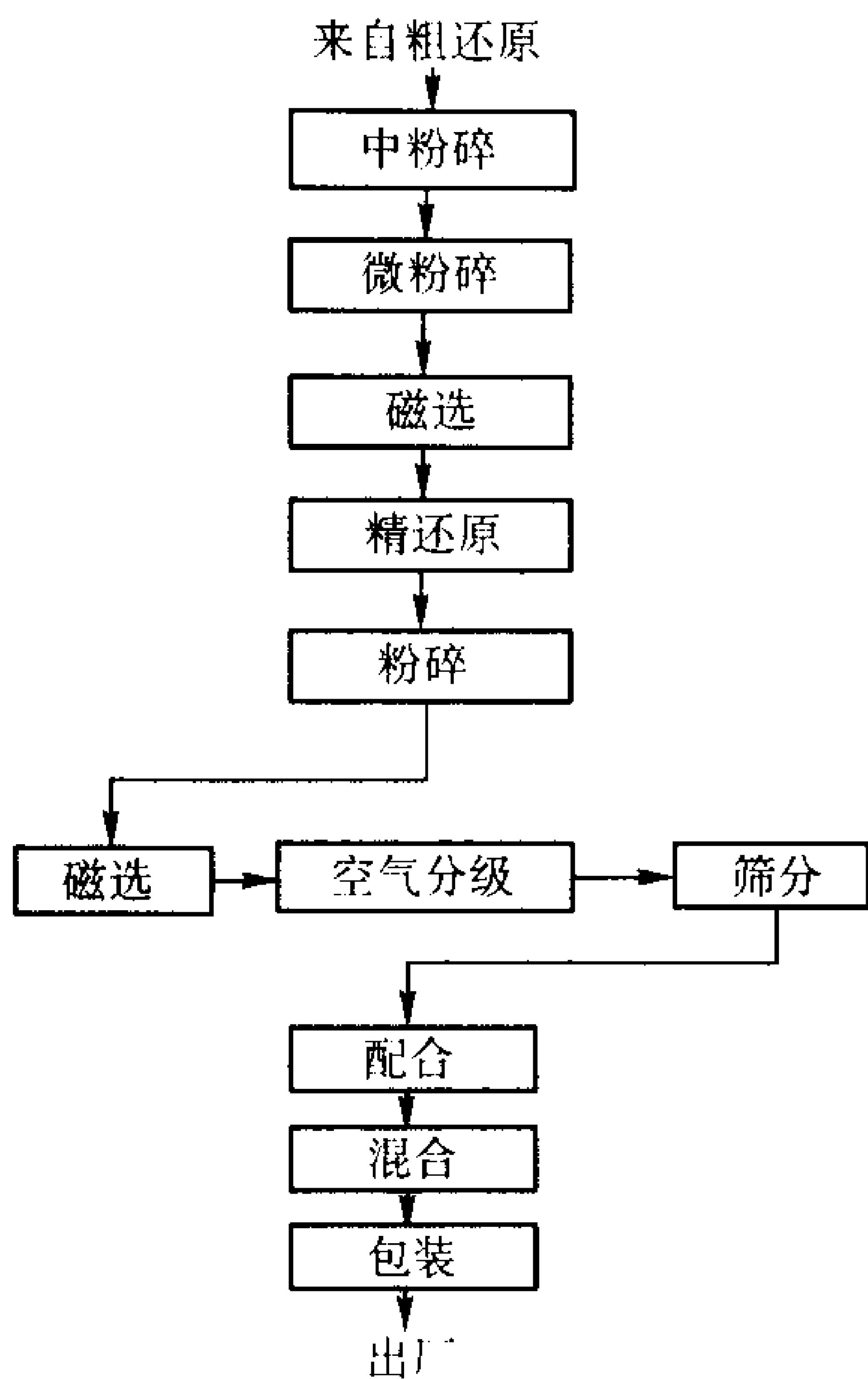


图 2.4-4　铁鳞还原铁粉的精还原过程

瑞典赫格纳斯公司由铁矿粉制造的还原铁粉在世界上享有盛誉，其最早的牌号为 MH100.24，20 世纪 60 年代后期这个牌号为 NC100.24 所代替，并推出了新牌号 SC100.26 与 HC100.24。

日本川崎制铁（株）是用轧钢铁鳞制造还原铁粉的著名厂家。川崎制铁（株）就其生产的 KIP 255M 铁粉和赫格纳斯公司生产的 NC100.24、HC100.24、SC100.26 及 MH100.24 4 个牌号的还原铁粉，对单一铁粉的种种特性进行了对比试验分析。在铁粉中添加了 1% 的硬脂酸锌作为润滑剂，将它们混合后进行成形。烧结是在 1 150℃，保温 1 h，于氨分解气氛中进行的。

1）粒度分布　图 2.4-5 示各牌号铁粉的粒度分布。由图中可看出，MH100.24、NC100.24、KIP255M 的粒度组成比较相似，HC100.24、SC100.26 的粒度组成则偏于极细粉一侧。

2）松装密度与流动性　图 2.4-6 与图 2.4-7 分别示各牌号铁粉的松装密度与流动性。MH100.24、NC100.24 的松装密度为 2.4 g/cm³ 左右，HC100.24 为 2.5 g/cm³ 左右，SC100.26 为 2.7 g/cm³ 左右，以及 KIP255M 为 2.6 g/cm³ 左右。

表 2.4-3　川崎制铁（株）的纯铁粉的性能

用途	牌号	化学组成（质量分数）/%								氢损 /% ≤	粒度分布（质量分数）/%								松装密度/g·cm⁻³	流动性 /s·(50g)⁻¹	生坯①密度 /g·cm⁻³	拉托①拉值 /%
		T.Fe ≤	M.Fe	T.C ≤	Si ≤	Mn ≤	P ≤	S ≤	O ≤		+250	+180	+150	+106	+75	+63	+45	−45				
粉末冶金	KIP 240M	98.5	—	0.03	0.15	0.35	0.020	0.020	—	0.30	—	—	≤2	15~35	20~50	≤25	5~30	5~25	2.20~2.45	≤35	≤6.60	≤0.80
	KIP 255MC	—	—	0.02	—	0.40	—	—	—	0.25	—	—	—	—	—	—	—	≤25	2.40~2.60	—	≤6.65	≤0.95
	KIP 255M	—	—	—	—	—	—	—	—	0.30	—	—	—	—	—	—	—	5~25	2.45~2.65	—	≤6.70	≤1.00
	KIP 270M	—	—	—	—	—	—	—	—	0.30	—	—	—	—	—	—	—	—	2.60~2.80	—	≤6.70	≤1.50
	KIP 270MS	—	—	0.01	—	—	—	—	—	0.25	—	—	—	—	—	—	—	—	2.62~2.82	≤30	≤6.75	≤1.50
	KIP 255M-90	—	—	0.02	—	—	—	—	—	0.30	—	≤2	≤10	25~45	15~45	≤25	5~30	5~25	2.47~2.67	≤35	≤6.70	≤1.20
	KIP 260A	余量	—	0.01	0.05	0.15~0.35	0.025	0.025	0.20	—	—	≤5	≤15	10~30	15~35	5~20	5~25	5~25	2.55~2.75	≤35	≤6.75	≤0.80
	KIP 280A	—	—	—	—	0.15~0.35	—	—	0.25	—	—	≤2	—	—	—	—	—	—	2.70~2.90	≤30	6.75~6.80	0.90~1.00
	KIP 301A	—	—	—	—	0.10~0.25	—	—	—	—	—	—	—	—	10~40	≤25	5~30	10~30	2.80~3.05	—	—	—
	KIP 300A	—	—	—	0.05	0.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.80~3.05	—	≤6.80	≤1.00
	KIP 300AL	—	—	—	0.005~0.020	0.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.80~3.05	—	—	—
	KIP 304A	—	—	—	0.05	0.12	0.015	0.015	0.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.85~3.10	—	≤6.90	≤1.20

续表 2.4-3

用途	牌号	化学组成（质量分数）/%								氢损/%≤	粒度分布（质量分数）/%								松装密度/g·cm⁻³	流动性/s·(50g)⁻¹	生坯密度[①]/g·cm⁻³	拉托拉值[①]/%
		T.Fe≤	M.Fe	T.C≤	Si≤	Mn≤	P≤	S≤	O≤		+250	+180	+150	+106	+75	+63	+45	−45				
摩擦材料	KIP B-80	98.5	—	0.03	0.15	0.40	0.020	0.020	—	0.50	—	≤2	5~15	30~55	15~35	≤15	10~25		2.20~2.45	≤40	≤6.60	—
磁性材料	KIP MG270H	98.5	—	0.003	0.15	0.40	0.020	0.020	—	0.25	—	—	≤2	15~35	20~50	≤25	5~30	5~25	2.62~2.82	≤30	≤6.75	≤1.50
脱氧材料	KIP 303A-60	99.0	—	0.02	0.10	0.15~0.25	0.020	0.020	0.30	—	≤1	≤10	—	—	—	—	10~30	10~30	2.85~3.05	≤30	—	—
焊条	KIP WH-100	98.0	—	0.10	0.20	0.40	0.020	0.020	—	—	≤40			35~75		≤40			—	—	—	—
氧-乙炔切割	KIP G	98.0	—	0.10	—	—	—	0.025	—	—	—	≤2	≤15	—	—	—	—	15~35	—	≤35	—	—
手暖炉	KIP K-100T	—	90	—	—	—	—	—	—	—	—	≤5	≤10	—	—	—	—	5~40	2.40~2.80	—	—	—

① 压制压力 490 MPa，添加 1%Zn-St。

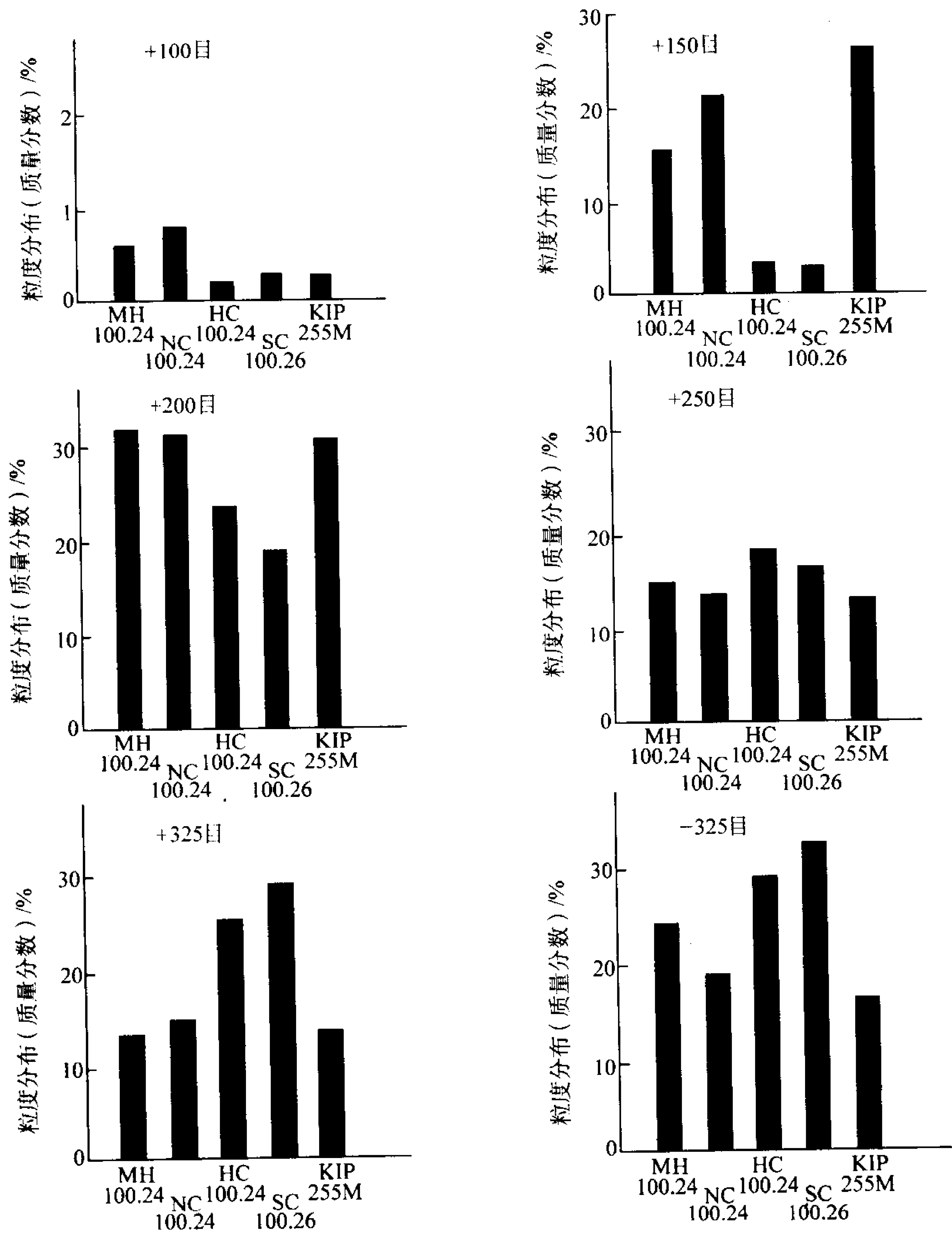


图 2.4-5　各牌号铁粉的粒度分布

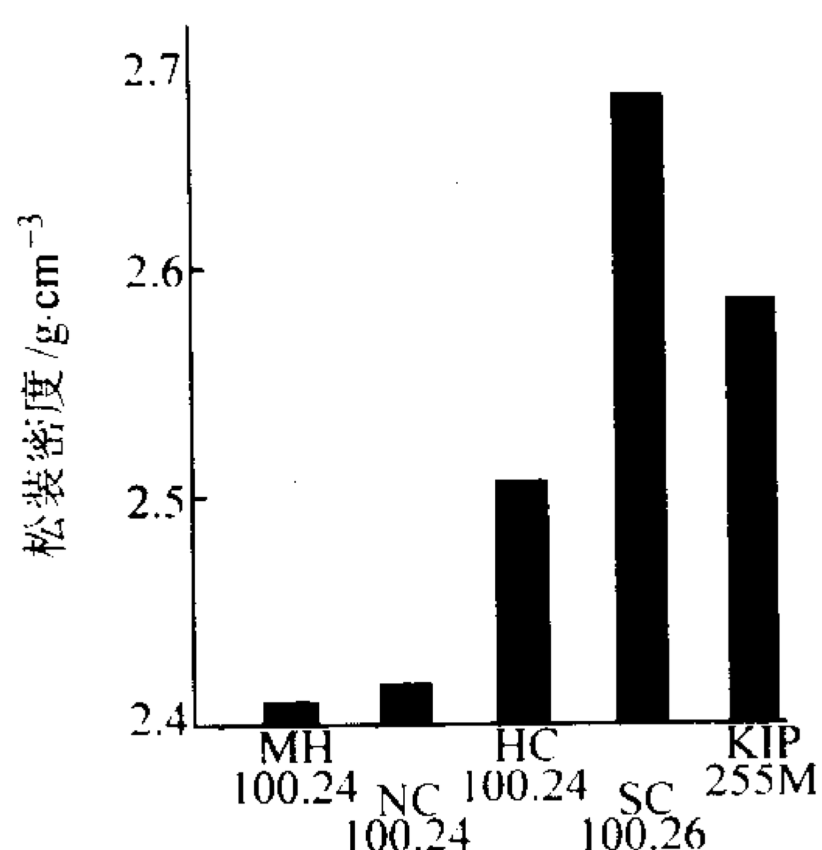


图 2.4-6 各牌号铁粉的松装密度

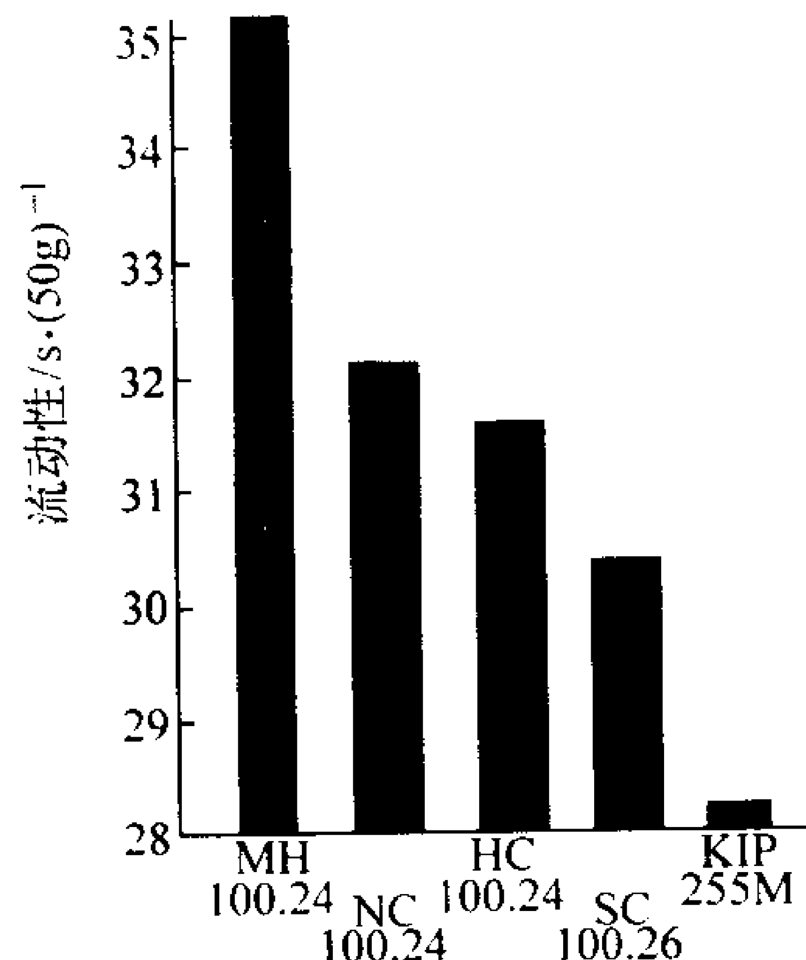


图 2.4-7 各牌号铁粉的流动性

流动性一般以松装密度高者为好，但 KIP255M 的流动性却比松装密度高的 SC100.26 好。

3）氢损值 图 2.4-8 示各牌号铁粉的氢损值。和 MH100.24 相比，NC100.24、HC100.24 及 SC100.26 的氢损值都有显著减低。同时 KIP255M 的氢损值明显高于后三者。

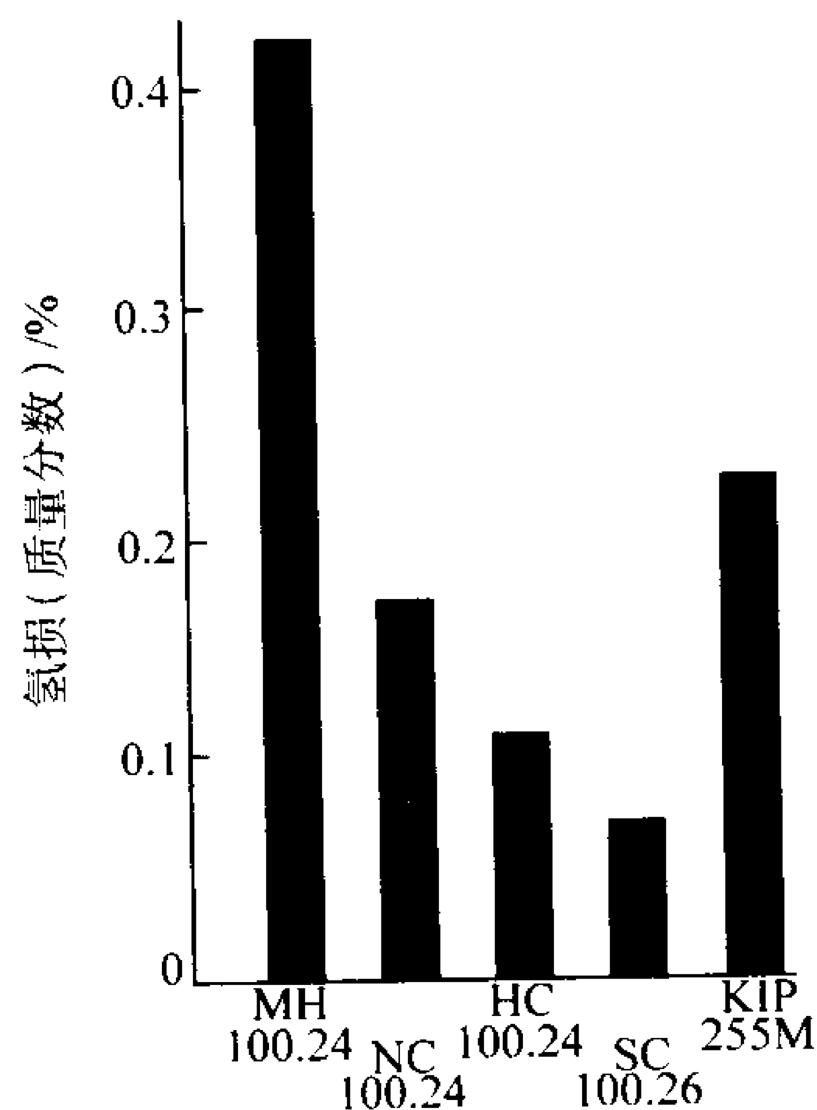


图 2.4-8 各牌号铁粉的氢损值

4）铁粉的硬度（显微维氏硬度） MH100.24 与 KIP255M 比 NC100.24、HC100.24 及 SC100.26 的显微维氏硬度低 10～20 个单位左右，见图 2.4-9。

5）化学分析值

① 图 2.4-10a 示各牌号铁粉的 $Fe_{金属}$ 含量。MH100.24 的 $Fe_{金属}$ 含量最低，KIP255M、NC100.24、HC100.24 及 SC100.26 的 $Fe_{金属}$ 含量相近。

② 图 2.4-10b 示各牌号铁粉的 C 含量。MH100.24 的 C 含量最高，其余 4 个牌号相近，这也是铁粉压缩性增高的一个

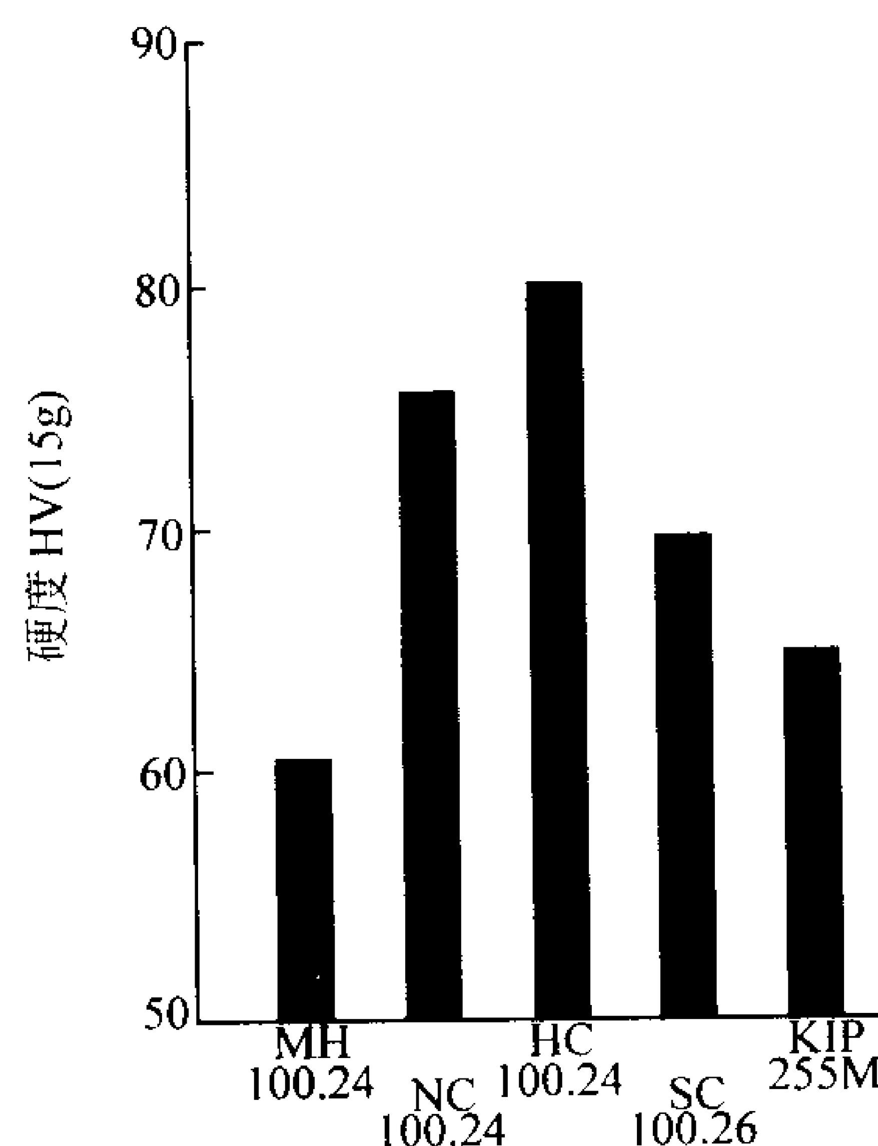


图 2.4-9 各牌号铁粉的硬度

原因。

③ 图 2.4-10c 示各铁粉牌号的 Si 含量。MH100.24 的 Si 含量最高，其次为 HC100.24，NC100.24，SC100.26，KIP255M 最低。这可能和铁矿粉的 SiO_2 含量有关。

④ 图 2.4-10d 示各铁粉牌号的 Mn 含量。MH100.24、NC100.24、HC100.24 及 SC100.26 的含 Mn 量大体相同，且远低于 KIP255M。KIP255M 由于以轧钢铁鳞为原料，故含 Mn 量高达 0.25%。可是，这种 Mn 在烧结中一部分作为金属 Mn 进行固溶，而在碳共存下，几乎全部变成金属 Mn 进行固溶。

⑤ 图 2.4-10e 示各铁粉牌号的 P 含量。MH100.24、NC100.24、HC100.24、SC100.26 的含 P 量大体相同（0.007%～0.008%），而 KIP255M 的 P 含量则比较低一些。

⑥ 图 2.4-10f 示各铁粉牌号的 S 含量。MH100.24、NC100.24、HC100.24 及 SC100.26 的 S 含量大体上为 0.008%～0.009%，而 KIP255M 为 0.004%。

⑦ 图 2.4-10g 示各铁粉牌号的 Al 含量。MH100.24、NC100.24、HC100.24 及 SC100.26 的 Al 含量为 0.06%～0.08%，KIP255M 较低，为 0.04%。

6）晶粒大小 图 2.4-11 示各铁粉牌号单位面积的晶粒个数（个/mm^2）。MH100.24 与 KIP255M 的晶粒个数相近。与它们相比，NC100.24、HC100.24 及 SC100.26 的晶粒较粗大。

7）拉托拉值（成形性） 图 2.4-12 示成形压力与拉托拉值的关系。MH100.24 与 NC100.24、HC100.24 及 KIP255M 的特性极相似，而 SC100.26 的拉托拉值不好。

8）压缩性 图 2.4-13 示成形压力与压坯密度的关系。和 MH100.24 相比，NC100.24、HC100.24 及 SC100.26 的压缩性都有不同程度的增高，其中 SC100.26 的压缩性优于 KIP255M。可是，在高的成形压力下，KIP255M 和 SC100.26 的压缩性相当。就平均值来看，压缩性最好者为 SC100.26，其次依次为 KIP255M、HC100.24、NC100.24、MH100.24。

9）烧结密度 图 2.4-14 示成形压力与烧结体密度的关系。它们的倾向性和压缩性相同。

10）尺寸变化 图 2.4-15 示成形压力与尺寸变化的关系。SC100.26 的尺寸收缩最小，其次为 HC100.24、NC100.24、MH100.24、KIP255M，依序尺寸收缩变大。因此，若将原来使用的一个铁粉牌号（例如 MH100.24）更换为其他铁粉牌号，成形模具的尺寸必须改变。

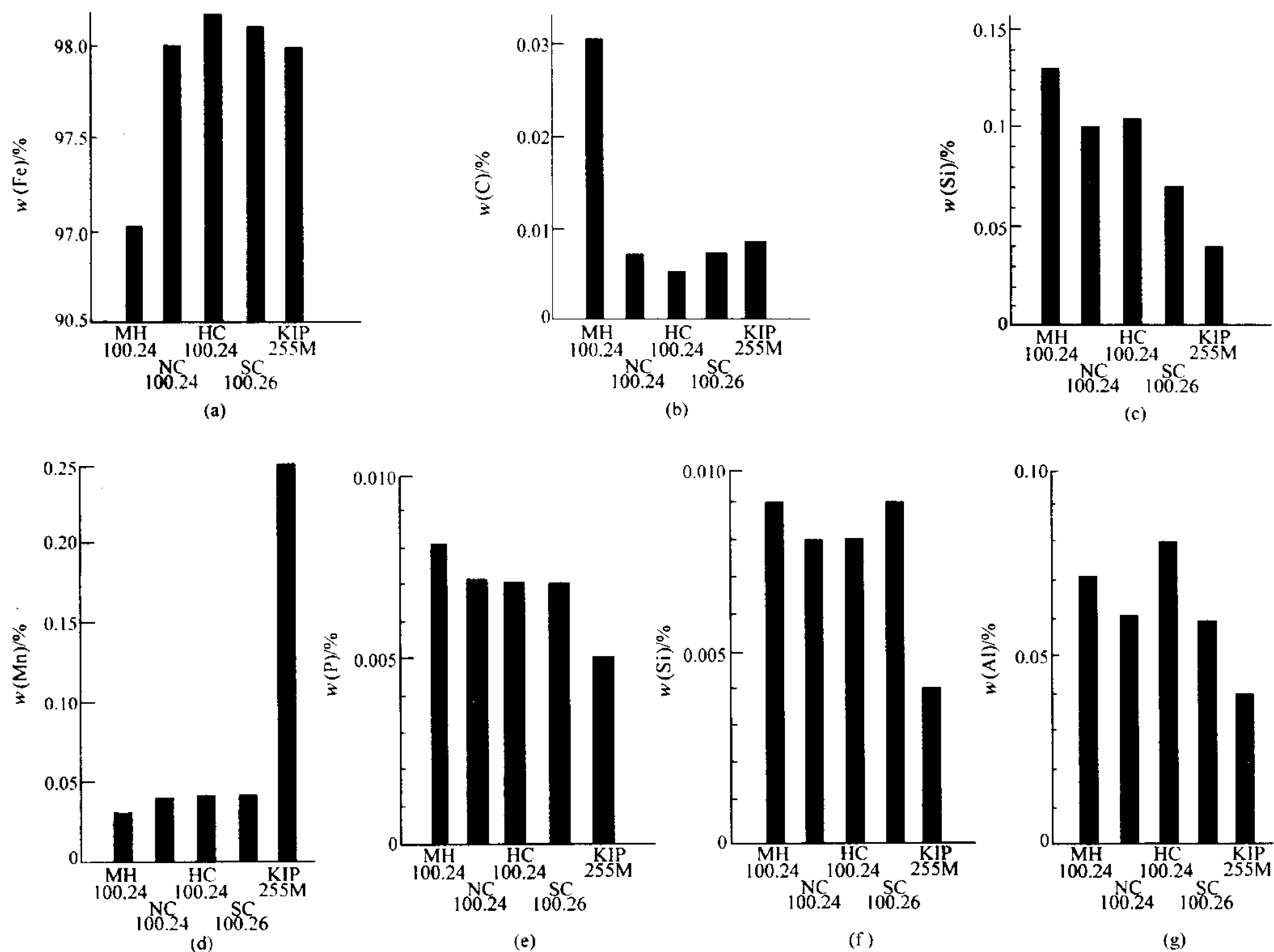


图 2.4-10　各牌号铁粉的 $Fe_{金属}$（图 a）、C（图 b）、Si（图 c）、Mn（图 d）、P（图 e）、S（图 f）及 Al（图 g）含量

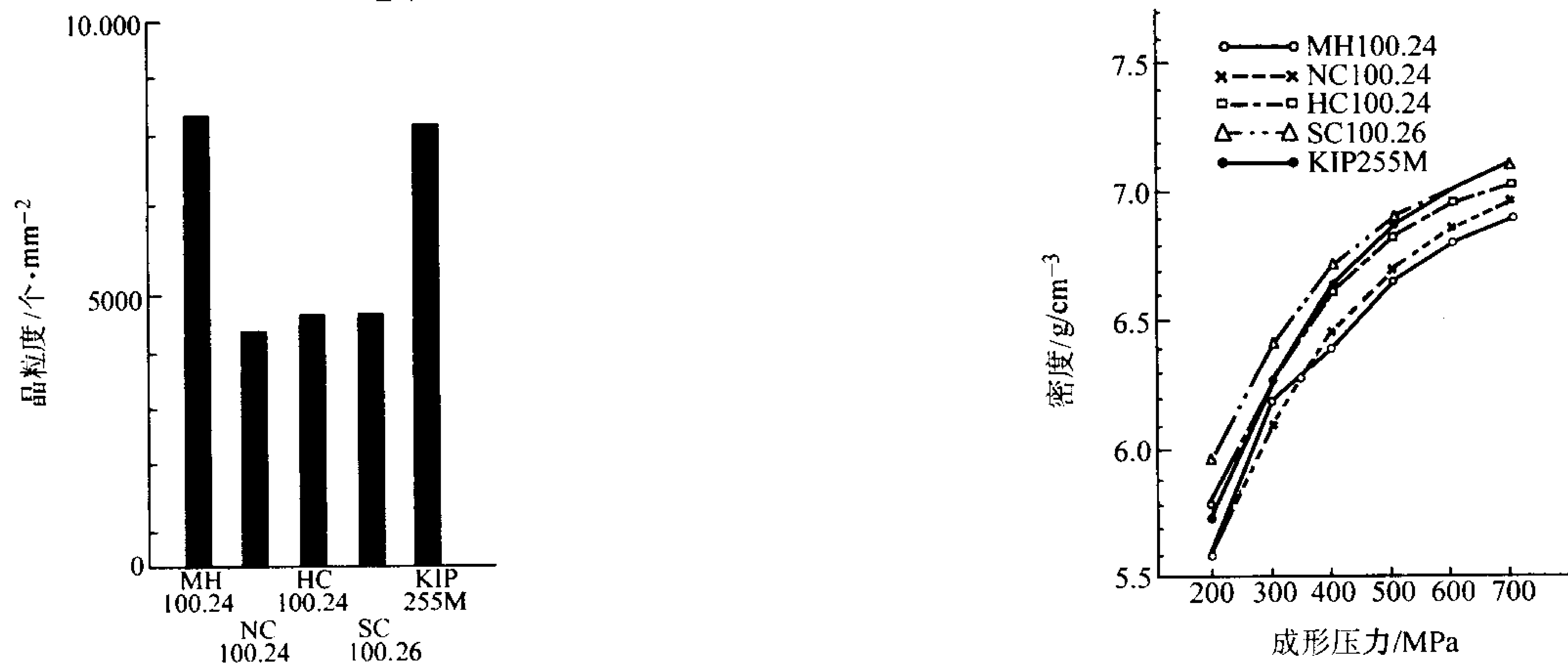


图 2.4-11　各牌号铁粉的晶粒度

图 2.4-13　各牌号铁粉的压缩性

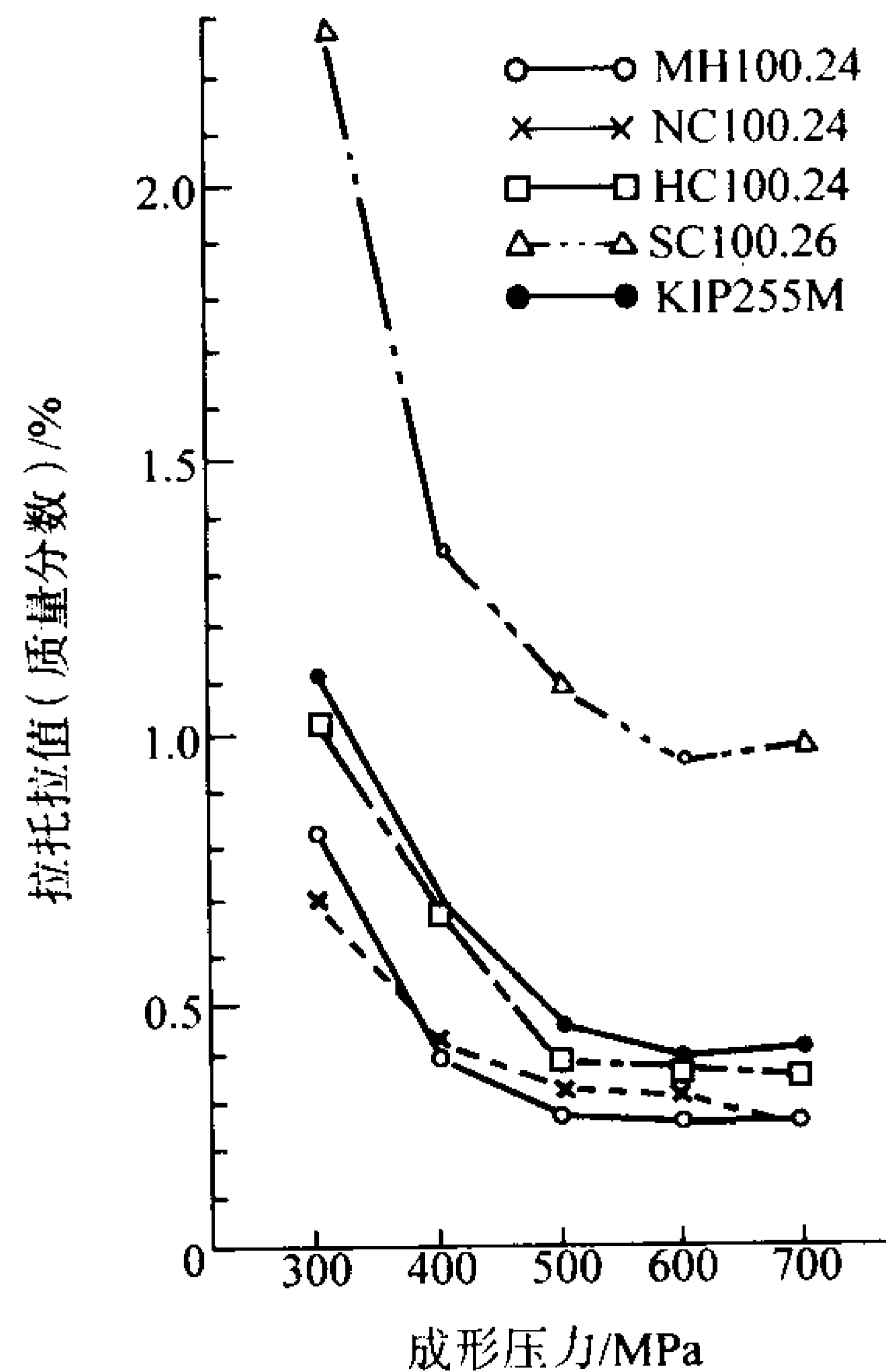


图 2.4-12　各牌号铁粉的拉托拉值

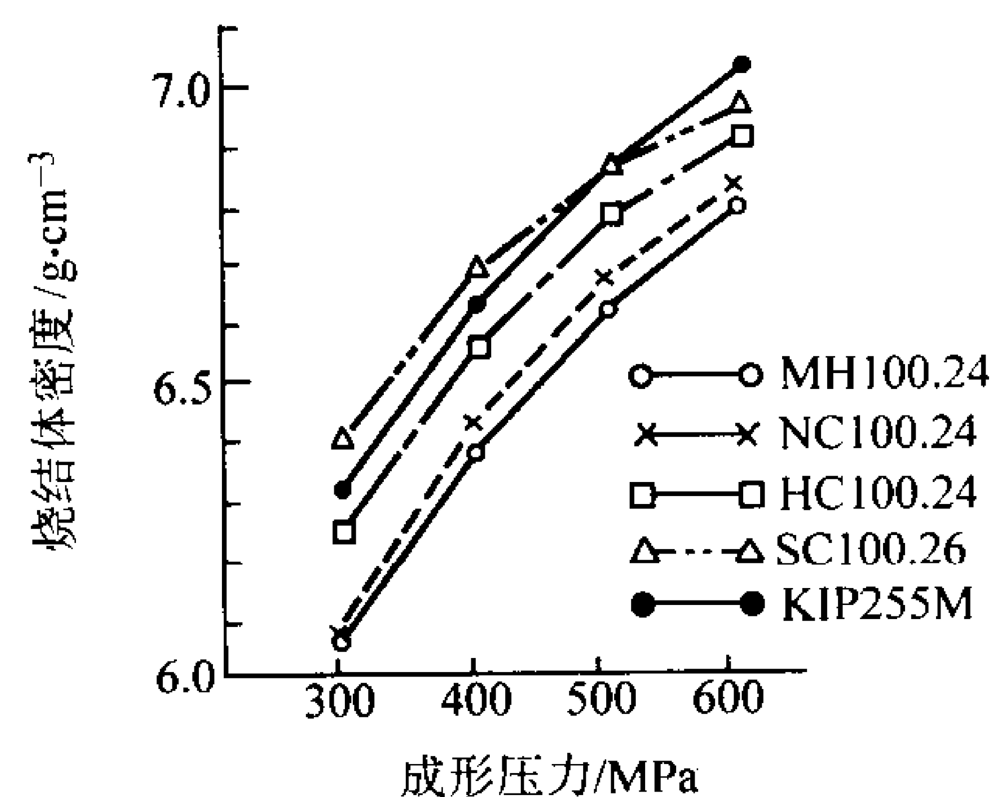


图 2.4-14　各牌号铁粉的烧结体密度

11）抗拉强度　图 2.4-16 示成形压力与抗拉强度的关系。MH100.24 与 NC100.24 的特性相似。KIP255M 的曲线是直立的，而赫格纳斯的 HC100.24 与 SC100.26 牌号的曲线都呈弯曲状。其中，在高的成形压力下，SC100.26 的抗拉强度已不可能增高。

12）伸长率　图 2.4-17 示成形压力与伸长率的关系。伸

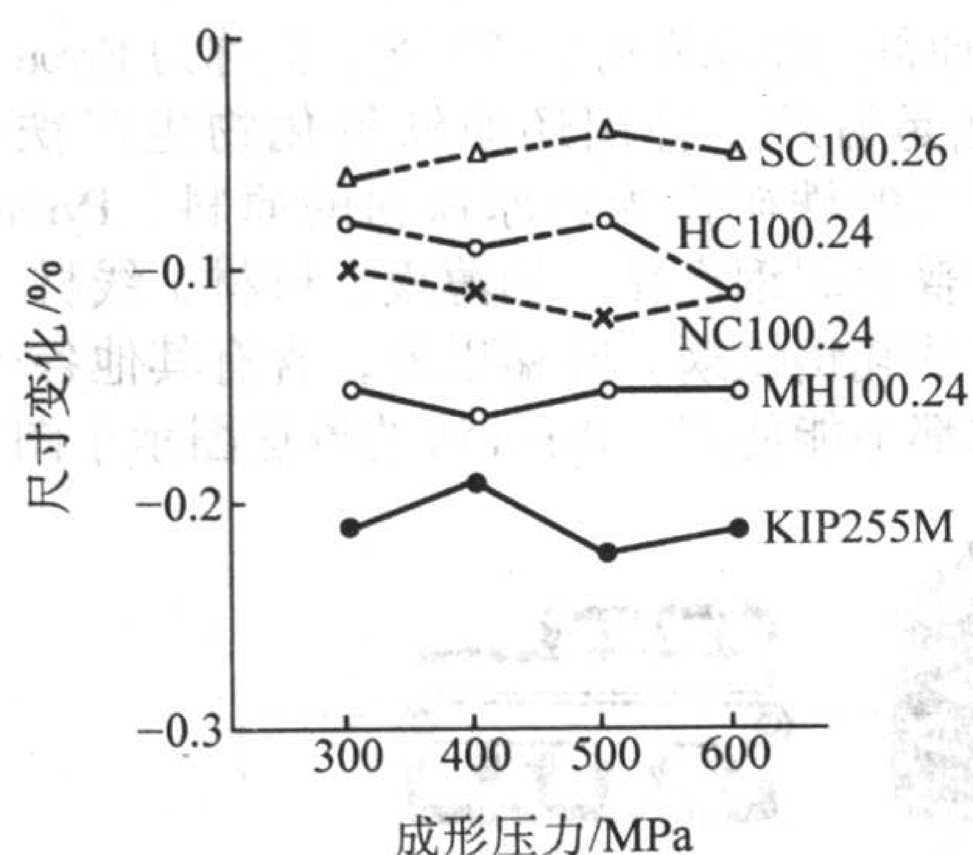


图 2.4-15　成形压力与尺寸变化的关系

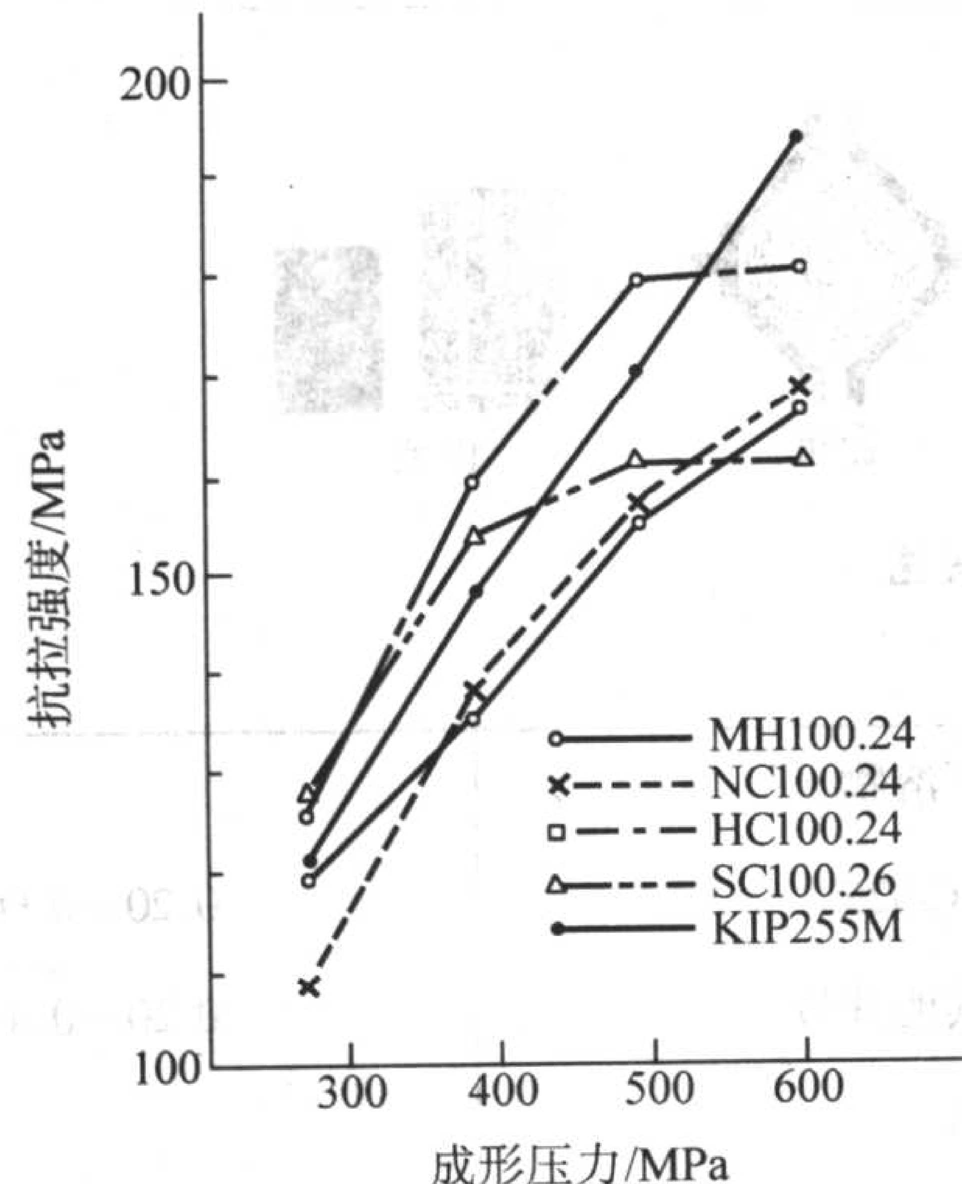


图 2.4-16　各牌号铁粉的抗拉强度

长率和抗拉强度的趋向相同，KIP255M 的伸长率最大。成形压力低于 400 MPa 时，HC100.24 的伸长率比 KIP255M 大，可是成形压力高于 400 MPa 时，HC100.24 的伸长率增大不多。

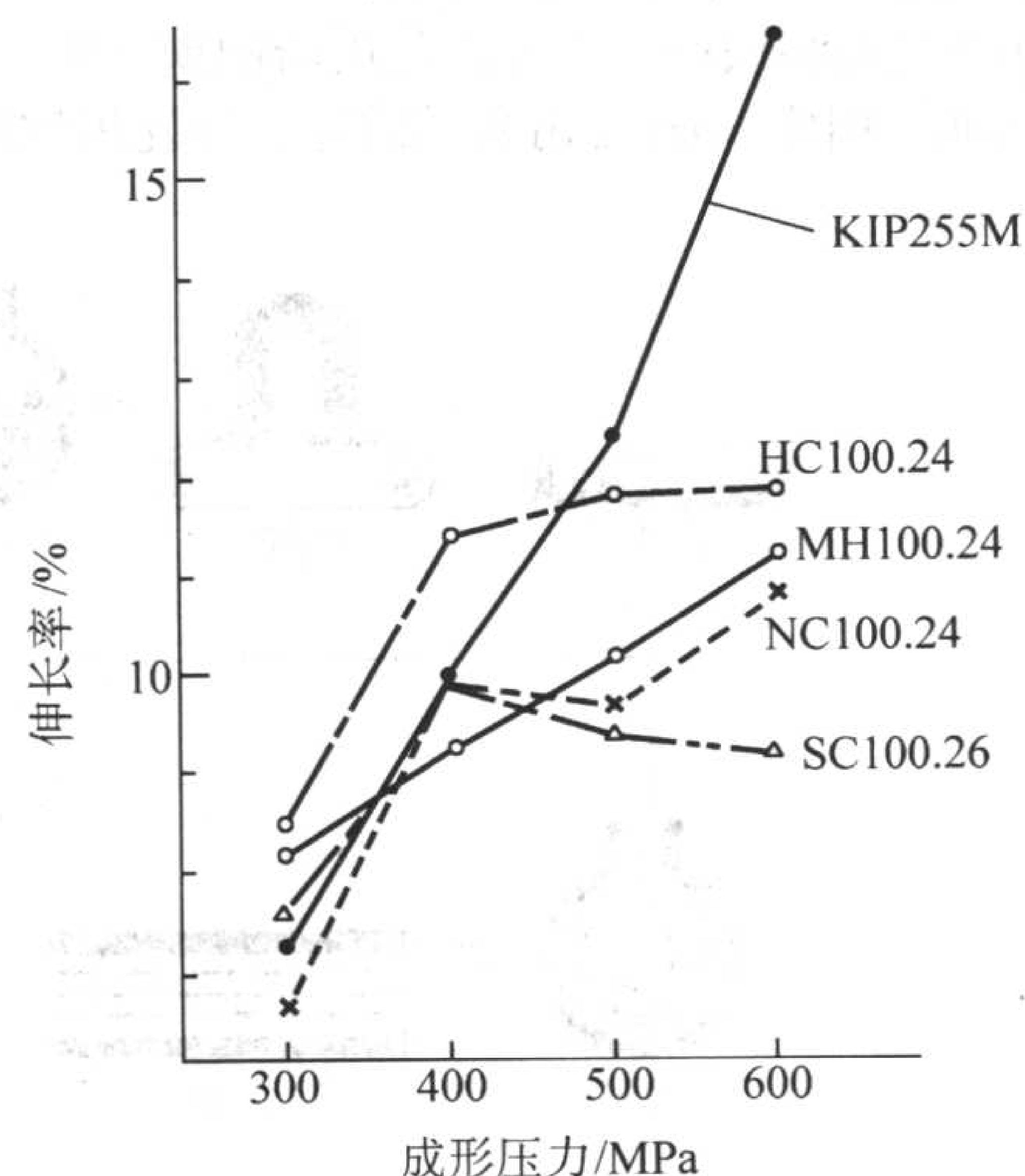


图 2.4-17　成形压力与伸长率的关系

13）铁粉的断面组织　图 2.4-18 示铁粉的断面组织。除晶粒大小不同外，没有看出不同的组织。

从以上对各种铁粉牌号的分析，可得出下列结论：

由铁矿粉制取之铁粉 Si 含量高，由轧钢铁鳞制取之铁粉 Mn 含量高。这可能主要由原料决定的。Si 以 SiO_2 形态存在。为此，赫格纳斯公司一直在设法降低铁矿粉的 SiO_2 含量，据文献，该公司 1985 年将精矿粉的 SiO_2 含量从 1976 年

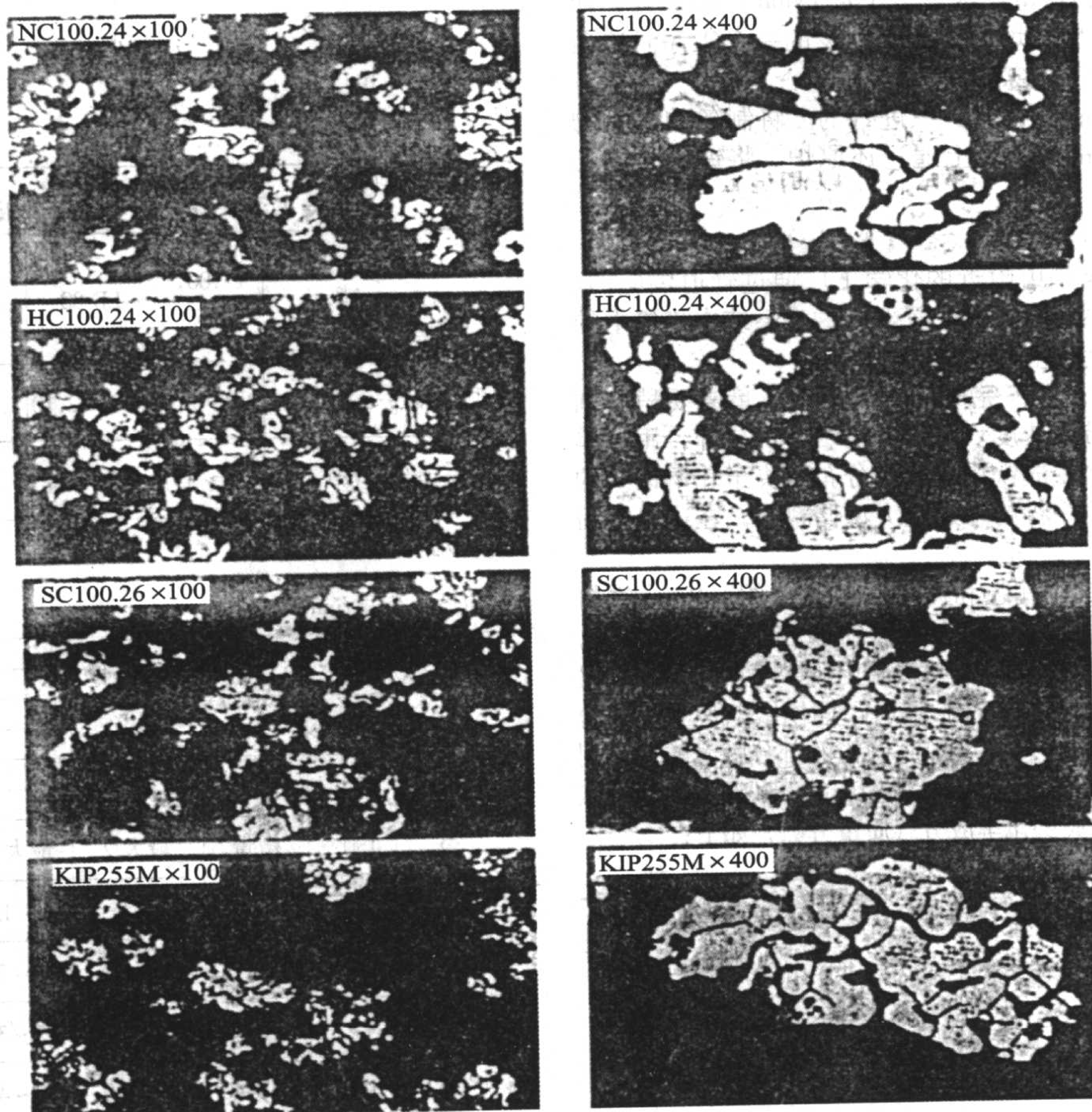


图 2.4-18　铁粉的断面组织

的0.45%左右减低到约0.15%。

HC100.24与SC100.26的粒度分布细粉偏多，而KIP255M正好相反。

(4) 用氢还原铁鳞生产还原铁粉

与上述瑞典海绵铁粉生产工艺及川崎制铁（株）还原铁粉生产工艺不同，美国Pyron公司采用的是，以轧钢铁鳞为原料，用氢气为还原剂的还原铁粉生产工艺，简称为Pyron法。

Pyron法是另外一种用还原铁氧化物生产铁粉的方法，而不是用研磨的铁矿作为还原铁粉的原料。Pyron法使用的是来自生产普通碳钢产品，如薄板、棒材、线材、板材和管材的轧钢厂的轧钢铁鳞。除锰以外，含有其他各种合金元素的轧钢铁鳞都不能使用。Pyron法的流程图示于图2.4-19。

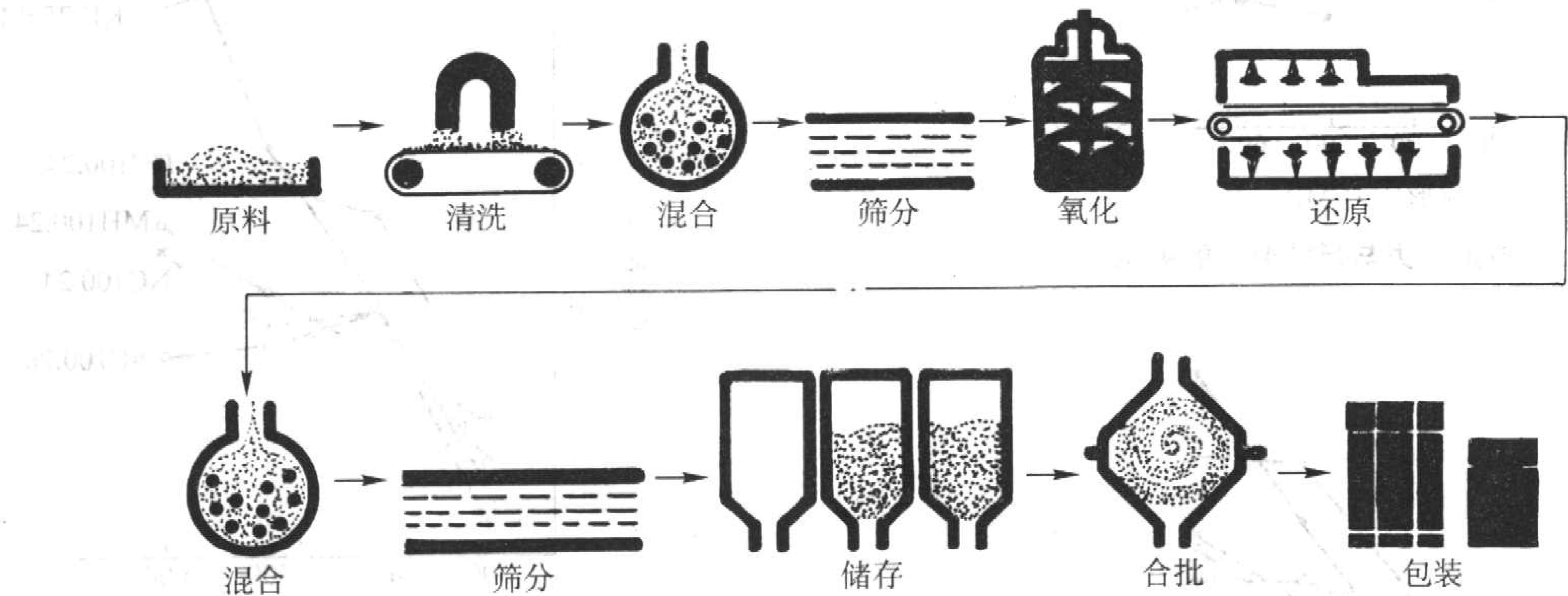


图2.4-19 Pyron铁粉生产工艺流程图

工艺条件

将来自不同工厂的轧钢铁鳞用分层法堆置在储料场上进行混合。储料场相当大，其储存量足够3个月以内不间断供料给工厂使用。将铁鳞送到工厂时，要将铁鳞进行清理，把大的、不需要的东西筛出。然后进行磁选，以除去砂石、夹杂或其他非磁性材料。随后将轧钢铁鳞连续球磨、研磨到-100目。精心控制操作可保证得到所要求的粒度分布。

在980℃左右下氧化，将存在于轧钢铁鳞中的铁氧化物FeO和Fe_3O_4转变成Fe_2O_3。这个工序是Pyron法的关键，同时是保证Pyron铁粉性能均匀所必不可少的一个工序。这项作业采用的是烧煤气的多炉床焙烧炉。

氢还原是在37 m长的电炉中进行的。将制备的氧化物由焙烧炉装在183 cm宽的带上通过还原炉。将铁氧化物还原成铁：



$$Fe_2O_3 + 3H_2 \longrightarrow 2Fe + 3H_2O$$

在此反应中所用的氢是由附近的化学工厂通过管道供应的。氢在一完全封闭的系统中通过炉子，在这个系统中将氢中的水脱除后，将未消耗的氢再送入炉中使用。

还原是在980℃左右下完成的。为控制质量需要稍微调整一下温度和传送带的速度。制得的烧结粉块易碎，用简单的研磨操作就能将之变成铁粉。粒度分布取决于轧钢铁鳞的初始研磨。从研磨工序将粉末送至大型储料仓，在这里将粉末进行粗筛和合批。

Pyron铁粉具有细小孔隙和海绵状显微组织。Pyron铁粉颗粒内部结构中的孔隙比瑞典海绵铁粉颗粒中的要细得多，因为瑞典海绵铁粉由于长时间的高温还原处理导致孔隙粗化。鉴于Pyron铁粉的细孔结构，其压坯比由其他工业铁粉压制的压坯烧结的要快一些。Pyron铁粉的部分牌号的性能列于表2.4-4。表2.4-5列出了用Pyron法生产的氢还原铁粉的特点和用途。Pyron粉末的典型化学成分（质量分数）如下：

%

TFe（所有牌号）	97.0~98.5
C（所有牌号）	0.01~0.05
S（所有牌号）	0.005
P（所有牌号）	0.012
Mn（所有牌号）	0.40~0.65
酸不溶物	
AC-325	0.20~0.90
其他牌号	0.20~0.45
氢损	
D-63	0.20~0.30
AC-325	1.00~1.75
R-12	最大2.50
其他牌号	0.70~1.20

表2.4-4 Pyron铁粉的物理性能

性能		P-100，D-63	LD-80	R-80	R-12	AC-325
松装密度/g·cm^{-3}		2.3~2.5	1.75~2.10	1.0~1.5	1.0~1.5	2.2~2.5
Hall流动性/s·(50 g)$^{-1}$		27~35	35~不良	不良	不良	不良
筛分析/%（质量分数）						
泰勒筛号	粒度/μm					
+20	850	—	—	—	最大2	—
+35	425	—	—	—	10~20	—
+60	250	—	—	—	20~30	—
+80	180	微量	最大2	最大2	10~20	—
+100	150	最大2	1~12	1~12	5~15	微量
+150	106	10~15	15~20	15~20	10~20	微量
+200	75	15~25	15~30	15~30	5~15	0.2
+325	45	25~40	20~40	20~40	3~10	最大5
-325	<45	28~45	15~35	15~35	最大12	最小95

表 2.4-5 Pyron 氢还原铁粉的性能与用途

性能	用途
强度/重量比高	为了储存油需要有高的连通孔隙度的低密度。高强度铁轴承和结构零件
生坯强度高	低密度易碎零件。添加在其他铁粉的合批料中以提高生坯强度。摩擦材料元件
松装密度低	摩擦材料元件。添加在其它铁粉的合批料中以减低松装密度
尺寸稳定性	需要具有良好的强度、切削加工性和淬硬性、公差严格，低或中等密度的铁－铜或铁－铜－碳轴承和结构零件

1.2 电解铁粉生产

用电解沉积制造的铁粉，在所有工业生产的各类铁粉中纯度最高。由于它的纯度高和颗粒形状不规则，电解铁粉的压缩性高和生坯强度高。尽管有这些优点，但由于生产成本高，目前电解铁粉用量有限。在美国的各种应用中，电解铁粉的平均消耗水平仅约为 270 吨/年左右。在对雾化制粉工艺进行改进和使生产的铁粉具有较低的氧含量和中等纯度以前，电解铁粉曾广泛用于制造常规粉末冶金零件。

多年来，电话工业均使用电解铁粉制造的铁粉芯。一些电解铁粉仍然用于制造磁芯和粉末冶金磁体。近年来，电解铁粉由于纯度高，出现了一些新应用。这些应用有，用作干式上色剂普通纸复印机中的显色介质载体和用作食品的富铁添加剂。在所有其它工业生产的铁粉中，在纯度方面，羰基铁粉与电解铁粉极其相似。然而，羰基铁粉的价格高一点，同时碳和氮的含量都较高。

(1) 工艺条件

用电解法制造金属粉末时，可采用下列两种方法之一：①在不锈钢阴极上直接形成松散黏附的粉末沉积物；②在阴极上沉积出精炼金属的平滑的致密层，随后将之进行研磨，以制造粉末。采用哪一种方法主要决定于所加工金属的电化学极化特性。对于电化学极化特性高的金属，例如铁、镍和钴，要使电流密度变化较小，就需要阴极电位变化大。因此，由这些金属就容易制得平滑的黏着的沉积物。而对于沉积电位与电流密度变化关系不大的金属，如铜、银、锌和钙，很容易制得海绵状或粉末状阴极沉积物，可周期地从阴极表面刮下阴极沉积物。鉴于电解铁粉的制造涉及到致密的、黏着的阴极沉积物的破碎和研磨，因此，要求这些沉积物是脆性的。用适当控制电解槽工艺可增强阴极沉积物的脆性。

对于电解沉积铁，通常采用两种电解液——氯化物槽和硫酸盐槽。两者相比，每一种电解槽均有其局限性和优点。由于氯化亚铁在水中的溶解度较大，所以氯化物槽铁的浓度较高。铁的浓度高可提高槽的导电性，从而降低电能消耗。然而，氯化物槽比硫酸盐槽腐蚀性强。用氯化物槽生产的铁粉和铁片都含有少量的氯化物（约 0.10%），这比在硫酸盐槽产品中所发现的残余硫更有害。而对于硫酸盐槽，为增高导电性，通常是将硫酸铵添加到硫酸盐槽中。

(2) 工业性生产方法

目前在美国，SCM 金属制品公司是电解铁粉的惟一生产厂家，其电解铁粉和铁片的生产能力为 2 700 吨/年。电解铁片作为特殊合金的熔炼原料出售。生产工艺是以硫酸盐电解液与可溶性阳极为基础。

电解槽是由混凝土制成的并有纤维玻璃衬里。槽内部尺寸约 3 m 长 × 0.75 m 宽 × 0.75 m 深。电解液由硫酸亚铁和硫酸铵组成。每一个槽都有 17 个自耗阳极和 16 个阴极。电流密度为 215 A/m²。直流电是由可控硅整流器提供的。沉积周期通常是 96 h，这时，在阴极上生产的沉积物厚约 3 mm。阴极电流效率为 95%。

每日都要检查电解槽的短路，这是由于在阴极边缘处有快速长大的枝晶所致。每周要分析一次槽液，并将 Fe^{2+}、$(NH_4)^+$ 和 pH 值调节到规定的水平。在阳极中存在的杂质会生成阳极泥，这是由于阳极的电流效率比阴极稍高，从而导致槽的 Fe^{2+} 离子浓度逐渐增高。将阴极和粘附的金属沉积物在水中进行彻底清洗，以除去电解液溶液。对于达到低的总含硫量，这种清洗特别重要。

使阴极通过一自动剥离机，将沉积的铁从阴极上剥下来。在一齿形滚压破碎机中将沉积物破碎成尺寸约 15 mm 的碎片。将这些铁片在封闭式连续球磨机中进行研磨，这时球磨机中要充满惰性气氛，例如氮，以防止过分氧化和保证安全。通常的连续球磨机可装 1 600 kg 研磨料和 5 000 kg 直径为 50 mm 的钢球。用间歇式球磨机以直径 25 mm 的钢球进一步研磨到 200 目或更细的粉末。研磨的粉末用筛和空气分级器进行分级。粉末于这种状态下可用在某些化学应用和食品富铁中。

可是，对于大多数粉末冶金应用，则需将粉末在还原气氛中进行退火。经退火的粉末光亮、柔软。退火是用带式炉在氢或分解氨中进行。要将退火的条件调整到符合粉末的粒度级，以免形成过硬的烧结粉块。

保证均一性的混合合批是最终一道加工工序。合批是在容量 11 400 kg 的混料机中进行的。此外，要抽取试样进行各种质量控制检验，其中包括化学和物理分析。

(3) 粉末性能

表 2.4-6 比较了压制级电解铁粉（退火的）的性能和标准的雾化铁粉与还原铁粉的性能❶。由于电解铁粉纯度高和具有不规则的颗粒形状，所以它的压缩性和生坯强度极好。图 2.4-20 的曲线给出了这种粉末的压制性能。若采用其他粉末，难以成形和制作形状复杂且脆弱的零件，而采用电解铁粉则可做到，这不仅由于它具有良好的压缩性，还由于电解铁粉的本征性低硬度和不含有耐火材料与氧化物夹杂（例如氧化铝和二氧化硅），不会使阴模过分磨损，电解铁粉也具有用较合理的压制压力能达到的优异的烧结体性能（特别是延性和尺寸精度）。图 2.4-21 为烧结体性能与生坯密度的关系。

表 2.4-6 压制级电解铁粉的化学和物理性能

性　能	电解铁粉	还原铁粉	雾化铁粉
化学组成(质量分数)/%			
TFe	99.61	98.80	99.15
不溶物	0.02	0.10	0.17
C	0.02	0.04	0.015
氢损	0.029	0.30	0.16
Mn	0.002	—	0.20
S	0.01	0.007	0.015
P	0.002	0.010	0.01
物理性能			
松装密度/$g \cdot cm^{-3}$	2.31	2.40	3.00
流动性/$s \cdot (50\ g)^{-1}$	38.2	30.0	24.5

❶ 这一节中所讨论的性能和应用都是以硫酸亚铁槽电解沉积生产的铁粉为基础。工业上也在应用氯化物槽，由这些槽生产的铁粉，除氯化物含量外，其性能和用硫酸盐槽生产的铁粉相似。

续表 2.4-6

性 能	电解铁粉	还原铁粉	雾化铁粉
筛分析(质量分数)/%			
+100 目	0.5	0.1	2.0
-100+150 目	13.1	7.0	17.0
-150+200 目	22.6	22.0	28.0
-200+325 目	29.4	17.0	22.0
-325 目	34.4	27.7	22.0
压制性能①			
生坯密度/g·cm^{-3}	6.7	6.51	6.72
生坯强度/MPa	19.7	19.0	8.4

① 414 MPa 压制，含 1% 硬脂酸锌。

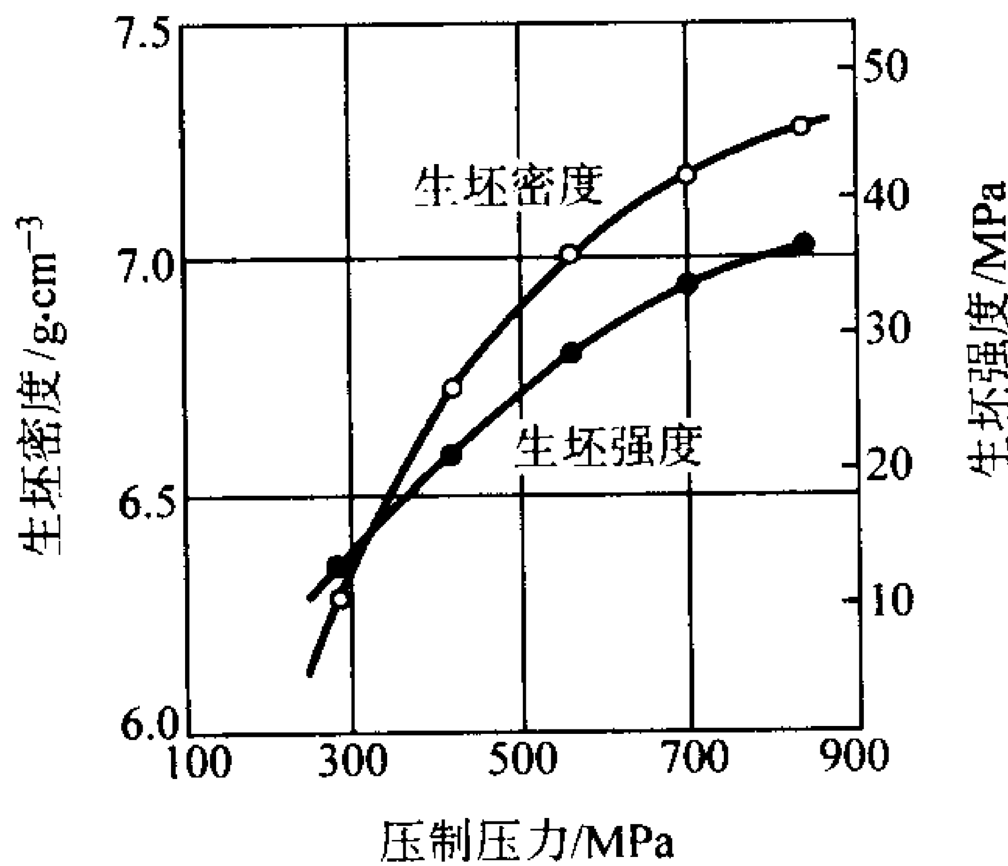


图 2.4-20 SCM A-210 电解铁粉的压制性能（为了润滑在粉末中混入了 0.5% 硬脂酸锌）

(4) 应用

电解铁粉的生坯强度高，压缩性高，颗粒形状不规则和纯度高，使之适合于许多粉末冶金应用。由于它的锰含量非常低，压制和烧结零件的延性极好。这使之对于需要采用二次压制和二次烧结加工工艺的高密度、精密公差应用是理想的。由电解铁粉制造的高密度零件很容易进行后续加工。由于具有不规则颗粒形状，由电解铁粉制造的复杂形状零件，在密度低于用形状较规则的雾化铁粉制造的场合下，就可消除连通孔隙。因此，电镀液截留于孔隙中或铜焊材料熔渗的可能性都很小。

在需要进行表面渗碳、淬火热处理的场合，往往指定用电解铁粉，因为由其制造的零件，表面硬化层深度均匀。由于没有可供渗碳气体进入的孔隙网络，因此，增碳只能通过零件表面的扩散来进行。为了最佳控制表面渗碳硬化，对于由电解铁粉制造的零件，推荐最小密度为 7.2 g/cm^3。

电解铁粉由于压缩性高和不含杂质，也用于制造软磁零件。为了使磁性能最高，软磁零件应由含最少量润滑剂的粉末混合物压制到最高密度，同时应在分解氨、真空或氢中烧结，以将碳的含量减到最少。

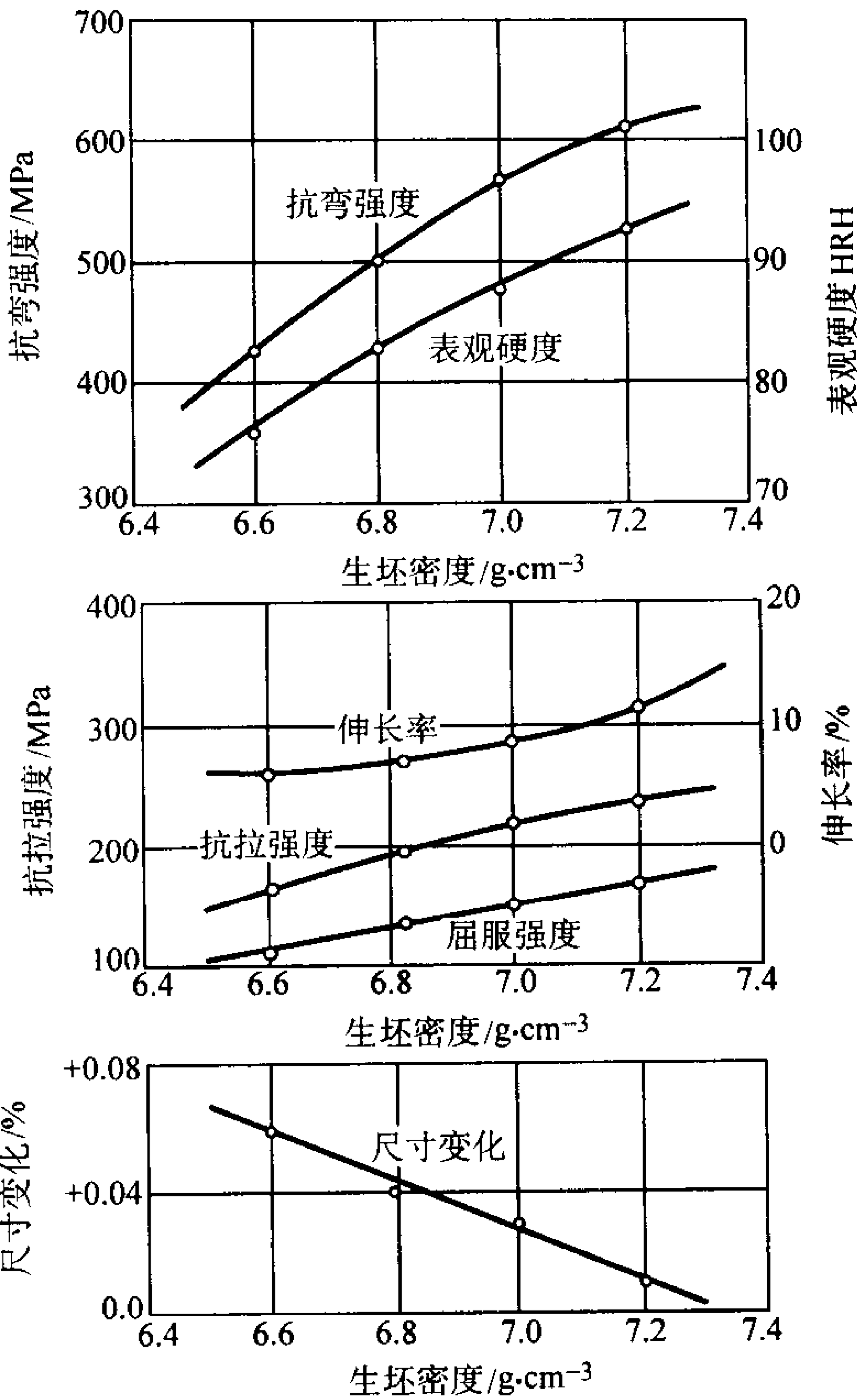


图 2.4-21 压制和烧结的电解铁粉压坯的力学性能

（将 SCM A-210 粉末与 0.5% 硬脂酸锌相混合，压制成标准的 MPIF 试棒，并在分解氨气氛中于 1 120℃ 下烧结 30 min）

大部分强度较高的烧结镍钢都是由电解铁粉制造的，因为这时所含的孔隙较细。电解铁粉的生坯强度优异，这也使其成为用作切割砂轮和金刚石粘结锯片胎体的理想材料。在全密实的应用中，电解铁粉的氧化物含量（酸不溶物）低是造成其动态性能，例如冲击和疲劳强度优异的原因。很细的退火电解铁粉（<325 目）用于制造无线电、电视和其他音频装置用的铁磁性磁芯。

为精密控制粒度范围而筛分过的退火电解铁粉，可用作普通纸复印机用上色剂的显色剂或载体。高纯粉末的颗粒形状和磁性质量，使之可制造具有高负载特性的磁刷，这些特性使之可将上色粉均匀地转印到纸上，从而可复印出高对比度的复印件。

将未退火的超细（平均粒度约为 10 μm）电解铁粉用于食品富铁。电解铁粉的这个牌号符合或超过了食品化学法规的技术条件。除了具有这项用途所要求的高纯度外，这些粉末由于表面积大，在生物有效性方面都超过了其它铁粉，例如羰基铁粉和还原铁粉。

表 2.4-7 列出了各种牌号的电解铁粉的性能。

表 2.4-7 不同牌号的电解铁粉的性能

性 能	压制粉末			铁磁芯粉末				复印机粉末		食品富铁粉末
	A-210	A-220	A-221	A-233	A-234	A-251	A-270	A-277	A-278	A-131
化学组成（质量分数）/%										
Fe	99.61	99.25	99.50	—	—	—	—	99.50	99.50	98.30
C	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.10	0.02	0.02	砷 <0.000 4 铅 <0.001 0

续表 2.4-7

性　　能	压制粉末			铁磁芯粉末				复印机粉末		食品富铁粉末
	A－210	A－220	A－221	A－233	A－234	A－251	A－270	A－277	A－278	A－131
氢损/%	0.29	0.65	0.40	0.35	0.65	0.15	0.15	0.40	0.35	汞＜0.000 2
物理性能										
松装密度/g·cm^{-3}	2.31	2.30	2.25	2.31	1.75	2.30	2.43	2.50	2.60	2.1
筛分析（质量分数）/%										
－100 目	0.5	—	—	—	—	—	—	—	4.0	20～40 μm，25%
－100＋150 目	13.1	—	—	＜50 μm	＜40 μm	＜150 目	－14＋100 目	4.0	38.0	10～20 μm，35%
－150＋200 目	22.6	0.8	0.8	—	—	—	—	41.0	50.0	0～10 μm，40%
－200＋250 目	29.4	14.1	14.1	—	—	—	—	51.0	50.0	—
－325 目	34.4	85.1	85.1	—	—	—	—	4.0	—	—
生坯密度①/g·cm^{-3}	6.72	—	6.6	—	—	—	—	—	—	—
磁导率	—	—	—	中－高	中－高	高	高	—	—	—
Q－值	—	—	—	中－高	最高	低	低	—	—	—

① 414 MPa（60ksi）压制。

1.3　羰基铁粉生产

铁粉和镍粉一样，可用羰基合物法冶金工艺来生产。涉及羰基法的第一份专利是 Ludwig Mond 在 1890 年注册登记的。在本卷第 5 章“镍基粉末生产”部分简要评述了早期金属羰基合物的研究，重点是 Mond 的工作。此外，在这一章，在羰基镍粉末的讨论中还叙述了一些可生成的不同类型的金属羰基合物，以及用于生产主要金属和粉末产品的羰基合物的生成和离解反应。这一节仅仅涉及用离解五羰基铁生产铁粉。

（1）工艺条件

五羰基铁是生产羰基铁粉的原料，它是一种沸点为 102.8℃的液体。它是在较高压力和于 170～200℃下，使一氧化碳通过还原的海绵铁形成的。五羰基铁的物理性质如下：

分子式	$Fe(CO)_5$
颜色和状态（室温）	黄色黏性液体
分子量	195.9
铁	28.51%（质量分数）
熔点	约 21℃
沸点	102.8℃
比重	1.457（室温）
生成热	－964.0 kJ/（g·mol）

通常，所用的原料是表面面积大的氧化的铁粉或铁屑，它们在羰基化之前，要先在氢或其他合适气氛中进行还原。铁表面上有氧或氧化物存在会阻碍反应进行，但是有催化剂存在时可改进生成速率。

反应是放热性的。为得到工业性生产速率，羰基化是在 13.13～18.18 MPa 和 170～175℃的温度下进行的。如图 2.4-22 所示，五羰基铁的生成随着一氧化碳的压力增高而增加。提高温度时，反应速率增大。增高压力可防止羰基合物过分离解。当温度超过 200℃时，由于不平衡反应，一氧化碳向碳和二氧化碳的转化增强，结果羰基合物的产量迅速减少。然后，将五羰基铁进行冷凝，并用蒸馏进行提纯，随后，它又回复到九羰基二铁。

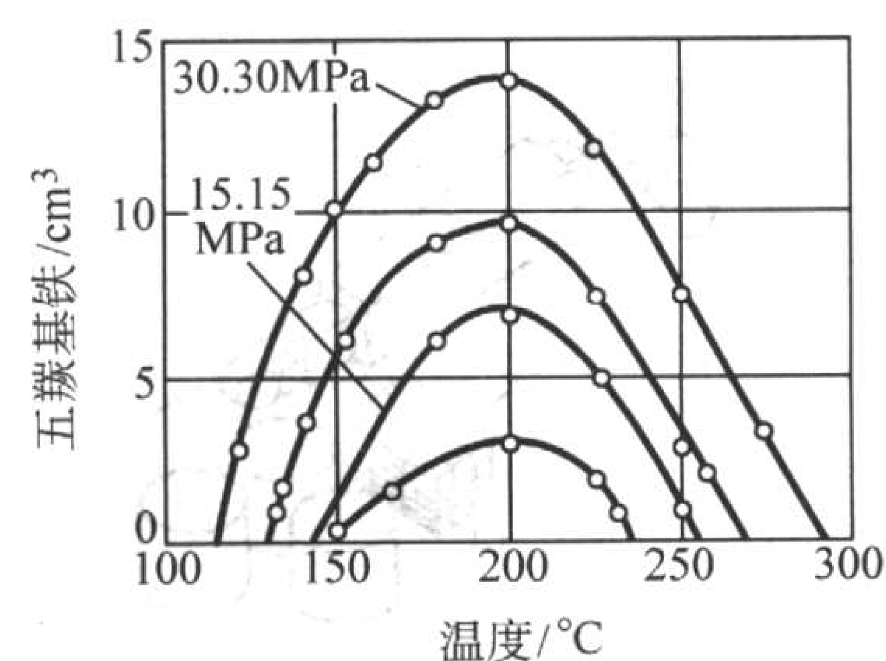


图 2.4-22　系统压力 10.10～30.30 MPa 和温度对五羰基铁生成的影响

九羰基二铁的离解速率与温度相关，在 200～250℃左右离解速率最大。温度较高时，生成的铁在一氧化碳气氛中会氧化，并生成高碳粉末。

（2）工业性生产方法

在美国，GAF 公司现在用羰基工艺生产高纯铁粉。一开始是在氢气中处理铁粉或海绵铁，以将表面的氧化物还原成金属铁。然后，使这种原料在压力和高温下与一氧化碳相反应，以生成液态五羰基铁。接着，使羰基合物蒸发和热离解，以生成“粗”羰基铁粉。用化学加工精制粗粉并进行机械分离，制成各种粒度级的粉末。粉末的碳含量最大可达到 0.8%，可将碳含量降低达 0.075%，以满足特殊需要。

（3）粉末性能

用羰基工艺生产的高纯铁粉，通常为球形（图 2.4-23），现有的几个牌号经 Fisher 亚筛析粒度为 2～9 μm，松装密度为

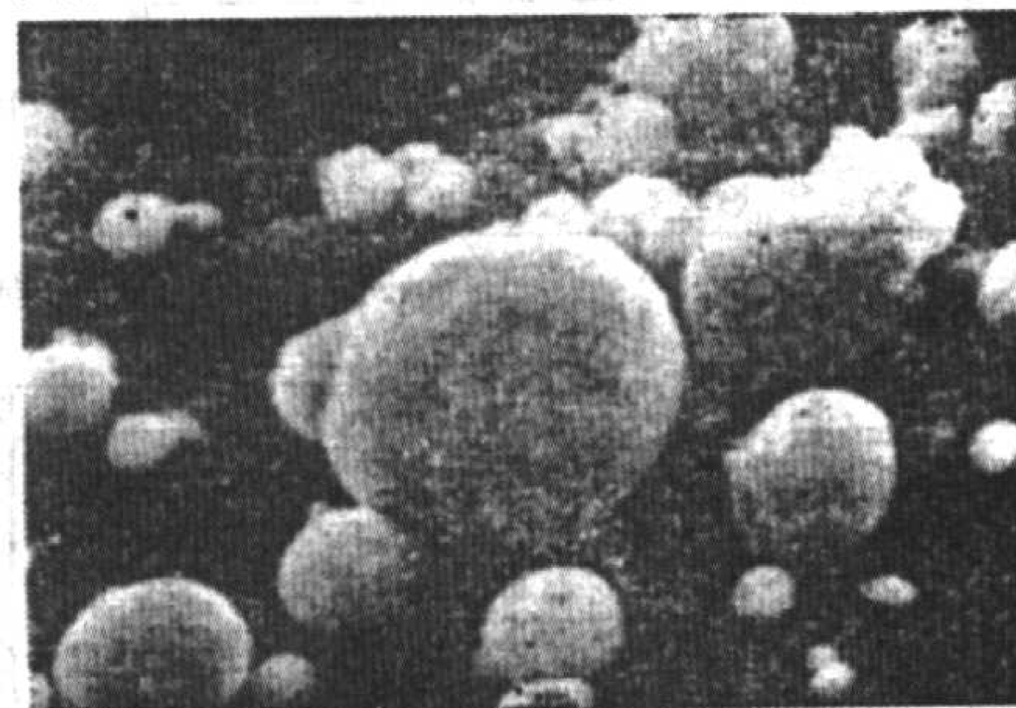


图 2.4-23　羰基合物离解生产的铁粉的扫描电镜显微照片（3 000×）

1.2～3.2 g/cm³。粉末可在接近大气压的压力下进行生产。由于有微量碳沉积在交替层中，粉末颗粒的特点呈现葱皮结构。粉末的纯度高，为生产磁芯和电子元件的极好原料。这种粉末在空气中容易氧化，为便于储存，在惰性气氛中进行包装。

这些粉末本质上不含有色金属，而含0.3%氧，0.075%～0.8%碳（取决于牌号）和0.05%～0.9%氮。也可买到合金粉末，其组成为92.5%铁（最小值）、0.8%碳、0.3%氧和6.0%氮。这些粉末的主要应用有：

1）无线电发射机、电话、电视、定向器、VHF和UHF电路，以及雷达设备用的高频磁芯；

2）磁流体离合器和制动系统；

3）碳化物和金刚石切削工具；

4）化学；

5）医药；

6）催化剂；

7）粉末冶金材料和合金；

8）金属陶瓷；

9）录像磁带；

10）食品富铁。

1.4 用水雾化法生产铁粉

现在工业上用水雾化法生产铁粉有两种生产工艺，一种为低碳钢水雾化法；另一种为高碳铁水雾化－脱碳还原法。

（1）低碳钢水雾化生产铁粉

用低碳铁水雾化生产铁粉是A.O.Smith公司在20世纪60年代初首创的。现在，用这种方法生产的铁粉比用其他方法生产的要多。这种粉末的压缩性高和纯度高是其应用面宽的主要原因。在许多要求优异力学性能的应用中都需要压缩性高或压制和烧结密度高。在粉末锻造和其它全致密工艺中，纯度高是最重要的。在这些场合，即使是少量氧化物存在，对动力学性能都是有害的。

1）工艺条件　在18 t或27 t的电弧炉中熔化低碳钢（通常含0.1%碳）。通过造渣，可除去或减少磷、硅和/或其他元素，以制成高纯铁水。图2.4-24为这种工艺的示意图。

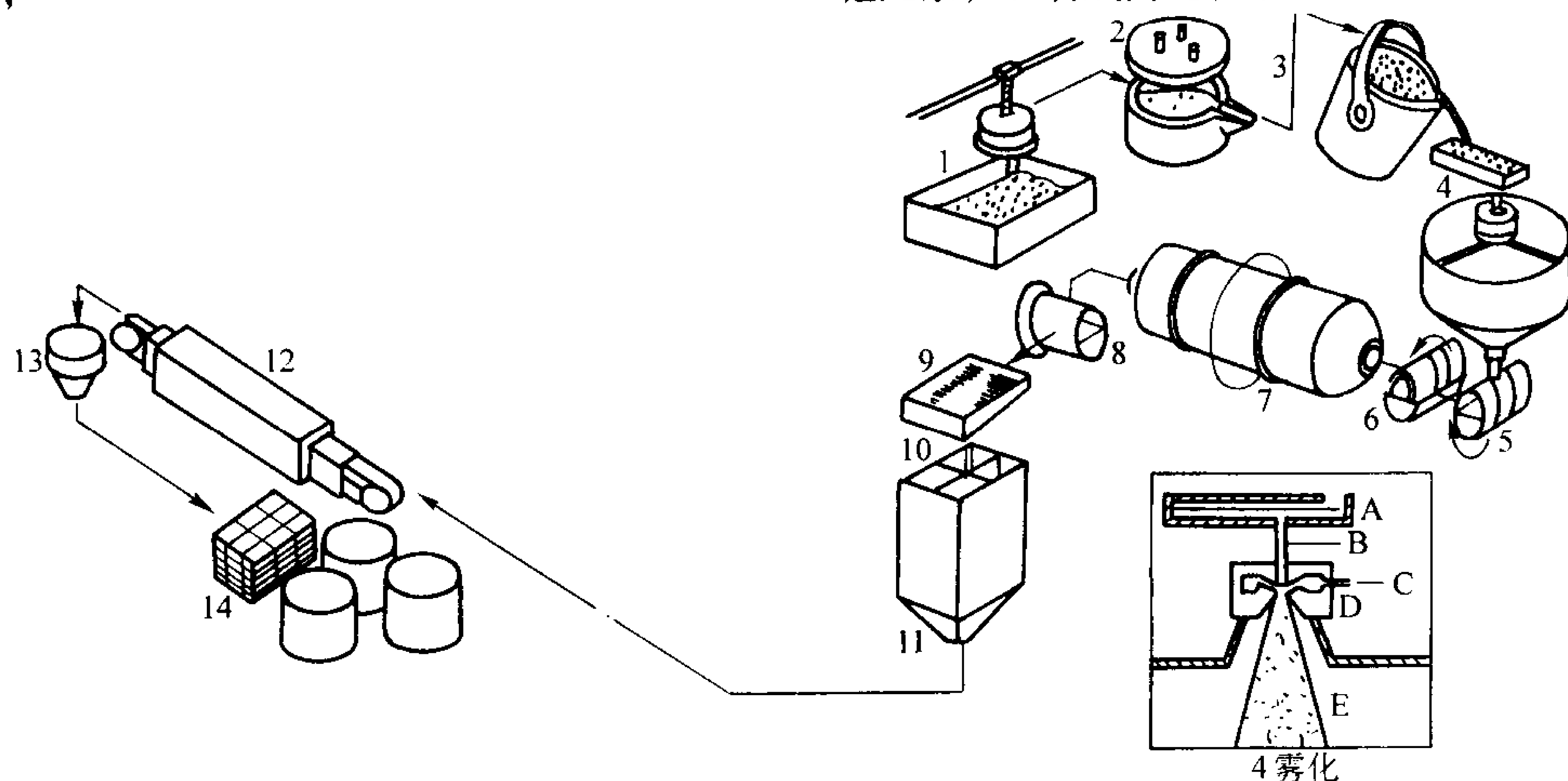


图2.4-24　用低碳铁水雾化生产铁粉

1—选择的废铁；2—电弧炉；3—钢液；4—雾化；5—湿磁选；6—脱水；7—回转干燥器；8—干磁选；9—筛分；10—混合均匀；11—退火与自动包装；12—在带式炉中于800～900℃下退火；13—混合均匀；14—自动包装；A—漏包；B—钢水流；C—高压水；D—喷嘴；E—雾化铁粉

水雾化是通过一多金属液流－水喷射系统在空气中进行的。图2.4-25是A.O.Smith最初的设计，它有8个独立的为细的水帘雾化的自由落下金属液流（每边4个）。水压约为8.3 MPa。为了获得最高效率和控制颗粒形状，与金属液流相交的水帘形成的角度可以调节。通常夹角为40°。各金属液流的金属流速通常为70 kg/min。流速可由漏包中漏嘴孔的大小来调整。为防止雾化时过分氧化，用挡板将每一排金属液流围了起来，并将惰性气体或还原性气体引入隔离的空间（图2.4-25）。

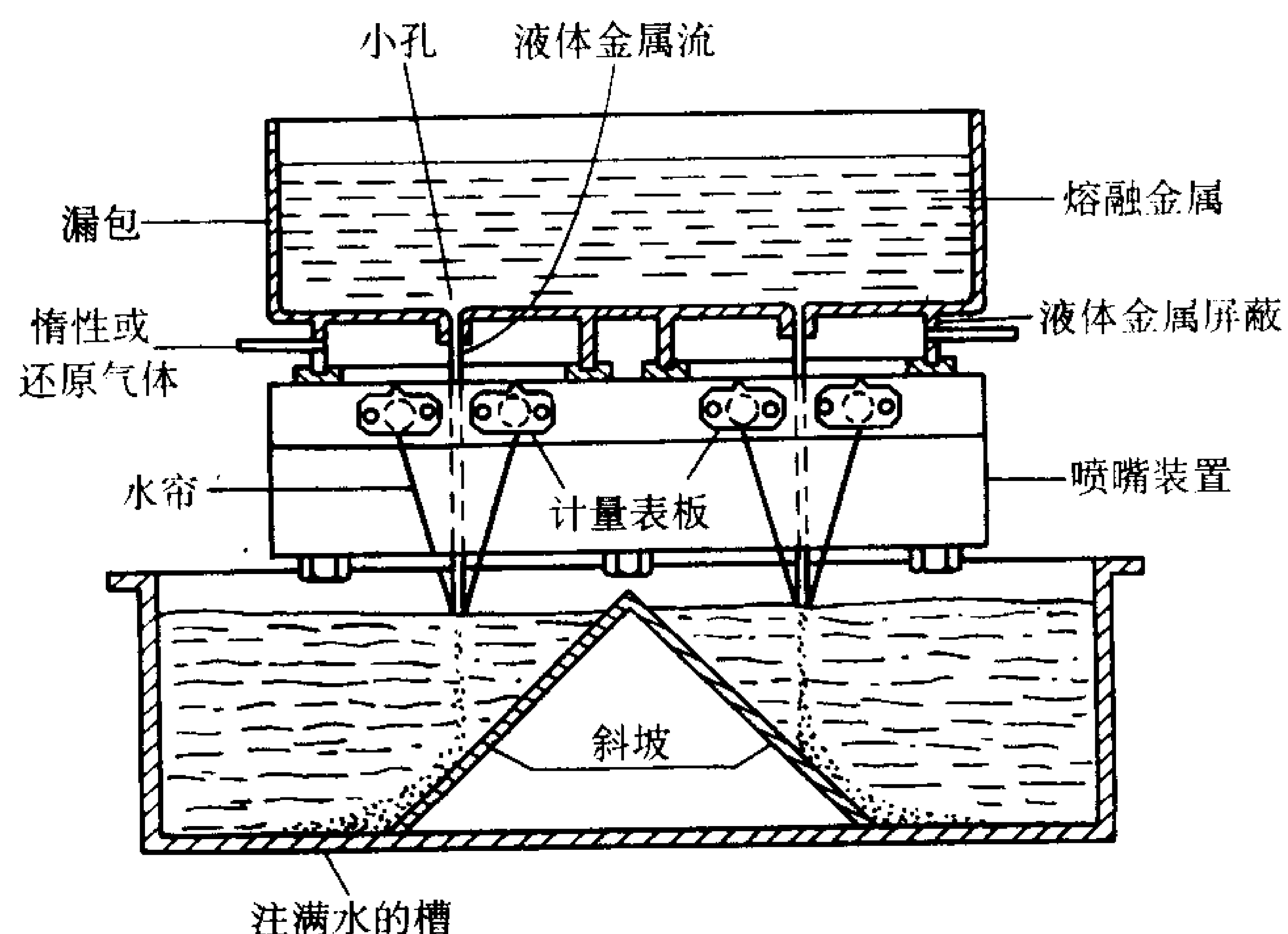


图2.4-25　铁的水雾化

使雾化粉末急冷并收集在充满水的容器中。容器中水的水平面要贴近雾化区，以防止粉末被空气氧化。集粉容器内有两个倾斜坡道，作用是：①使粉末横向斜着移动；②防止热粉末颗粒在喷嘴下面聚积；③防止形成焊接或烧结的块。粉末大部分是－60目的，化合氧和碳的含量都低于1%。

在磁选、脱水和干燥后，将粉末在带式炉中于约800～1 000℃下加热。炉子气氛是氢或分解氨。还原退火处理时，可将氧含量降低到小于0.2%，并可将碳含量减低到约0.01%。同时，粉末由于退火而软化。随后将烧结粉块进行锤磨，使之恢复到原来雾化状态的粒度分布，这时制成的粉末仅有轻微的加工硬化，按标准进行筛分和合批。

2）粉末性能　铁粉颗粒的结构密实，同时，颗粒的碳含量和氧含量低，这是其压缩性特别好的原因。这种密实颗粒结构使这种铁粉不同于用高碳铁雾化的铁粉。由高碳铁制取的粉末呈多孔性或海绵状，这是由于防止以后脱碳而添加铁氧化物或在雾化时部分氧化所致。

图2.4-26为模拟研究的结果，它表明了颗粒结构对生坯强度和压缩性的影响。数据是用以氮雾化制备的电解级铁，并用完全氧化为铁氧化物后，再在不同条件下进行还原，制成具有不同颗粒孔隙度和颗粒孔隙大小的不同粉末得

出的。高压缩性（压坯密度）要求颗粒内孔隙度低；改善压缩性就得牺牲生坯强度（图 2.4-26a）。然而，由于水雾化低碳铁粉的颗粒呈不规则状，因此，在较高的压制密度下，仍具有足够高的生坯强度，为此，这些粉末得到了发展。

残留碳含量低也是压缩性高和生坯强度高的一个原因，如图 2.4-27 用水雾化高碳铁脱碳生产的一些铁粉所示。正是由于这种残留化合碳的强烈淬硬作用，故制取的多种预合金粉都不含碳。换言之，碳以石墨状加入到粉末中，烧结时因合金化而生成钢。

用水雾化低碳铁制取的铁粉，其常用牌号的粉末性能列于表 2.4-8。这些粉末主要用于制取密度高于 6.6 g/cm^3 的常规压制和烧结的零件。这种粉末也适用于将预成形坯冷和热成形到接近理论密度。

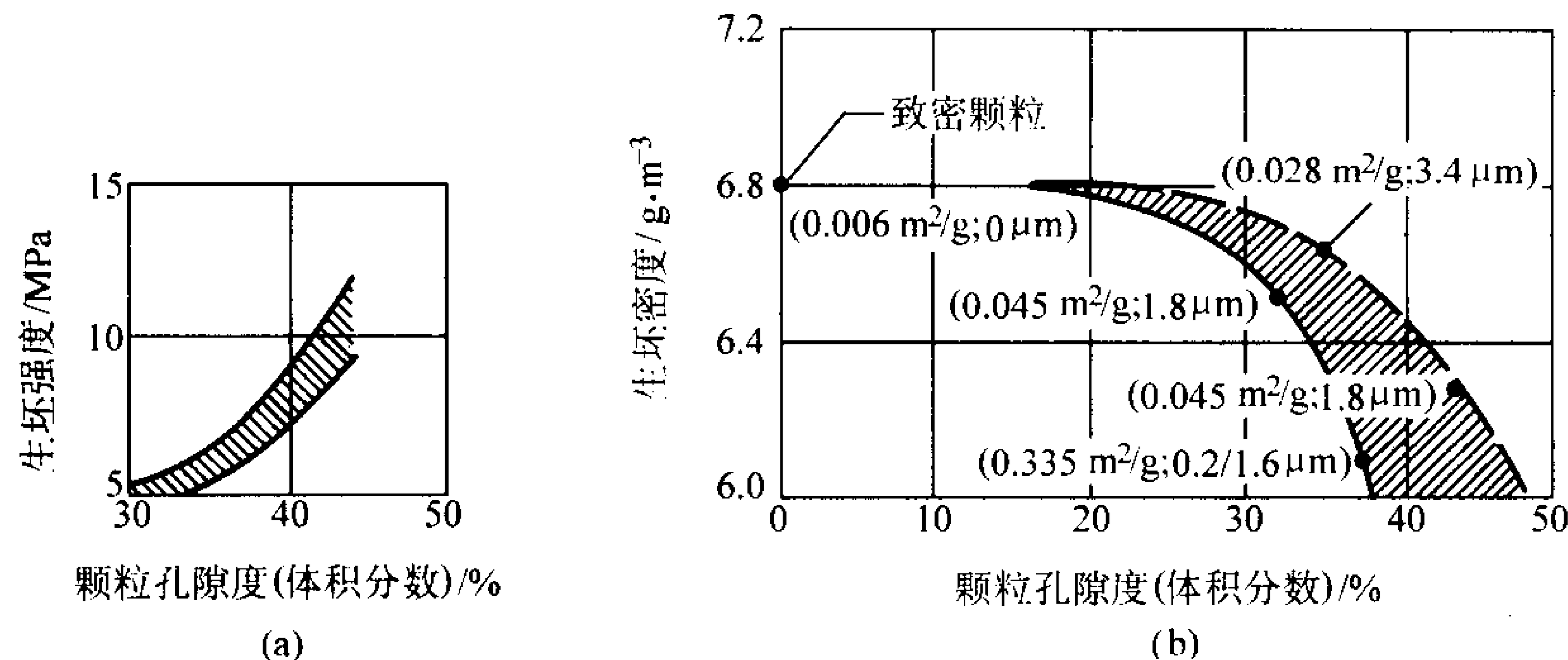


图 2.4-26　颗粒内孔隙度对密度和多孔性铁粉生坯密度及生坯强度的影响
用模壁润滑，于 414 MPa 下压制；括弧中的数字表示 BET 比表面积和粉末的平均颗粒内孔隙的大小

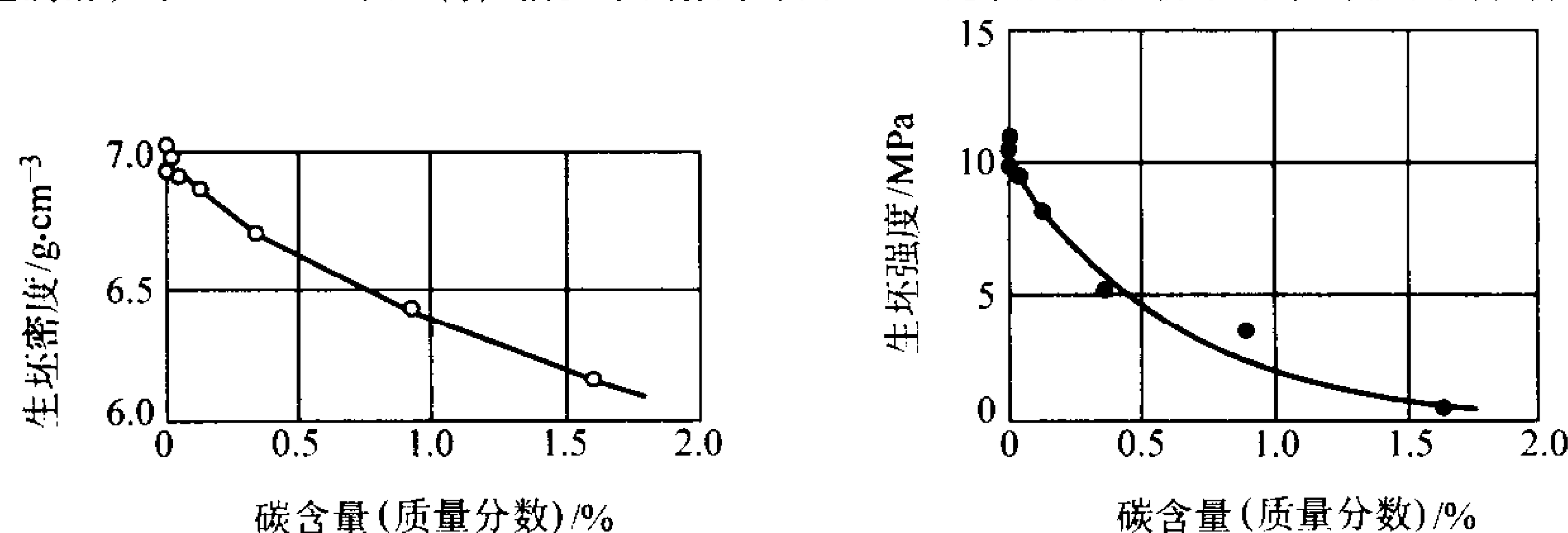


图 2.4-27　残留碳含量对水雾化高碳铁粉的压缩性和生坯强度的影响
（混入 1%硬脂酸锌后，于 550 MPa 下压制，符号表示实验数据的点）

表 2.4-8　工业级低碳水雾化铁粉的性能

化学成分(质量分数)/%					氢损 /%	Hall 流动性 /s·(50 g)$^{-1}$	松装密度 /g·cm^{-3}	筛分析（U.S. 标准目）（质量分数）/%				压缩性① /g·cm^{-3}	生坯强度 /MPa
Fe	C	Mn	S	P				−60	−60 +80	−80 +100	−325		
99.0	0.01	0.18	0.02	0.01	0.15	25	2.9	1	5	7	26	6.68	10②
99.0	0.01	0.18	0.02	0.01	0.10	25	2.9	1	5	7	26	6.62	12③

①混入 0.8%硬脂酸锌，在 414 MPa 下。②于 6.8 g/cm^3 下压制。③于 7.0 g/cm^3 下压制。

这些粉末的松装密度较高，这使之可使用较短的阴模和模冲。其大多数应用是：将这些粉末与不同含量的石墨、铜和/或镍粉相混合，这些混合粉的压坯通过烧结和（任选的）热处理时可制成力学性能范围很宽的钢。

（2）高碳铁水雾化－脱碳还原法

加拿大魁北克金属粉末公司（QMP）创建于 1968 年。以姊妹公司 QIT Fer et Titane Inc. 的高纯高碳铁水为原料，利用 QMP 的专有技术生产多孔性水雾化铁粉。因其需经脱碳还原处理，因此，也称之为还原铁粉。QMP 是世界上惟一以钛铁矿制取的高纯高碳铁水或高纯钢水为原料，用水雾化法制取纯铁铁粉与钢粉的厂家。

QMP的铁粉生产始于 1968 年，铁粉牌号为 ATOMET25、28、29 及 30，主要用于生产低－中等密度粉末冶金零件。

QMP 生产铁粉的原料来自邻近的 QIT Fer et Titane Inc. 冶炼的高纯、高碳铁水。铁粉的生产工艺流程见图 2.4-28。铁水在 QIT 冶炼厂经脱硫与脱碳处理，达到 QMP 规定的下表所列技术条件后才能将铁水运交 QMP 雾化工厂。

元素	质量分数/%
C	3.5
Mn	0.01
Si	0.09
S	0.008
P	0.025

鉴于矿床和熔炼工艺的性质，QIT 铁的残留元素含量，一批批和一年年基本保持不变。QIT 的铁水纯度高使之适于用作生产各种用途的铁粉的原料。

1）铁水的粒化和氧化　将热金属送到铁粉工厂，注入两个 82 t 的感应保温炉中之一个。调整温度后，将铁水从感应炉倒入装有 4 个耐火漏嘴的大型漏包中。从漏嘴落下的铁水流为高压水平水喷射流粉碎，落入一大型水冷容器中。通过水冷容器中的空气口吸入空气，使生成的粗粒化铁部分氧化。由粒化室将湿浆料泵至过滤器，然后在一用天然气加热的回转窑干燥器中干燥。

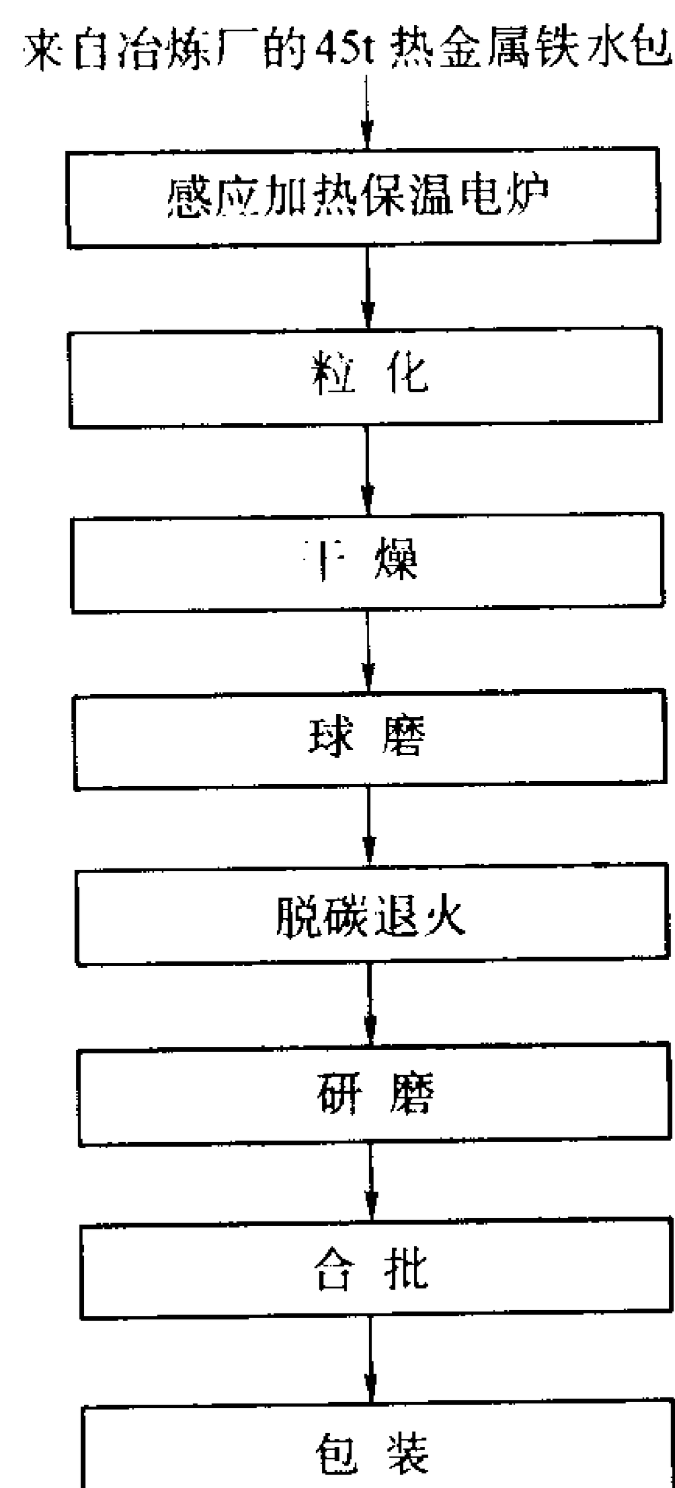


图 2.4-28 QMP工艺流程图

漏包中热金属的碳含量为3.3%～3.8%。粒化后，由于颗粒的部分氧化，碳含量减低至约3%，颗粒的平均氧含量为3%～9%。粒化颗粒的粒度分布位于下列范围之内：

粒度/目	质量分数/%
+30U.S.	4～16
-30+100U.S.	45～55
-100+325U.S.	18～38
-325U.S.	7～20

2) 氧化颗粒的球磨 将粗粒化的铁随后球磨成粉末。这个工序决定各种铁粉牌号间的粒度差异。球磨系统有一筛分环路，通过这个筛分环路可将研磨调整到特定的粒度范围。随后将球磨的铁颗粒进行分析，并按化学成分储存在大型料仓中。

经球磨，QMP生产的铁粉的粒度分布位于下列范围之内：

粒度/目	质量分数/%
+100U.S.	1.7
-100+200U.S.	35～45
-200+325U.S.	18～28
-325U.S.	30～40

3)脱碳/还原 根据化学分析，称量来自储料仓的粉末，并将它们装入混料机中。称量的数量要使合批粉末的氧对碳之比皆接近于2。将球磨的铁粒从混料机送到还原炉处，在这里，用热处理除去碳和氧。这个工段装有3台带式连续退火炉，每一台炉都装有通过5个加热带和2个冷却带的120 cm宽的不锈钢带。

将球磨过的粉末装到带上，形成25 mm厚的料层，并用配置在不锈钢带上、下的烧煤气的辐射管燃烧器加热到980～1 040℃。分解氨保护气氛可防止还原的铁粉再次氧化。

冷却后，产物以疏松烧结的纯铁海绵粉块状从炉中排出。在脱碳(还原)炉内，粉末中的碳和氧相反应生成一氧化碳。还原铁粉块从炉中排出，其碳和氧的含量通常分别低于0.1%和0.2%。

4) 破碎、研磨和合批 铁粉粉块落入颚式破碎机中。破碎后通过一系列搅拌球磨机研磨成粉末。将筛上的粉末筛出，以进行再循环。研磨新还原的铁粉块时产生的超细粉尘是高度可燃的。因此，研磨是在用天然气燃烧制备的惰性气氛中进行的。最后，粉末用一生产能力为36 000 kg的混料机合批，使各批粉末均匀化之后，即可将成品粉末进行包装装运。对于粉末冶金用粉，可用混合原料粉与选择的添加剂，如润滑剂、石墨及铜粉，来制造混合好的压制用预混合粉。

5) 粉末性能 鉴于QMP法的灵活性，用该工艺可生产用于铁基粉末的各种主要用途的高质量铁粉，其中包括粉末冶金零件制造、焊条药皮、火焰切割和火焰清理。也可制造磁粉探伤、食品添加剂、医药用以及复印机用的专用铁粉。在上述用途的一些应用中，ATOMET[1]粉末的高度多孔性可赋予最终产品以所要求的性能。

① 粉末冶金级 ATOMET25、28和30（高压缩性粉末冶金级粉末）的典型化学与物理性能列于表2.4-9。ATOMET30与

表 2.4-9 ATOMET粉末冶金级粉末的典型化学、物理和冶金性能

性 能	ATOMET 25	ATOMET 28	ATOMET 30
化学分析(质量分数)/%			
C	0.08	0.07	0.01
O	0.17	0.18	0.10
Fe	99⁺	99⁺	99⁺
物理性能			
松装密度/g·cm^{-3}	2.55	2.85	2.90
流动性/s·(50 g)$^{-1}$	28	26	26
筛分析(U.S. 目)(质量分数)/%			
+100	2	5	5
-100+140	12	28	28
-140+200	27	23	23
-200+325	33	24	24
-325	26	20	20
FC 0208混合粉的粉末合金性能			
	ATOMET 25	ATOMET 28	ATOMET 30
密度/g·cm^{-3}	6.2	6.7	7.0
压制压力/MPa	294	476	572
生坯强度/MPa	8.3	12	11
烧结体强度			
极限抗拉强度/MPa	345①	413②	538②
抗弯强度/MPa	675①	855②	1 082②
硬度 HRB	71	84	86

① 在富吸热性气氛（0.3%二氧化碳）中，1 120℃烧结20 min。
② 在富吸热性气氛（0.3%二氧化碳）中，1 120℃烧结30 min。

[1] ATOMET是Quebec金属粉末公司的注册商标。

表 2.4-9 中的其它牌号不同，因为这种粉末脱碳后另外进行过退火。因此，按照碳和氧的含量，ATOMET30 的纯度最高，故用一次压制和烧结可制造密度较高的零件。ATOMET 粉末颗粒的多孔性可加速烧结，并可快速吸收碳。表 2.4-9 指出 ATOMET25 在压制密度 6.2 g/cm³ 下，于 1 120℃下仅烧结 20 min 后可获得的高强度。需要较高强度时，可将 ATOMET30 压制到密度 7.0 g/cm³ 或更高，烧结 30 min 后，其抗弯强度超过 1 030 MPa。

② 焊条级　表 2.4-10 列出了用 QMP 法生产的用作焊条药皮中高纯铁组分的细粉和粗粉的性能。由于采用这种药皮而使焊接的速度较快和较均匀，从而提高生产率和降低生产成本。ATOMET 粉末适合于有涂料焊条和熔剂管状焊条。

表 2.4-10　QMP 焊接级粉末的典型化学和物理性能

性　能	ATOMET67	ATOMET68
化学分析(质量分数)/%		
C	0.1	0.05
氢损	0.4	0.8
物理性能		
松装密度/g·cm⁻³	2.8	3.0
流动性/s·(50 g)⁻¹	26	29
筛分析(U.S. 目)(质量分数)/%		
+30	—	0
-30+100	5（-70+100）	55
-100+200	51	25
-200+325	24	20①
-325	20	—

① -200 目粉末的代表性百分数。

③ 火焰切割和火焰清理级　粒度分布和自由流动性控制严格的 ATOMET 铁粉，也用于火焰切割、火焰清理和氧焰切缝。在氧或氧-乙炔切割中，由于细的铁基粉末氧化而产生的增强的热性能，使其能切割高熔点金属和耐火材料。ATOMET86 是 -70 目铁粉，这种铁粉广泛用于火焰切割；ATOMET85 是铁粉和铝粉的混合粉，用于切割和用于切开炉子的出钢口。

④ 复印机和其他应用　所制造的各种牌号的 ATOMET 粉末还用于磁粉探伤、化学加工、食品添加剂和医药以及普通纸复印机用显色剂。后者是一类专用粉末（ATOMET600 系列），这种粉末的粒度范围狭窄。ATOMET600 系列粉末的性能列于表 2.4-11。

6）能量消耗　用 QMP 法生产铁粉的能量消耗的分析表明，与其它工艺相比，能量费用较少。比较是基于 QMP 法的实际能量消耗数字和所发表的关于其它工艺资料，即直接雾化重熔废钢和还原铁氧化物的估计数字。按照这些分析，用 QMP 法生产 1 t 铁粉的总能耗为 16×10^6 kJ，这比对雾化钢粉的估计数字低 20%。能耗量的差异大半是由于在直接雾化工艺中，熔化废钢所需之能量较多。从能量观点看来，QMP 法与其他方法相比，优越性很明显。之所以能获得这种好处的基本原因，主要是布局问题，而不是由于实际工艺方法的差别，因为这种工艺可就地利用高纯铁水，从而可省去重熔所需的能量。

表 2.4-11　用于复印机用途的 ATOMET 600 系列粉末的性能

性　能	ATOMET602	ATOMET604	ATOMET609
化学分析(质量分数)/%			
C	0.1	0.03	0.1
O	0.1	0.2	0.1
Fe	99⁺	99⁺	99⁺
物理性能			
松装密度/g·cm⁻³	3.0	2.7	2.9
流动性/s·(50 g)⁻¹	26	26	26
筛分析(U.S. 目)(质量分数)/%			
+70	微量	—	微量
-70+100	0.3	微量	8
-100+140	52	1	36
-140+200	45	49	28
-200+325	2.5	48	26
-325	0.2	2	2

2　钢粉生产

依据合金化的方法可将钢粉分为 3 类（图 2.4-29）。用熔炼与随后雾化生产的预合金化粉末，其粉末颗粒的合金组成完全相同。而预混合粉是在烧结期间实现合金化的，为使材料均一合金化，烧结期间必须使合金组份充分扩散和进行物质迁移。粘结或扩散合金化粉末属于第 3 类，它们除了将合金化细颗粒粘结在铁粉颗粒表面上外，其余与预混合粉一类相同。粘结或扩散处理可减小合金化元素偏聚，从而可改善烧结后合金零件材料化学成分的均一性。

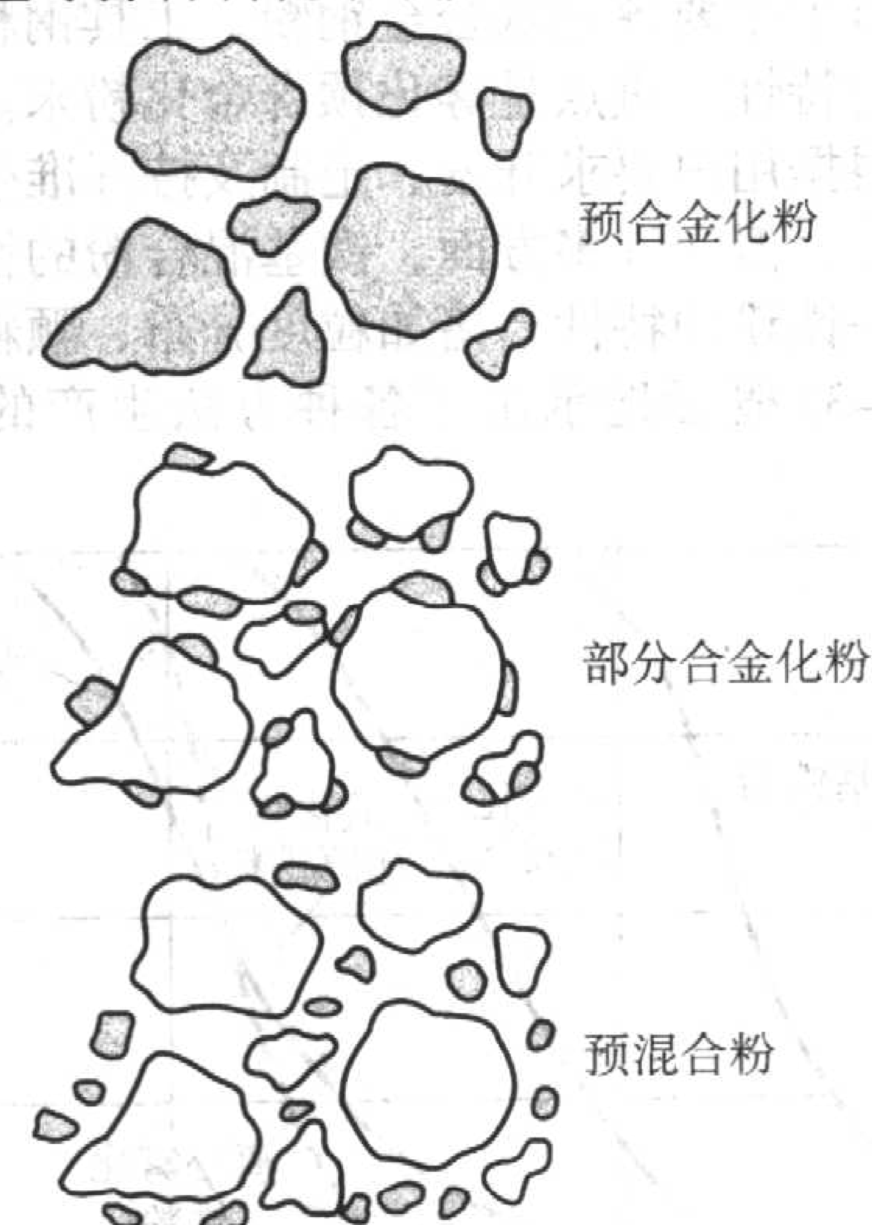


图 2.4-29　主要合金化方法示意图

在粉末冶金中，用于钢合金化的元素通常有碳、镍、铜及钼。由于镍与钼和氧的亲和力小，因此，它们对以镍和/或钼预合金化的钢粉的压缩性影响较小。可是，锰和氧的亲和力要大得多（图 2.4-30），烧结时，不仅要严格控制保护气氛，而且需要较高的烧结温度。再者，由于锰易形成氧化物和具有强烈的固溶强化作用，从而减低预合金化钢粉的压缩性。因此，即使锰是钢的一种强淬硬化元素，其在预合金化钢粉中的含量一般皆不大于 0.5%。

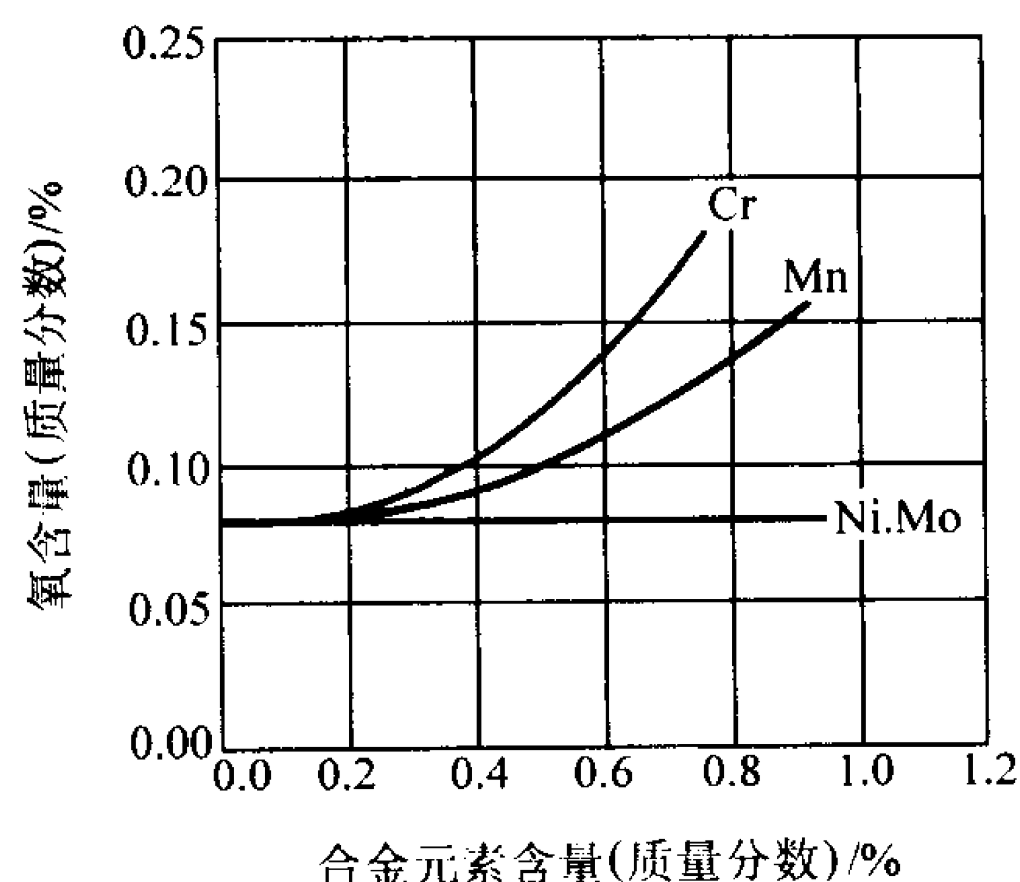


图 2.4-30　合金化元素对预合金化钢粉残留氧含量的影响

用预合金化或扩散合金化粉末制造烧结钢零件时，通常碳都是以石墨状混入粉末中的。碳具有强烈硬化作用，会使粉末的压缩性大大减低（图 2.4-31）。这就是为什么多种预合金化钢粉的残留碳含量都很低的原因。诸如 S、N、O 及 P 之类杂质对生坯强度都有不良影响。

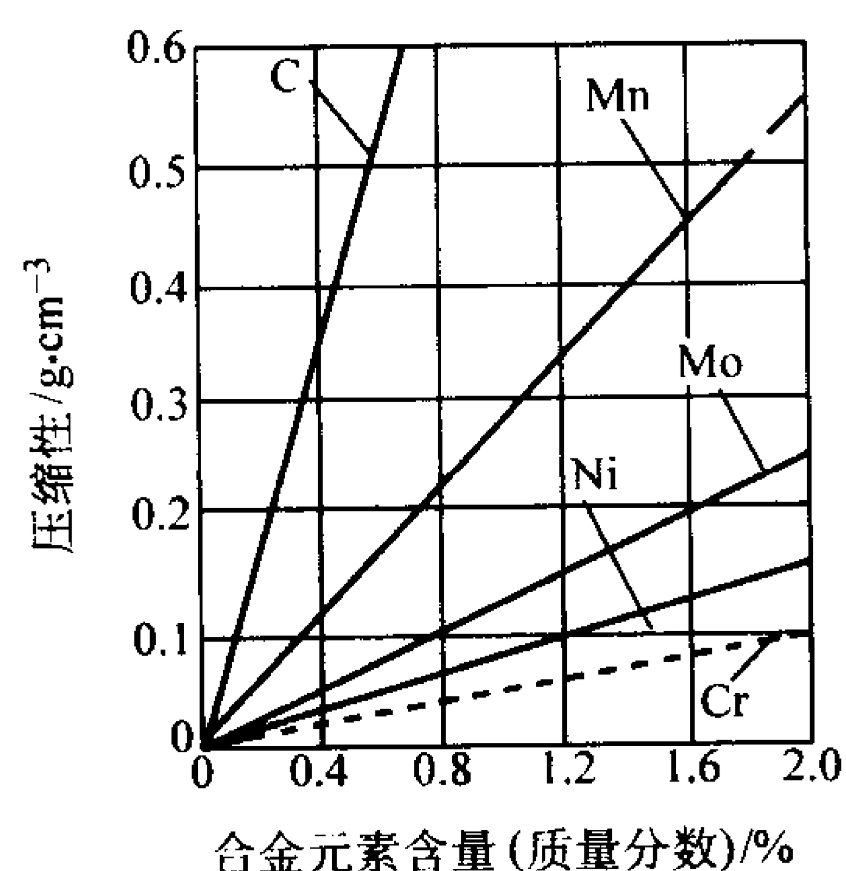


图 2.4-31　合金元素对压缩性的影响

在这一节中主要评述低合金钢粉、工具钢粉及不锈钢粉的生产方法与特性，重点是雾化预合金化粉末。尽管现在粉末生产厂家根据用户要求开发、定制及按标准生产的钢粉混合粉难以数计，但在许多方面，铁基混合粉的性能都决定于基本原料粉—铁粉的特性，诸如粒度分布、颗粒形状及化学组成。图 2.4-32 概括地示出了各种方法生产的铁粉的粒度分布。

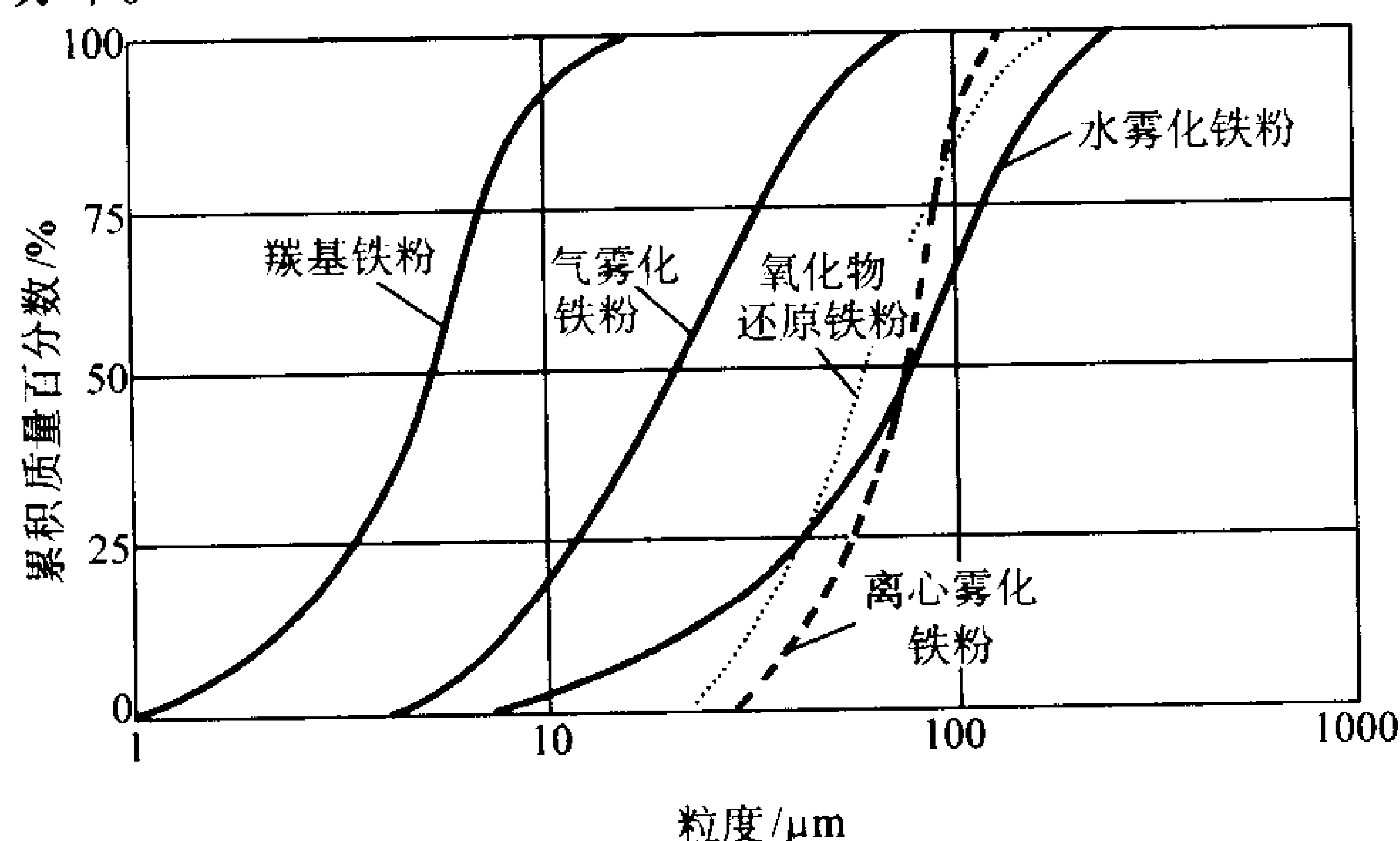


图 2.4-32　一些常用铁粉的累积粒度分布

20 世纪 60 年代以前，粉末冶金低合金钢零件一直都是由元素混合粉生产，实际应用范围有限。20 世纪 60 年代末期，一些粉末生产企业开始用雾化法生产完全预合金化钢粉。这些完全预合金化粉末，每个粉末颗粒的化学组成基本相同，需要的烧结温度较低和/或烧结时间较短，不存在化学组分偏聚与合金化不完全的缺陷，但粉末颗粒的强度增高，致使粉末的压缩性通常处于低 - 中等水平。对于在室温下，用传统的粉末冶金工艺将这种粉末压制成形时，这是一种缺陷。而对于粉末热锻而言，它与粉末的压缩性无关。这就是为什么完全预合金化粉末广泛用于粉末锻造的原因。

气雾化法与水雾化法均用于生产低合金钢粉、工具钢粉、12%Cr 钢粉、高速钢粉及不锈钢粉。生产方法的选择在很大程度上取决所要求的粉末的性能。水雾化粉末一般颗粒呈不规则状和颗粒表面含氧量较高。气雾化粉末颗粒通常为近球形或圆形，若用惰性气体雾化时，一般含氧量（氧化物）较低。当然，也会有一些例外。对于大量、低成本生产，通常水雾化法优于气雾化法，若生产的粉末性能适合于应用要求，尽管这两种方法有这些差异，但在其它方面有许多是相似的。

为了便于压制和达到要求的生坯密度与强度，雾化的铁基粉末必须在干燥的、净化过的氢气中，于 900℃ 左右进行还原退火处理，以消除粉末颗粒的加工硬化与表面氧化物。

2.1　水雾化普碳钢粉与低合金钢粉

水雾化普碳钢粉就是含碳量很低的水雾化铁粉。水雾化低合金钢粉是低碳铁（或钢）制取水雾化铁粉发明与商品化的直接结果（见本章 1.4 水雾化法生产铁粉）与发展。

采用常规的压制 - 烧结工艺制造粉末冶金结构零件时，为使压坯具有足够高的能够搬运的生坯强度，一般需采用具有不规则颗粒形状的粉末，诸如水雾化的铁粉、低合金钢粉及不锈钢粉等。

早在 1958 年，瑞典的焊条制造商 Esamann AB 就开始用水雾化低碳铁水生产铁粉了，这种铁粉松装密度大，用作该公司生产的焊条药皮材料。

1962 年，美国 A.O.Smith 公司首先采用水雾化低碳铁水和低碳钢水，随后进行还原，来生产粉末冶金结构零件用的粉末。日本神户制钢（株）的水雾化铁粉生产技术是 1970 年从 Smith 公司引进的。

1968 年瑞典 Höganäs 公司开始在瑞典、同时在美国 Riverton，N.J. 新建大型雾化工厂生产水雾化铁粉与钢粉（接管了 Esamann 的工厂）。

1996 年，Höganäs 公司在瑞典、比利时、美国，以及在日本、中国及印度都有生产铁粉与钢粉的工厂。

1989 年中国鞍钢冶金粉材厂从德国 Mannesmann 公司引进水雾化铁粉生产技术，年产能力约 4 000 t。

下面简要叙述一些主要用水雾化法生产钢铁粉末的公司的生产状况。

（1）瑞典 Höganäs 公司

瑞典 Höganäs 用水雾化法生产钢铁粉末的工艺流程见图 2.4-33。Höganäs 公司的现代化的雾化工厂位于 Halmstad。使用的原料为精选的废铁与海绵铁。将原料 1 装于能力为 50 t 的电弧炉 2 中进行冶炼，需要的话，可添加合金化元素。

将钢水清渣，通过底部的孔注入钢水包 3，用氧矛将氧喷射入钢水包中进行精炼 4。然后将钢水包送到雾化站 5，将铁水（或钢水）清渣后，通过钢水包底部的孔注入专门设计的漏包 A 中。

从漏包，使很好控制的铁水（或钢水）流 B 通过一环形喷嘴 D 中心，在这里遭受高压水 C 喷射流冲击。铁水（或钢水）流爆发成细小液滴 E。这些液滴中有一些立即凝固成小球状，其他的凝固时联结成小的不规则状的聚结颗粒。

水喷射流掠过的空气和雾化过程中产生的水蒸气都会使小液滴表面氧化。将凝固的液滴与雾化水收集在大容器内，在这里沉淀为粉浆状。将这种粉浆脱水 6 与干燥 7。

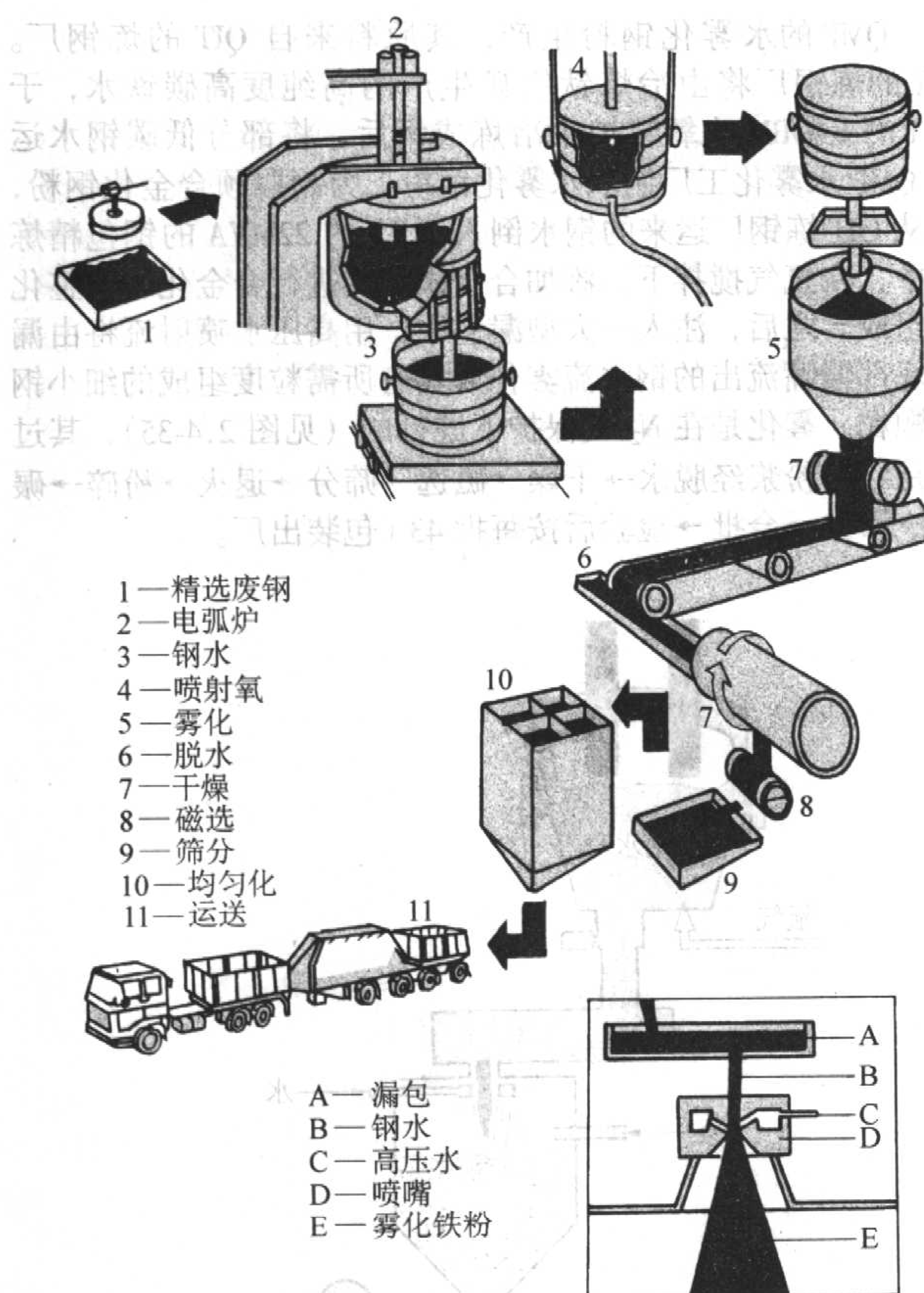


图 2.4-33　瑞典 Höganäs 公司水雾化制粉的工艺流程图

将干粉进行磁选，分离出渣颗粒 8，筛分 9 及均一化 10，最后用专门容器 11 运送到 Höganäs 的工厂进行进一步处理。

在离开雾化工厂时，雾化粉末颗粒不仅表面氧化，而且很硬。这是由于在雾化过程中液滴的冷却速度非常高，尽管其含碳量低，仍凝固成马氏体状态。

因此，粉末要进行软化退火和在带式炉中还原其表面氧化物与除去残留的碳。在带式炉中退火的温度为 800 ~ 1 000℃，还原气氛为氢气。带式炉钢带宽度为 1 500 mm。将来自几条带式炉的粉末装于筒仓中，以一批 60 t 或 120 t 进行均匀化处理。每一批都要精心检验所规定的性能，合格后，才能包装、入库及准备出厂。

瑞典 Höganäs 公司生产的一些水雾化低合金钢粉见表 2.4-12，水雾化铁粉 ASC100.29 与 ABC100.30 见表 2.4-2。

(2) 美国 Hoeganaes 公司

美国 Hoeganaes 公司是 1953 年瑞典 Höganäs 公司建立的，起初生产还原铁粉，1968 年建造大型雾化工厂，开始生产水雾化铁基粉末，其生产工艺流程和瑞典 Höganäs 公司基本相同，见图 2.4-24。

Hoeganaes 公司生产的几种水雾化钢粉，其牌号为 Ancorsteel，诸如 1000、1000B、1000C、4600V、85HP 及 150HP。表 2.4-13 列出了基础粉 Ancorsteel 1000、1000B 及 1000C 的标准化学组成与性能。Ancorsteel 4600V 已证明兼有高的抗拉强度与疲劳强度。表 2.4-14 列出了 Ancorsteel 基础粉 85HP、150HP 及 4 600V 的标准性能。将 Cu、Ni 及石墨有控制地添加于这些 Ancorsteel 预合金化粉末可制造出高的烧结件密度与极限抗拉强度。从烧结温度采用加速冷却（或烧结硬化）可形成高强度的马氏体组织。

表 2.4-12　Höganäs 公司水雾化低合金钢粉部分牌号的性能

类别	粉末牌号	化学成分（质量分数）/%	大致的粒度范围/μm	松装密度/g·cm^{-3}	流动性/s·(50 g)$^{-1}$	氧/%	C/%	生坯密度①/g·cm^{-3}	生坯强度①/MPa
水雾化粉	Astaloy A	Fe-1.90Ni-0.5Mo-0.25Mn	20 ~ 180	3.30	23	0.10	0.01	7.01	17
	Astaloy Mo	Fe-1.5Mo	20 ~ 180	3.28	23	0.07	0.01	7.14	22
部分扩散黏结粉	Distloy SA	在 SC100.26 粉上黏结以 1.75Ni，1.5Cu，0.5Mo	20 ~ 150	2.83	27	0.13	<0.01	7.09②	41
	Distloy SE	在 SC100.26 粉上黏结以 4Ni，1.5Cu，0.5Mo	20 ~ 150	2.82	28	0.12	<0.01	7.11	39
	Distloy DC③-1	在 Astaloy Mo 粉上黏结 2Ni	20 ~ 180	3.28②	24②	0.10	<0.01	7.16	22
	DistloyDH④-1	在 Astaloy Mo 粉上黏结 2Cu	20 ~ 180	3.41②	22②	0.10	0.01	7.13	29
	DistloyHP⑤-1	在 Astaloy Mo 粉上黏结 4Ni、2Cu	20 ~ 180	3.37②	22②	0.10	0.01	7.07	25

①于润滑阴模中在 600 MPa 下压制；②掺有防锈剂；③DC – 控制尺寸；④DH – 直接淬硬；⑤HP – 高性能。

表 2.4-13　Ancorsteel 1000 牌号的标准化学组成与性能

性　能	Ancorsteel 1000 牌号			性　能	Ancorsteel 1000 牌号		
	1000	1000B	1000C		1000	1000B	1000C
化学组成（质量分数）/%				化学组成（质量分数）/%			
C	<0.01	<0.01	<0.01	Ni	0.08	0.05	0.04
O	0.14	0.09	0.07	松装密度/g·cm^{-3}	2.94	2.92	2.92
N	0.002	0.001	0.001	流动性/s·(50 g)$^{-1}$	26	26	25
S	0.018	0.009	0.007	筛分析(质量分数)/%			
P	0.009	0.005	0.004	+60 目	微量	微量	微量
Si	<0.01	<0.01	<0.01	–60/+100 目	10	12	17
Mn	0.20	0.10	0.07	–100/+325 目	68	67	70
Cr	0.07	0.03	0.03	–325 目	22	21	13
Cu	0.10	0.05	0.03				

表 2.4-14　预合金化基础粉 Ancorsteel 85HP、150HP 及 4 600 V 的标准性能

性　能	Ancorsteel 牌号		
	85HP	150HP	4600V
化学组成(质量分数)/%			
Ni	—	—	1.82
Mo	0.85	1.50	0.54
Mn	0.14	0.14	0.17
C	<0.01	<0.01	<0.01
O	0.07	0.07	0.16
N	0.014	0.014	0.005
S	0.01	0.01	0.002
松装密度/g·cm^{-3}	2.90	2.90	2.96
流动性/s·(50 g)$^{-1}$	24.0	24.0	23.8
筛分析(质量分数)/%			
+100 目	10	10	11
-100/+325 目	70	70	68
-325 目	20	20	21

(3) 加拿大 QMP 公司

加拿大 QMP（魁北克金属粉末公司）创建于 1968 年，以来自姊妹公司 QIT Fer et Inc. 的高纯高碳铁水为原料，利用 QMP 的专有技术生产多孔性雾化铁粉，因其需进行脱碳还原处理，因此也称之为还原铁粉。QMP 是世界上惟一以钛铁矿制取的纯铁水或钢水为原料，用水雾化法制取铁粉与钢粉的厂家。依据粉末冶金结构零件发展的需求，1987 年开始生产水雾化钢粉。

QMP 生产的铁粉和钢粉的主要特点如下。

① 由于原料为冶炼钛铁矿的副产品——高碳高纯铁水，因此生产的铁粉杂质少，质量均匀一致。

② 由于原料为铁水或钢水，故比直接雾化重熔废钢可节省能源约 20%。

QMP 生产铁粉与钢粉用的铁水或钢水，是由邻近的姊妹公司 QIT Fer et Inc. 提供的。该公司在 Sorel Tracy 设有冶炼厂，将精选的钛铁矿经电弧炉冶炼制成富钛渣与低锰高碳高纯铁，其生产工艺流程见图 2.4-34。

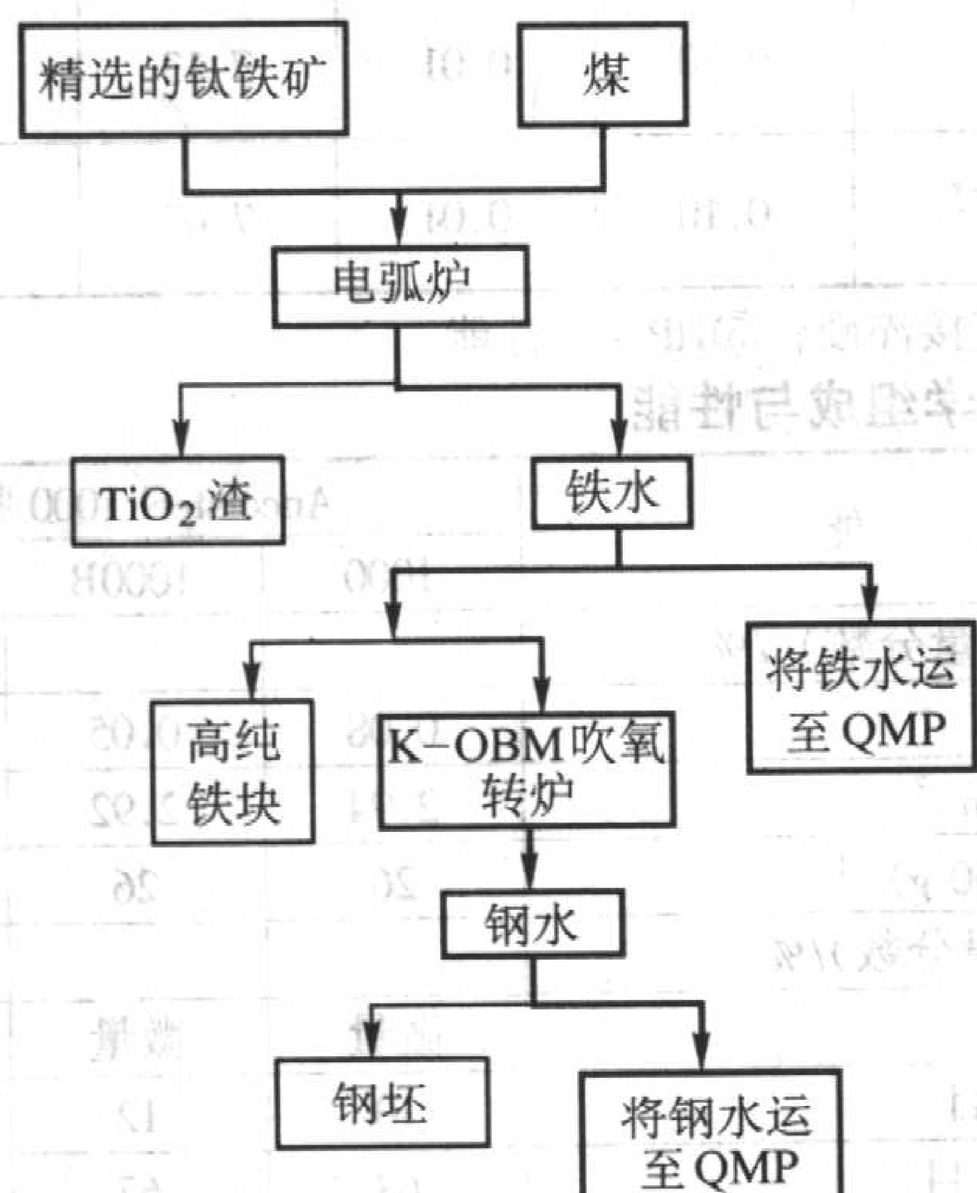


图 2.4-34　QIT Fer et Inc. 冶炼厂铁水及钢水生产流程图

QMP 的水雾化钢粉生产，其原料来自 QIT 的炼钢厂。QIT 的炼钢厂将由冶炼钛铁矿生产的高纯度高碳铁水，于 56 t 的 K-OBM 吹氧转炉中冶炼成钢后，将部分低碳钢水运交 QMP 水雾化工厂制取水雾化钢粉。为制取预合金化钢粉，将从 QIT 炼钢厂运来的钢水倒入 110 t 的 22MVA 的钢包精炼炉中，在氩气搅拌下，添加合金添加剂进行合金化和调整化学组成。之后，注入一大型漏包中，用高压水喷射流将由漏包底部漏嘴流出的钢水流雾化成具有所需粒度组成的细小钢粉颗粒。雾化是在 N_2 气保护下进行的（见图 2.4-35），其过程是：湿粉浆经脱水→干燥→磁选→筛分→退火→粉碎→碾磨→筛分→合批→检验后按每批 43 t 包装出厂。

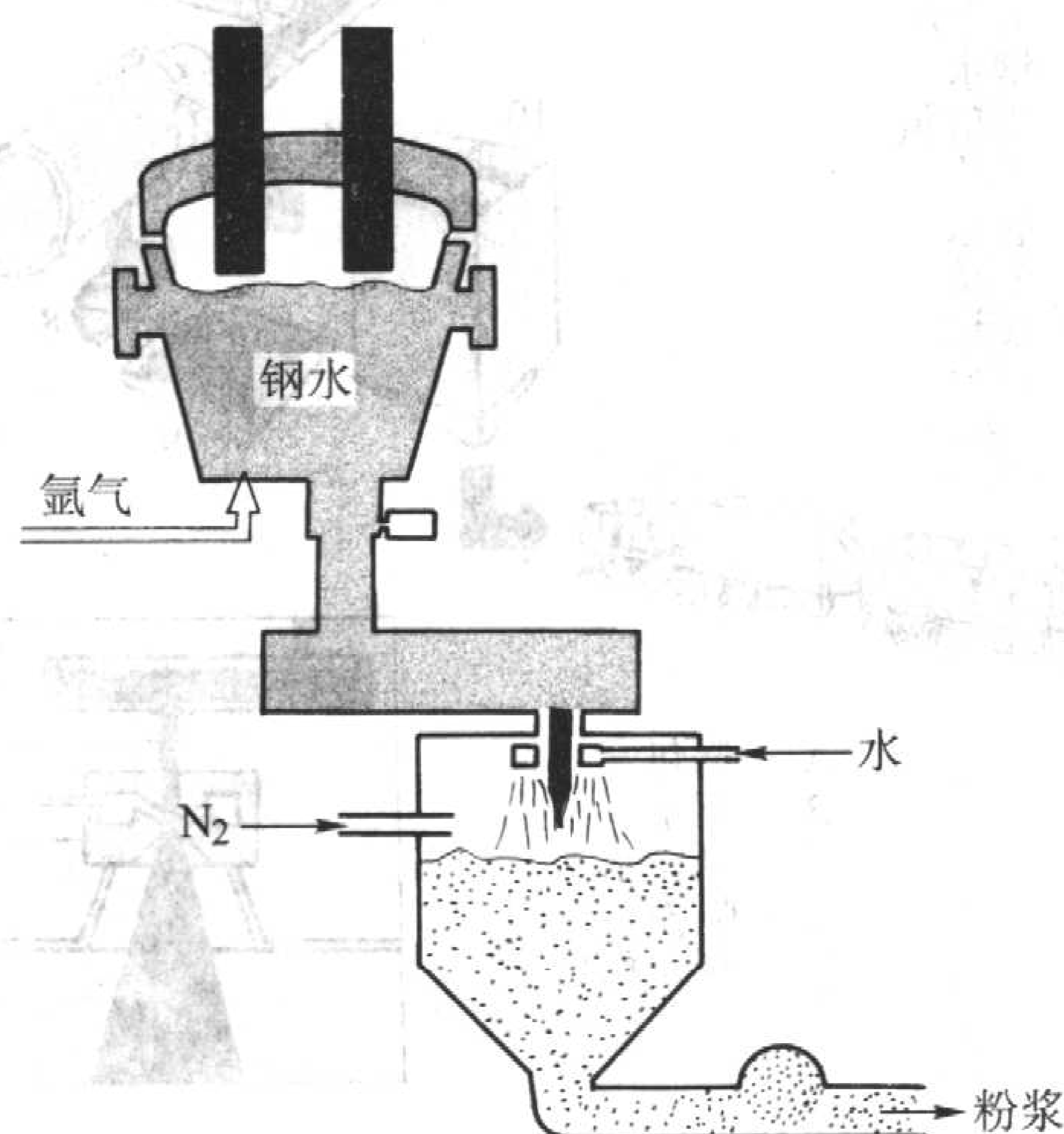


图 2.4-35　钢水包精炼炉与水雾化示意简图

QMP 生产的预合金化钢粉有：ATOMET 4001、4401、4201、4601、4701 以及 4901/MSP 1.5Mo、MSP3.5Mo、4801/MSP 4，这些钢粉的特点是每一粉末颗粒的合金组成相同。QMP 生产的扩散合金化钢粉有：ATOMET DB46、DB48，ULTRAPAC LA、ULTRAPAC A、ULTRAPAC LE、ULTRAPAC E、ULTRAPAC L20Cu 等。这些合金化钢粉的特点在于，合金成分偏析小，从而改善合金零件烧结后的化学组成的均一性。表 2.4-15 列出了 QMP ATOMET 钢粉的标准化学组成与物理性能。表 2.4-16 列出了 QMP ATOMET 钢粉的标准压制、烧结、热处理及烧结硬化性能。

(4) 日本川崎制铁公司

川崎制铁（株）1970 年开始进行雾化铁粉的基础研究。1978 年建立 400 吨/月的雾化铁粉生产工场。经历年改进与扩建，2000 年水雾化铁粉年生产能力为 35 000 t。图 2.4-36 示川崎制铁（株）水雾化铁粉的生产工艺流程。川崎制铁（株）于 20 世纪 80 年代初水雾化铁粉生产用主要设备的类型与能力见表 2.4-17。使用的水雾化装置见图 2.4-37。图 2.4-38 示笔式雾化装置示意图。

水雾化铁粉二次精还原的目的在于，减少粉末颗粒内部与表面的氧化物，减低 C、N 等杂质的含量，消除雾化时急冷导致的畸变。精还原一般是在纯氢或分解氨气中进行的。精还原温度为 800～1 000℃。

中村等对水雾化铁粉的还原过程进行过研究，提出了二段精还原法，见图 2.4-39。

图 2.4-39 中 (a) 是在 700℃下，于 Ar 中加热后，再在湿 H_2 与干 H_2 中进行脱碳，还原。这时，由于铁素体晶粒未能充分长大，压坯密度低。但在图 2.4-39 (b)、(c) 及 (d) 中可看出，在 Ar 中进行短时间预热后，压坯密度可大幅度增高。

表 2.4-15　QMP ATOMET 钢粉的标准化学组成与物理性能

性　能	牌号 ATOMET											
	1001HP	1001	4001	4201	4401	4901	4601	4701	4801	DB46	DB48	P45
松装密度/g·cm^{-3}	2.92	2.95	2.92	2.92	2.92	3.00	2.92	2.92	3.00	3.02	3.02	3.00
流动性/s·(50 g)$^{-1}$	25	26	27	26	26	25	26	26	25	24	24	28
化学组成(质量分数)/%												
Fe	99^{+}	99^{+}	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
Mn	0.04	0.20	0.15	0.28	0.15	0.20	0.20	0.45	0.2	0.15	0.15	0.20
Ni	—	—	—	0.45	—	—	1.80	0.90	4.0	1.75	4.0	—
Mo	—	—	0.5	0.6	0.85	1.5	0.55	1.0	0.5	0.5	0.5	—
Cr	—	—	—	—	—	—	—	0.45	—	—	—	—
C	0.004	0.003	0.004	0.004	0.003	0.01	0.004	0.01	0.01	0.005	0.005	0.01
O	0.06	0.08	0.10	0.10	0.08	0.15	0.10	0.25	0.15	0.10	0.10	0.15
S	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009
P	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.45
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	1.5	—
粒度分布(质量分数)/%												
+250 μm	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量
250/150 μm	14	10	12	10	10	10	10	12	10	10	10	15
75/45 μm	66	65	67	65	65	62	65	67	62	66	66	60
-45 μm	20	25	21	25	25	28	25	21	28	24	24	25

表 2.4-16　QMP ATOMET 钢粉的标准压制、烧结、热处理及烧结硬化性能

性　能	牌号 ATOMET											
	1001HP	1001	4001	4201	4401	4901	4601	4701	4801	DB46	DB48	P45
生坯性能												
密度(压制压力 600 MPa)/g·cm^{-3}	7.15	7.10	7.10	7.05	7.10	7.00	6.95	6.90	6.85	7.10	7.10	6.95
生坯强度/MPa	17	15.8	13.6	14.5	14.9	10.3	14.5	9.0	8.6	14.1	19.3	—
烧结体性能	③	①	③	③	③	③	③	③	③	④	④	⑥
抗弯强度/MPa	760	1 335	930	880	975	1 080	950	1 070	1 130	1 205	1 440	
硬度 HRB	57	93	77	77	78	84	78	90	93	24HRC	28HRC	72
抗拉强度/MPa	310	630	415	460	425	505	455	570	610	605	695	307
对模具的尺寸变化/%	+0.24	+0.41	+0.22	+0.07	+0.12	+0.17	+0.06	+0.12	-0.06	+0.24	+0.03	-0.09
热处理性能与烧结硬化性能		⑤	③	③	③	③	③	②	②	②	③	③
抗弯强度/MPa		1 710	1 500	1 806	1 805	1 405	1 570	1 480	1 620	1 570	1 400	1 935
硬度 HRC		42	39	37	32	44	41	33	35	33	39	38
抗拉强度/MPa		1 110	866	897	905	995	1 105	850	875	850	950	1 150
对模具的尺寸变化/%								+0.38	+0.30	+0.12		

注：混合粉均含有 0.75%硬脂酸锌。在 1 120℃下，于 90%氮的氮基气氛中烧结 25 min。热处理：于 845℃奥氏体化 15 min。油淬并于 185℃下回火 60 min。烧结硬化：650～400℃，冷却速率为 1.5℃/s。于 200℃回火 60 min。

①2%Cu，0.9%C；②1.0%Cu，0.6%C；③0.4%～0.55%C；④0.65%C；⑤2%Cu，0.7%C；⑥0.8%蜡。

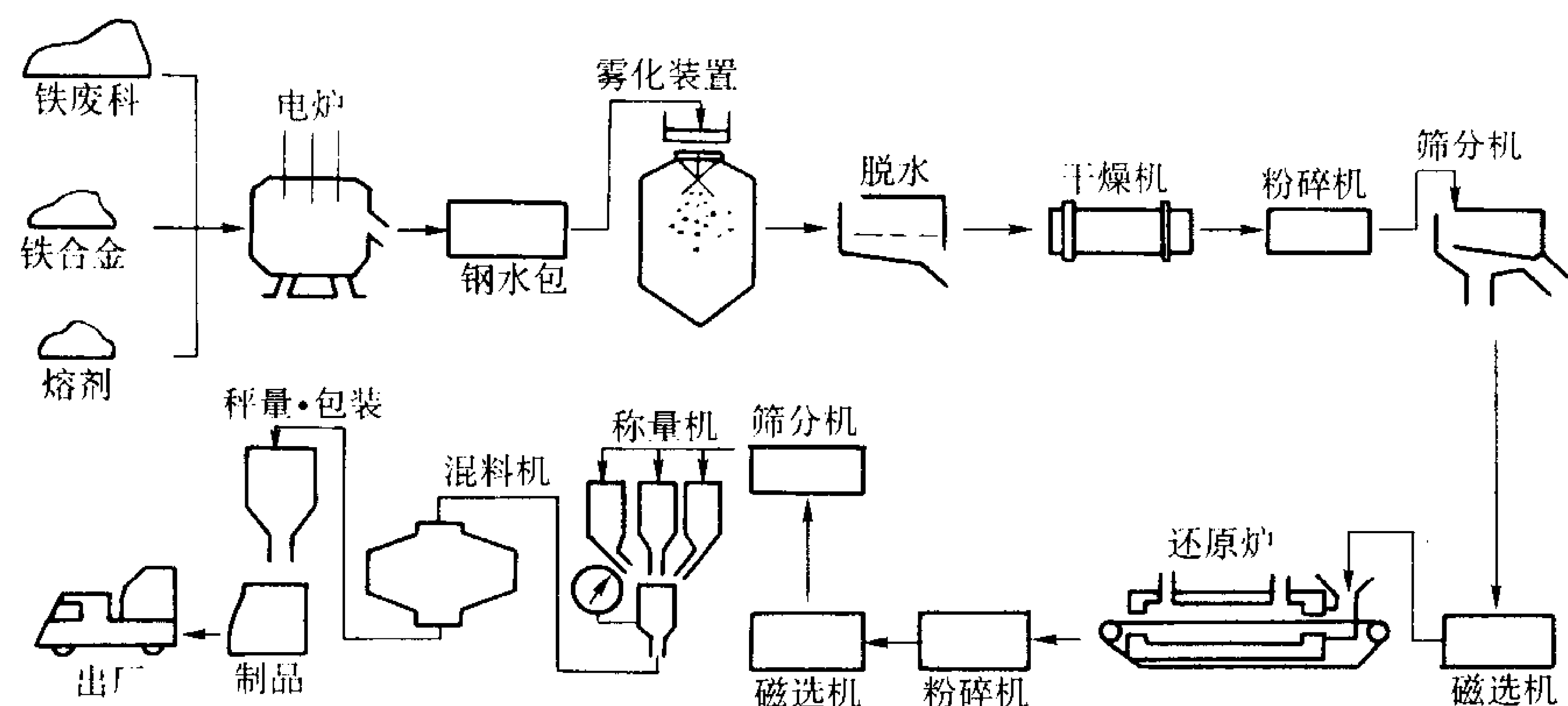


图 2.4-36　川崎制铁（株）的水雾化铁粉生产流程图

表 2.4-17　川崎制铁（株）水雾化铁粉用主要设备及其能力

设备名称	类型与能力
电炉	电弧炉（5 t）
水雾化装置	倒锥型喷嘴
干燥装置	水蒸气干燥机
还原炉	钢带式炉（400 吨/月，完成时 1 200 吨/月）
混料机	双锥式（10 吨/每批）

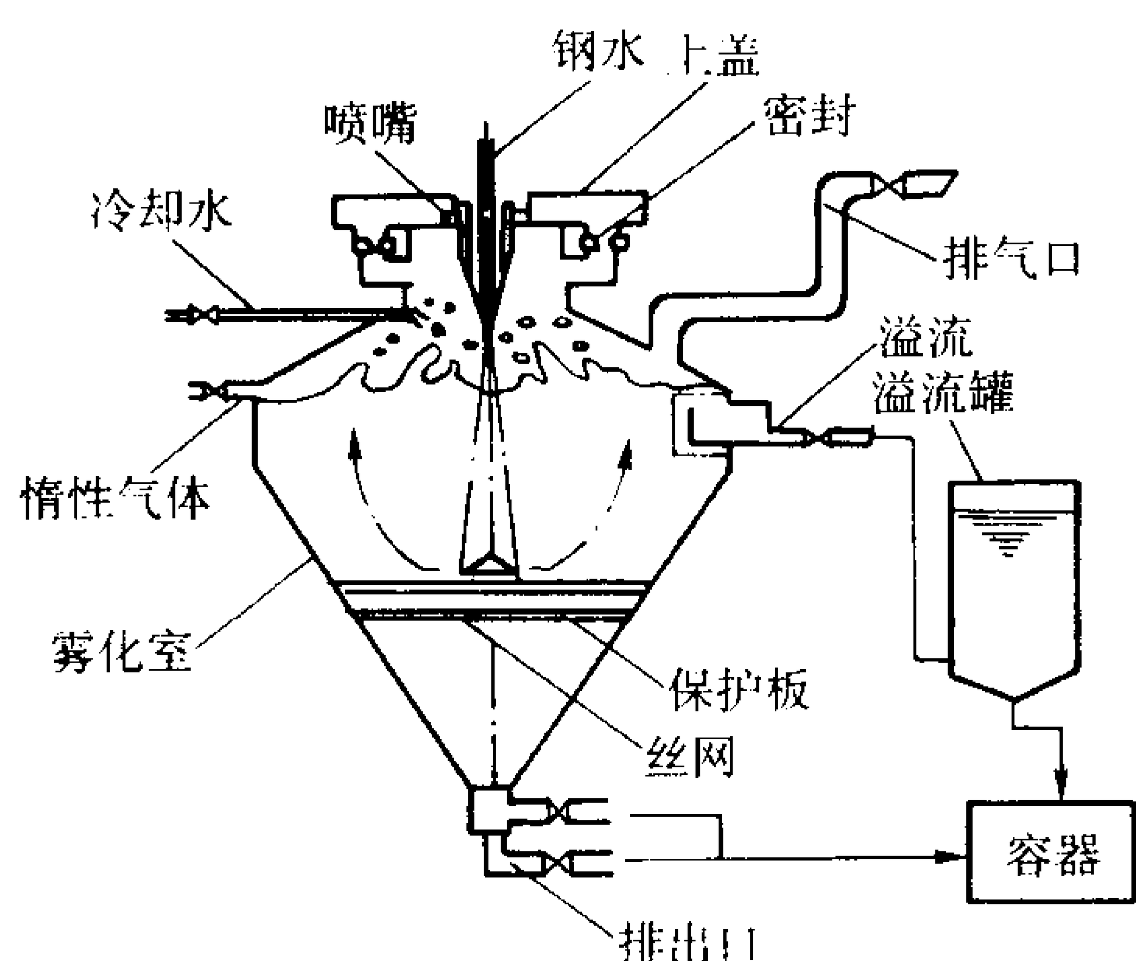


图 2.4-37　川崎制铁的水雾化装置

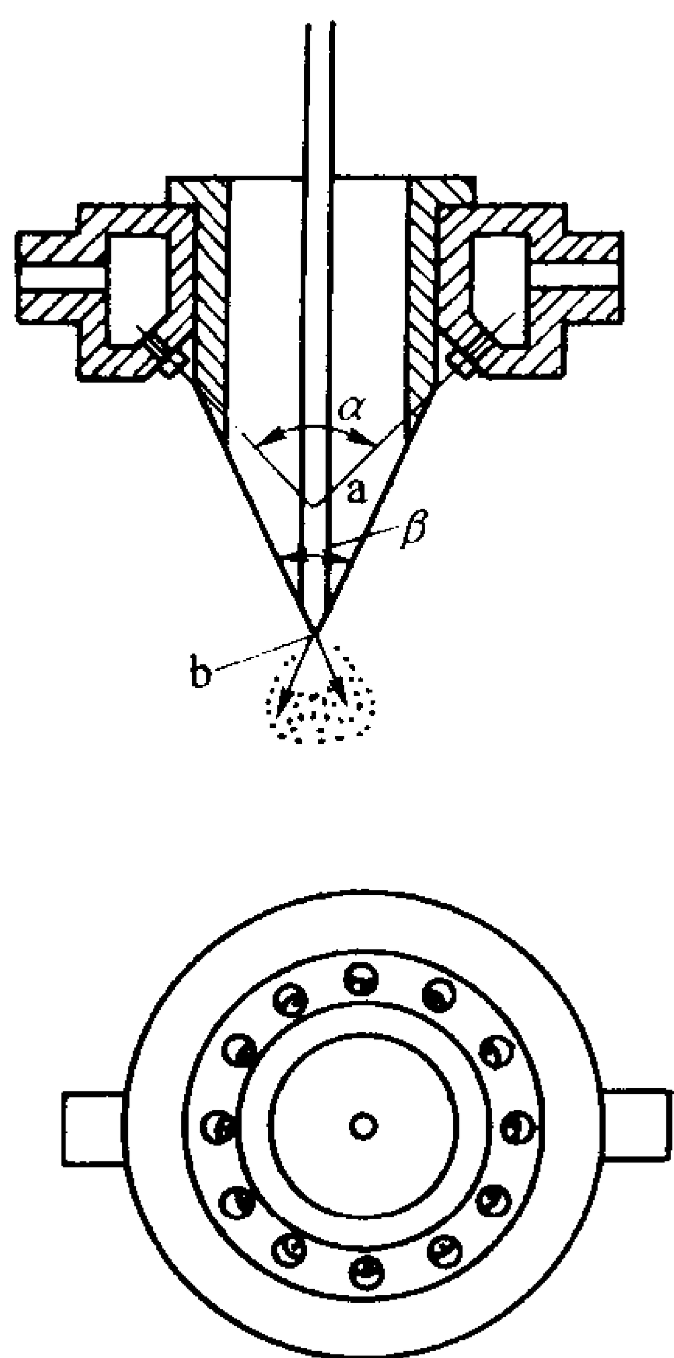


图 2.4-38　川崎制铁（株）的笔式雾化装置示意图

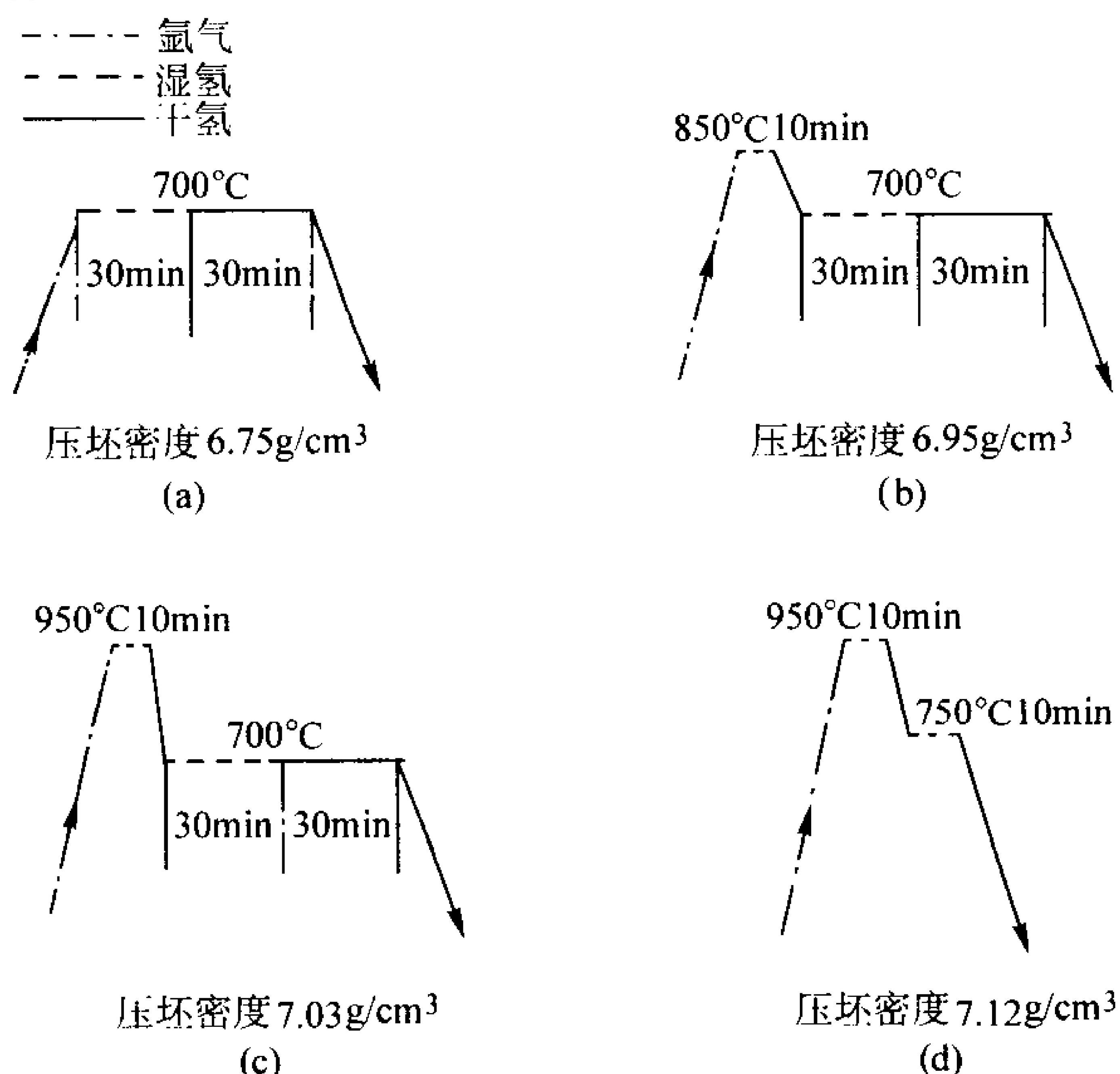


图 2.4-39　二段精还原热处理法

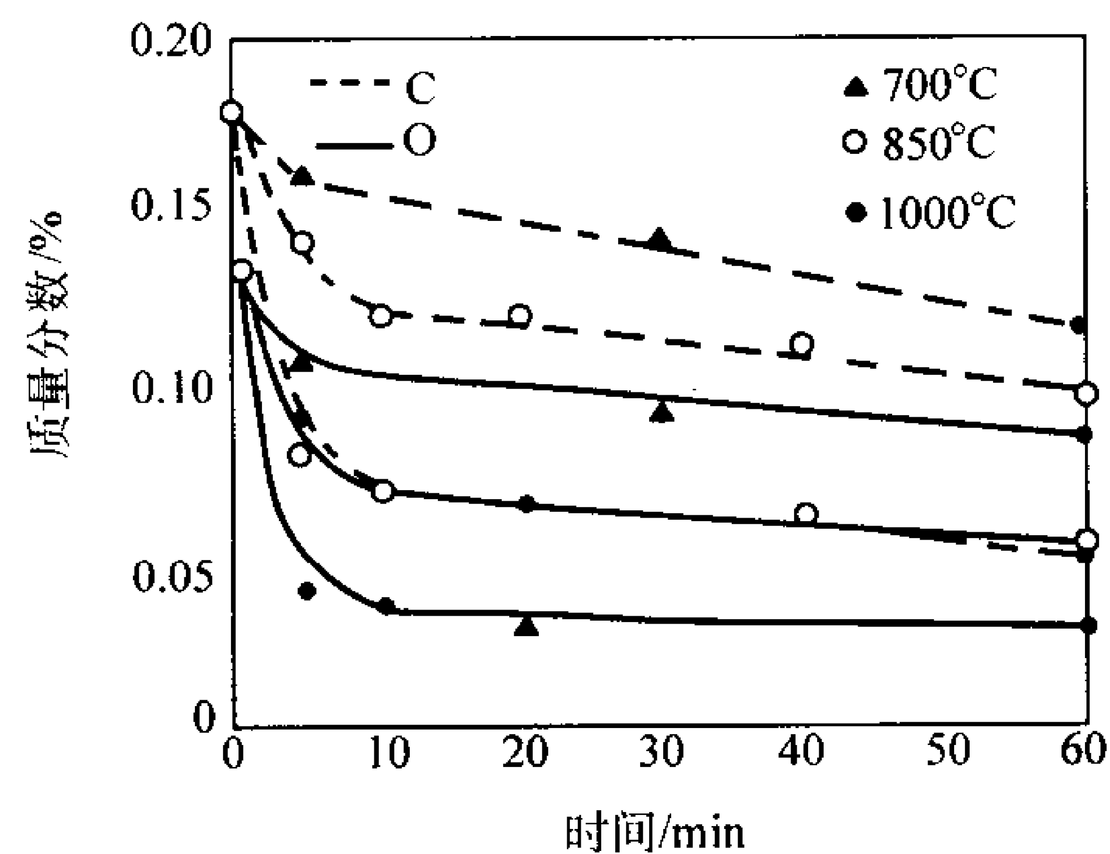


图 2.4-40　精还原处理时 C 和 O 的变化

另外，利用铁粉颗粒内所含的 C 和其内部与表面的氧化物进行反应的这种自还原反应，可同时进行脱碳与脱氧。这时，C、O 的减低状况如图 2.4-40 所示。

这种二段精还原法，用 H_2 作还原剂时，前一段要增高 H_2 的露点，即采用湿 H_2 是为了脱碳。

在后一段采用干 H_2 是为了还原氧化物。至于在升温过程中要在高于 700℃的温度下，于 Ar 气中保温一段时间，可能是根据对升温过程中产生 CO 的分析，Fe-C 系在 820℃附近 CO 的生成量有一峰值，大体上在 800℃以上时，铁粉颗粒中的 C 于 20 min 以内与其中含有的氧才能反应完毕的缘故。表 2.4-18 列出了川崎制铁（株）的粉末冶金钢粉的特性。

(5) 日本神户制钢（株）

表 2.4-18　川崎制铁（株）的粉末冶金用钢粉的特性

用途	牌号	化学组成(质量分数)/%											
		T.C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Co	O
高强度零件用完全合金化钢粉	KIP 4100V	≤0.02	≤0.10	0.6~0.9	—	≤0.03	—	—	0.9~1.2	0.2~0.4	—	—	≤0.25
	KIP 20CRV	≤0.05	—	0.6~0.9	≤0.03	0.17~0.23	—	—	1.8~2.2	0.15~0.30	—	—	≤0.30
	KIP 30CRV	≤0.10	—	≤0.30	—	≤0.03	—	—	2.5~3.5	0.2~0.4	0.2~0.4	—	≤0.25
	KIP 25MOA	≤0.02	—	≤0.15	≤0.02	≤0.02	—	—	—	2.0~3.0	—	—	≤0.20
	KIP 65COA	≤0.02	—	≤0.20	≤0.02	≤0.03	0.1~0.3	1.4~1.8	—	1.3~1.7	—	6.7~7.0	≤0.25
高强度零件用部分合金化钢粉	KIP SIGMALOY 2010	—	—	—	—	—	—	1.8~2.2	—	0.90~1.10	—	—	≤0.12
	KIP SIGMALOY 415S	≤0.01	0.05	0.12	0.015	≤0.015	1.3~1.7	4.0~4.8	—	0.45~0.55	—	—	≤0.15
	KIP SIGMALOY 415	—	—	—	—	—	1.3~1.7	3.8~4.6	—	0.45~0.55	—	—	≤0.15

粒度分布(质量分数)/%								松装密度 /g·cm⁻³	流动性 /s·(50 g)⁻¹	生坯密度 /g·cm⁻³	拉托拉值 /%
+250 μm	+180 μm	+150 μm	+106 μm	+75 μm	+63 μm	+45 μm	−45 μm				
≤2	≤25		10~40	15~45	≤25	5~30	≤25	2.70~2.95	≤35	*3 ≤7.05	*3 ≤0.70
—	≤10	≤20	10~30	15~35	≤20	5~25	5~25	2.80~3.30	≤30	*1 ≤6.65	*1 ≤2.00
—	≤5	≤15	10~35	10~40	≤25	5~30	5~30	2.55~2.85	≤35	*3 ≤6.90	*3 ≤0.60
—	≤2	≤20	10~35	10~35	≤25	5~30	10~40	2.95~3.35	≤30	*3 ≤6.90	*3 ≤1.5
—	≤3	≤15	15~30	15~35	≤20	5~25	15~30	2.75~3.05	≤30	*2 ≤6.70	*2 ≤1.00
—	—	—	—	10~35	5~20	10~30	10~35	2.90~3.10	—	*3 ≤7.10	—
—	≤2	≤15	10~30	10~40	≤25	5~30	5~35	2.80~3.10	≤30	*3 ≤7.15	*3 ≤1.00
—	—	—	—	10~40	≤25	5~30	10~35	2.80~3.10	—	*3 ≤7.15	—

注：*1　压制压力 490 MPa；*2　压制压力 588 MPa；*3　压制压力 686 MPa。添加 1%硬脂酸锌。

神户制钢（株）是日本最早生产水雾化铁粉的厂家，早在 1970 年通过引进美国 A.O.Smith 公司的技术，开始生产与销售水雾化铁粉。到 1989 年，雾化铁粉产量约为 3 700 吨/月，而生产能力为 3 900 吨/月，已不能满足市场需求。因此，在高砂制作所建造了新铁粉工场。新铁粉工场的设备规模，考虑到当时的需要量和还原炉生产能力，连贯性的生产能力约为 6 000 吨/月。为了最大限度利用夜间的便宜电力，从电炉到干燥工序，设备能力约为 11 000 吨/月。

新铁粉工场的规划与建设方针如下：

1）要能适应预测的需求量增加；

2）采用的设备应易于控制质量，质量波动小及易于生产新钢种；

3）谋求彻底合理化

① 谋求从原料到包装出厂连贯化，对用户及时交货；

② 能适应少量、多品种需要，能适应批量从 60 t 到 10 t，包括无偏析（segless）粉的多品种，可应付各种用户的需要；

③ 建成自动化的生产率高的工场；

④ 谋求增高成品率，降低各工序的费用。

4）谋求改善作业环境和防止公害。

高砂新铁粉工场的生产工艺流程见图 2.4-41，各工序的特点见表 2.4-19。在建设新铁粉工场时，根据积累的生产经验，作了一些改进，诸如，图 2.4-42 示之原料粉的回收与供给方法，图 2.4-43 示之还原炉形式比较及图 2.4-44 示之自动包装机概略。

新铁粉工场于 1992 年 4 月开始投产。铁粉质量、劳动生产率、作业环境均有明显改善。

表 2.4-20 示神户制钢（株）的纯铁粉与低合金钢的性能。

（6）水雾化钢粉生产中的质量控制

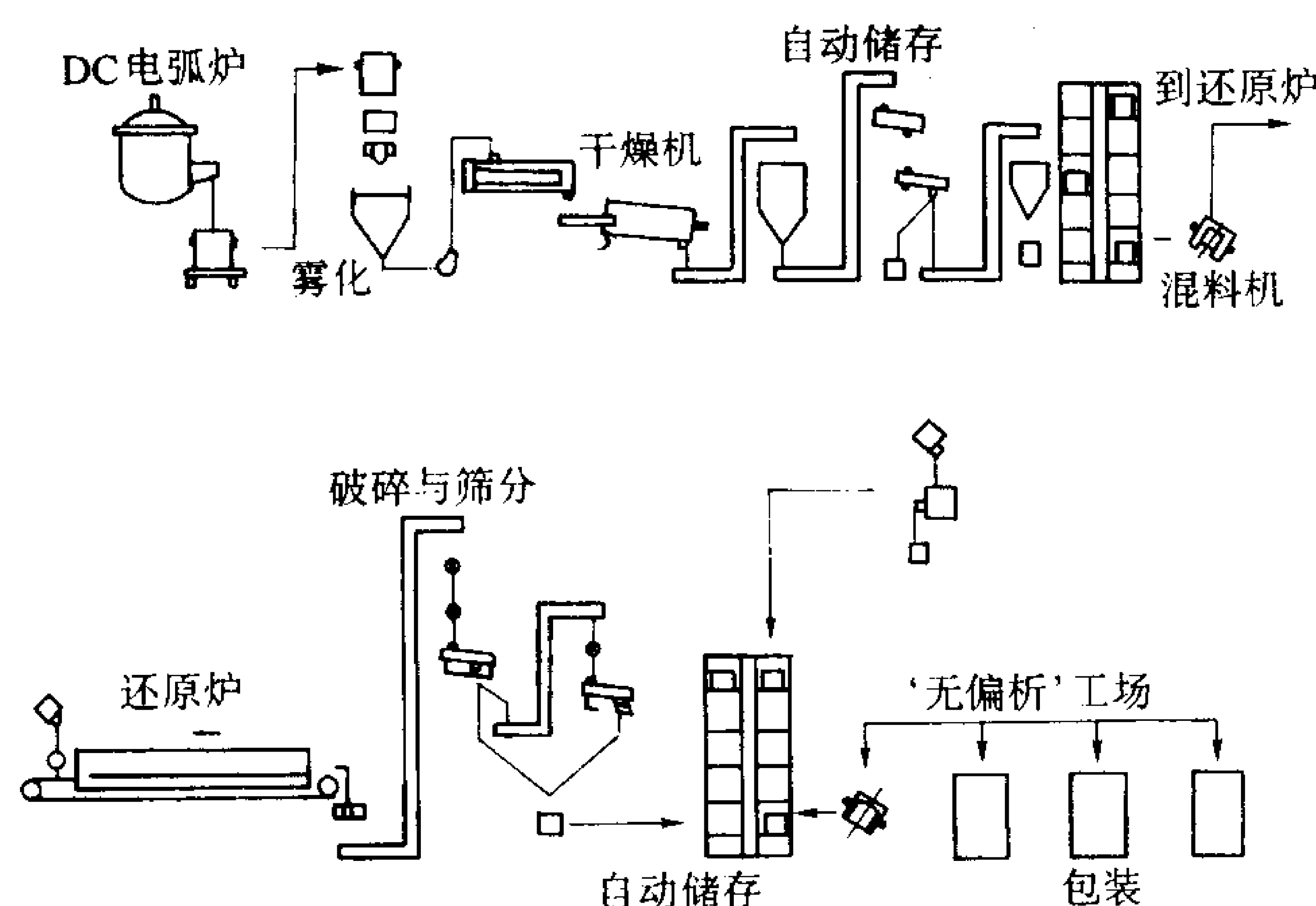


图 2.4-41 神户制钢（株）高砂铁粉厂的生产工艺流程图

表 2.4-19 高砂铁粉工场各工序的特点

工 序	主要设施	特 点
精炼	30 tDC 电炉	用 EBT 减低夹杂物含量
雾化	V 形喷射流	用水压控制质量
收集	连续收集器	颗粒大小分散度小
干燥	水蒸气干燥机，2 台	避免污染
筛分、储存	3.3 t 容器	混合不同粒度的粉末
还原	2 000 吨/月炉，3 台	用 H_2/N_2 比控制质量
破碎	叶片粉碎机	连续式松装密度计量仪
合批	3.3 t 容器	一批粉中分散性小
包装	自动包装	为避免污染，用密闭式包装线

注：* EBT-Eccentric Bottom Tapping（偏心炉底出钢）

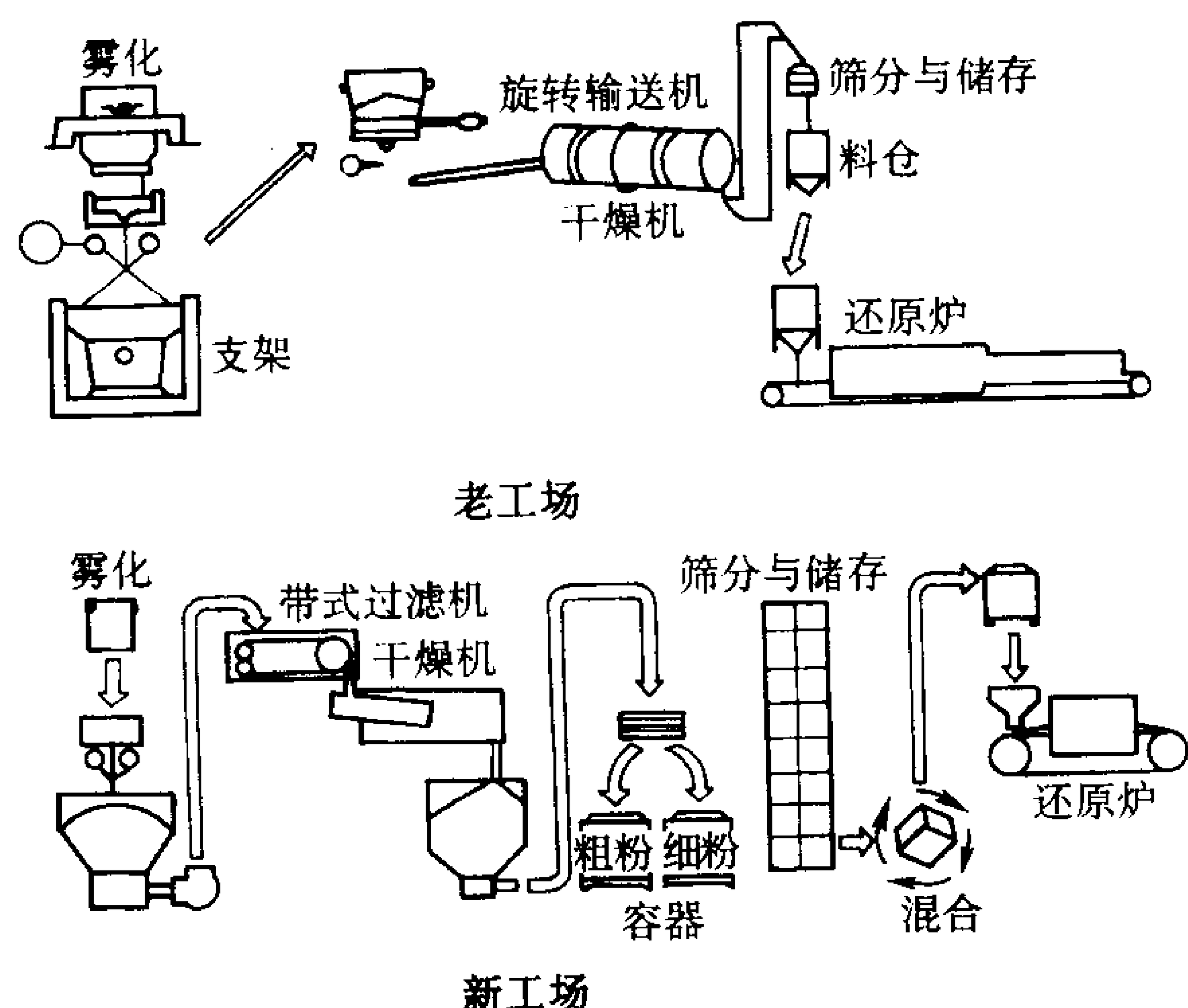
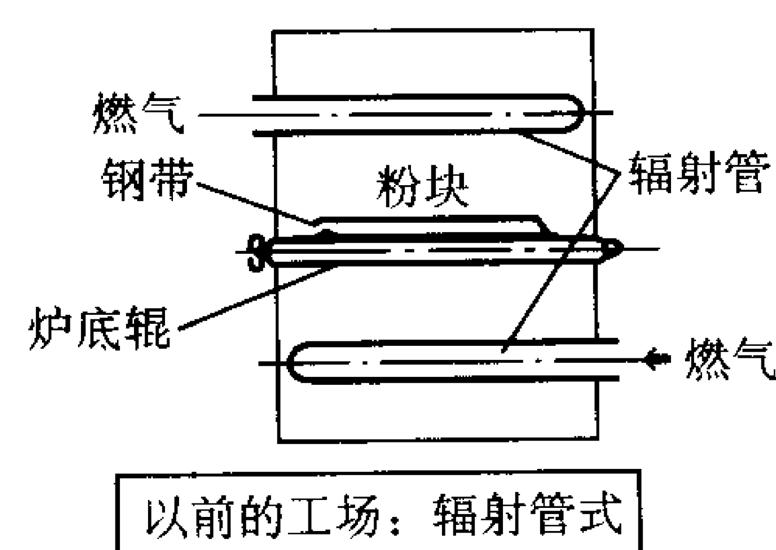


图 2.4-42 原料粉回收及供给方法比较

在水雾化钢、铁粉末生产中，依据生产的金属或合金，炉料可在大气中、惰性气体中或真空中进行感应炉熔炼。有时采用电弧炉熔炼。在大多数大型雾化装置中，是将铁水或钢水注入一漏包中，以漏包作为一储存容器，通过其底部的漏嘴供给雾化室以均一的与可控的铁水或钢水流。这个漏嘴控制着金属液体流的大小与形状和将自由落下的金属液体流



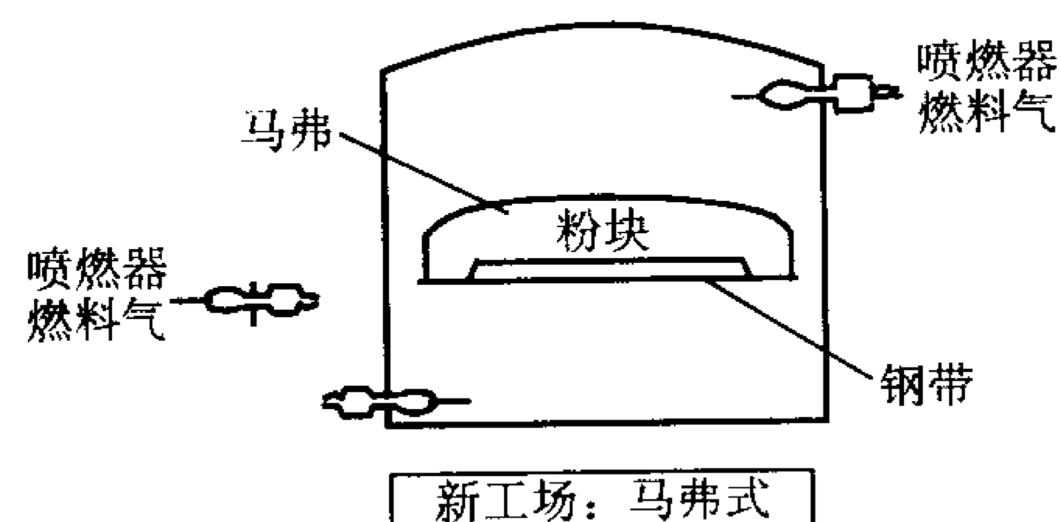


图 2.4-43 还原炉形式比较

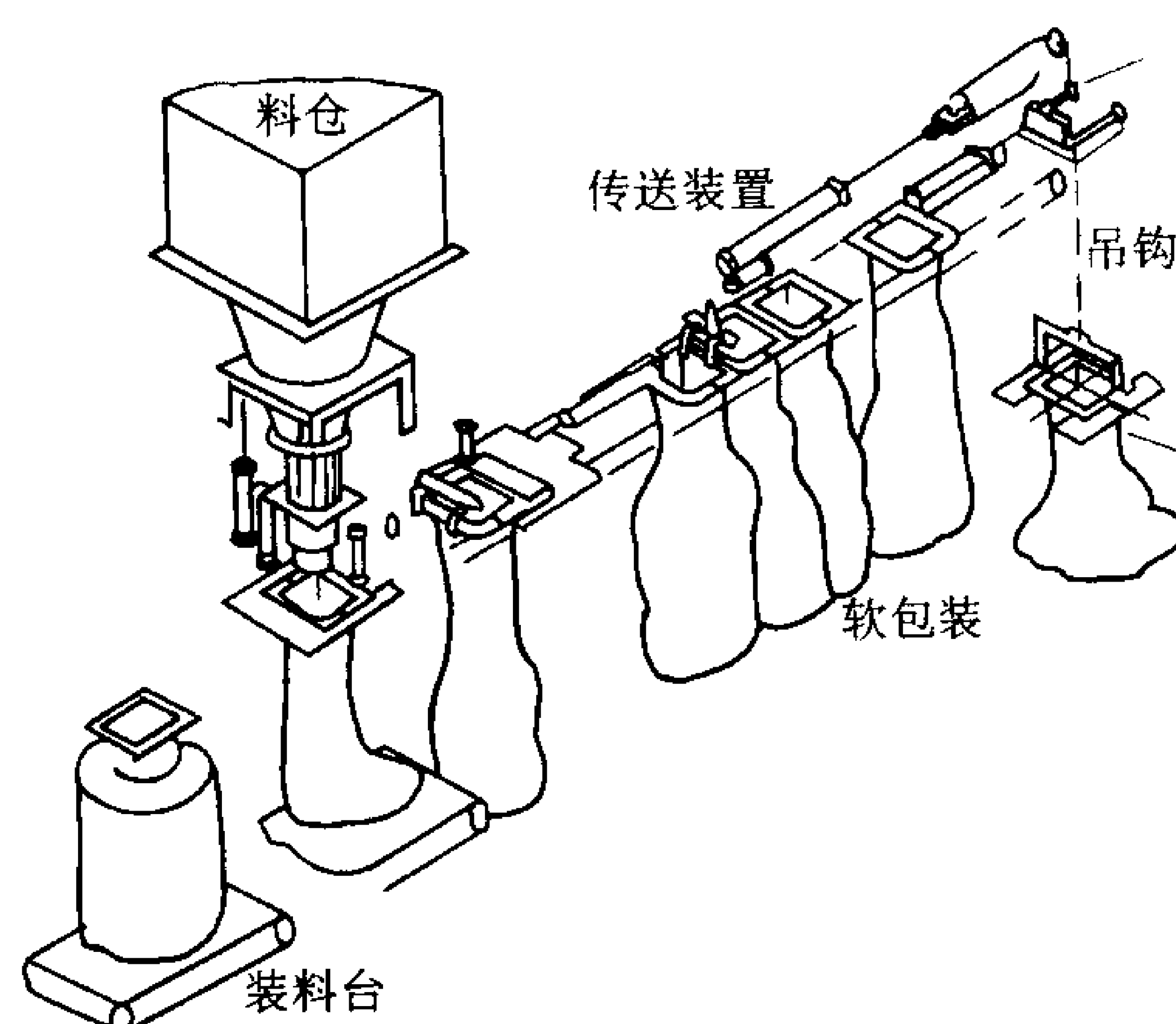


图 2.4-44 自动包装机示意图

导向被水粉碎成液滴的雾化喷射流。液态金属从漏包漏嘴流出后自由降落的距离一般为 100 ~ 300 mm。金属液滴在雾化室中下落时被凝固。

雾化装置的心脏是喷嘴，现在使用的喷嘴设计各种各样。因为喷嘴控制着水的流量与形式，因此，它影响金属液流的粉碎效率。许多喷嘴设计都是有专利权的。

水雾化工艺涉及许多变量，其中许多是相互关联的，要进行任何程度的控制，都必须对工艺进行全面考虑。这些变量包括可选择的工艺变量和熔融合金的物理与化学性能。水雾化的全部工艺过程见图 2.4-45。

水雾化装置的每一种设计与构造都是独特的，从而决定其作业条件也是特殊的。作为一般的准则，表 2.4-21 列出了水雾化作业条件的范围。要采取特殊措施，如将漏包中钢水的扰动减至最小，以防止雾化前将钢水中的渣粒带入。熔炼炉最好采用碱性镁砂炉衬，不宜采用酸性的硅砂炉衬。用硬水雾化可能会生成富钙氧化物。硅的含量要低（0.05%），因为雾化时，硅趋向于迅速氧化和烧结时氧化硅难以还原。采用较高的烧结温度与露点低的烧结气氛，用碳作还原剂，可有效地还原雾化时形成的铬与锰的氧化物。

工业上水雾化粉末颗粒一般为不规则状和表面织构呈皱起状。大量的中等颗粒尺寸约为 100 μm。粒度分布较宽（10 ~ 300 μm），其标准偏差范围为 1.7 ~ 2.4。冷却速率取决于颗粒大小和根据对粉末颗粒的二次树枝臂间距的测量，其为 $10^3 \sim 10^5$ ℃/s。

在一般工业水雾化中，水的压力通常为 5.5 ~ 21 MPa。

表 2.4-20 神户制钢（株）纯铁粉与低合金钢粉的性能

种类	牌号	化学组成/%(质量分数) C max	Si max	Mn max	P max	S max	Cu	Ni	Cr	Mo	[O] max	粒度分布(质量分数)/% +250 μm max	+180 μm max	+150 μm max	+106 μm	+75 μm	+63 μm	+45 μm	-45 μm	松装密度 /g·cm^{-3}	流动性 /s·(50 g)$^{-1}$ max	生坯密度 /g·cm^{-3} min	拉托拉值 /% min	AC初始磁导率(参照值) 10 kHz
普碳钢粉	300M	0.02	0.05	0.10~0.30	0.020	0.020	—	—	—	—	0.25	—	1	10	10~25	15~30	5~20	8~23	20~40	2.85~3.05	30	6.85	1.0	—
普碳钢粉	300MH	0.01	0.03	0.10 max	0.010	0.010	—	—	—	—	0.20	—	1	10	10~25	15~30	5~20	8~23	15~35	2.85~3.05	30	6.95	1.0	—
普碳钢粉	300NH	0.01	0.03	0.10 max	0.010	0.010	—	—	—	—	0.20	1	15	15	10~30	15~30	5~20	8~23	10~30	2.95~3.10	30	7.05	1.0	—
普碳钢粉	500M	0.02	0.05	0.10~0.30	0.020	0.020	—	—	—	—	0.25	1	10	10	10~25	15~30	5~20	5~20	15~30	2.85~3.10	30	6.80	1.2	—
普碳钢粉	270M	0.02	0.05	0.10~0.30	0.020	0.020	—	—	—	—	0.25	—	—	11	10~31	18~33	5~20	5~20	9~30	2.60~2.80	30	*6.20	*1.5	—
普碳钢粉	270MA	0.02	0.05	0.10~0.30	0.020	0.020	—	—	—	—	0.25	1	10	10	10~25	15~30	5~20	8~23	20~35	2.60~2.80	30	*6.15	*1.5	—
普碳钢粉	250M	0.02	0.05	0.10~0.30	0.020	0.020	—	—	—	—	0.25	—	—	11	10~25	20~35	5~20	8~23	15~30	2.51~2.60	30	*6.10	*1.5	—
易切削钢粉	400MS	0.02	0.05	0.10~0.30	0.020	0.150~0.260	—	—	—	—	0.25	—	1	10	10~25	15~30	5~20	8~23	15~35	2.75~3.05	30	6.75	1.0	—
易切削钢粉	600MS	0.02	0.05	0.10~0.30	0.020	0.260~0.400	—	—	—	—	0.25	—	1	10	10~25	15~30	5~20	8~23	15~35	2.75~3.05	30	6.70	1.0	—
易切削钢粉	250MS-A	0.02	0.05	0.50~0.80	0.045	0.300~0.350	—	—	—	—	0.25	—	—	11	10~25	15~30	5~20	8~23	10~35	2.50~2.90	30	6.60	0.8	—
易切削钢粉	400MS-A	0.02	0.05	0.50~0.80	0.025~0.045	0.300~0.350	—	—	—	—	0.25	—	1	10	10~25	15~30	5~20	8~23	20~40	2.80~3.10	30	6.65	1.0	—
低合金钢粉 部分预合金化型	2800DF-C	0.05	0.10	0.20 max	0.050	0.050	1.30~1.70	1.60~2.40	—	0.80~1.20	0.20	—	10	10	10~25	15~30	5~20	8~23	15~40	2.80 min	35	6.90	1.0	—
低合金钢粉 部分预合金化型	4800DF-C	0.02	0.05	0.10 max	0.010	0.010	1.30~1.70	3.60~4.40	—	0.40~0.60	0.20	1	10	10	10~25	15~30	5~20	8~23	20~40	2.85~3.10	30	6.90	1.0	—
低合金钢粉 预合金化钢	4600	0.02	0.05	0.10~0.30	0.035	0.020	—	1.70~2.20	—	0.40~0.60	0.25	—	1	10	10~25	15~30	5~20	8~23	20~40	2.85~3.10	30	6.55	2.0	—
低合金钢粉 预合金化钢	46F2H	0.02	0.05	0.10~0.30	0.020	0.020	—	0.40~0.60	—	0.45~0.65	0.20	—	1	10	10~25	15~30	5~20	8~23	15~35	2.85~3.10	30	6.80	1.5	—
低合金钢粉 预合金化钢	46F3H	0.02	0.05	0.10~0.30	0.020	0.020	—	1.45~1.60	—	0.95~1.10	0.15	1	10	10	10~25	15~30	5~20	8~23	15~35	2.90~3.05	15~30	6.70	1.0	—
低合金钢粉 预合金化钢	46F4H	0.02	0.05	0.10~0.30	0.020	0.020	—	0.50~0.60	—	0.90~1.10	0.15	1	10	10	10~25	15~30	5~20	8~23	15~35	2.85~3.05	15~30	6.80	1.0	—
低合金钢粉 预合金化钢	4100	0.20	0.10	0.50~0.80	0.035	0.020	—	—	0.90~1.20	0.15~0.30	0.40~0.70	1	10	10	5~20	10~25	5~20	8~23	25~45	3.00~3.40	30	6.40	2.0	—
磁性用钢粉 压制用	290PC	0.01	0.03	0.10~0.25	0.020	0.020	—	0.05 max	0.05 max	—	0.20	1	10	10	15~30	15~30	5~20	5~20	10~30	2.40~2.80	30	6.90	—	(72)
磁性用钢粉 压制用	290PC-2	0.01	0.03	0.10~0.25	0.020	0.020	0.05 max	0.05 max	0.05 max	—	0.20	1	10	10	15~30	20~35	5~20	5~20	5~25	2.40~2.75	30	6.95	—	(74)
磁性用钢粉 烧结用	300NH	0.01	0.03	0.10 max	0.010	0.010	—	—	—	—	0.20	1	15	15	10~30	15~30	5~20	8~23	10~30	2.95~3.10	30	7.00	1.0	—
备注																						添加0.75% Zn-St，压制压力490 MPa，*压制压力294 MPa		

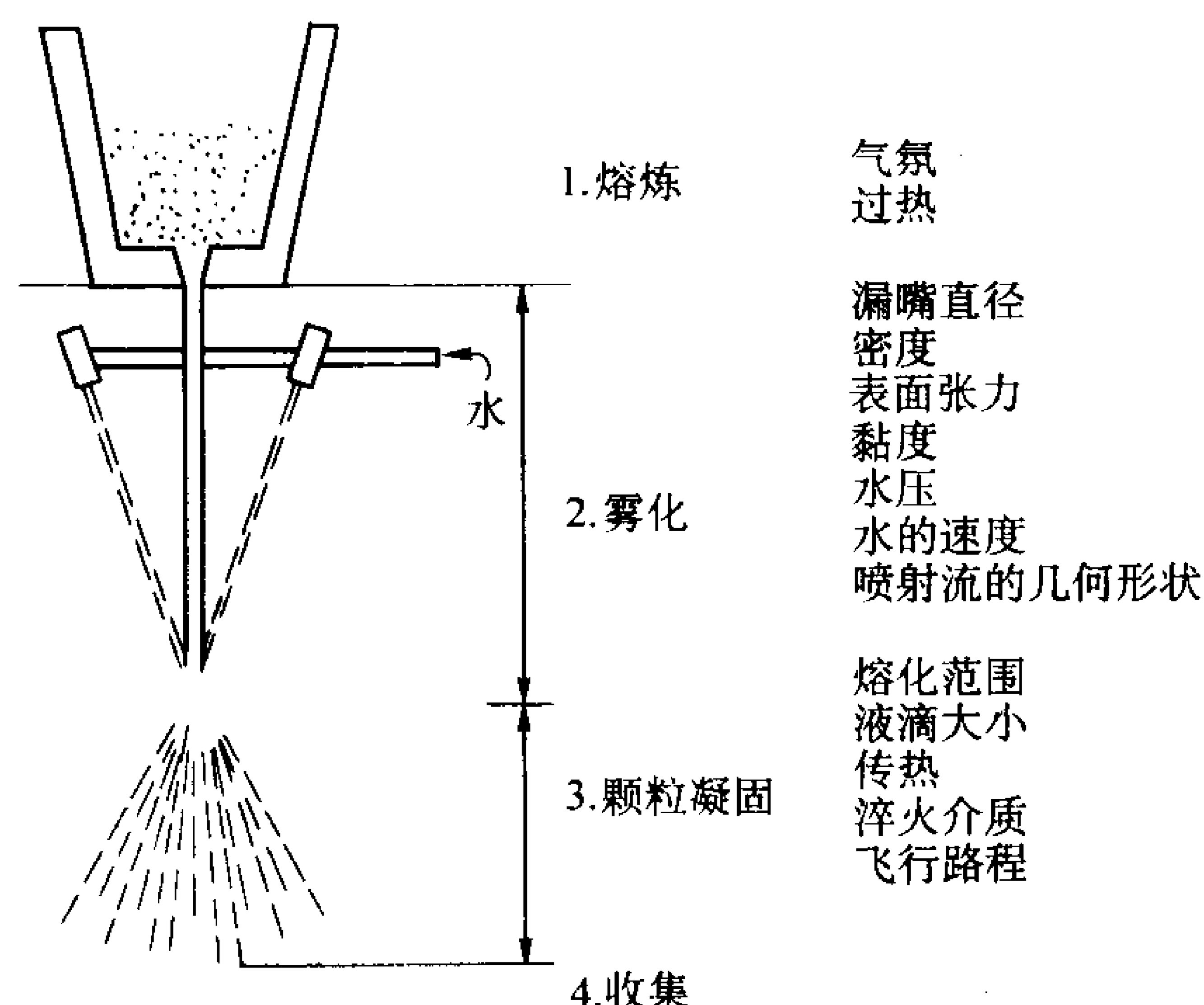


图 2.4-45　水雾化与相关工艺变量示意图

表 2.4-21　水雾化作业条件的范围

水的流速（单一喷嘴）	4.5 ~ 90 kg/min
水的流速	110 ~ 380 L/min
水的速度（在喷嘴出口）	70 ~ 230 m/s
水的压力（在喷嘴出口）	5.5 ~ 21 MPa
金属过热	75 ~ 150℃

雾化粉末的特性，诸如粒度分布、颗粒形状、内部组织、表面性状等和雾化条件的关系相当复杂，示于表 2.4-22。雾化的要素计有：①雾化介质的距离与压力；②雾化介质的速度与流量；③钢水的速度与流量；④喷嘴的构造；⑤雾化介质的交角；⑥钢水的过热度；⑦钢水的表面张力；⑧钢水的熔化范围。其中，在实际作业中，熔融钢的种类、雾化喷嘴的构造，钢水流与雾化介质的位置关系，漏包的构造等通常都是已决定的，在实际作业中管理的项目如图 2.4-46 所示。

表 2.4-22　雾化条件与粉末特性的关系

要素	粉 末 性 状
钢水的物理性质（密度、表面张力、黏度）	颗粒形状
状态图	
成分与不纯物元素	表面性状（表面氧化等）
熔炼与雾化气氛	凝固组织
过热温度与热容量	
雾化介质与其温度	粒度（分布）
雾化介质流速（压力）	
比水（气体）量	
冷却区	

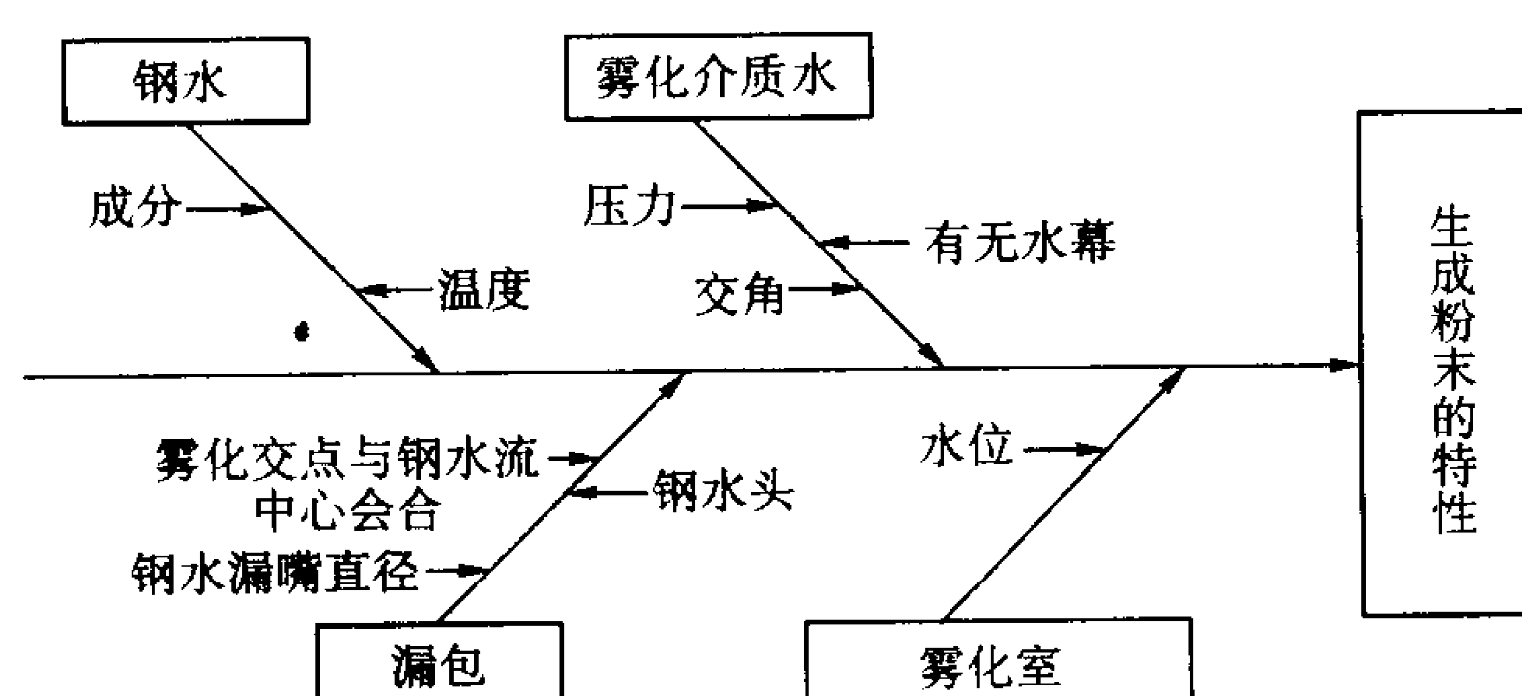


图 2.4-46　水雾化法实际作业中的管理项目

粉末冶金用平均颗粒径为 70 ~ 80 μm 的低合金钢粉的制造条件是，钢水温度 = 1 600℃左右，水压力 = 10 MPa 左右，钢水流直径 = ϕ10 ~ 15 mm。

2.2　部分扩散合金化钢粉

部分扩散合金化粉末是瑞典 Höganäs 公司于 20 世纪 70 年代后期最先开发的，起初商品牌号为 Ancoloy，现在称为 Distaloy。其生产方法是，将铁粉与合金元素粉混合均匀后，在还原气氛中进行热处理，使合金元素部分扩散黏结在基粉—铁粉颗粒上。这样处理的好处有：

1）保持了基粉—铁粉的高压缩性；
2）生坯强度较高；
3）减小合金元素的偏聚倾向和粉末混合料在运送过程中的扬尘；
4）合金化元素分布较均一；
5）烧结性好；
6）这种复合型基粉特别稳定。

部分扩散合金化粉末克服了预混合粉和预合金化粉二者的局限性，将纯铁粉的高压缩性和预合金化粉的无偏聚性结合了起来。从而使用一次压制—烧结工艺即可制造高强度、高韧性粉末冶金零件，是烧结铁基合金发展中的一项突破性成就。

现在，生产的部分扩散合金化粉末有许多商品牌号，兹就一些较通用的牌号简介如下。

瑞典 Höganäs 公司生产的部分扩散合金化钢粉牌号有，Distaloy SA、AB、SE、SH、AE、AG、DC - 1、DH - 1、HP - 1。其中一些牌号，诸如 Distaloy SA、AE、DC - 1、DH - 1 及 HP - 1 的性能见表 2.4-12。Distaloy AG 是以超高压缩性铁粉（ASC100.29）为基粉，在其中添加 8% Ni 与 1% Mo 制成的。Distaloy AG 粉中混入 0.5%石墨与润滑剂，于 600 MPa 下压制成形和在 1 150℃下烧结后，烧结件密度为 7.32 g/cm^3，不进行热处理，抗拉强度大于 1 000 MPa，伸长率大于 4%和硬度达到 320 HV20。

美国 Hoeganaes 公司生产的部分扩散合金化钢粉与黏结剂处理粉的牌号及其性能见表 2.4-23。

川崎制铁（株）生产的扩散合金化粉的牌号为 Sigmaloy。复合型合金化 Sigmaloy 415S 与 2010 钢粉是用水雾化纯铁粉作为基粉（组成见表 2.4-18）。Sigmaloy 2010 在一次压制—烧结—渗碳淬火后，可达到抗拉强度 1 500 MPa，冲击韧性 21 J，旋转弯曲疲劳强度 460 MPa 及接触疲劳强度 2 560 MPa。二次压制 - 二次烧结 - 光亮淬火及回火后，抗拉强度为 1 920 MPa，冲击吸收功为 53 J。由 sigmaloy 2010 制作的烧结零件，其材料性能增高是由于拉伸或疲劳试验时，材料内部的富镍残余奥氏体应变诱发马氏体相变所致。Sigmaloy 2010 与 415S 钢粉用于汽车中的气门导管、减振器零件、油泵转子、正时齿轮等。

表 2.4-15 与表 2.4-16 中列出了加拿大 QMP 公司生产的扩散合金化钢粉 Atomet DB46、DB48 的组成与性能。由这些粉末制造的烧结零件，其材料都具有优异的动态力学性能，适合用于制作冲击与疲劳强度是关键性能的高密度粉末冶金零件。

Mannesmann Demag 生产一种扩散合金化“母合金”粉，其牌号为 ULTRAPAC - 20Cu。这种“母合金”粉中铜分布均匀，无偏聚，可将之与纯铁粉相混合，用来调整混合粉的含铜量。

2.3　黏结剂处理的粉末

为保持预混合粉的均匀性，防止在运送与后续处理中石墨产生偏聚与扬尘，20 世纪 80 年代中期，瑞典 Höganäs 开发了“无偏析”技术，即用黏结剂将石墨粉黏结在铁粉颗粒上。

表 2.4-23　美国 Hoeganaes 公司的扩散合金化粉与黏结剂处理粉的牌号及其性能

性　　能	扩散合金化粉		特种预混合粉和/或粘结剂处理粉		
	Ancorsteel FD－4600A	Ancorsteel FD－4800A	铁磷合金	Ancorloy 2	Ancorloy 4
粉末性能					
松装密度/g·cm^{-3}	3.00	3.00	3.20	3.24	3.30
流动性/s·(50 g)$^{-1}$	25	25	25	28	27
化学组成(质量分数)/%					
Mn			0.13		
Ni	1.75	4.00	0.03	1.75	4.00
Mo	0.50	0.50		0.53	0.52
C	<0.01	<0.01	<0.01	0.4	0.4
O	0.09	0.09	0.08	—	—
氢损					
S	0.008	0.008	0.009	—	—
P	0.009	0.007	0.44	—	—
Cu	1.50	1.50		1.50	1.50
粒度组成(质量分数)/%					
+250 μm	微量	微量	—	—	—
－250/+150 μm	6	6			
－150/+45 μm	71	71			
－45 μm	23	23			
生坯性能（1%硬质酸锌）					
生坯密度/g·cm^{-3}	6.85	6.85	6.80	6.89	6.92
成形压力/MPa	410	410	440	410	410
生坯强度/MPa	9	8	11	8	7
烧结件性能					
抗弯强度/MPa	1 040	1 170	740	950	1 210
表观硬度 HRB	75	84	48	88	95
抗拉强度/MPa	550	620		740	740
伸长率(25.4 mm内)/%	2.0	2.0		3.6	3.3
尺寸变化(阴模尺寸)/%	+0.14	+0.01	－0.08	+0.10	－0.06
热处理性能					
抗弯强度/MPa	1 450	1 450			
表观硬度 HRC	33	35			
抗拉强度/MPa	1 030	1 170		1 100	1 030
应用	适用于比传统粉末冶金材料要求的韧性与密度更高的用途	适用于比传统粉末冶金材料要求的韧性与密度更高的用途	这种粉末的基粉为高压缩性铁粉，于其中添加以磷铁粉，以增高材料的电磁性能，另外，磷还增高强度性能。典型数据是 0.45P 材料的数据	适用于要求烧结态性能特别好的高密度用途。需要的话，为进一步提高性能，应具有好的热处理性能	适用于要求烧结态性能特别好的高密度用途。需要的话，可用热处理进一步改善性能。含 Ni 量较高可增高零件的韧性。推荐将这个牌号的粉末用于最严酷的工况

预混合粉的黏结剂处理技术出现于20世纪80年代末。用黏结剂处理的预混合粉，瑞典 Höganäs 公司的牌号为 Starmix，美国 Hoeganaes 公司的牌号为 Ancorbond，加拿大 QMP 公司的牌号为 FLOMET。

起初，黏结剂处理预混合粉的目在于，将混合粉中的石墨粉用黏结剂黏结在铁粉颗粒表面，这时黏结剂只起黏结作用。之后，开发出了第二代黏结剂处理的预混合粉。

第二代黏结剂处理的预混合粉，除具有原先的好处外，还增添了增高压缩性和具有等效或更好的润滑性。这就是，除黏结作用外，还具有润滑性。

第三代黏结剂处理技术是为温压工艺而开发的，以高温润滑剂为基础的系统方法。其对零件制造的主要影响是，经处理的预混合粉的压缩性较高和生坯强度较高。零件的生坯强度达到27.6 MPa左右，生坯就能进行切削加工。

最新一代黏结剂处理技术是 Ancorbond + 工程材料，这是为常规压制工艺设计的一项技术，其目的在于增高生坯密度，使之能进行切削加工。其联结机理，通过使合金添加剂较好地分布，可较好地控制零件生坯的尺寸。经黏结剂一处理的预混合粉，可减小复杂形状零件（诸如齿轮、凸轮及多台面零件）的尺寸公差。

黏结剂处理的工艺流程见图2.4-47。首先将铁粉或钢粉装入混料机中和加入合金元素添加剂、石墨及润滑剂，然后进行混合。将粉末混合料混合均匀后，将含有聚合物 PVP 与增塑剂的溶液，喷洒于粉末中，一直到在铁粉或钢粉颗粒上形成一层湿润的液体薄膜。然后，将混合装置抽真空，使溶剂蒸发。PVP 黏结剂与增塑剂即以薄的固体涂层状黏附在粉末颗粒表面。混合粉中的添加剂颗粒就镶嵌于这个薄涂层中，从而黏附在铁粉或钢粉颗粒表面。蒸发的溶剂通过冷凝装置冷凝后回收再用。黏结剂处理完成后，将粉末混合料从混料机中排出，进行筛分、包装。

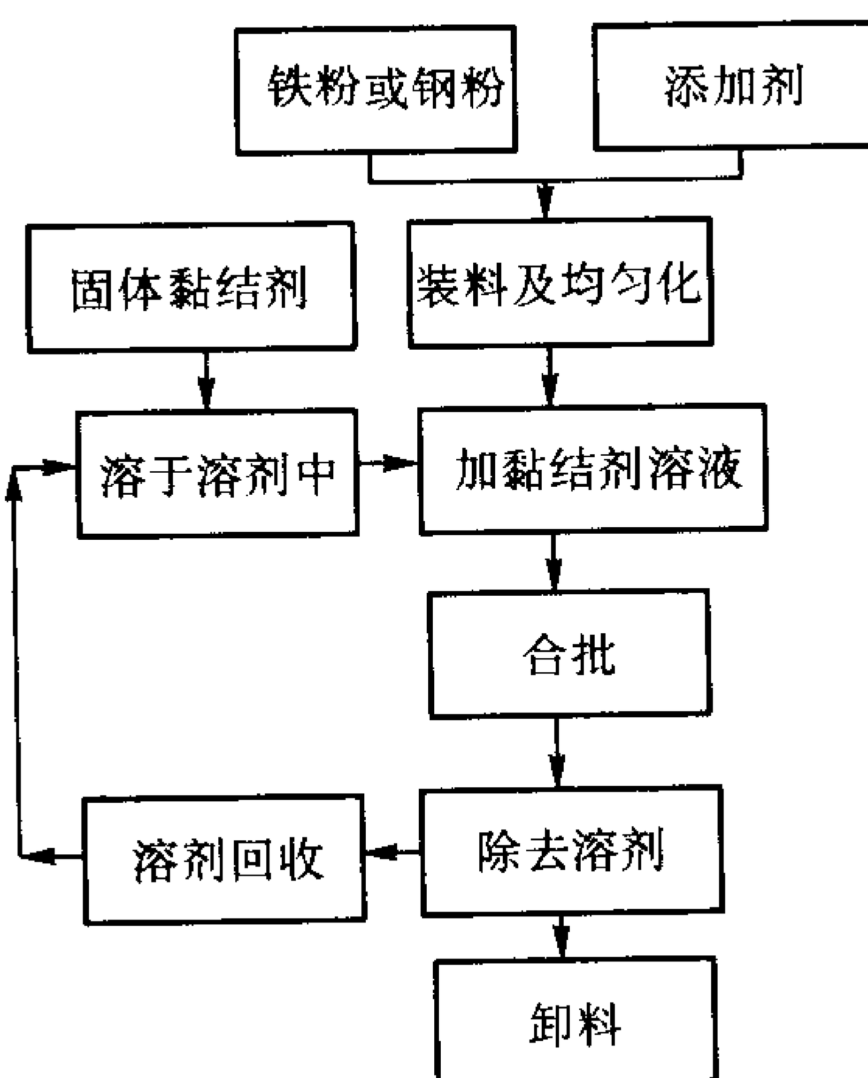


图2.4-47　黏结剂处理工艺流程图

黏结剂处理工艺的主要作用在于改进预混合粉的性能，有利于粉末冶金零件生产，见表2.4-24。

黏结剂处理预混合粉的主要效能有：

① 增高预混合粉的流速。用标准 Hall 流速计计量时，一般流速可增高25%。对于粉末冶金零件来说，粉末流速增高，意味着粉末装模速度较快与较均匀，从而缩短压制周期与增大压机的生产率。和常规的预混合粉相比，经粘结剂处理的预混合粉，可使压制的生产率增高10%～20%。

② 改进粉末与零件性能的均一性。从而减少压机调整的次数，增加生产时间，减少作业费用。减小零件生坯性能的波动，意味着提高产品质量，减少废品率。

表2.4-24　黏结剂处理工艺对预混合粉关键性能的影响和对零件制造的良好作用

作用	效果	经济收益
增高粉末的流动性	改进模具的装粉	降低作业费用
	缩减压制周期	免除基建投资
	增高压机生产率	
改善均一性	减小压机调整次数	减低作业费用
		减少废品/增高合格率
	缩小产品性能的波动范围	提高产品质量
减少扬尘	工作环境较清洁	减低保洁管理费用

③ 增高预混合粉的压缩性与生坯强度。从而大大减低零件的切削加工费用，降低零件的生产成本，增强粉末冶金零件的竞争力。

④ 减轻粉末混合料运送装卸过程中的扬尘。改善工作环境，减低保洁费用。

加拿大 QMP 公司的几种粘结剂处理的预混合粉的性能见表2.4-25。

表2.4-25　QMP 公司的粘结剂处理的预混合粉的性能①

性能	FLOMET 40A	FLOMET 40B	FLOMET 44A	FLOMET 44B
化学组成(质量分数)/%				
Mo	0.5	0.5	0.85	0.85
Cu	1.50	1.50	1.25	1.20
Ni	1.75	4.00	1.50	3.50
松装密度/$g\cdot cm^{-3}$	3.08	3.12	3.12	3.16
流动性/$s\cdot(50\ g)^{-1}$	28	29	29	29
压制性能				
生坯密度/$g\cdot cm^{-3}$	7.0	7.0	7.0	7.0
压制压力/MPa	520	510	549	534
生坯强度/MPa	10.3	10.1	10.4	10.6
烧结性能	于 $90N_2$：$10H_2$ 气氛中，1 120℃烧结 25 min			
烧结件密度/$g\cdot cm^{-3}$	6.97	6.99	6.97	6.99
表观硬度 HRC	11	21	16	25
抗拉强度/MPa	630	830	630	830
屈服强度/MPa	430	480	460	530
伸长率/%	1.8	1.6	1.3	1.2
冲击吸收功/J	16	22	15	20

① 0.6%石墨，0.75%EBS 蜡与专利黏结剂。

美国 Hoeganaes 公司生产的黏结剂处理粉 Ancorloy 2 与 Ancorloy 4 的组成与性能见表2.4-23。该公司用黏结剂处理技术，在 Distaloy 4800A（组成为4% Ni、0.5% Mo 及1.5% Cu）粉中用黏结剂处理技术混合以2% Ni，0.3%～0.8%。石墨和0.75% Acrawax，并将它们黏结在预合金粉颗粒上。用二次压制，由这种经黏结剂处理的粉末压制的转向柱可倾杆（Columm tilt lever），生坯密度达7.39 g/cm³，冲击吸收功与硬度均超过规定的最小值（分别为27.2 J 与 HR15N 68）。

渗碳淬火和于 232℃回火后，可形成耐磨表面。这个粉末冶金零件仅只需要将与轴配合的孔镗削到符合规定的尺寸公差。

2.4　工具钢粉

高速钢的基本问题是合金元素偏聚强烈，致使组织粗大且不均匀，从而影响热处理的可靠性，较难磨削及韧性较差。采用适当的粉末冶金技术解决了这个问题。

20 世纪 70 年代初，瑞典的 ASEA - STORA 公司与美国的 Crucible 公司成功地开发了粉末冶金工具钢。

粉末冶金工具钢的主要特点在于显微组织均匀，晶粒细小，从而使热处理时变形小，磨削性好，韧性较高。

工具钢粉是用气雾化法或水雾化法生产的。

（1）水雾化工具钢粉

它是用感应电炉熔炼纯净原料或废钢后，经水雾化制成的。粉末颗粒呈不规则状，用常规的模压与烧结工艺，可达到较高的密度，甚至理论密度。水雾化工具钢粉需进行真空脱氧和真空退火，以减低含氧量与改善压制性能。脱氧是在高温下，通过粉末颗粒内的氧与碳之间的固态反应完成的，可将粉末的含氧量从约（1 500 ~ 3 000）$\times 10^{-6}$减小到低于 1 000 $\times 10^{-6}$。

退火可将硬度从 HV700 减小到 HV300。烧结时，可将含氧量进一步减小到小于 100 $\times 10^{-6}$。可将水雾化工具钢粉粉碎成很细小的粒度，从而使之具有加速烧结的特性。

为调节或增高烧结工具钢制品的含碳量，有时在水雾化工具钢粉中加入少量（0.15% ~ 0.2%）石墨。

致力于开发水雾化法生产工具钢粉的生产企业，在英国有 Powders Ltd、Dary Loewy 及 Edgar Allen Tools Ltd，在美国有 CMI 公司。

工业生产的水雾化工具钢粉牌号有：高速钢（M2、M3/2、M4、M35、M42-Si、T15、T42），热作钢与冷作钢（D2、H13）。一些水雾化工具钢粉的标准组成与粉末性能见表 2.4-26。也可将水雾化工具钢粉添加于低合金铁粉中，以增高其耐磨性。

表 2.4-26　水雾化高速工具钢粉的成分和性能

性　　能	M2	M312	M42	T15
化学组成(质量分数)/%				
C	0.85	1.2	1.10	1.60
Cr	4.15	4.10	3.75	4.40
W	6.30	6.00	1.50	12.50
Mo	3.00	5.00	9.50	—
V	1.85	3.00	1.15	—
Co	—	—	8.00	5.00
Fe	余量	余量	余量	余量
氧含量/10^{-6}	< 1 000	< 1 000	< 1 000	< 1 000
物理性能				
松装密度/g·cm^{-3}	2.2	2.1	2.3	1.8
振实密度/g·cm^{-3}	3.1	3.0	3.3	2.4
流动性/s·(50 g)$^{-1}$	45	40	30	50
筛分析(泰勒)(质量分数)/%				
+ 100 目（< 150 μm）	—	—	—	—
- 100 + 150	13	13	13	13
- 150 + 200	22	22	22	22
- 200 + 325	30	30	30	30
- 325（< 44 μm）	35	35	35	35
生坯密度①/g·cm^{-3}				
在 620 MPa 下压制	6.2	6.0	6.0	6.15
在 830 MPa 下压制	6.6	6.4	6.3	6.55
生坯抗弯强度①/MPa				
在 620 MPa 下压制	23	24	21	43
在 830 MPa 下压制	52	48	41	69

① 生坯性能是用模壁润滑压制的压坯测定的

（2）气雾化工具钢粉

气雾化工具钢粉颗粒呈球形，通常用热等静压（HIP）、挤压或 MIM 固结到完全密实。这项工艺早些年的重点在于减小碳化物尺寸，显微组织均一化以及用粉末冶金技术制作合金元素含量较高的粉末工具钢。近年来，技术开发的重点是氧化物夹杂含量的控制与最小化。改进熔炼方法，即采用电渣熔炼，渣分离及雾化可将含氧量减低到小于 50 $\times 10^{-6}$的更低水平，夹杂尺寸更小（目标是 < 10 μm）及减小其他缺陷（即氩孔隙度）。粉末的封闭处理，可将粗大夹杂减少到最低限度。在固结的高速钢制品中仍保持有粉末的精细显微组织，是其韧性、抗弯强度、疲劳寿命及其他性能得以显著改进的基本原因。

用气雾化法生产工具钢粉的生产企业有，瑞典的 Uddeholm，美国的 Crucible Inc 及日本的神户制钢（株）。气雾化工具钢粉的名义组成见表 2.4-27。

表 2.4-27　气雾化工具钢粉的名义组成

钢粉牌号	化学组成(质量分数)/%									
	C	Mn	Si	Cr	W	Mo	V	Co	S	Fe
M4	1.35	0.30	0.30	4.25	5.75	4.0	4.0	–	–	余量
M42	1.10	–	–	3.75	1.50	9.50	1.15	8.00	–	余量
T15	1.55	0.30	0.30	4.00	12.25	–	5.00	5.00	–	余量
CPM76①	1.50	0.30	0.30	3.75	9.75	5.25	3.10	8.50	–	余量
CPM10V①	2.45	0.50	0.90	5.25	0.30	1.30	9.75	–	0.07	余量
CPMT440V①	1.55	–	–	17.00	–	0.40	5.50	–	–	余量
CPM15V①	3.40	0.50	0.90	5.25	–	1.30	14.50	–	0.07	余量
ASP23(2023)②	1.27	0.30	0.30	4.20	6.40	5.0	3.10	–	–	余量
ASP30(2030)②	1.27	0.30	0.30	4.20	6.40	5.0	3.10	8.50	–	余量
ASP60(2060)②	2.30	0.30	0.40	4.00	6.50	7.00	6.50	10.50	–	余量

① Crucible 服务中心的商标。

② 瑞典 Soderfors Powder AB 的商标。括号内的牌号表示是用电渣熔炼生产的。

神户制钢的气雾化法工具钢粉生产方法是，用高纯度、高压气体将从漏包流下的钢水雾化成快速凝固的粉末和将具有细小、均一碳化物或碳氮化物的粉末进行加热氮化，为使含氮量均一还要进行混合。然后，装于低碳钢容器内，抽真空与密封，见图 2.4-48。这种含氮的高速钢粉，其组成为：0.6% ~ 1.4%C，0 ~ 1%N，4%Cr，6%Mo，6%W 及 3.5%V。

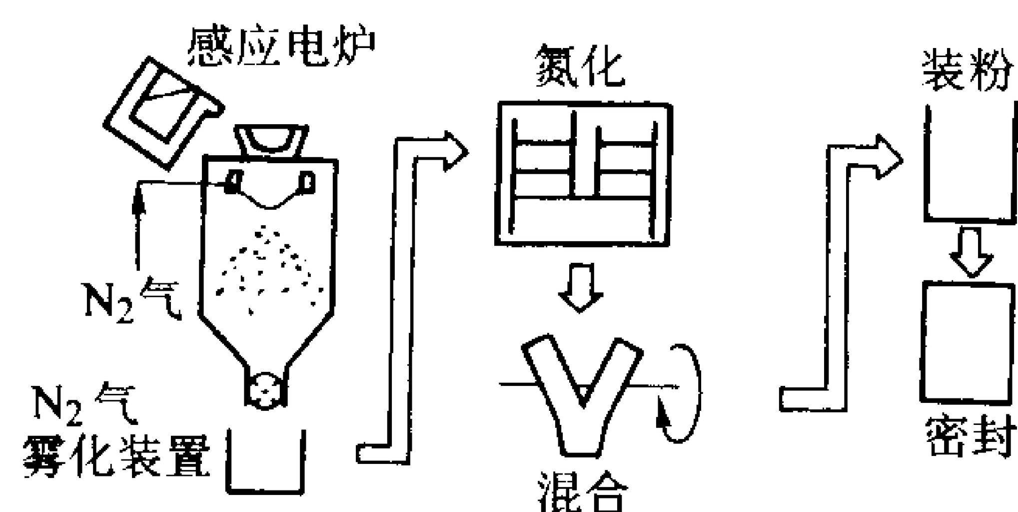


图 2.4-48 神户制钢（株）高速钢粉生产流程图

20 世纪 70 年代，ASEA－STORA 公司开发的气雾化高速与工具钢粉的 ASP 法，用惰性气体（氩气）将预合金化钢水雾化成较粗的，实际上是球形的金属粉末。在新设计的水平方向雾化中，是用气体喷射流将钢水粉碎成很小的颗粒。水平喷射出的小液滴，迅速冷却和凝固成球形粉末颗粒。粉末在雾化筒内进行筛分，最后，直接装于储存容器中。

对高速钢的限制性因素是，与强度水平直接相关的断裂源缺陷的大小。按照下列方程，缺陷尺寸越小，高速钢的强度越高：

$$\sigma = 常数 \times \left(\frac{K_{IC}}{\sqrt{d}}\right)$$

式中，K_{IC}为材料的断裂韧度；d 为缺陷的临界尺寸。

用 ASP 法生产的材料中，不存在大块碳化物的不良影响。

2.5 不锈钢粉

不锈钢粉和工具钢粉一样，也能用水雾化法与惰性气体雾化法生产。水雾化不锈钢粉颗粒一般呈不规则状，广泛用于冷压制与烧结。由于制造的烧结不锈钢零件的密度一般不高于 95%理论密度，因此其动态力学性能和许多物理性能皆低于相应熔铸合金。由于同样原因，虽然粉末与烧结零件的间隙元素（碳、氧、氮）含量皆趋向较低水平，但烧结零件往往容许这些元素有较高的含量。

气雾化不锈钢粉颗粒一般呈球形，需要采用诸如热等静压、挤压或注射成形之类工艺进行固结。用这些方法制作的零件，其材料性能一般等同和有时略高于相应的熔铸合金。对于这些材料，通常控制间隙元素很重要。优异材料性能来源于制粉与固结期间粉末生产方法的固有快速淬火，以及精心控制陶瓷与其他材料的污染。

对于不锈钢粉、工具钢粉及高温合金粉之类的高合金粉末，粉末的清洁度很重要。粉末生产厂家欲使生产的粉末达到高标准的清洁度，必须特别注意熔炼周期，生产设备专用，采用清洁设备，加强与精心保管，以及保持生产环境清洁等。

以下对水雾化与气雾化不锈钢粉予以简要说明。

（1）水雾化不锈钢粉

早期的试验集中在由元素粉末组合和由不锈钢片的敏化增脆处理与研磨的合金粉制取不锈钢粉上。20 世纪 50 年代，才确认水雾化法是生产常规模压与烧结用不锈钢粉的一种方法。经过多年，才对已有熔铸不锈钢的组成作了一些调整，以改进粉末的压制性能。近年来，通过进一步改变组成，同时采取处理措施，才改进了不锈钢粉的耐蚀性。

采用纯净原料，在敞开式空气或真空感应电炉中熔炼。合金的含锰量宜低（<0.3%），同时用硅铁使合金脱氧至 Si 含量达到 0.7%～1.0%，以防止在充满氮气的雾化筒中水雾化时粉末过份氧化。为使生产的雾化粉末中大部分为－80 目粉，标准水压力约为 14 MPa。

工业生产的各种牌号不锈钢粉的组成与性能见表 2.4-28。尽管马氏体与铁素体类各种牌号的粉末可通过退火来改进生坯强度和粉末的压缩性，但这些粉末通常都是以雾化状态应用的。通过控制颗粒形状与其他粉末特性可制取松装密度为 2.5～3.2 g/cm³，具有压缩性好和适当生坯强度的粉末。图 2.4-49 示不锈钢粉一般可达到的较高的生坯密度。减低间隙元素（碳、氧、氮）的含量也可改进生坯强度、压缩性及耐蚀性。对要求生坯强度高的应用，可用 Acrawax 或硬脂酸替代硬脂酸锂作为润滑剂。可是，增高生坯强度是以减低压缩性为代价的。

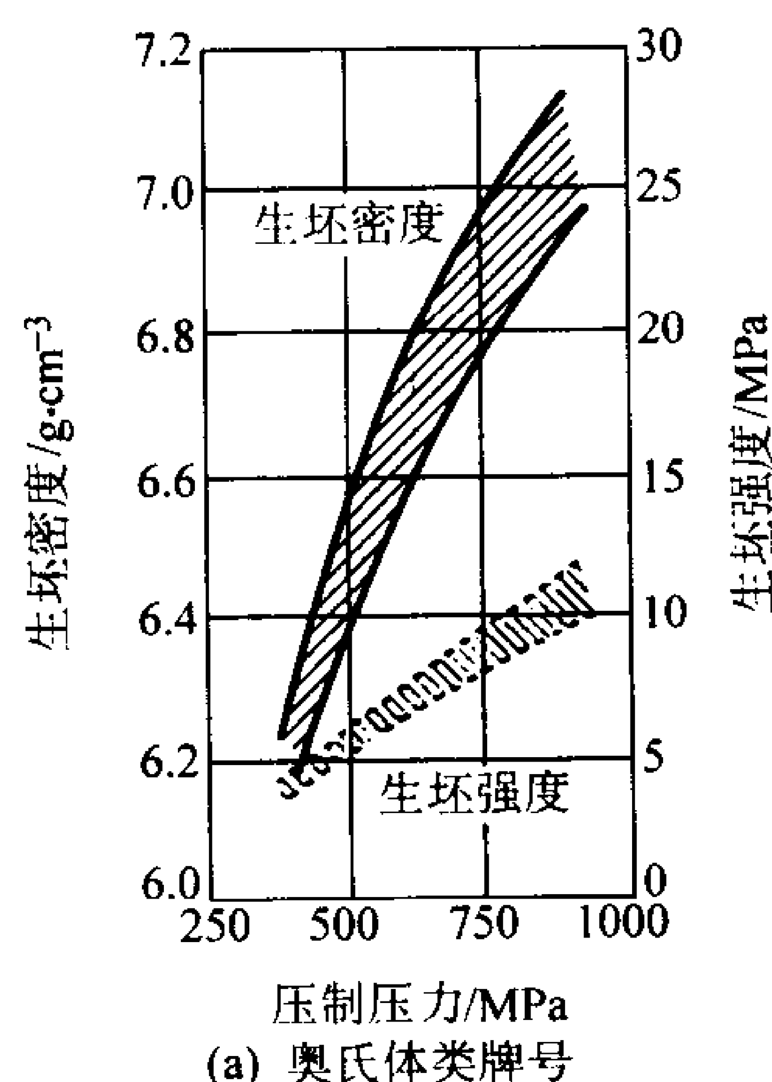
表 2.4-28 工业生产的粉末冶金用水雾化不锈钢粉及其组成与性能

牌号	化学组成(质量分数)/%													松装密度① /g·cm⁻³	流动性① /s·(50 g)⁻¹	筛分析(质量分数)/%	
	Cr	Ni	Si	Mo	Cu	Sn	Mn	C	S	P	Fe	O×10⁻⁶	N×10⁻⁶			+100 目	－325 目
奥氏体类																	
303	17～18	12～13	0.6～0.8	—	—	—	0.3②	0.03②	0.1～0.3	0.03②	余量	1 000～2 500	200～500	3.0～3.2	24～28	3②	40～60
303LSC	17～18	12～13	0.6～0.8	—	2③	1③	0.3②	0.03②	0.1～0.3	0.03②	余量	1 000～2 500	200～500	2.8～3.0	26～30	1～3	30～40
304L	18～19	10～12	0.7～0.9	—	—	—	0.3②	0.03②	0.03②	0.03②	余量	1 000～2 500	200～500	2.5～2.8	28～32	1～4	35～45
ULTRA304L	19②	11②	0.8②	—	0.8③	2③	0.2③	0.02③	0.01③	0.01③	余量			2.7③	30③	3③	40③
316L	16.5～17.5	13～14	0.7～0.9	2～2.5	—	—	0.3②	0.03②	0.03②	0.03②	余量	1 000～2 500	200～500	2.6～3.0	24～32	1～4	35～45
316LSC	16.5～17.5	13～14	0.7～0.9	2～2.5	2③	1③	0.3②	0.03②	0.03②	0.03②	余量	1 000～2 500	200～500	2.9③	25③	1③	42③
317L	19③	14③	0.8③	3③	—	—	0.3②	0.3②	0.3②	0.3②	余量	1 000～2 500	200～500	2.9③	27③	2③	44③
SS100	20③	17③	0.8③	5③	—	—	0.2③	0.2③	0.3③	0.2③	余量	1 000～2 500	200～500	2.9③	29③	2③	45③
马氏体类④																	
410L	12～13	—	0.7～0.9	—	—	—	0.3②	0.3②	0.3②	0.3②	余量	1 500～2 500	200～500	2.9③	27③		39③

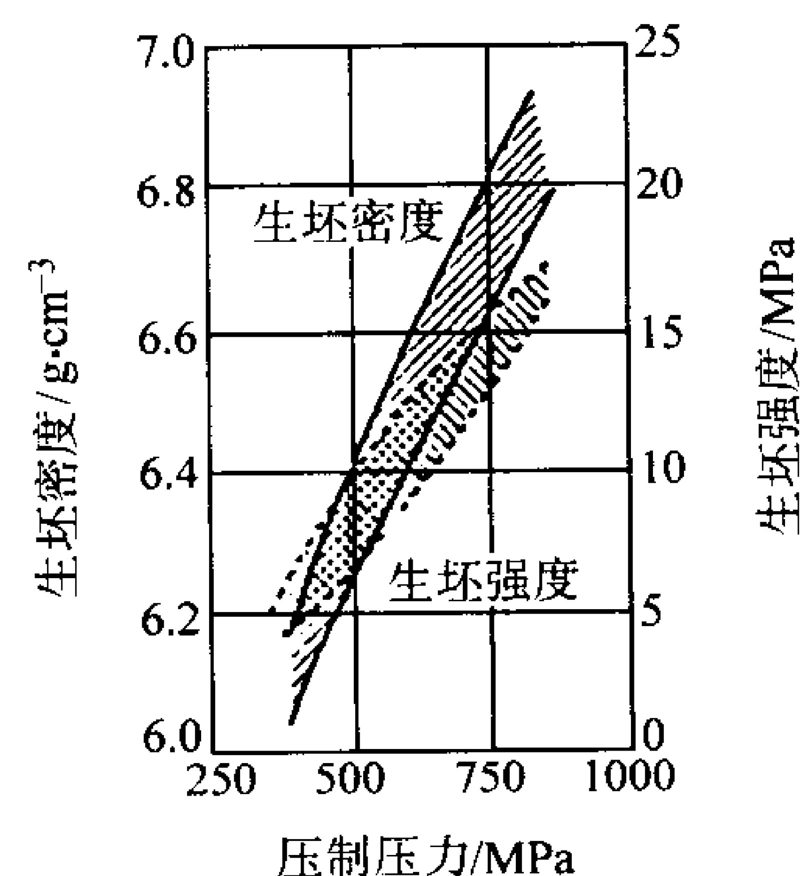
续表 2.4-28

牌号	化学组成(质量分数)/%													松装密度①/g·cm⁻³	流动性①/s·(50 g)⁻¹	筛分析(质量分数)/%	
	Cr	Ni	Si	Mo	Cu	Sn	Mn	C	S	P	Fe	O×10⁻⁶	N×10⁻⁶			+100 目	-325 目
铁素体类																	
430L	16~17	—	0.7~0.9	—	—	—	0.3②	0.3②	0.3②	0.3②	余量	1 500~2 500	200~500	2.8~3.0	27~30	1~3	40~50
434L	16~18	—	0.7~0.9	0.5~1.5	—	—	0.3②	0.3②	0.3②	0.3②	余量	1 500~2 500	200~500	2.8~3.0	27~30	1~3	40~50

① 无润滑剂的粉末测定。②max。③标准值。④含 C 量<0.3%，这个牌号是铁素体；在低碳牌号粉末中添加石墨可使其在烧结时形成马氏体。



(a) 奥氏体类牌号



(b) 铁素体与马氏体类牌号

图 2.4-49　不锈钢粉的典型压缩性与生坯强度范围（阴模润滑剂为 1%硬脂酸锂）

为保证不锈钢粉不为铁粉、低合金钢粉及能产生电化腐蚀的其它粉末污染，可用硫酸铜或铁锈指示剂（ferroxyl）进行检验。

(2) 气雾化不锈钢粉

气（氮或氩）雾化不锈钢粉，颗粒呈球形。这种粉末流动性非常好，松装密度高，约为 5 g/cm³。其需用特殊方法固结，诸如热等静压（HIP）、冷等静压（CIP）或挤压。氧含量和熔铸不锈铜相同，小于 200×10^{-6}。需要强调的是，要避免交叉污染和陶瓷颗粒污染。需将陶瓷颗粒污染控制在含量很低的水平与很小尺寸，通常要小于 25 μm，最好小于 10 μm。要想使粉末不锈钢的疲劳寿命、韧性及其他性能最大化与超过熔铸不锈钢，这种控制是很重要的。

工业生产的牌号相当于 AISI 牌号者有，410、440C、446、304L、304、347、316L、316 及 317。它们的化学组成和相应的熔铸不锈钢相似或相同。因为是气雾化，没有水存在，采用特殊方法固结，不需要调整化学组成。

2.6　高温合金粉

高温合金粉通常是采用高纯原料，用真空感应电炉熔炼，将合金熔液过滤后，用惰性气体（诸如氩）雾化或离心雾化制取的。鉴于高温合金含有与氧亲和力极强的元素（即钛、铝及锆），若采用水雾化时，形成的氧化物（通过 $Me+H_2O\rightarrow MeO+H_2$）不能进行还原。同时，这些氧化物是在固结产品中形成所谓的原颗粒界（PPBs）的部分原因，以及原颗粒界对固结产品的力学性能有不良影响。因此，只能采用气雾化法生产。即便是采用气雾化生产的粉末，原颗粒界依然可能存在，必须进行处理。对于含有大量的第二相 γ′的高温合金，不能用常规的热加工工艺，只能用粉末冶金工艺制作大型零件。

对于高温合金、清洁度，陶瓷夹杂的大小与数量最小化（例如，用粉末筛分）及其它缺陷（即惰性气体孔隙度），比对于上述的高性能粉末冶金工具钢更为重要。近期有文献提出，通过电渣精炼—雾化和/或喷射成形，可制作出很清洁的材料。为便于达到所要求的条件，高温合金零件制造企业，和一般粉末冶金工业的生产企业不同，往往要自行生产粉末。

为了达到既耐硫化、耐氧化，又具有高温强度更高这个目标（例如，在燃气涡轮发动机中），近年来，对于粉末冶金高温合金。人们正在努力开发与应用氧化物弥散强化（ODS）高温合金。1966 年 Benjamin 发明的机械合金化，将细小弥散的氧化物引入均匀的，合金化程度很高的和含活性元素的高温合金。

机械合金化粉末是用干式，高能研磨金属粉末、母合金粉末及难熔化合物的混合粉制取的。原料粉末可以较粗，例如，平均粒径为 50~100 μm。氧化物（一般为氧化钇或氧化铝）均为弥散于小于 1 μm 的颗粒间空隙中。填加于高温合金中的氧化物的数量约为 0.4%~1.5%（质量分数）或 1%~0.7%（体积分数），氧化钇。

表 2.4-29 概括了常规的和用氧化钇弥散强化的粉末冶金高温合金的组成。

表 2.4-29 一些粉末冶金高温合金的组成

合金	化学组成(质量分数)/%														
	C	Cr	Mo	W	Ta	Ti	Nb	Co	Al	Hf	Zr	B	Ni	Fe	V	Y_2O_3
IN－100	0.07	12.5	2.8	—	—	4.3	—	16.0	5.0	—	0.016	0.02	余量	—	0.9	—
René 88	0.05	16.0	4.0	4.0	—	3.75	0.7	13.0	2.2	—	0.05	0.015	余量	—	—	—
René 95	0.06	13.0	3.5	3.5	—	2.5	3.5	8.0	3.5	—	0.05	0.010	余量	—	—	—
MERL 76	0.02	12.4	3.2	—	—	4.3	1.4	18.5	5.0	0.4	0.06	0.02	余量	—	—	—
AF 115	0.05	10.5	2.8	6.0	—	3.9	1.7	15.0	3.8	2.0	—	—	余量	—	—	—
PA101	0.1	12.5	—	4.0	4.0	4.0	—	9.0	3.5	1.0	—	—	余量	—	—	—
低碳 Astroloy	0.04	15.0	5.0	—	—	3.5	—	17.0	4.0	—	0.4	0.025	余量	—	—	—
MA 754	0.05	20.0	—	—	—	0.5	—	—	0.3	—	—	—	余量	1.0	—	0.6
MA 956	—	20.0	—	—	—	0.5	—	—	4.5	—	—	—	—	余量	—	0.5
MA 6000	0.05	15.0	2.0	4.0	2.0	2.5	—	—	4.5	—	0.15	0.01	余量	—	—	1.1
Stellite31	0.5	25.5	—	7.5	—	—	—	余量	—	—	—	—	10.5	2.0	—	—
Udimet Alloy 720	0.025	16.0	3.0	1.25	—	5.0	—	15.2	2.5	—	0.03	0.018	余量	—	—	—
N18	0.015	11.5	6.5	—	—	4.35	—	15.7	4.35	0.45	—	0.015	余量	—	—	—
KM4	0.030	12	4	—	—	4	2	18	4	—	0.030	0.030	余量	—	—	—

编写：韩凤麟（中国机械通用零部件工业协会粉末冶金分会）

第 5 章　非铁金属与合金粉末生产

1　铜粉与铜合金粉生产

铜粉的工业化生产，起源于 20 世纪 20 年代自润滑多孔性青铜轴承的发明和应用。最早大量生产铜粉的方法是电解法和氧化物还原法。在 20 世纪 30 年代，电解铜粉用于铜－石墨电刷材料和铜基摩擦材料。在一段时期内，置换沉淀法生产的铜粉也用于铜基摩擦材料，但 20 世纪 70 年代便停止应用。其他生产铜粉的方法，如水冶法，均在 20 世纪五六十年代才研究出来。有些用水冶法生产的铜粉，工业上已使用了多年。第二次世界大战期间，随着结构零件工业的发展，铜粉的应用得到进一步扩大。铜粉作为添加剂用于铁基材料中，可以增强铁基合金的强度。1950 年代，水雾化法生产铜粉、铜合金粉开始进入工业化生产。而且由于氧化－还原工艺和雾化工艺的优势，美国于 80 年代初期停止以电解法生产铜粉。在欧洲和亚洲仍然采用电解工艺生产铜粉，但是，水雾化工艺是很有竞争力的工业化生产工艺。

本文主要讨论铜粉生产的 4 种工艺的基本原理和用这些工艺方法生产的铜粉的物理和力学性能，以及铜的应用。

1.1　还原铜氧化物生产铜粉

铜氧化物还原是最古老的铜粉生产方法。目前在美国仍是最常用的铜粉生产方法之一。该工艺的特点是：在高温下，用气体还原剂还原颗粒状铜氧化物，得到单质铜颗粒，其结构为多孔状。然后，将烧结的多孔性铜粉块研磨成粉末。原材料有铜鳞、置换的铜、颗粒状铜废料和雾化铜粉。为了满足铜粉的供应量和高纯度铜的需求，将高纯度的颗粒状铜（颗粒状废铜料或雾化铜粉）进行氧化，以生成氧化铜或氧化亚铜，或两者的混合物，然后再还原成铜粉。

1.1.1　铜的熔化

近年来，由于重视铜粉的纯度，选用优质高纯铜氧化物取代铜鳞和置换的铜作为原料来生产还原铜粉。

铜的熔化在燃料燃烧炉或感应加热炉中进行。部分金属元素的氧化物难以还原，例如铝和硅，故杂质含量要求尽量低，以使熔融的金属液流易于保持流动，同时便于浇注。铝和硅的氧化物还可减低粉末的压缩性，并使粉末的摩擦力增大。另外，铅和锡在熔融金属浇注时，也会因炉子和漏嘴结瘤与堵塞而产生问题。

在铜粉的应用（例如，金属－石墨电刷和摩擦零件）中，良好的电导性和热导性很重要。因此，杂质含量必须低。图 2.5-1 示在铜中以固溶体状态存在的杂质对电导率的不良的影响。杂质含量对热导率的影响与电导率相似。

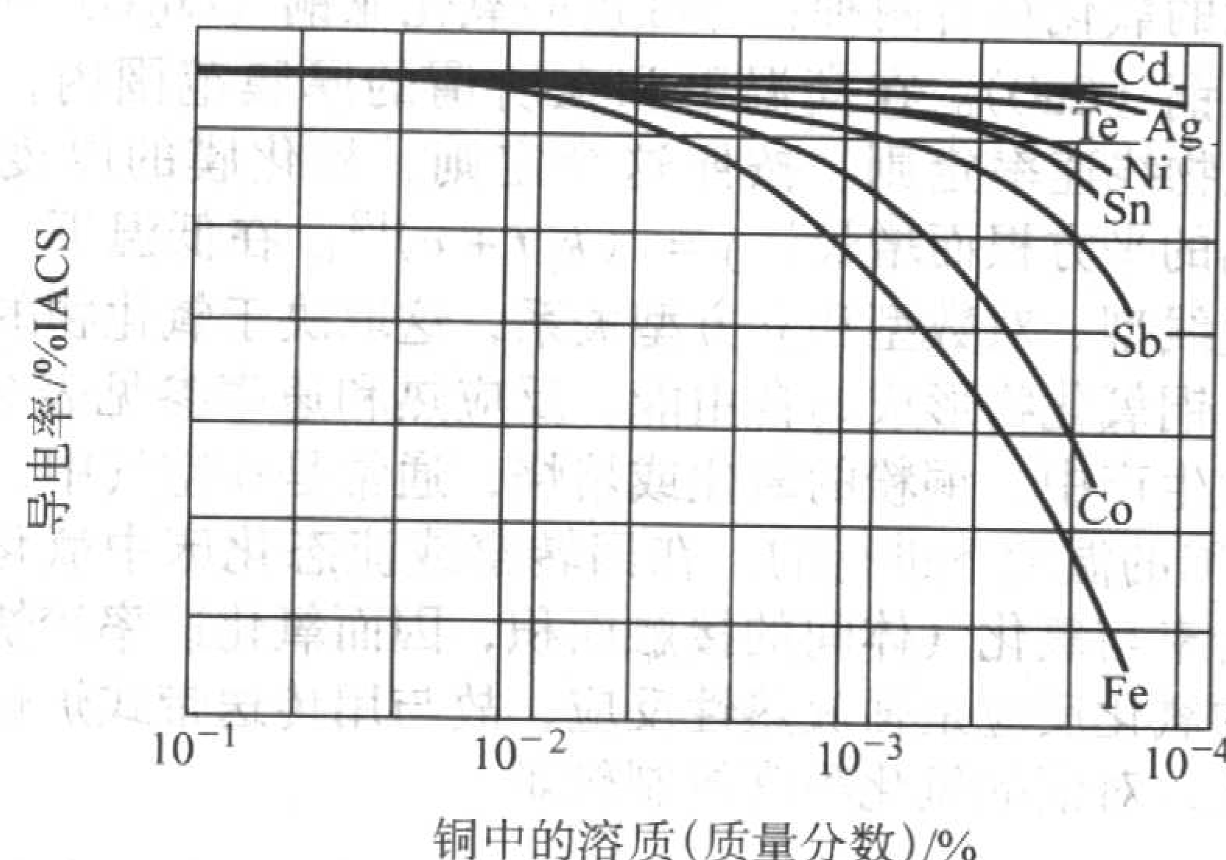
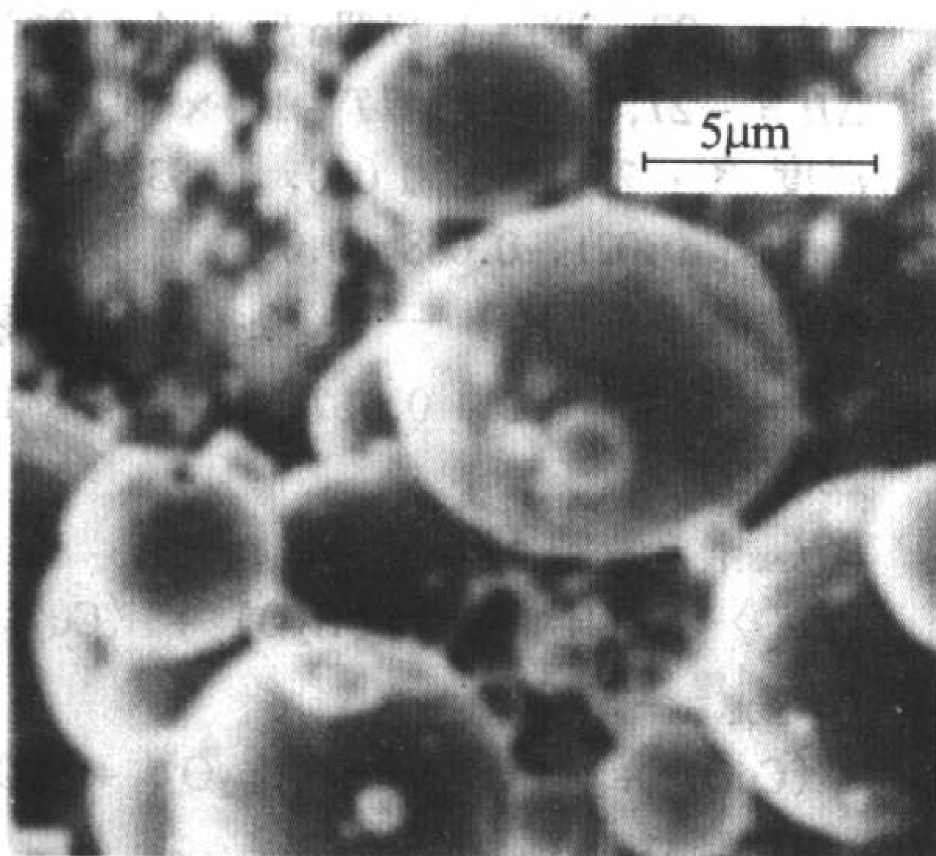


图 2.5-1　固溶体中杂质对无氧铜电导率的影响

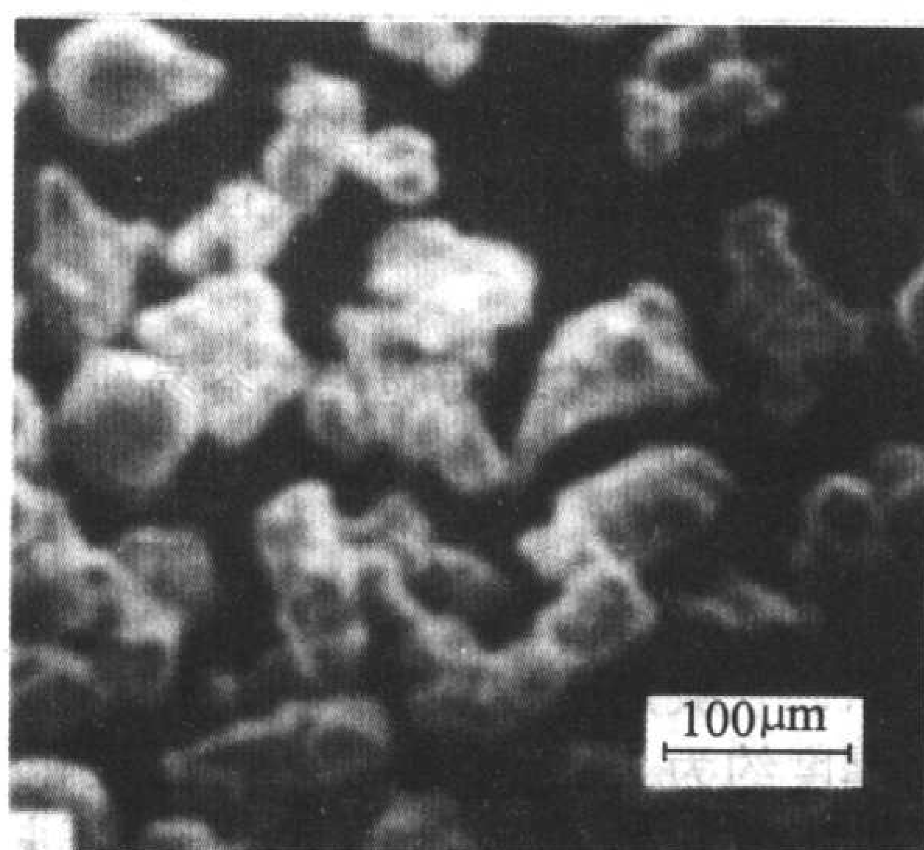
1.1.2　铜的雾化和制粒

在空气中，通常以连续生产的方式进行铜的大规模雾化，可直接将来自炉壁侧面的管子或通过漏包流出的铜液雾化。雾化介质是空气或水。采用高压空气水平气雾化于旋转筒中，可省掉粉末干燥工序。

空气和水雾化铜粉的扫描电镜显微组织如图 2.5-2 所示。水雾化粉末颗粒呈不规则状，其氧化物含量稍低。此道工序中颗粒形状并不十分重要。用低压空气或水雾化生产的粗粒铜粉，是铜氧化物还原法生产纯铜粉的典型原料。图 2.5-3 所示为气雾化法生产的粗颗粒铜粉。



(a)　空气雾化



(b)　水雾化

图 2.5-2　铜粉的扫描电镜显微照片

1.1.3　铜粉的氧化

将空气雾化、水雾化或粒化的铜粒进行氧化，彻底改变粉末颗粒形状，从而强化由铜粉制造的各种零件的力学性能。完全氧化和还原的铜粉，具有完整的海绵（多孔性）结构；未经氧化的气雾化铜粉，为完全密实的粉末，它们构成可用铜粉的两个极端。而经部分氧化后还原制成的铜粉，则

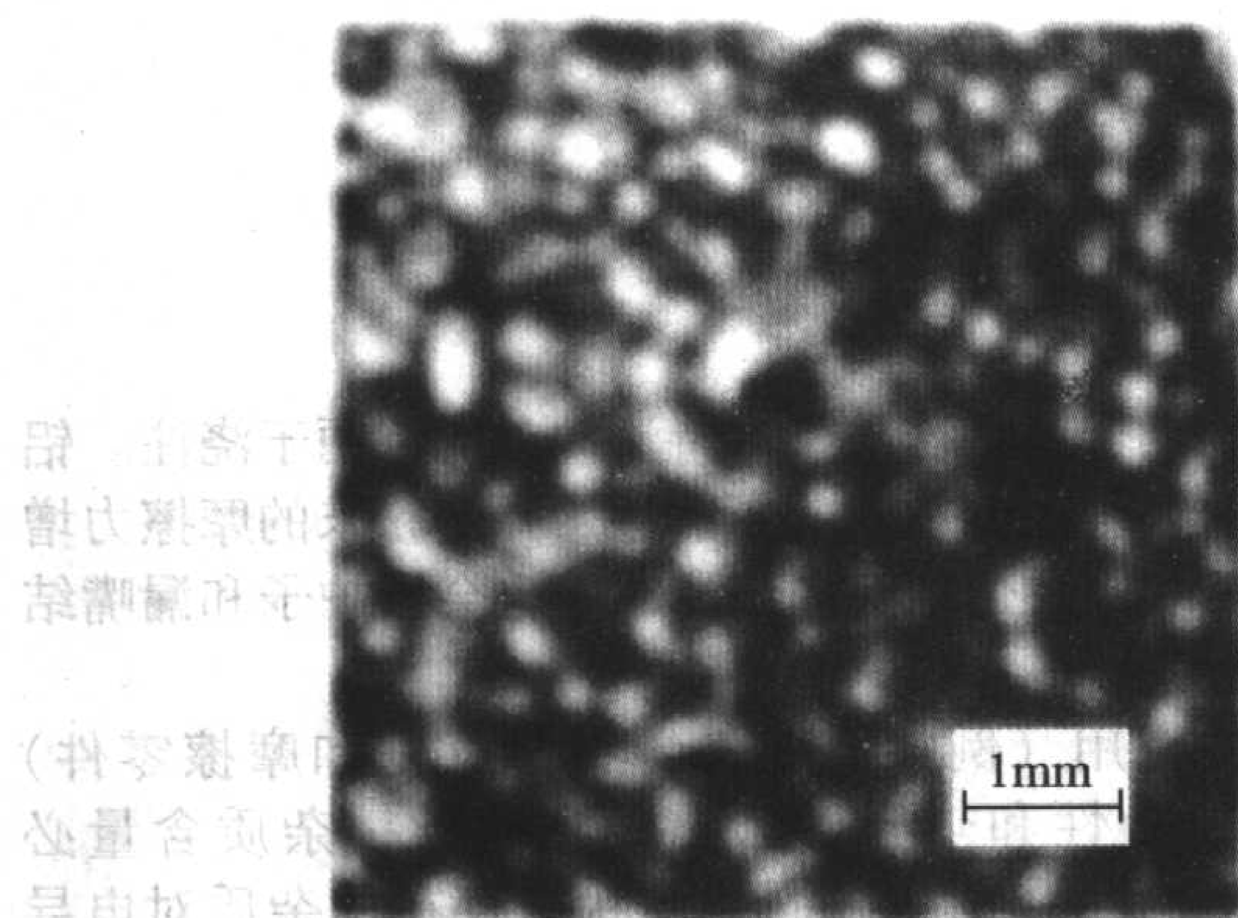


图 2.5-3　空气雾化生产的粗粒铜粉

具有两者之间的结构。

铜的氧化物有两种：即红色的氧化亚铜（Cu_2O）和黑色的氧化铜（CuO）。在高温下和在所谓的厚膜范围内，氧化遵循抛物线速率定则。按照这个定则，氧化膜的厚度（y）随时间的平方根而增长：$y=(k_p t+c)^{1/2}$。在低温下，氧化速率呈线型、对数型和立方型关系，这取决于氧化物的氧化过程。铜氧化物形成的自由能，反应热和速率参见表 2.5-1。在工业生产中，铜粉的氧化或焙烧，通常是在空气中，在高于 650℃的温度下进行的。在回转窑或流态化床中氧化，可增大粉末与氧化气体间的接触面积，因而氧化速率较快。由于铜的氧化反应是强放热性反应，故与用传送带式炉焙烧氧化相比，对铜的氧化程度控制较难。

表 2.5-1　铜氧化物形成的自由能、反应热和速率

$2\langle Cu\rangle + 1/2\,(O_2) \longrightarrow \langle Cu_2O\rangle_{放热}$

$\Delta G = -41,\ 166 - 1.27\times10^{-3}\,T\ln T + 3.7\times10^{-3}\,T^2 - 1.80\times10^{-7}\,T^3 + 27.881\,T$

$\kappa = 957e - 37^{100/RT}\,g^2cm^{-4}h^{-1}$

$\langle Cu\rangle + 1/2\,(O_2) \longrightarrow \langle CuO\rangle_{放热}$

$\Delta G = -37,353 - 0.16T\ln T - 1.69\times10^{-3}\,T^2 - 9\times10^{-8}\,T^3 + 25.082T$

$\Delta H = -38,\ 170 + 1.30T + 0.99\times10^{-3}\,T^2 + 0.57\times10^5\,T^{-1}$

$\langle Cu_2O\rangle + 1/2\,(O_2) \longrightarrow 2\,\langle CuO\rangle_{放热}$

$\Delta G = -33,\ 550 + 0.95T\ln T - 3.75\times10^{-3}\,T^2 + 22.340T$

$\Delta H = -35,\ 710 + 3.28\times T - 0.40\times10^{-3}\,T^2 - 0.20\times10^5\,T^{-1}$

$\kappa = 0.026\,8e - 20,^{140/RT}\,g^2cm^{-4}h^{-1}$

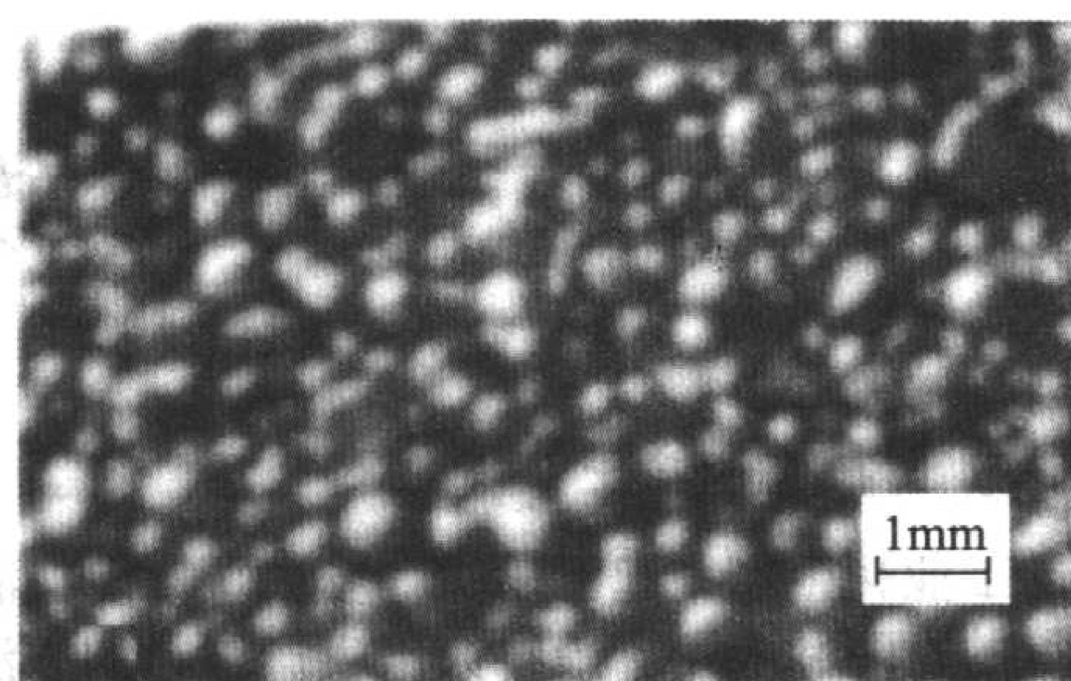
注：ΔG 为自由能；ΔH 为热量；ΔG 和 ΔH 的值用 cal/g·mol 表示（1 cal = 4.186 8 J）；κ 为数学推导的速率常数；T 为热力学温度，K；R 为气体常数；ln 为以 e 为底的自然对数，e = 2.718 2。

铜氧化物的研磨　铜的两种氧化物均为脆性，容易研磨得到 −100 目的粉末。氧化物颗粒本身为多孔性。图 2.5-4 所示为研磨前后的铜氧化物颗粒。

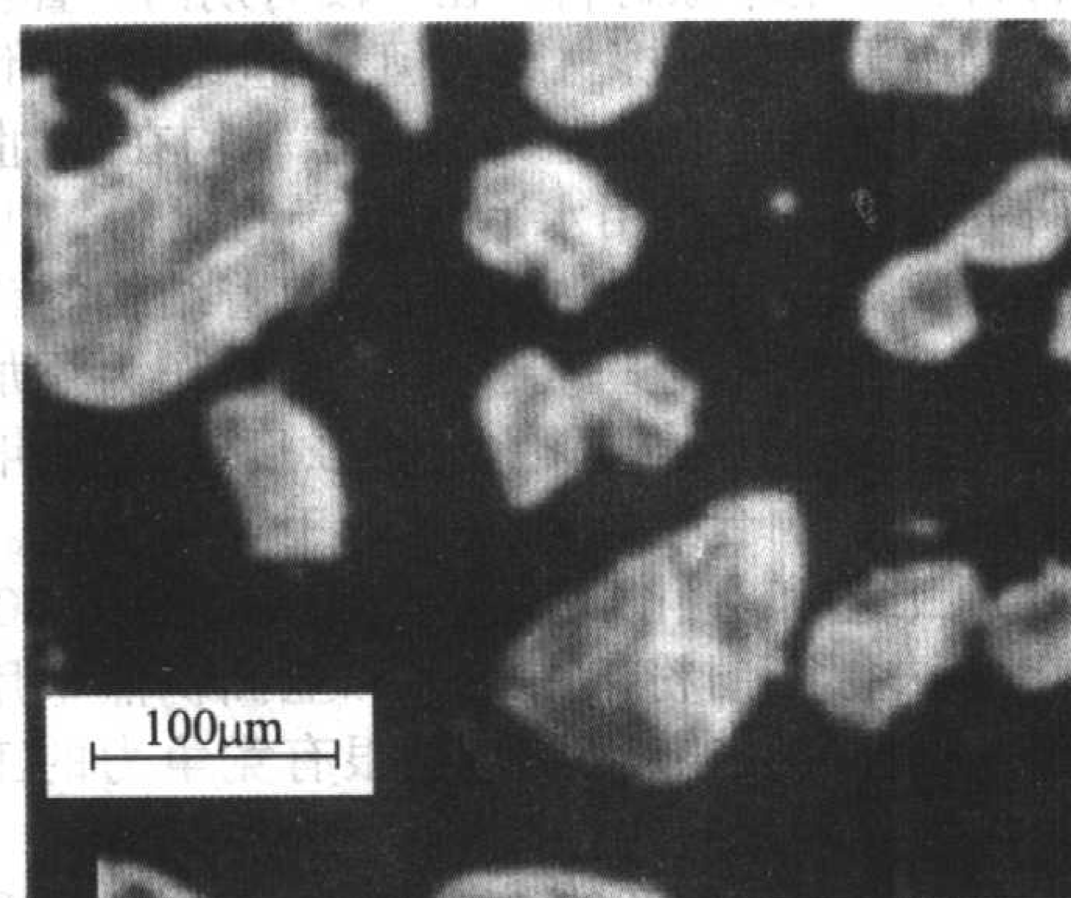
1.1.4　铜氧化物的还原

颗粒状铜氧化物的还原，一般是在连续带式炉中的不锈钢带上进行。氧化物层的厚度约为 25 mm，通常还原温度范围为 425 ~ 650℃。还原是从氧化物层顶部向底部逐渐进行，炉中还原气氛的流动方向一般与传送带的运动方向相反。

还原气氛有氢、分解氨、转化天然气或其它吸热性或放热性煤气混合气。由于用氢或一氧化碳还原铜氧化物是放热性反应，必须精心调整氧化物的粒度、还原气体种类和还原温度，以便获得最佳还原速率和控制孔隙结构。氢气能通过致密铜迅速进行扩散，特别是在低温下，是一种比一氧化碳



(a) 氧化后的铜颗粒



(b) 研磨后铜颗粒的SEM

图 2.5-4　铜氧化物显微照片

更有效的还原剂。然而，在较高温度下，不管是用氢还是用一氧化碳作还原剂，几乎所有还原反应都能进行到完成。用氢和一氧化碳还原铜氧化物的反应的自由能和热量列于表 2.5-2。

表 2.5-2　用氢和一氧化碳还原铜氧化物的反应的自由能、热量和气体分压

$\langle Cu_2O\rangle + (H_2) \longrightarrow 2\,\langle Cu\rangle + (H_2O)_{放热}$

$\Delta G = -16,\ 260 + 2.21T\ln T + 1.28\times10^{-3}\,T^2 + 3.8\times10^{-7}\,T^3 - 24.768T$

$\Delta H_{298.1k} = -17,\ 023$

温度，℃：　450，900，950，1000，1 050

p_{H2} torr：0.010 4，0.015 0，0.020 7，0.028 3

$\langle Cu_2O\rangle + (CO) \longrightarrow 2\,\langle Cu\rangle + (CO_2)_{放热}$

$\Delta G = -27,\ 380 + 1.47T\ln T - 1.4\times10^{-3}\,T^2 + 0.5\times10^{-6}\,T^3 - 7.01T$

$\Delta H = -27,\ 380 - 1.47T + 1.4\times10^{-3}\,T^2 - 1.1\times10^{-6}\,T^3$

温度，℃：25，900，1 050，1 083，

p_{co} torr：0.021，0.068，0.085

$2\,\langle CuO\rangle + (H_2) \longrightarrow \langle Cu_2O\rangle + (H_2O)_{放热}$

$\Delta G = -24,\ 000 - 0.01T\ln T + 5.4\times10^{-3}\,T^2 - 3.7\times10^{-7}\,T^3 + 22.896T$

$\Delta H_{298.1k} = -23\ 543$

$\langle CuO\rangle + (H_2) \longrightarrow (H_2O) + \langle Cu\rangle_{放热}$

$\Delta H_{290k} = -31\ 766$

$2\,\langle CuO\rangle + (CO) \longrightarrow \langle Cu_2O\rangle + (CO_2)_{放热}$

$\Delta H = -33\ 300$

注：1. 总压为：101.325 kPa。
2. ΔG 为自由能；ΔH 为热量；ΔG 和 ΔH 的值用 cal/（g·mol）表示；P 为压力；T 为热力学温度，K；ln 为以 e 为底的自然对数（e = 2.718 2）；1 torr = 133.322 Pa。

1）粉末性能控制　控制还原过程，可以在很宽的范围内控制最终产品的颗粒孔隙度、孔隙大小和粒度分布。正如

其他金属氧化物一样，在低的温度下还原，粉末具有内部孔隙细小和大的比表面积；在高的温度下还原，粉末具有内部孔隙粗大和小的比表面积。高的还原温度通常会导致颗粒间烧结较厉害和还原较完全。

2）还原后的工序　从还原炉出来的还原的铜氧化物呈多孔性粉块。在颚式破碎机或类似的设备中将粉块破碎成较小的块，随后在锤磨机中进行细粉碎。制成的粉末具有良好的压缩性和生坯强度。典型铜粉的扫描电镜（SEM）显微照片示于图 2.5-5。

将熔化、雾化、氧化、还原和研磨时的可控的参数进行各种组合，可制造出适合各种应用要求的铜粉。

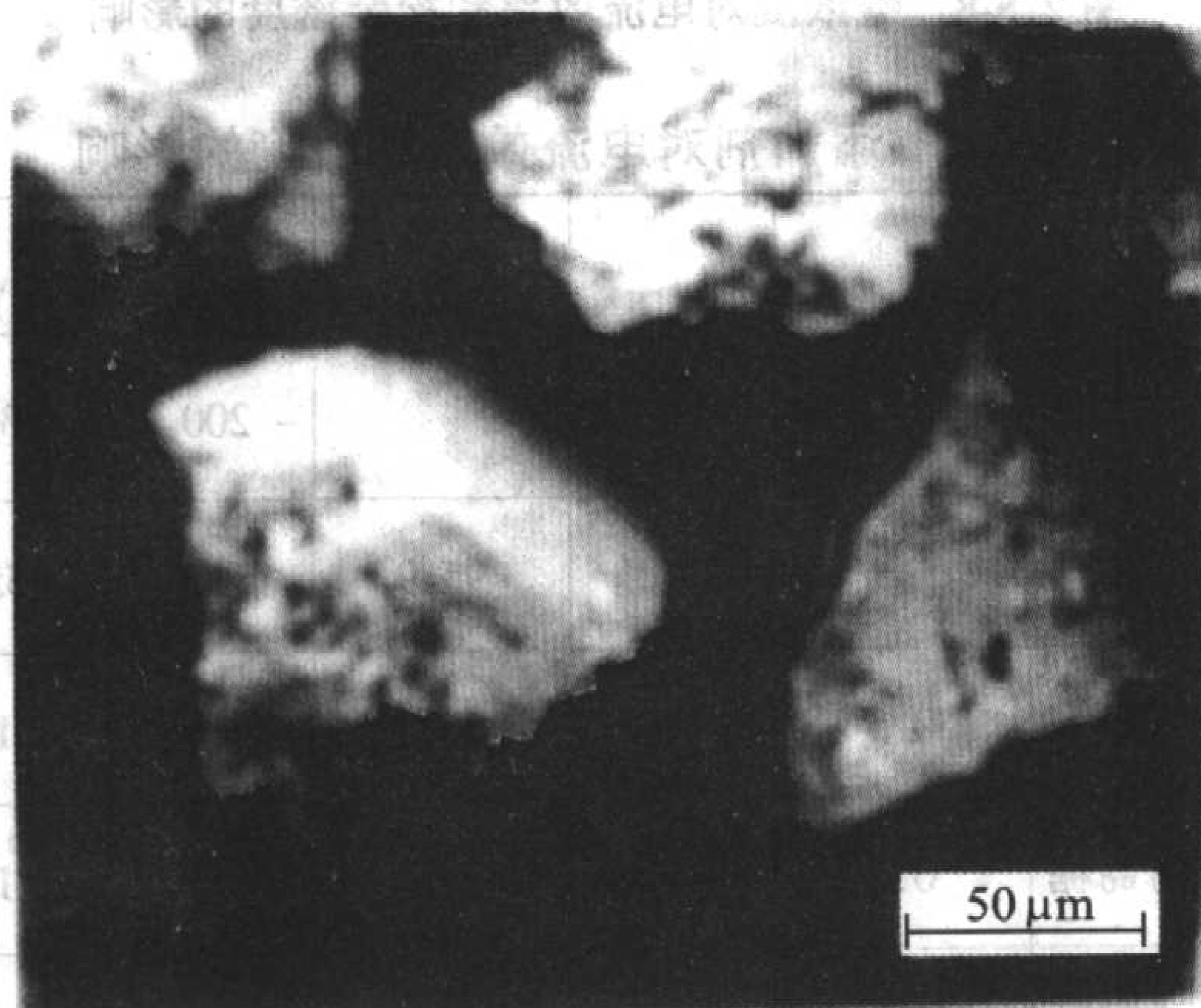


图 2.5-5　典型铜氧化物还原铜粉的 SEM 照片

将还原和研磨后的粉末进行筛分和分级，必要时，还要进行混合和加润滑剂。对这些后续工序都要精心控制，以免降低性能或对性能变化失控，例如松装密度、细粉含量和粉末的流动性等。对某些牌号的粉末要用专门的抗氧化剂进行处理，以稳定它们的抗氧化性。不进行这种处理，特别是暴露在湿空气中时，通常铜粉都会失去光泽，同时生坯强度降低，并在其他方面产生不良的影响。粉末从橙黄色变成紫色，最后变成黑色。同时，氧含量从典型的 0.1% 或 0.2% 增高，可高达 1% 左右。比表面积大的铜粉对光泽较敏感。

1.1.5　成品粉末

将一批批成品粉末进行一系列规定的试验，以保证各种使用性能。铜粉最重要的用途之一，就是制造自润滑青铜轴承。在美国，这些轴承都是由铜和锡的元素混合粉制成的。自 1960 年开始，将预混合的、添加润滑剂的 90% Cu 和 10% Sn 的混合粉，按照烧结时的尺寸变化特性分为若干级，这种混合粉的应用一直在增长。

表 2.5-3 列出了用氧化物还原法生产的不同牌号的铜粉，其中包括青铜预混合粉。氧化还原铜粉除应用于青铜轴承外，还应用于铜基摩擦材料、电触头、电刷、金刚石磨削工具、铁基制品的添加剂、塑料、催化剂化学方面的活性添充料。在粉末生产商的产品广告和数据表中，通常都有粉末特性和使用性能（包括烧结性能）的详细数据，以及特定应用的推荐。

1.2　电解铜粉生产

电解铜粉生产，其工艺流程如图 2.5-6 所示，是按照电解精炼铜的同一电化学原理进行的。所不同的是：电解精炼要求得到块状沉积物，而电解铜粉要求得到粉末状或海绵状沉积物。通过调整沉积条件，如在电解液中铜离子浓度低、酸含量高及阴极电流密度大时，有利于生成粉末状沉积物。

表 2.5-3　氧化还原法生产的工业级铜粉的性能

化学性能/%			物理性能								压缩性能 165 MPa①	
铜	氢损	酸不溶物	松装密度 /g·cm^{-3}	流动性 /s·(50 g)$^{-1}$	Tyler 筛分析/%						密度 /g·cm^{-3}	强度② /MPa
					+60	+100	+150	+200	+325	−325		
99.8	0.13	0.06	2.91	26	0.4	39.7	46.6	13.3	—	—	—	—
99.8③	0.13	0.03	3.00	22	—	0.1	0.6	15.5	42.8	41.1	6.15	8.6
99.8③	0.13	0.04	2.83	23	—	—	0.1	9.5	33.4	57.0	6.12	9.7
99.8③	0.16	0.04	2.75	24	—	—	0.1	7.3	29.0	63.6	6.03	10.4
99.7	0.18	0.06	2.51	—	—	—	—	0.5	7.0	92.6	6.04	—
99.7	0.21	0.06	2.31	—	—	—	—	—	1.2	98.5	—	—
99.6④	0.28	0.10	1.61	—	—	—	0.1	2.8	10.3	86.7	6.0	20.0
99.6④	0.26	0.10	1.36	—	—	—	0.1	1.5	7.9	90.5	5.97	22.8
99.5④	0.26	0.10	0.94	—	—	—	0.1	0.2	1.4	98.6	5.90	29.0

①仅模壁润滑测定的；②横向断裂强度；③用于青铜自润滑含油轴承；④用于摩擦材料和碳刷

虽然在一定条件下可生成海绵状沉积物，但要生产工业需要的粉末，还必须控制其它变量。其它变量有：添加剂的数量和种类、电解液的温度和循环速率、阳极和阴极的尺寸和型式、电极间距以及刷粉周期等。

1.2.1　电解液组成的影响

在粉末生产中，电解液的组成是一个主要因素。电解液的铜离子浓度必须足够低，以防止生成黏结的沉积物。在能析出粉末的金属离子浓度范围内，铜离子浓度愈低，粉末颗粒愈细。如果提高铜离子浓度，则粉末变粗。同时比表面面积减小，松装密度增大。在最好的情况下，电流效率随着铜离子浓度增大而提高，如图2.5-7所示，在23~33 g/L铜的范围内，电流效率最大为92%。超过33 g/L时，电流效率减小，这时生成的不是粉末，而是硬的沉积物。松装密度和粒度也随着铜离子浓度增大而增大。

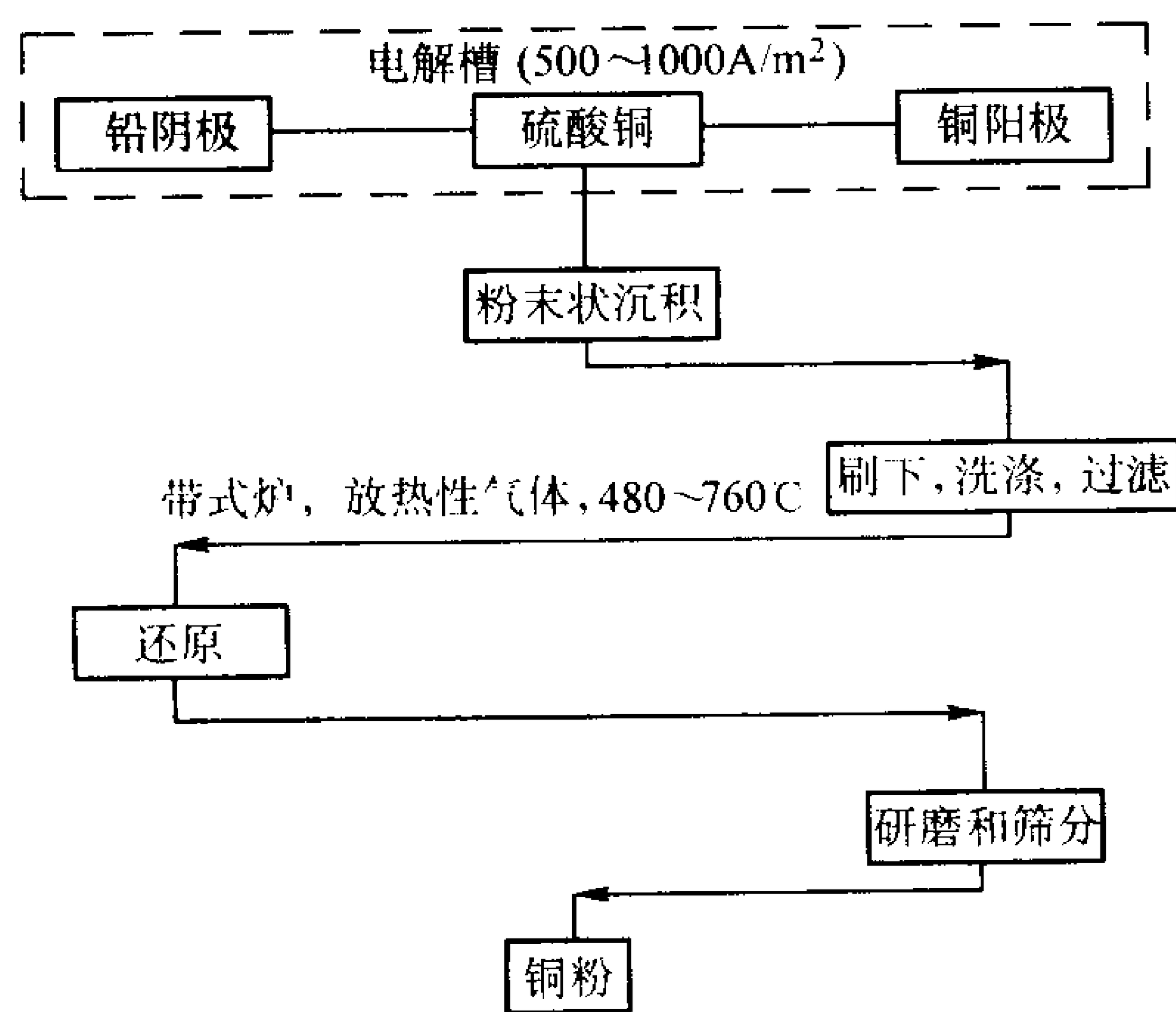


图2.5-6　电解铜粉生产的流程图

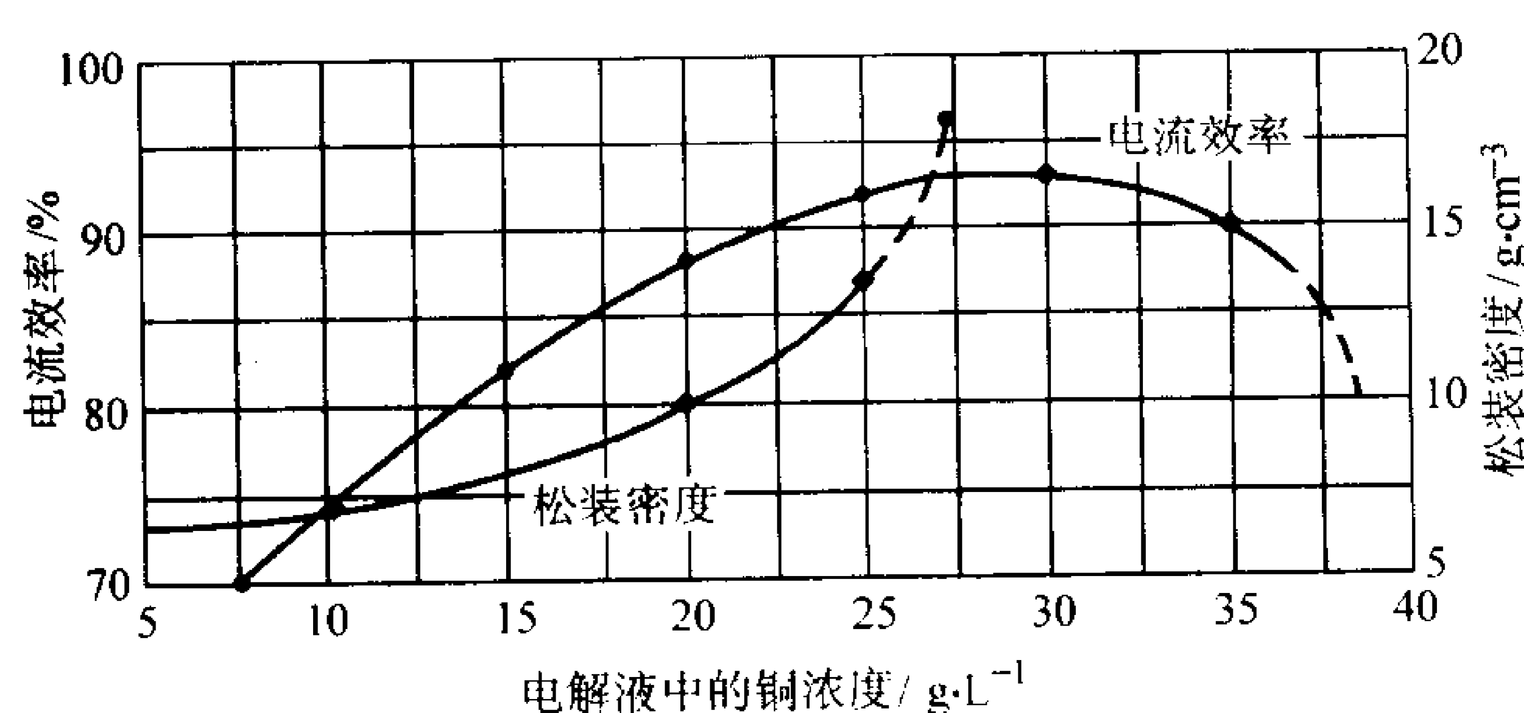


图2.5-7　铜离子浓度对电流效率和松装密度的影响

1）酸浓度　酸浓度愈高有利于生成粉末，使氢易于析出，有利于松散粉末的形成，同时也降低了槽电压。如图2.5-8所示，在硫酸浓度为120 g/L时，电流效率增高到最大值，随后，就随着酸的浓度增大而逐渐减小。酸的浓度继续增大时会导致钝化。松装密度随着酸度增大而减小。

2）添加剂　往往需要改变硫酸铜/硫酸电解液，以改变粉末的特性。添加胶体材料，例如，骨胶或葡萄糖可生成细粉状沉积物，这可能是由于胶体阻碍在阴极上析出氢所致。表2.5-4示加到电解液中添加剂的影响。

据报道，添加表面活性剂时，在电流密度215 A/m² 下，制得的粉末粒度是可控的。可是，一般采用的电流密度为700~1 100 A/m²，从而可大大降低电力费用。电解液中加入少量氯化铜，可增强粉末颗粒的枝晶特征，同时，由于氯化物离子的极化效应，细粉的获得率增高。添加硫酸钠降低阴极电流密度，当硫酸盐含量增高时，粉末变得较细。相反地，用氨基磺酸盐电解液取代普通的硫酸电解液时，有利于生成粗铜粉。

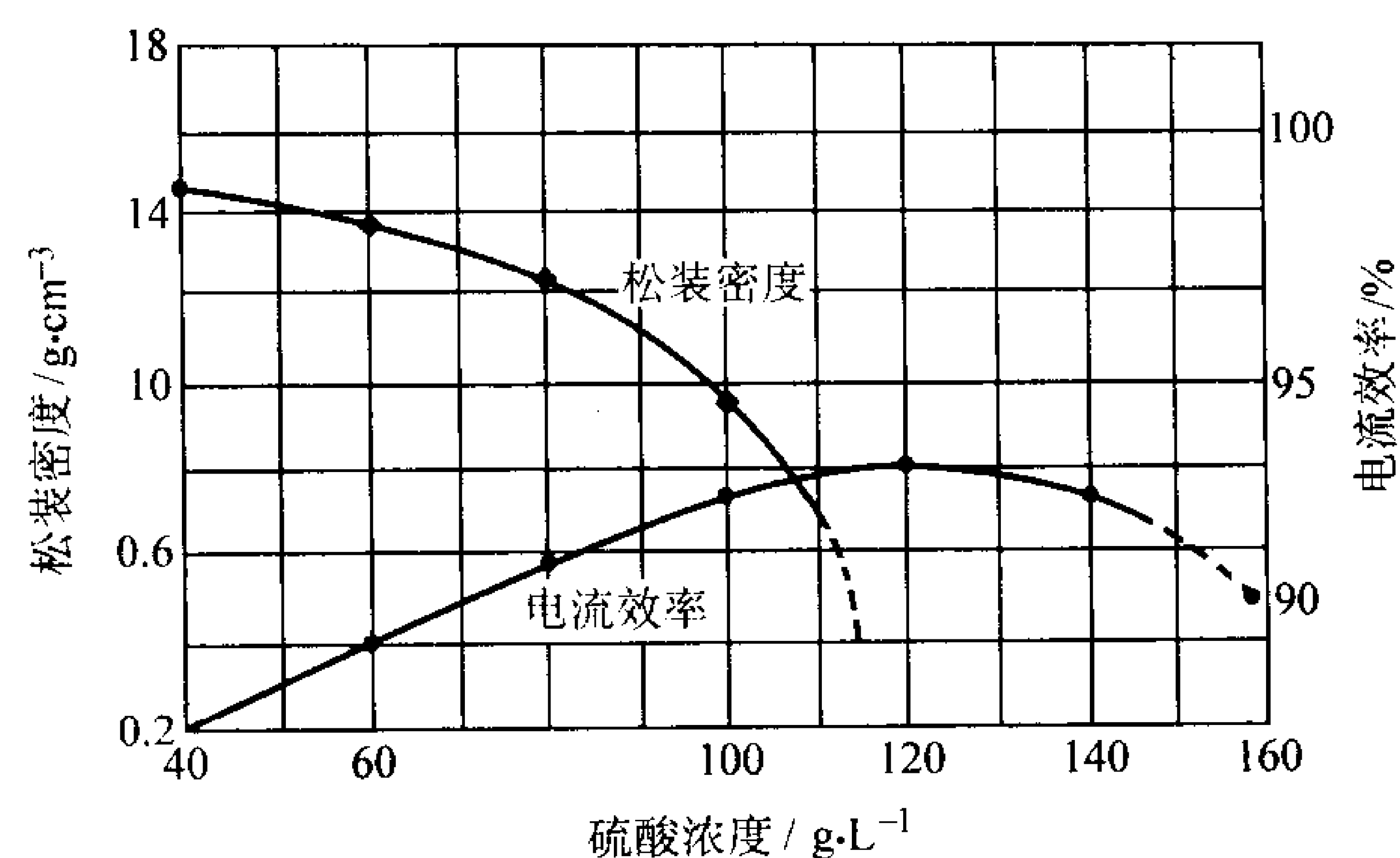


图2.5-8　酸浓度对电流效率和松装密度的影响

表2.5-4　添加剂对电流效率和粒度的影响

试验号	添加剂	溶液浓度/%	电压/V	电流效率/%	筛分析（质量分数）/%	
					-200目	-300目
1	—	—	1.0	95.9	74.6	55.0
2	硼酸	0.5	1.0	95.2	—	100
3	葡萄糖	0.5	1.2	85.4	—	100
4	甘油	0.5	1.9	94.7	—	100
5	骨胶	0.5	1.5	94.5	—	100

1.2.2　工艺条件的影响

改变工艺条件可影响工艺参数，例如电流效率，颗粒的形成与粒度。

1）电流密度　电流密度高，有利于形成粉末，对电流效率影响较小。随着电流密度增大，在阳极单位面积内放电的离子数目愈多，形成的晶核数愈多，粒度显著减小，所以粉末愈细。例如，在含25 g/L铜和120 g/L游离硫酸的电解液中，电流密度从600 A/m² 增大到1 000 A/m² 时，-300目粉的数量从20%增加到96%。

2）电解液温度　提高电解液温度，可以提高电解液的导电能力，降低槽电压，减少副反应，从而提高电流效率。升高温度还可使阳极较均匀地溶解，减少残极率。但温度高于60℃时，电解槽操作困难，工作环境变差。同时，在高温下生产的粉末比在较低温度下生产的粉末粗。通常，电解槽的电解液温度为25~60℃。

3）刷粉周期（时间）　从阴极上刷粉的方法，对粉末特性有很大影响。通常，粉末是用刷子以机械方式刷下来的。刷粉周期的长短，可以控制沉积物的粒度，刷粉周期短，有利于生成细粉，这是因为长时间不刷粉，阴极表面增大，相对降低了电流密度。必须确定适当的时间进行刷粉。如图2.5-9所示，当刷粉周期从15 min延长到60 min时，粉末变粗。图2.5-10表明，当刷粉周期延长时，松装密度增大。频繁地刷粉也可减小阴极电流密度的变化。另一种取下粉末的方法是：采用有机萃取。它不采用刷粉，而是用十二烷基硫酸钠自动从阴极上除粉。

1.2.3　粉末生产

大部分生产电解铜粉的厂家，通常都是按照电解精炼的工序进行铜粉生产的。如上所述，要制取粉末沉积物，必须改变工艺条件。生产铜粉的流程图如图2.5-6所示，典型

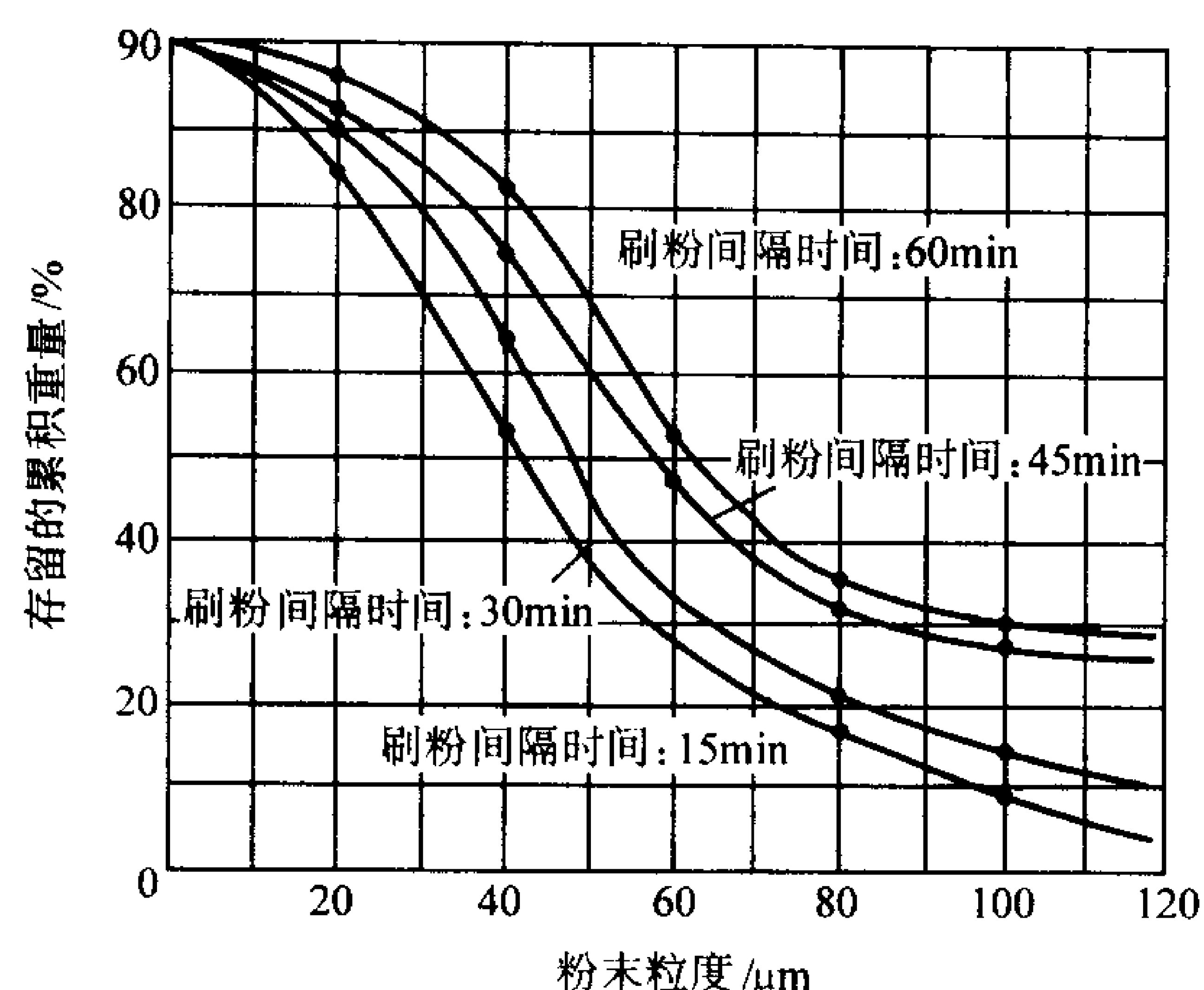


图 2.5-9　刷粉周期对粒度的影响

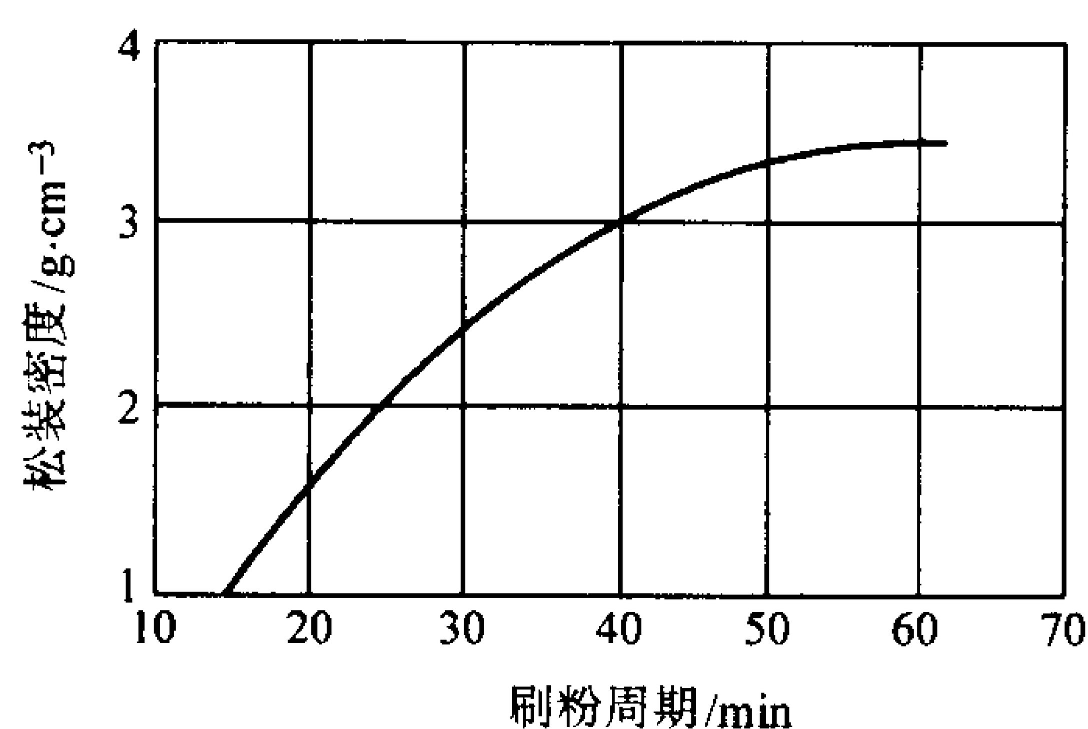


图 2.5-10　刷粉周期对松装密度的影响

工艺条件可概括如下：

条　件	参　数
铜离子浓度/$g\cdot L^{-1}$	5～15
硫酸浓度/$g\cdot L^{-1}$	150～175
电解液温度/℃	25～60
阳极电流密度/$A\cdot m^{-2}$	430～550
阴极电流密度/$A\cdot m^{-2}$	700～1 100
槽电压/V	1.0～1.5

一般说来，电解所用的铜阳极是电解精炼铜，或是由工频炉熔化后浇铸的铜板，每块重 100～120 kg，阳极尺寸为 520 mm×500 mm×40 mm～43 mm，铜含量大于99.9%。进入电解工场的铜板必须进行预整和清理，去掉飞边，毛刺，泥砂等夹杂物，再吊入酸洗槽，脱除表面氧化层后，用水冲洗干净，用砂布打磨阳极导电部位后方可入槽。

不溶阳极：采用不溶性铅锑合金阳极板，含 Sb 3%～6%。电解过程中，当铜离子浓度快接近下限时，适当取出不溶阳极，换上铜阳极，使铜离子相对稳定在需要范围内。

硫酸：采用工业硫酸，符合 GB/T 534—2002。

水：电解用水必须用经过处理的去离子交换水。

阴极：铅合金板。

普通电解装置中，为了在槽底部有足够空间收集粉末，阳极和阴极都是位于电解槽的上部。将电极相互平行排列在衬铅槽、衬橡皮槽或塑料槽中，电解槽的尺寸，国外一般为 3.4 m×1.1 m×1.2 m，每一个电解槽中有 18 个阴极，阴极尺寸为 61 cm×86 cm×0.95 cm。阴极间相隔 16 cm。同时其间悬挂有 19 个阳极。国内一般为0.7 m长×0.6 m宽×1.5 m高，每一个电解槽中有 3 个阴极，阴极尺寸为 50 cm×60 cm×0.4 cm。同时相间悬挂有 4 个阳极。要经常检查电极，以防止聚集形成过大的瘤状物，保证电流密度均匀和消除电解槽电流短路。

通常，将电解液泵到高位储液槽中，电解液从储液槽中依靠重力流入电解槽上部，并通过底部流出。因此，电解液是由槽的上部到底部进行循环的。这种循环形式比由底部向上部循环时制取的粉末均匀。溢液返回位于低位的储液槽，用于再循环。

铜以枝晶状颗粒沉积在阴极上。阳极与阴极间短路和在阴极上聚集大量的粉末，都会降低阴极电流密度。为防止这两种情况产生，要用刷子周期地刷下阴极沉积物。

电解槽电解数十小时后，切断电源。将大部分电解液从电解槽中排出，剩下的溶液要足以覆盖住粉末。要清洗阳极和阴极并将它们取下。把剩余的电解液从电解槽中排出，并将粉末取出。

彻底清洗粉末很重要。甚至微量的电解液也必须除去，以防止粉末氧化。另外，如果以后用电炉干燥和处理粉末的话，一点点残留的硫酸盐都会损害加热元件。可用各种不同的方法清洗粉末。虽然，用离心法除去电解液和清洗粉末可制成清洁的产品，但颗粒受到挤压。因此，用这种方法难以制取低密度粉末。

另一种方法是，将粉末放入洗粉缸内，滤去电解液后用稀电解液和离子交换水连续冲洗。洗涤时，将前两次洗粉水回收，保持足够的电解液循环量，多余的稀酸可送到稀酸桶储存，以便下次使用。每一次洗粉水均应高出粉面，过滤自然进行，至粉内水流尽时，可再加水清洗，不可让粉干起裂纹，以免粉洗不干净。洗了三、四次后，检查洗液中有无硫酸根，直至洗净为止。粉末细小和具有活性表面，因此湿粉末会很快氧化。最好添加稳定剂，如用明胶水溶液处理，可防止粉末在连续操作之间的时间间隔中氧化。在洗涤或随后粉末处理时添加表面活性剂，也可防止粉末氧化，最后用交换水洗至洗液清亮为止，滤干即可出粉。

1.2.4　加热处理

经彻底清洗和过滤之后，湿粉即随时可进行加热处理。加热处理也可改变粉末的某些性能，特别是粒度、形状、松装密度和生坯强度。通常有两种加热处理工艺，其一是：把粉末装入网带电炉的料斗中。为防止粉末通过网带漏下，将一连续的湿强度高的纸板铺在网带上，将粉末铺开在纸板上。用一辊子压缩粉末，以改善传热。粉末进入炉中，将水分离出并将纸板烧掉，但是要在粉末充分烧结之后，以防止粉末通过网带漏下。

炉子气氛是由放热性煤气发生装置产生的，在这种装置中，将天然气和空气相混合，以生成含 17% H_2、12% CO、4% CO_2 和其余为 N_2 的气氛。将煤气冷冻到低于露点，为 −22～−40℃。气体从出炉端进入炉子。由于气体是经过冷冻处理的，有助于冷却粉块。加热处理可干燥粉末、改变颗粒的形状、还原氧化物及烧结细粉末。出炉温度要足够低，以防止粉末块再次氧化。

在480～760℃间，改变炉内的温度和改变加热处理时间，能改变细粉含量、松装密度和颗粒尺寸等特性。

另一种加热处理工艺是：把粉末装入双锥回转真空干燥机中，干燥机的容积为 1～1.5 m^3，转数 5～8 r/min，真空度 0.098 MPa，热处理温度 100℃，加热时间 30 min。经干燥后的粉末送到热处理炉，进行还原处理。还原气氛为分解氨，还原温度 350～450℃，热处理时间 30 min。

为了防止铜粉氧化，各工序操作必须注意以下几点。

① 洗粉时，硫酸根要洗干净，以免影响保护膜的生成。

② 筛粉时防止混入潮粉，造成粉末氧化。

③ 防止筛粉时间过长而破坏保护膜，使粉末发热、吸潮。

加热处理一完成，就把粉块进行粉碎和准备进行研磨。

1.2.5　研磨和后处理

细研磨是在高速、水冷锤磨机中进行的。用锤磨机研磨时，进料速率，锤磨机的速度、锤磨机下筛子的孔径都可以改变，从而获得所需的粉末特性。因此，研磨是可以改变粉末性能的另外一个工艺参数。把从锤磨机出来的粉末送到筛分机，将筛上的粗粉筛出，并返回锤磨机进行补充研磨。将 -100 目粉末用空气分级器或筛粉机进行分级，同时将细粉送去进行合批。将筛上的粗大颗粒返回锤磨机再研磨，或用作为熔炼的原料。

经研磨和分级的粉末，其松装密度为 1~4 g/cm³。将粉末储存在桶中，同时桶中要放入干燥剂，如硅胶或樟脑，以防止粉末进一步氧化。为了生产大量符合用户技术要求的成品粉末，可将由不同批次选取的粉末，以适当比例在混料器中混合。在混料器中出料之前，要从这批粉末进行取样，需要的话，在粉末装于包装桶之前，还要调整粒度分布。表 2.5-5 列出了几批有代表性的合批铜粉的物理性能。

表 2.5-5　典型的合批铜粉的物理性能

化学性能/%				物理性能					
				Tyler 筛分析/%					
铜含量	氢损（max）	酸不溶物	松装密度 /g·cm⁻³	+60	+100	+150	+200	+325	-325
99.8	0.15	0.06	2.5~2.7	—	5（max）	1~13	11~24	20~30	40~55
99.8	0.15	0.06	2.3~2.5	—	1（max）	6（max）	—	50~60	40~50
99.7	0.20	0.06	2.0~2.3	—	—	—	0.8	5~15	85~95
99.7	0.20	0.06	1.75~1.95	—	—	—	微量	5~15	85~95
99.7	0.20	0.06	1.25~1.45	—	—	—	微量	10（max）	90（min）
99.7	0.20	0.06	0.9~1.1	—	—	—	微量	10（max）	90（min）
99.7	0.20	0.06	0.65~0.75	—	—	—	微量	10（max）	90（min）

1.2.6　工艺改进

大部分电解铜粉末都是按照上述方法生产的，但也用过其它方法。为制取密度很低的铜粉，生产厂家可采用小型电解槽，在电解槽和最终处理工序中，对粉末都是采取轻度的处理。制取的粉末颗粒都是呈蕨叶状的，松装密度为 0.9~1.3 g/cm³。

生产铜粉的另一种方法是采用立式旋转钛阴极，阴极部分浸在硫酸铜-硫酸电解液中。作业时，用从阴极上刮除的方法不断地将粉末收集在液面上，接着是进行脱水、洗涤和干燥工序。

1.2.7　电解铜粉的性能

电解铜粉的性能取决于各种不同的工艺特点，因此，常常可用改变某些工艺变量来控制电解铜粉的性能。

1) 纯度　用电解法制取的粉末纯度高，铜含量通常超过 99.6%。铜粉质量应符合国家标准 GB/T 5246—1985 的规定。铜粉的氧含量测定按国标 GB/6246—2001 中的附录 A：电解铜粉化学分析方法 - 高频熔融 - 库仑法测定氧量进行。硝酸不溶物是按照 GB/T 5246—1985 标准中附录 D：重量法测定硝酸不溶物的方法测定，通常小于 0.05%。

2) 粒度分布　生产的铜粉的粒度分布应符合应用的要求，其变动的范围很宽。如表 2.5-5 所示，生产的粉末有各种粒度组合，这些仅仅是代表性的。例如，-325 目部分可从 5% 增高到 90%。

3) 松装密度　粉末的松装密度为 1.0~4.0 g/cm³，生产的粉末的密度可以稍低或稍高，这取决于工艺和电解条件。

4) 流速　如图 2.5-11 所示，流动性与松装密度相关。一般说来，松装密度低于 1.3 g/cm³ 的粉末就流不出了；松装密度为 1.3~2.3 g/cm³ 的粉末流速很差，而松装密度较高的粉末可自由流出。在松装密度约为 2.2 g/cm³ 的过渡区，流速取决于粉末的细颗粒含量，因为较细的粉末流动性差，而较粗的粉末可自由流出。常用的合批电解铜粉的流速为 25~40 s/50 g。

5) 生坯密度　生坯密度是压制压力的函数。如图 2.5-12 所示，当压制压力从 275 MPa 增加到 550 MPa 时，所用合批铜粉的生坯密度从 7.2 g/cm³ 增高到 8.0 g/cm³。

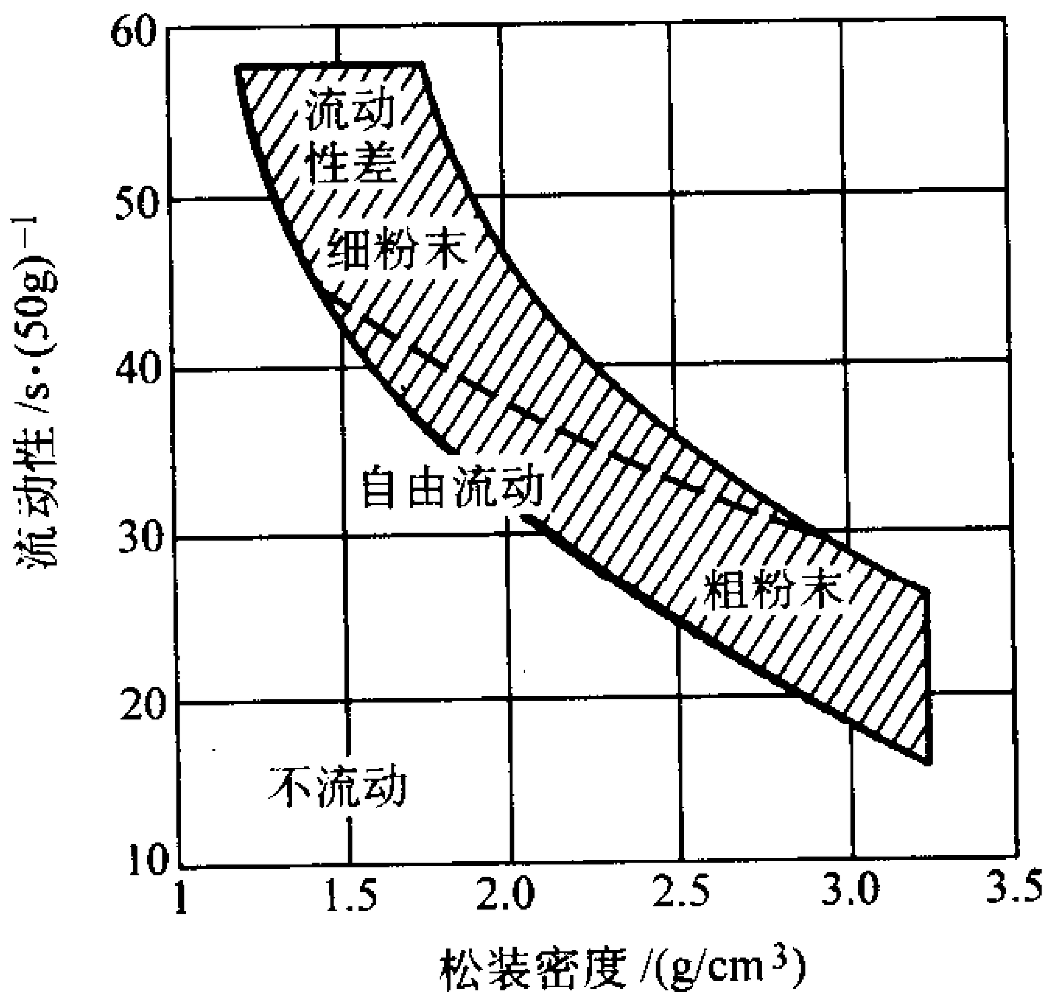


图 2.5-11　松装密度与流速之间的关系

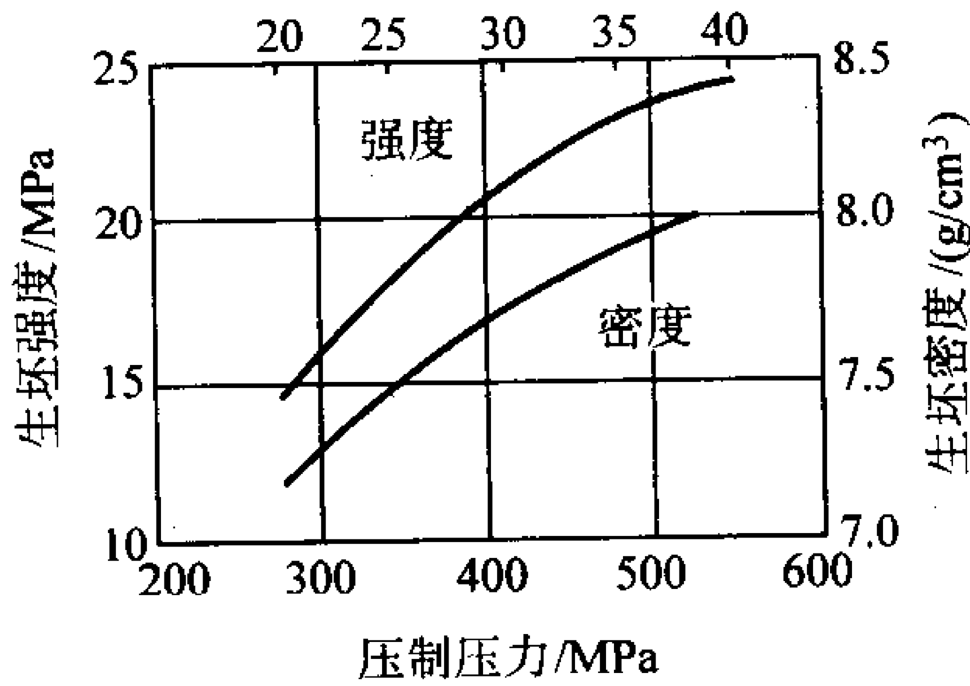


图 2.5-12　压制压力对生坯强度和生坯密度的影响

6) 生坯强度　如图 2.5-12 所示，生坯强度随着压制压力增高而增高。在本例中，当压制压力从 275 MPa 增高到 550 MPa 时，生坯强度从小于 15 MPa 提高到 24 MPa。

7) 颗粒形状　电解铜粉的颗粒形状呈树枝状（图 6.5-13）。但经过后续的处理后，树枝状稍微有点变圆。

8) 压制压力　压制压力是个需要考虑的重要变量，因为压制和烧结条件对烧结压坯的性能有显著影响。烧结时必须使来自烧结气氛、还原产物或润滑剂的气体均能逸出，才

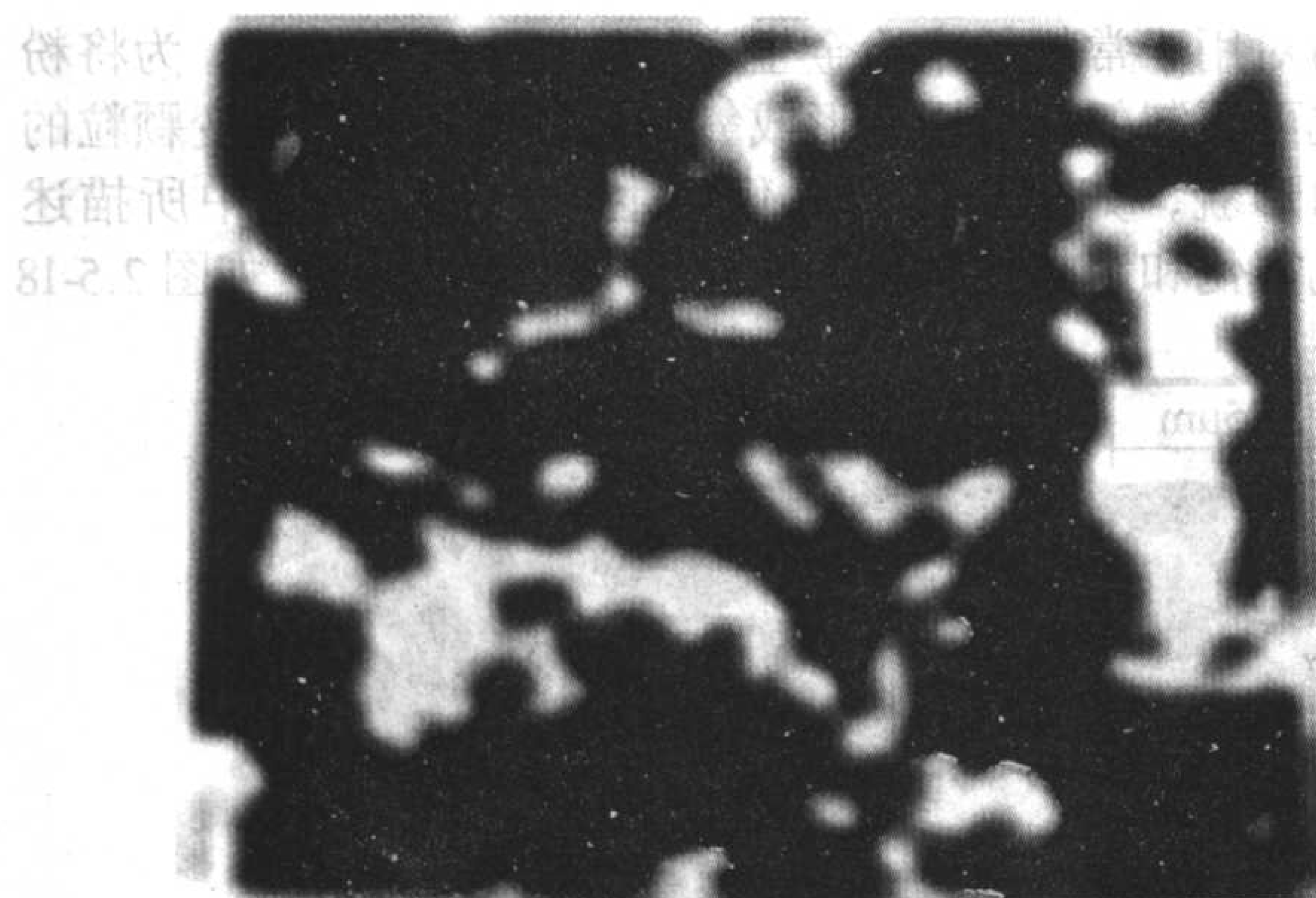


图 2.5-13　电解铜粉的树枝状结构

能获得完好的烧结体。而压制压力太高时，会阻碍气体通过连通孔隙进行流动，从而使气体不能逸出。虽然生产薄壁零件时，可采用较高的压制压力，但由电解铜粉制造大型的、厚的零件时，压制压力不会高于 275 MPa。

9）尺寸变化　图 2.5-14 所示为掺有硬脂酸锂润滑剂的典型合批粉末的尺寸变化与烧结时间的关系。将掺有润滑剂的合批粉末按图示压力进行压制，在 1 000℃下，于分解氨气氛中进行烧结，在常规烧结时间下，尺寸变化较稳定。

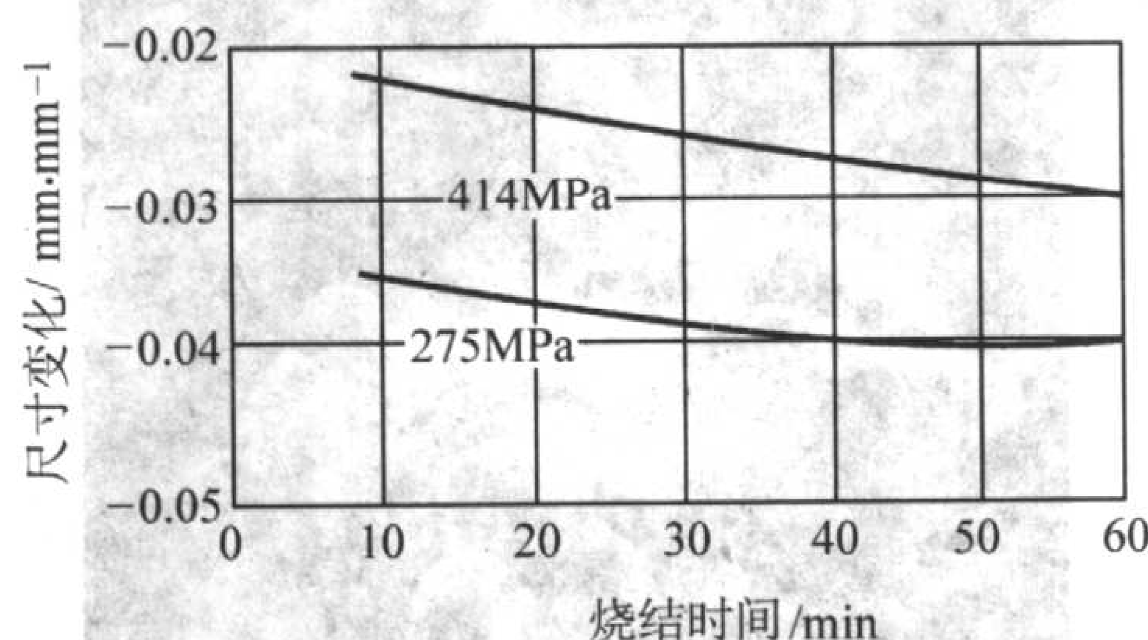


图 2.5-14　烧结时间对尺寸变化的影响

10）抗拉强度　图 2.5-15 示出典型合批粉末的抗拉强度和伸长率与压制压力和烧结时间的关系。粉末中掺有润滑剂硬脂酸锂，按图示压力进行压制，在 1 000℃下，于分解氨气氛中进行烧结。曲线图表明，短时间烧结就可获得良好的抗拉性能。

11）电导性　可达到高的电导率。但是，必须使用高纯度粉末——这是用电解法生产粉末的一个特点。图 2.5-16 为

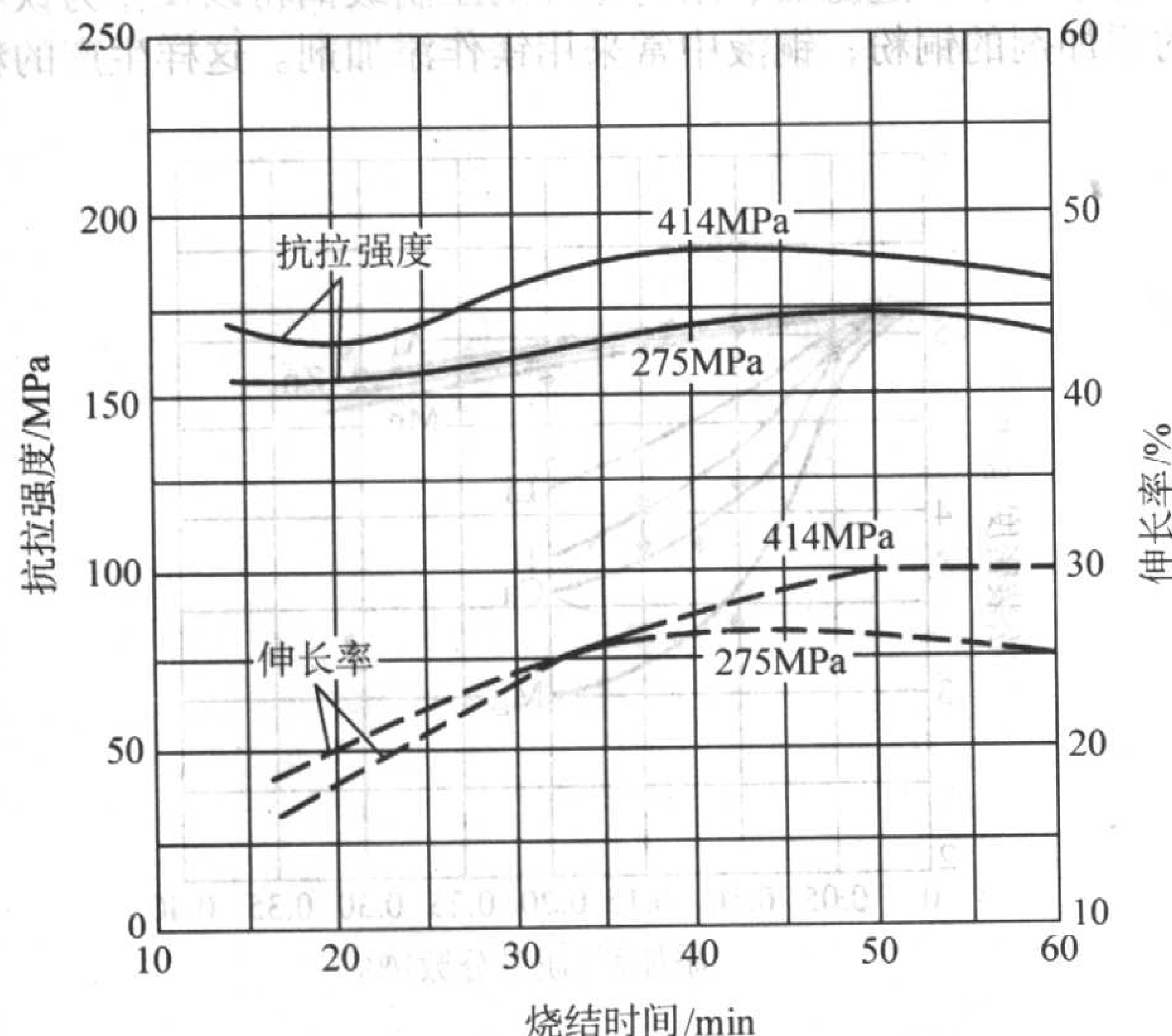


图 2.5-15　压制和烧结对抗拉强度的影响

电导率与烧结体密度间的关系。只有高密度的压坯才能达到高的电导率。用复压和再烧结可提高电导率（图 2.5-17）。

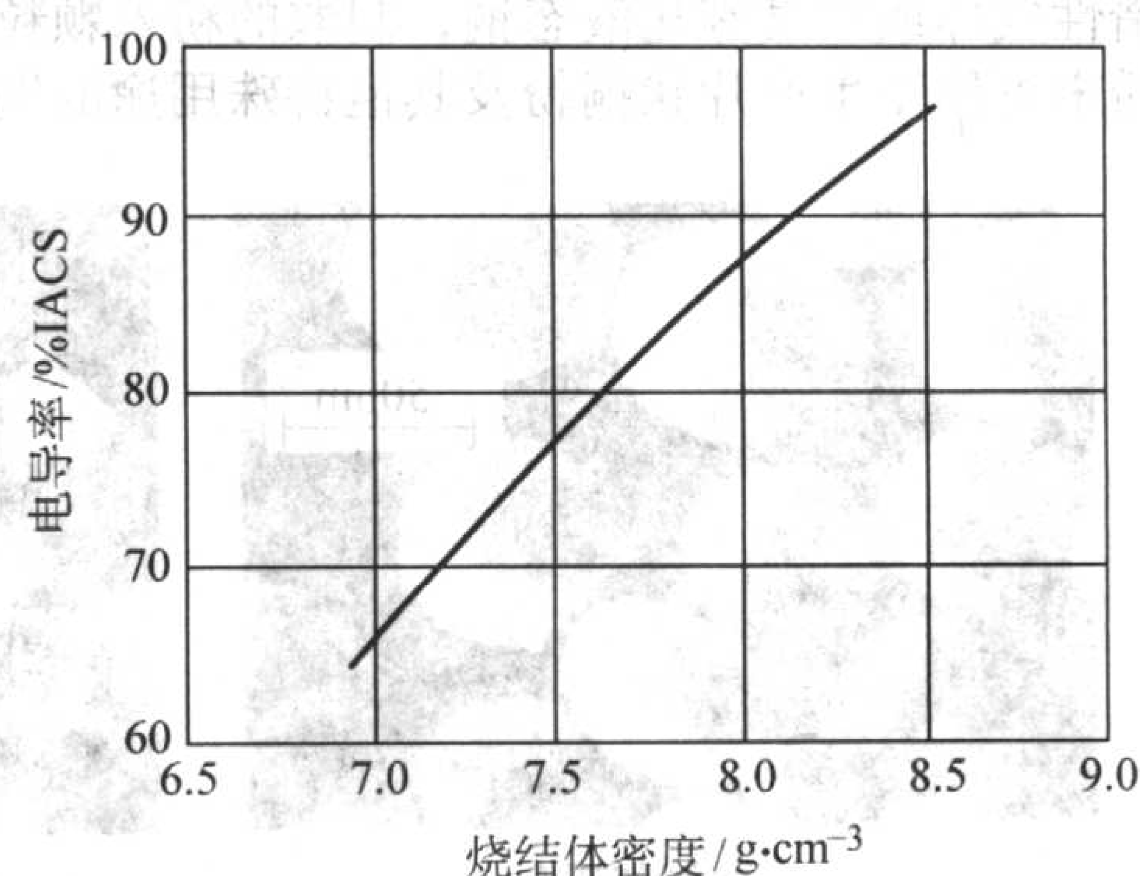


图 2.5-16　烧结体密度对电导率的影响

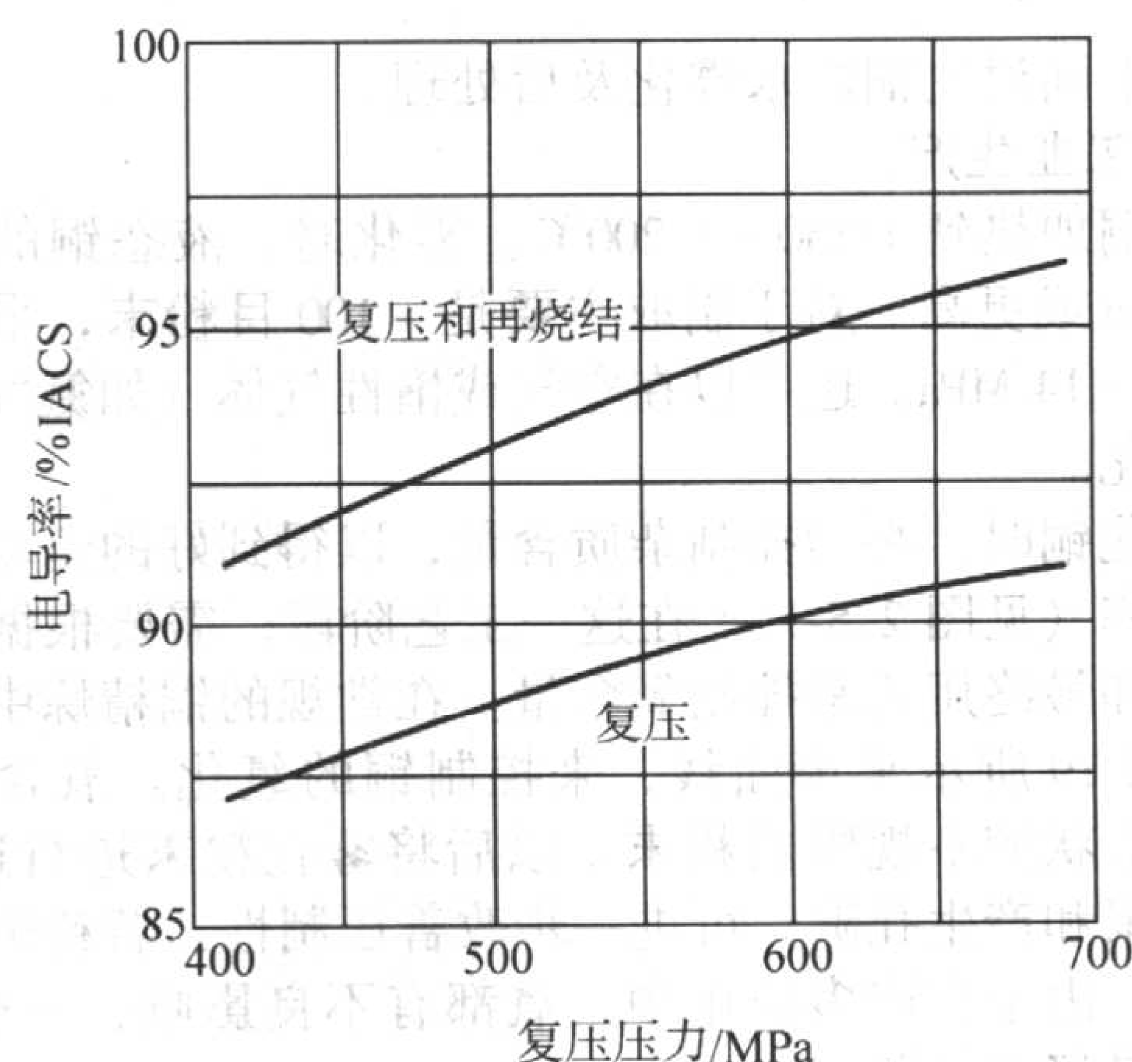


图 2.5-17　复压和再烧结对电导率的影响

1.2.8　电解铜粉应用

目前，电解铜粉主要在中国、俄罗斯、日本、德国、意大利、印度和巴西生产，并在这些国家广泛使用。但是在美国 20 世纪 80 年代就已停止电解法生产铜粉，青铜轴承铜基摩擦材料、铁粉中的添加剂，（除特殊工艺外）大多采用氧化-还原工艺和水雾化铜粉。电导率和热导率高都是电解铜粉的特性，从而使之在电工和电子工业中得到了广泛应用。由于电解铜粉具有这些属性，采用适当的制造方法，就能制造出导电性为 90% IACA 或更高的零件。如电枢轴承座之类的复杂形状零件、断路器触头、接触器的短路环、断路器的重负荷触头、容量达 600 A 的开关柜中用的元件，以及150 A 和 250 A 保险丝熔断器元件都在进行常规生产。用于汽车交流系统硅整流器中的二极管的散热器、电火花机床用的电极工具也都在用电解铜粉生产。

尽管最近发展起来的氧化—还原铜粉由于具有高纯度、低松装密度、高生坯强度和表面面积大等优点，在电刷中的用量逐渐增加，但是，电解铜粉在制造电刷中仍是首选。这是因为电解铜粉具有纯度高、导电率高、表面积大和树枝状晶。其中，树枝状晶既能保持铜基本高导电性和高强度，又能容纳更多的石墨。

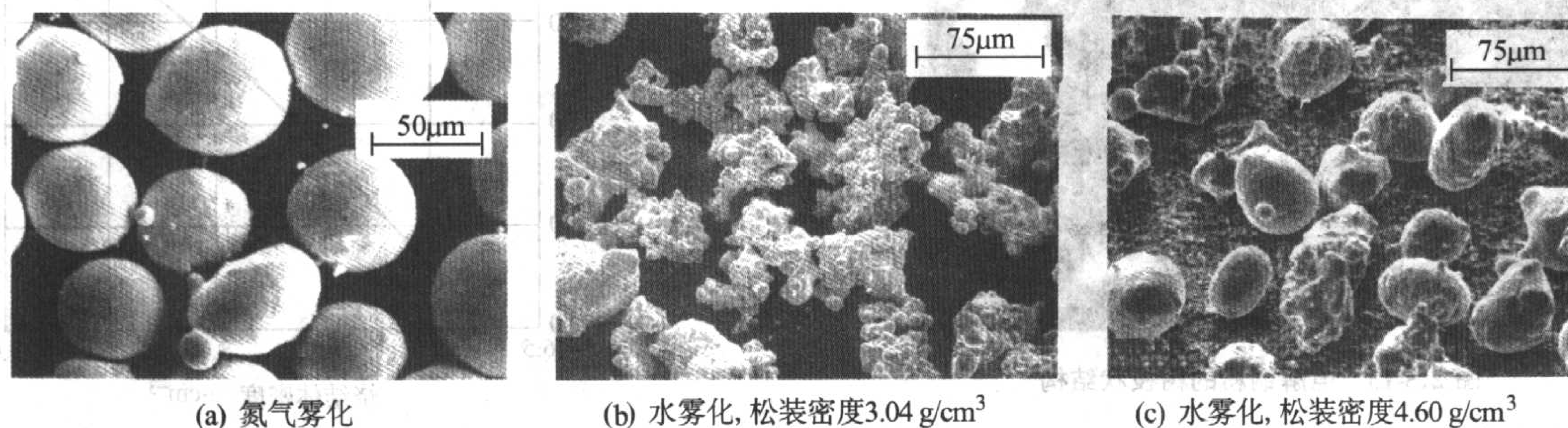
另外，这种粉末还与各种非金属材料一起用于生产摩擦零件，如制动带或离合器盘。铁-铜或铁-铜-碳的预混合粉可用于制造汽车的各种零件如凸轮、链轮、齿轮、小缸筒引擎用的活塞环，以及类似的零件。

1.3　雾化铜粉生产

水雾化铜是用高压水喷射流粉碎高纯熔融铜液流，可制

取粉末冶金制品用铜粉。将制得的干燥粉末进行高温处理，以进一步改善铜粉的特性和工艺性能。

用惰性气体或空气雾化液态铜，制取的粉末颗粒接近球形。该粉末可用于生产片状铜粉及其他特殊用途的铜粉。球形铜粉对用于常规粉末冶金生产，生坯强度不够高。为将粉末变成可压制的，可用变形或氧化与还原工艺来改变颗粒的形状和形貌，如“还原铜氧化物生产铜粉”一节中所描述的。气雾化和水雾化铜粉的颗粒形状（SEM 照片）如图 2.5-18 所示。下面讨论铜的水雾化及后处理。



(a) 氮气雾化　(b) 水雾化, 松装密度3.04 g/cm^3　(c) 水雾化, 松装密度4.60 g/cm^3

图 2.5-18　气雾化和水雾化铜粉 SEM 照片

1.3.1　工业生产

将铜加热到 1 150 ~ 1 200℃。雾化时，液态铜的流速为 27 kg/min 或更高。对于制取主要是 - 100 目粉末，采用的水压为 10 ~ 14 MPa。还可以在空气或惰性气体（如氮气）中进行水雾化。

熔化铜时，必须控制杂质含量，以得到好的流动性和高的电导率（见图 2.5-1）。在这一工艺阶段，需要根据粉末的后处理和最终用途来控制氧含量。在常规的铜精炼中，是按照图 2.5-19 所示平衡曲线，来控制铜的氧化。氧含量高趋于生成形状较不规则的粉末，以后将雾化粉末进行还原时，通过团聚和产生孔隙，可进一步改善压制性。若粉末以雾化态应用，由于在许多应用中，氧都有不良影响，一般说来，氧含量最好是低些。

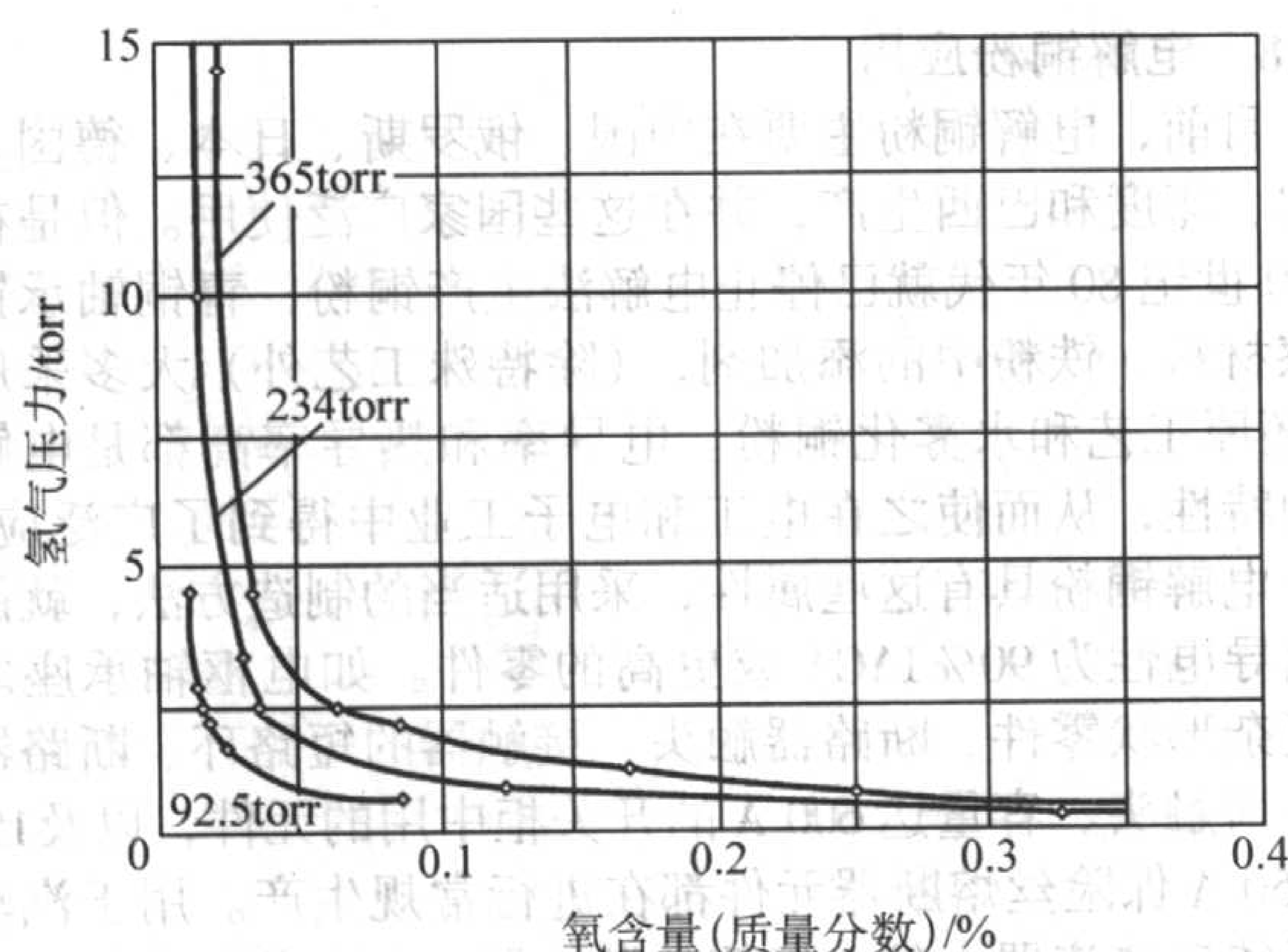


图 2.5-19　在 1 150℃下，氢和水蒸气的分压对液态铜的氧含量的影响

注：1 torr = 133.322 Pa

- 100 目的气雾化铜粉，由于颗粒呈球形，松装密度为 4 ~ 5 g/cm^3；与之相比，水雾化铜粉的松装密度可控制在3 ~ 4.5 g/cm^3 之间。雾化时吸收的氧，部分呈表面氧化物状态存在，部分以铜氧化物遍布铜颗粒整个体积。除去氧需要还原温度为 700℃左右或更高。在此温度下，烧结相当严重。因此，之后又需要将烧结粉块进行相当强烈地研磨。

还原时，氢易于通过致密铜扩散，与氧反应，并生成水蒸气。大的水蒸气分子不能通过致密铜进行扩散，这就迫使它们只能通过晶界进行扩散，逸到外表面——所谓铜的氢脆现象，它表现为形成气泡和裂纹。图 2.5-20 表明，由于这种现象，空气雾化铜粉颗粒的晶界加宽。在液相烧结铜与锡的混合粉时，这些缺陷可改善压制性和烧结速率。

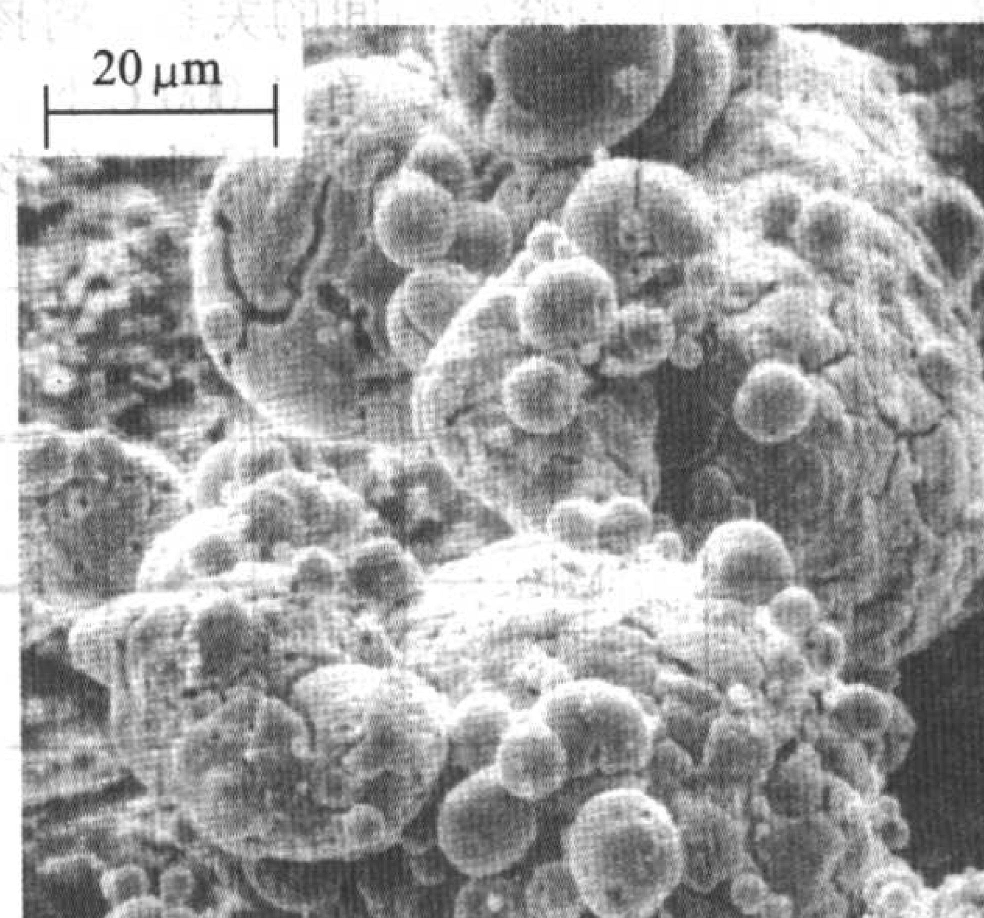


图 2.5-20　在氢还原后，空气雾化铜粉颗粒的氢脆现象

1.3.2　合金添加剂

铜粉的一些应用都要求松装密度低于水雾化纯铜粉的松装密度。在雾化前，在铜液中添加少量的（不高于 0.2%）某些元素（例如镁、钙、钛和锂）可制得这些粉末（图 2.5-21 和图 2.5-22）。这些金属可降低铜液的表面张力和/或在雾化时可在颗粒表面上形成薄的氧化物膜。对于生产用于制造像青铜轴承、过滤器、结构零件的压制级铜粉以及作为铁粉的添加剂的铜粉，铜液中常采用镁作添加剂。这样生产的粉

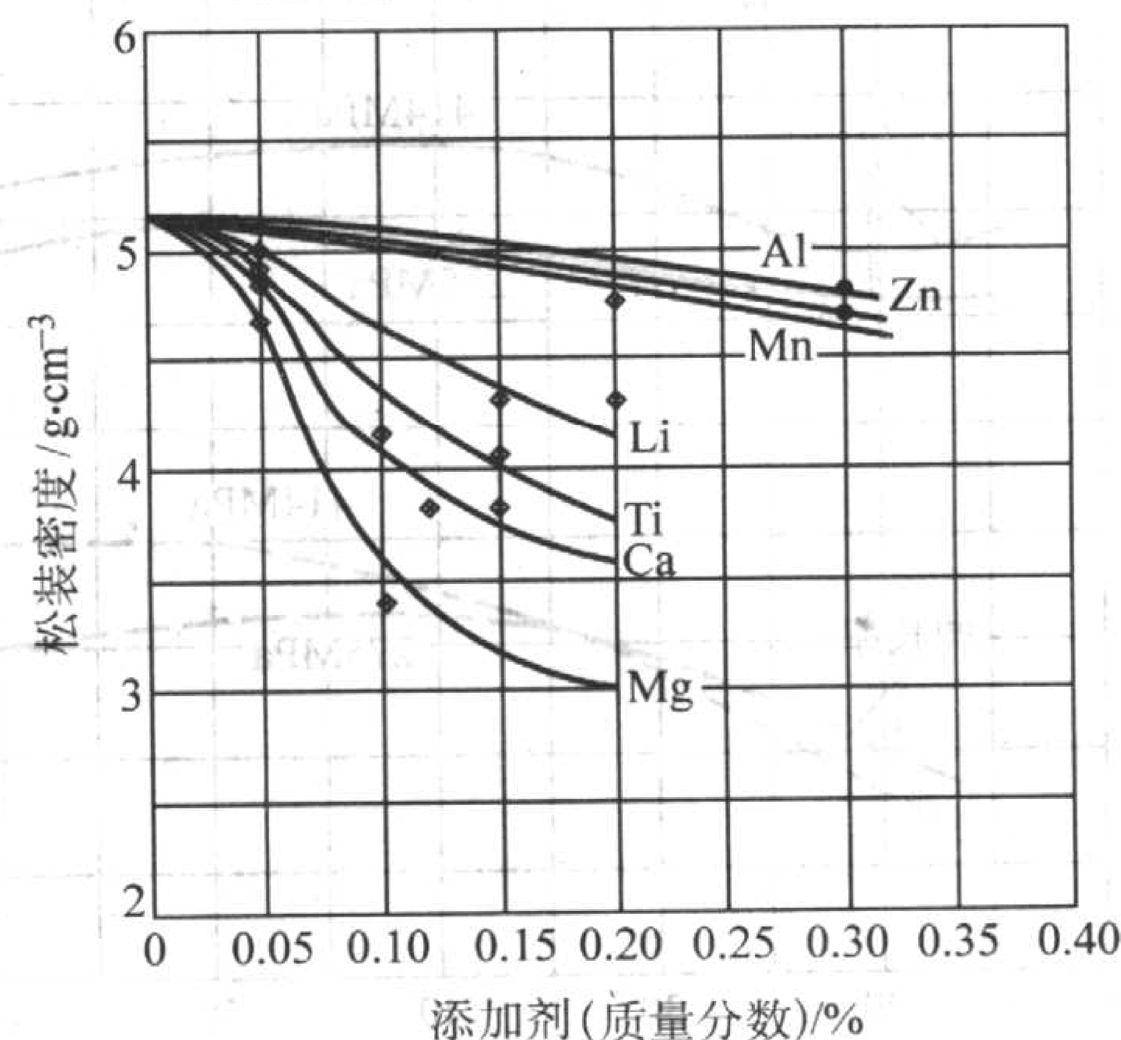


图 2.5-21　加入铜液中的添加剂对雾化铜粉的松装密度的影响

末的松装密度可低达 2 g/cm³。

雾化前，将少量的磷（0.1% ~ 0.3%）添加到铜液中，可生产球形非常好的和氧含量很低的粉末。雾化时，甚至用空气雾化，磷都优先氧化，并生成保护性的气态的五氧化二磷（P_2O_5）。这种粉末的松装密度高达 5.5 g/cm³ 左右。颗粒尺寸位于严格控制范围内的球形粉末用于诸如热喷涂、含浸金属的塑料和热交换器。不规则铜粉用于压制，诸如用于自润滑轴承（青铜混合粉）、摩擦材料、电刷、金刚石切削轮和要求具有高强度、高电/热导率的电工零件。不规则铜粉也被用于铜钎焊膏和各种化学应用，诸如催化剂和铜化合物的生产中。表 2.5-6 列出了典型的工业生产的水雾化和气雾化铜粉的性能。

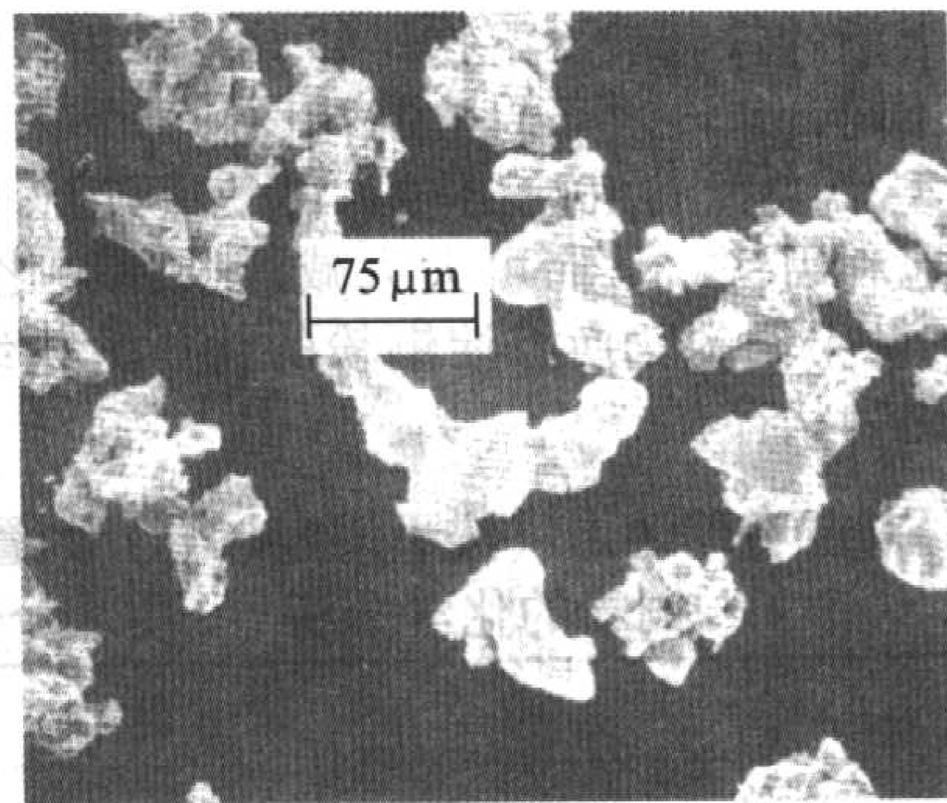


图 2.5-22　含 0.5% 锂的水雾化铜粉的扫描电镜显微照片

表 2.5-6　典型的工业生产的水雾化和气雾化铜粉的性能

化学性能/%			物理性能							
				Tyler 筛分析/%						
铜含量	氢损	酸不溶物	松装密度 /g·cm⁻³	+60	+80	+100	+150	+200	+325	-325
99.0①	NA	NA	4.5 ~ 5.5	5 max	30 ~ 60	30 ~ 60	15 max	—	—	—
99.0①	NA	NA	4.5 ~ 5.5	—	2 max	20 ~ 50	50 ~ 70	10 max	微量	—
98.5①	0.7	NA	4.5 ~ 5.5	—	微量	0.2 max	5 max	2 max	余量	60 ~ 90
98.5①	0.7	NA	4.5 ~ 5.5	—	—	—	—	0.5 max	余量	95 min
99.3②	0.3	0.1	2.5 ~ 2.7	—	—	0.8 max	35 max	70 max	余量	5 max
99.3②	0.3	0.1	2.5 ~ 2.8	—	—	1 max	20 max	25 max	40 max	30 ~ 45
99.3②	0.3	0.1	2.5 ~ 2.8	—	—	0.5 max	10 max	20 max	余量	42 ~ 55
99.3②	0.3	0.1	2.8 ~ 3.0	—	—	微量	1 max	15 max	余量	55 ~ 65
99③	0.35	NA	2.1 ~ 2.4	—	—	5 max	15 ~ 20	10 ~ 20	15 ~ 35	20 ~ 40
99③	0.35	NA	2.3 ~ 2.6	—	—	1 max	10 max	5 ~ 20	15 ~ 30	60 ~ 70
99③	0.5	0.1	2.1 ~ 2.5	—	—	—	1 max	3 max	14 max	85 min

注：NA 没有应用；①气雾化；②水雾化/退火；③水雾化 + Mg。

1.4　水法冶金法铜粉生产

用水法冶金法可生产多种金属粉末，包括铜粉、钴粉和镍粉。基本工艺：浸出矿石或其它合适原料制备母液，随后由这种溶液沉淀金属。生产铜粉最重要的沉淀方法是置换沉淀、用氢或二氧化硫还原及电解。可用几个浸出—沉淀工序，或包括浮选、溶剂萃取，或离子交换来改善最终材料的纯度。

尽管 20 世纪 50 年代和 60 年代对几个工艺的研制使得用水冶法制取的铜粉的纯度和性能得到了根本性改善，但是，在美国工业性的试验却失败了。失败的原因是由于某些水冶法需要的能量大，成本高，难于经济地制取适合不同用途的、性能范围宽的粉末。

置换沉淀铜粉，和用其他水冶法制取的铜粉一样，松装密度低和比表面积大（约 1 m²/g）。它们都是很小的一聪颗粒的团粒（如图 2.5-23 所示），所以颗粒呈海绵状。虽然，与大多数其他铜粉相比，置换沉淀铜粉的生坯强度往往较高，但是，它们单独使用，或用于 90/10 青铜时，烧结活性诧。这是由于这种粉末中含有细的不能还原的氧化铝和氧化硅所致。置换沉淀铜粉，主要用于生产复合摩擦材料。

1.4.1　浸出

用硫酸（H_2SO_4）和硫酸铁（$FeSO_4$）浸出铜氧化物和硫化铜矿石时，产生硫酸铜。许多矿床中都有黄铁矿（FeS_2）存在。黄铁矿与水和氧反应时，会生成硫酸铁和硫酸，这是酸的一个重要来源。在矿石堆浸中，将浸出溶液的 pH 值保持在 1.5 ~ 3.0 之间，以部分地保护能促进和加速黄铁矿和硫化铜矿氧化的细菌，并可避免铁盐水解。

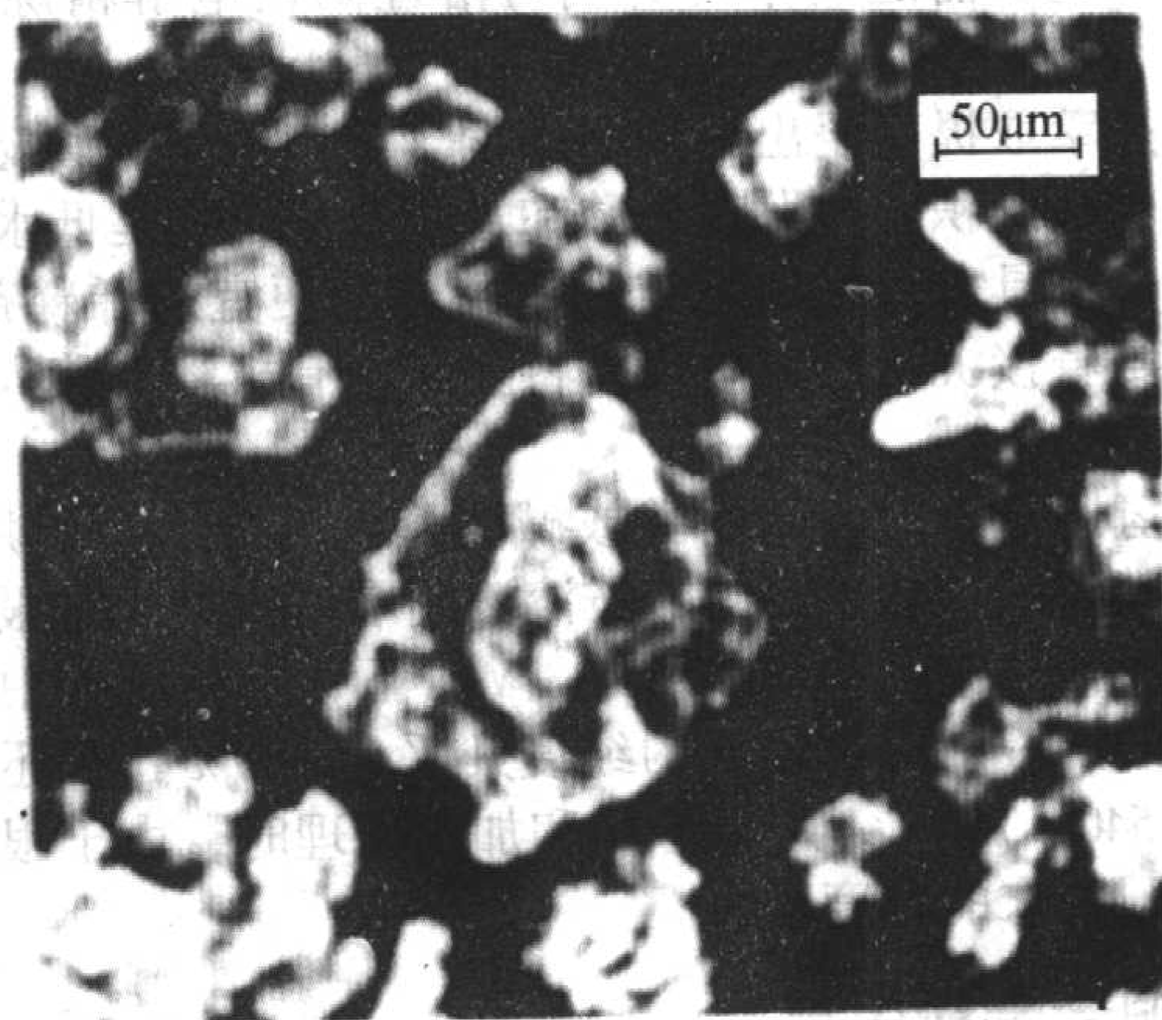


图 2.5-23　置换沉淀铜粉的扫描电镜显微照片

母溶液的铜含量从不到 1 g/L 到每升几克；槽浸出时，可能高得多。其它浸出方法有氨浸法，它用于浸出某些铜氧化物矿，浸出-沉淀-浮选法用于浸出氧化物硫化物混合矿。

1.4.2　置换沉淀

用另外一种惰性较小的金属添加于金属溶液中来沉淀金属，称之为置换沉淀。用铁由含铜母液回收铜的基本方程是：



$$Fe + CuSO_4 = Cu + FeSO_4$$

实际上，是使含铜的溶液流过废铁片，如除锡和切碎的罐头盒。随后经分离、洗涤、还原和粉碎制成铜粉，这种铜

粉含有相当大量的铁和酸不溶物，如氧化铝和氧化硅。脉石杂质的含量不同，它取决于母液的特性。

采用V型槽或反向沉淀器时，可使沉淀速率较快，同时可较有效地利用铁，从而可大大减低铁和氧化铝的含量。表2.5-7为来源不同的置换沉淀铜粉的化学分析结果。铜和铁部分以氧化物状存在。

表2.5-7　来自不同地点（按干燥料计算）的置换沉淀铜粉的化学分析　（质量分数）/%

成　分	不同产地			
	A	B	C	D
铜$_{总}$	75	83.0	87.4	85.0
铁	6	2.4	0.7	10.0
硫	1	0.5	—	1.1
硝酸不溶物	2	—	0.7	1.9
氢损	16	—	—	—
氧化钙	—	0.08	—	—
氧化铝	—	1.2	0.5	—
二氧化硅	—	0.4	—	—
铅	—	—	0.2	—
氧	—	—	9.5	—

1.4.3　还原工艺

可用电解法从含铜高于25 g/L的浸出液中回收铜（Harlan法）。电解槽装有不溶性Pb－Sb阳极和含Ni 99%的阴极。铜粉不黏附电极，落于电解槽底部。电解液的温度为60℃，阴极电流密度为1 350～2 700 A/m^2。当铜的浓度减低到15 g/L以下时，将电解液排出，用于浸出矿石。加热处理以前，粉末的粒度为1～25 μm，纯度非常高（>99.9%）。这一电解工艺所需之功率约为用可溶性阳极电解精炼铜的10倍。

通过萃取提高浸出溶液中的铜含量，用稀硫酸反萃，然后进行电解沉积。曾发现羧酸和羟胺基化合物是低水溶性选择性溶剂，具有良好的稳定性，并可与便宜的稀释剂互溶。用氢或氨直接沉积粉末可代替将金属由有机溶剂移入水溶液的方法。

用氢还原可由金属的酸或碱溶液沉淀金属。曾用硫酸、含氨的碳酸铵和含氨的硫酸铵溶液制取过铜粉。据报道，用硫酸浸出铜和在120～140℃与3 MPa下，于高压釜中用氢还原过滤的溶液，所制取铜的纯度几乎为100%。在还原气氛中，于540～790℃，进行干燥和加热处理时，由于很细粉末的团聚，粉末的粒度增大。

1.5　铜合金粉生产

工业用铜合金粉，包括黄铜粉、青铜粉和锌白铜粉，都可用相同的工艺生产。通常采用同一套生产设备来完成铜合金的熔化、雾化、筛分和合批等工作。

铜合金粉末的生产过程与铸造工艺相类似。熔化工序是指：将预先称量好的高纯度金属炉料装到熔化炉中，按预定的加热速率和加热时间进行熔炼。需要用高纯原料，是因为熔化时提纯作用极小。为保证均匀而连续不间断的雾化，要将熔炼好的合金送到容积更大的第二个炉子中，而且第二个炉子的熔化速率比第一个大。为了保证合金处于均匀的运动状态，至少一个炉子要选用感应加热。这样，可保证铅均匀地弥散在含铅合金中。

雾化是用中等压力的干燥空气粉碎由第二个炉子均速流出的熔融液流来实现的。典型的熔化和雾化工序如图2.5-24所示。粉末冶金行业用粉末不需要在以后工序中进行氧化物的还原。

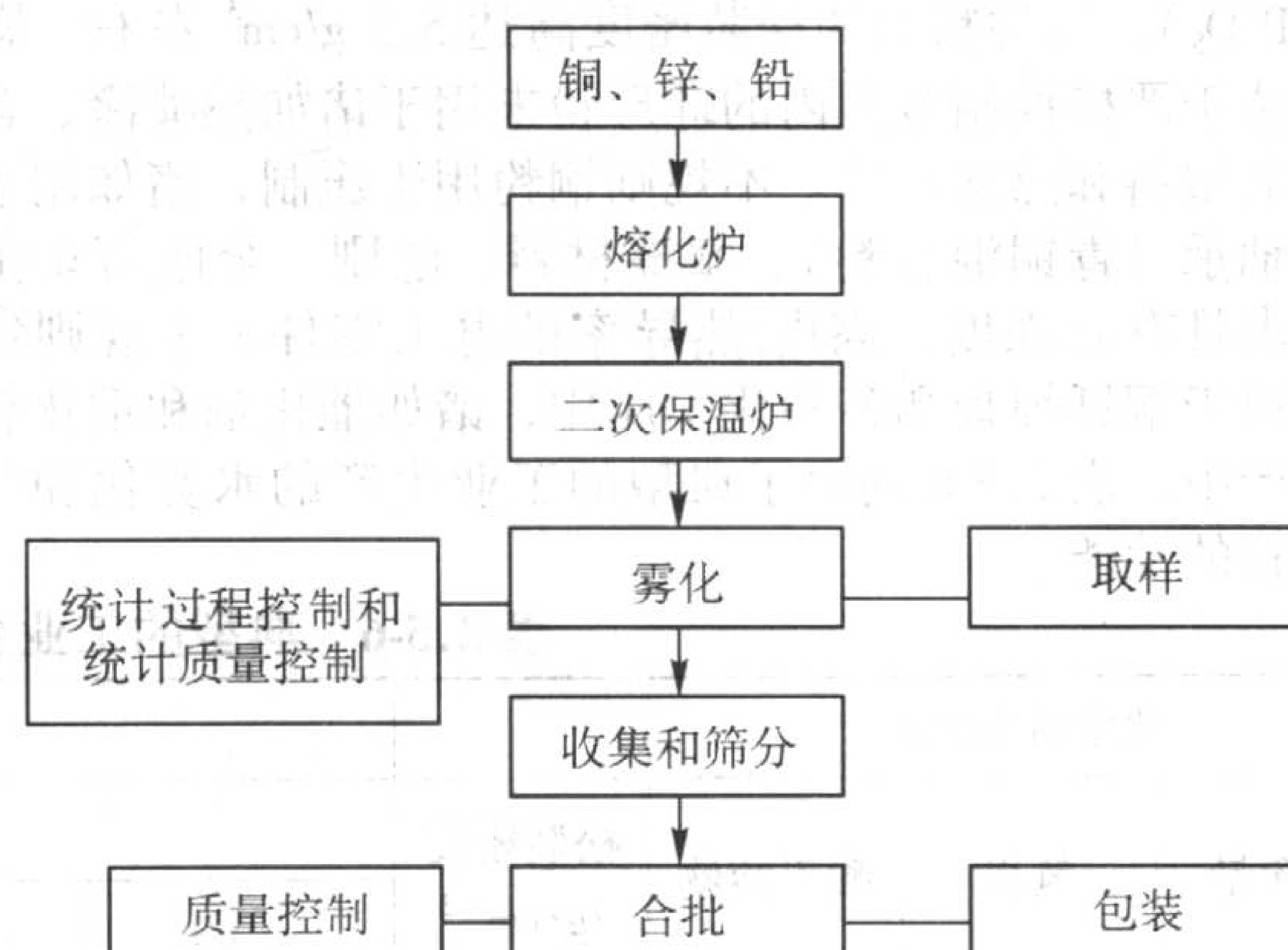


图2.5-24　铜合金粉雾化流程图

收集空气冷却后的雾化粉末，经主要控制筛过筛，除去筛上的粗颗粒。在熔炼合金时，再将筛上的粗颗粒回炉重熔。最后，对用于制造粉末冶金结构零件的粉末，可将筛分的合金粉末与干燥的有机润滑剂，如硬脂酸锂和硬脂酸锌相混合。

各种合金粉末性能（粒度分布、松装密度、生坯强度等）的调整可通过控制雾化工艺参数来实现（包括雾化空气流速、熔融金属液温度、喷嘴结构形状等）。粉末性能的稳定控制可通过定期记录雾化参数和及时测试生产中的粉末试样来达到。

雾化法可制取各种铜基合金粉。但是，工业上的粉末冶金应用，通常都局限在相当窄的、特定的单相（α）组成的范围之内。

1.5.1　黄铜粉

与预合金青铜和锌白铜材料相比，黄铜粉在制造零件用的铜基合金粉末中用量占主要部分。典型的Cu－Zn黄铜粉末含锌量为10%～30%。可加入少量铅（1%～2%），以改善烧结件的切削性。80%Cu－18%Zn－2%Pb合金粉末的光学显微照片如图2.5-25所示。这些合金的熔化温度范围是从90%Cu－10%Zn合金的1 045℃到70%Cu－30%Zn合金的960℃。锌含量增高，熔化温度就降低。



图2.5-25　空气雾化的预合金化黄铜粉末SEM照片
（80%Cu－18%Zn－2%Pb，168×）　165×

增大过热度或超过合金熔点的温度取决于制造系统内的热损失和对雾化粉末的物理性能要求。黄铜合金粉的典型物理性能如表2.5-8所示。

表 2.5-8 典型的黄铜粉、青铜粉和锌白铜粉的性能

性 能	黄铜①	青铜①	锌白铜①②
筛分析/%			
-100 目	最大 2.0	最大 2.0	最大 2.0
-100+200	15~35	15~35	15~35
-200+325	15~35	15~35	15~35
-325	最大 60	最大 60	最大 60
物理性能			
松装密度/g·cm^{-3}	3.0~3.2	3.3~3.5	3.0~3.2
流动性/s·(50 g)$^{-1}$		—	—
力学性能			
压缩性③(在 414 MPa 下)/g·cm^{-3}	7.6	7.4	7.6
生坯强度③(在 414 MPa 下)/MPa	10~12	10~12	9.6~11

① 公称目尺寸：黄铜 -60 目；青铜 -60 目；锌白铜 -100 目；② 不含铅；③ 加入硬脂酸锂做润滑剂的粉末压缩性和生坯强度的数据。

1.5.2 青铜粉

预合金雾化青铜粉没有广泛用作制造压制零件的基体粉末，这是由于它们的颗粒形状呈球形和松装密度高所致，因为球形颗粒和松装密度高都使压制的生坯强度差。通常，预合金的成分是 90% Cu - 10% Sn 和 85% Cu - 15% Sn，除采用高纯度铜和锡外，制造方法与黄铜粉相同。89% Cu - 9% Sn - 2% Zn 合金粉的光学显微照片如图 2.5-26 所示。青铜合金粉的典型物理性能列于表 2.5-8。

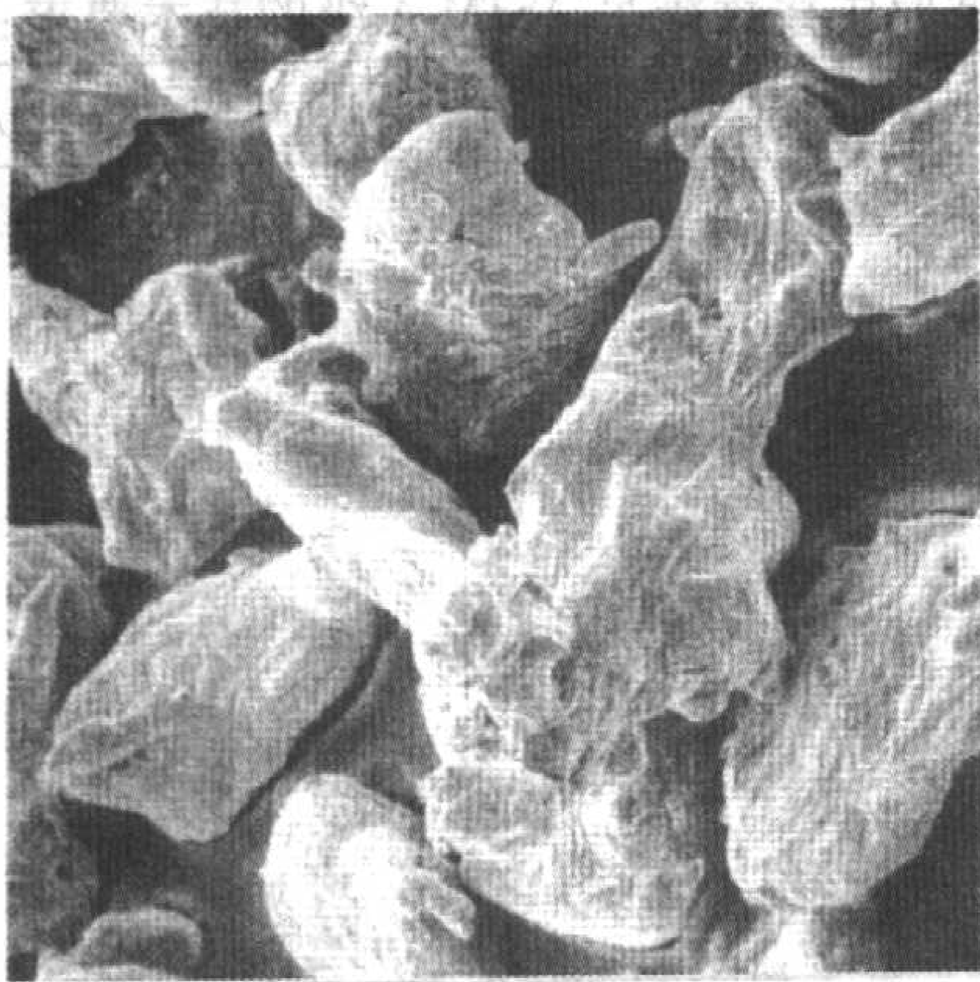


图 2.5-26 空气雾化的青铜粉末（89% Cu - 9% Sn - 2% Zn）SEM 照片 165×

预合金青铜粉的工业化生产也采用水雾化工艺，在欧洲这种粉末用量很大。90/10 预合金粉和青铜混合粉混合后用于轴承的制造。因松装密度高导致生坯强度低可通过加入低松装密度的铜粉（参照前节铜粉生产部分）和选择对生坯强度降低影响小的润滑剂。这种粉末的物理性能和空气雾化粉末的相似，但粉末的形貌不同，如图 2.5-27 所示。粉末中可添加 0.1% ~ 0.2% 磷以促进烧结。

球形 89/11 青铜粉用于制造过滤器。采用水平空气雾化和干燥集粉工艺制粉。在雾化前，向熔融的金属液流中加入 0.2% ~ 0.45% P（以 Cu/15% P 合金形式加入）可获得球形粉末，同时可以防止气雾化过程中青铜和黄铜液滴的表面氧化，氧化会使粉末成不规则状（如图 2.5-26 所示）。空气中的氧优先与磷发生反应，生成 P_2O_5，在雾化温度下 P_2O_5 易挥发。

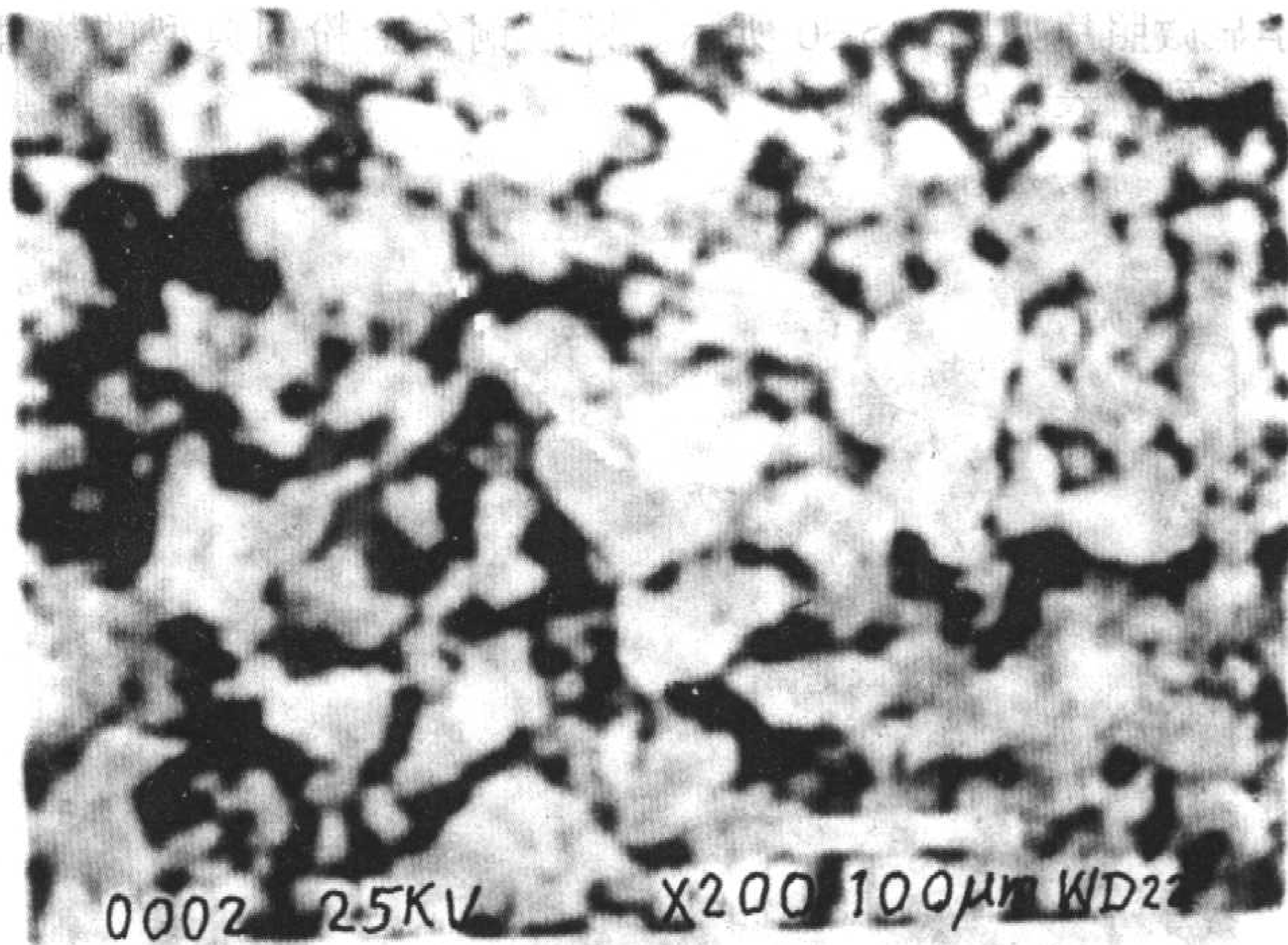


图 2.5-27 典型的预合金水雾化青铜粉（90% Cu - 10% Sn）SEM 照片（松装密度 3.4 g/cm^3） 200×

筛分球形粉末得到不同的粒度等级产品，每一种粒度等级的颗粒尺寸范围很窄。表 2.5-9 为 4 种类型过滤器的性能指标图 2.5-28 示青铜粉末制造的各种过滤器。



图 2.5-28 青铜粉制造的各种过滤器

表 2.5-9 4 种类型过滤器的性能指标

球形粉颗粒尺寸		抗拉强度 /MPa	推荐的过滤器最小厚度 /mm	滤出颗粒最大直径 /μm	黏性透过系数 /m^2
目数	粒度/μm				
20~30	850~600	20~22	3.2	50~250	2.5×10^{-4}
30~40	600~425	25~28	2.4	25~50	1×10^{-4}
40~60	425~250	33~35	1.6	12~25	2.7×10^{-5}
80~120	180~125	33~35	1.6	2.5~12	9×10^{-6}

最近发展迅速的微型含油轴承就是用预合金青铜粉末生产的。这些轴承很小，多数情况下质量小于 1 g，主要应用于电子设备中，如计算机、视听播放机、录音、录像机等。在制造微小型轴承中，使用的大部分粉末是通过扩散合金化使锡扩散到铜粉末中，从而形成的成分均匀和具有高生坯强度（粉末松装密度 2.3 ~ 2.7 g/cm^3）的合金化程度较高的粉末。如上所述，水雾化青铜粉的松装密度较高（3.2 ~ 3.6 g/cm^3），限制了其在高密度结构零件中的应用。典型的扩散合金化青铜粉末的颗粒形貌如图 2.5-29 所示。

1.5.3 锌白铜

在粉末冶金工业中一般只用一种锌白铜基合金粉，即 65% Cu - 18% Ni - 17% Zn。这种合金可用添加铅来改善切削性。除熔化温度高于 1 093℃外，熔化时的要求与用于黄铜的要求相同。63% Cu - 18% Ni - 17% Zn - 2% Pb 合金粉的光

学显微照片如图2.5-30所示。锌白铜合金粉的典型的物理性能列于表2.5-8。

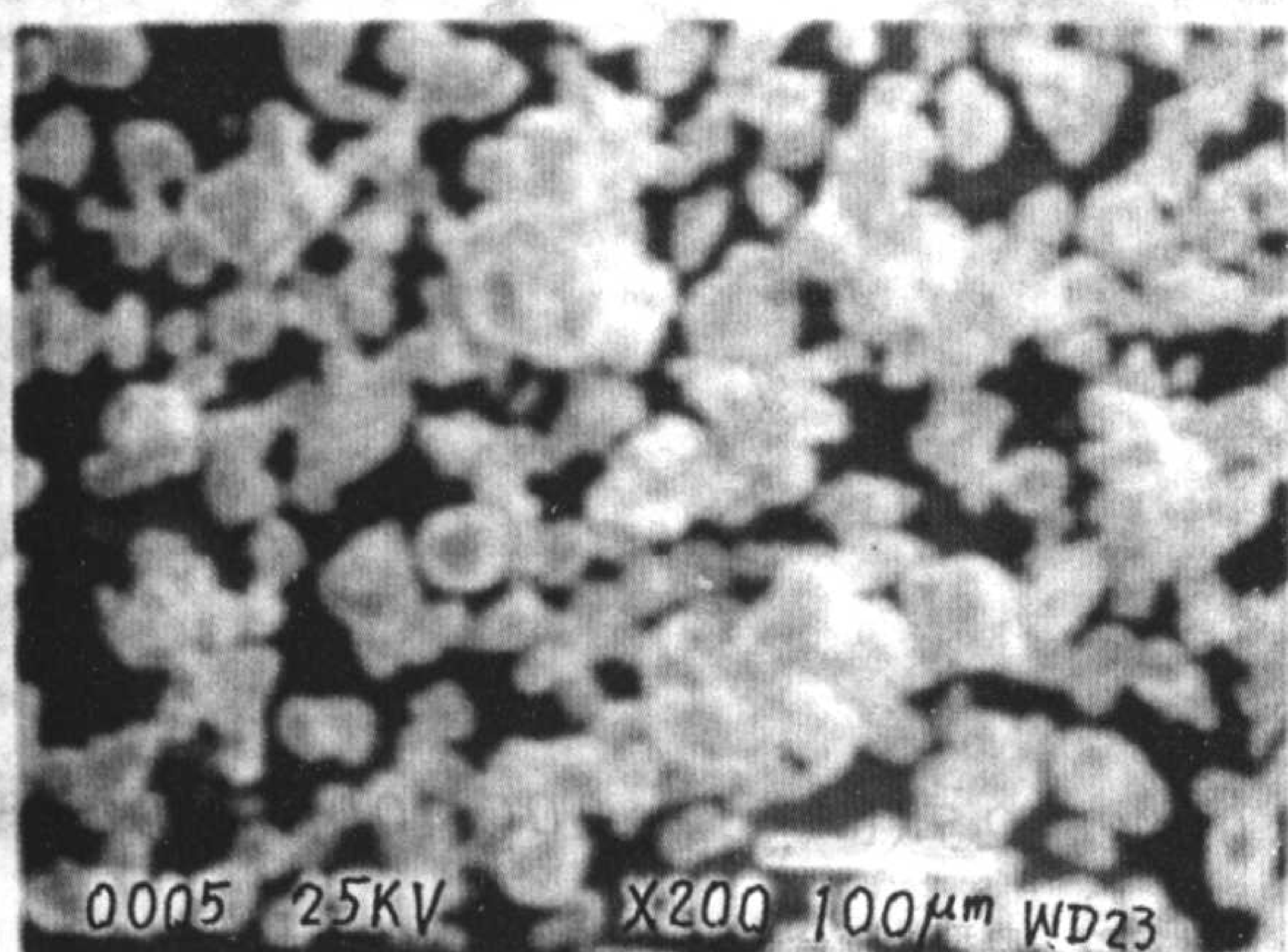


图2.5-29 典型的扩散合金化青铜粉末（90Cu－10Sn）的SEM照片；（松装密度2.6 g/cm³） 200×

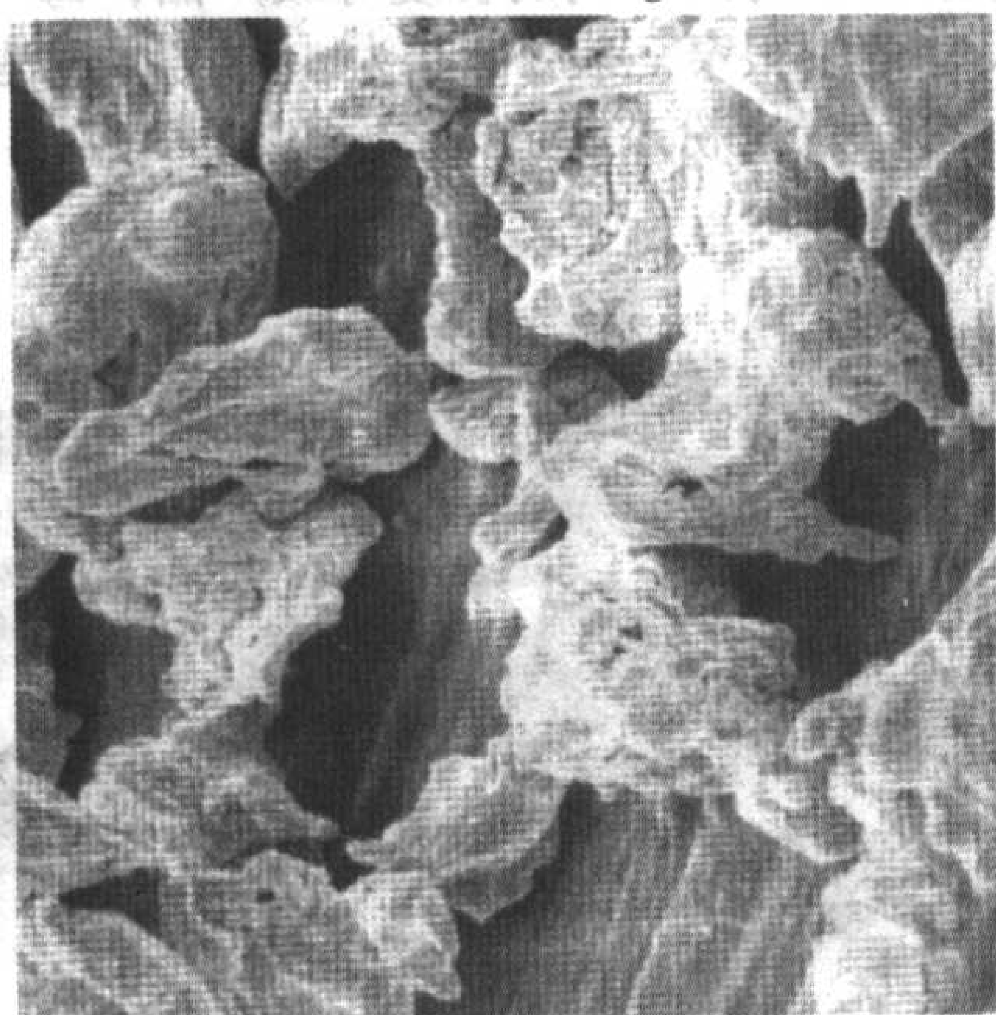


图2.5-30 空气雾化的预合金化锌白铜（63%Cu－18%Ni－17%Zn－2%Pb）粉SEM照片。165×

2 锡粉生产

锡粉被广泛地应用于生产多孔性自润滑青铜轴承，并用作软钎焊和硬钎焊的焊剂与粉末的组分。低熔点锡粉一般采用空气雾化法生产，还采用其他生产方法，例如化学沉淀法和电解沉积法。锡粉还用于制造粉末冶金结构零件、摩擦片、制动器衬面，离合器、金属－石墨电刷、金刚石研磨轮、青铜过滤器，化学制品的组分、橡胶和塑料的添加剂、化学制品生产、烟火的无烟粉末及片状锡粉等。

（1）熔化

用煤气或电加热的方法，在（铸铁、黏土、石墨或陶瓷）坩埚中熔化锡锭。控制熔化温度高于锡的熔点（232℃），并保持适当的过热度。

（2）雾化

雾化工艺可生产平均粒径在宽范围内可调整的细粉末。制取的粉末纯度高，不像其他雾化粉末那样发生过度氧化，这是因为通过喷嘴流出的膨胀气体的激冷作用所致，雾化锡粉的氧含量通常低于0.2%。在雾化时由水蒸气和空气生成的薄氧化膜足以阻止锡颗粒进一步氧化。

熔融锡可采用垂直（向上或向下）或水平雾化生产锡粉（如图2.5-31所示）。有两种雾化工艺：环形喷嘴工艺和交叉喷射雾化工工艺。在环形喷嘴雾化中，气流将液态锡吸向喷嘴，高速气流将喷嘴处的液态锡粉碎成细的锡滴。在交叉喷射雾化中，气流垂直于熔融的锡流，用这种方法生产的锡粉颗粒，通常比用环形喷嘴生产的颗粒粗大。要生产均匀的细颗粒的锡粉，必须控制好熔融锡的温度、液流直径和流速以及雾化气体的温度、压力、速度和冲击角。一般雾化锡粉采用的压力范围为345～1 725 kPa。通常较细的粉末要采用较高的压力，而精确的压力与所用的喷嘴设计有关。

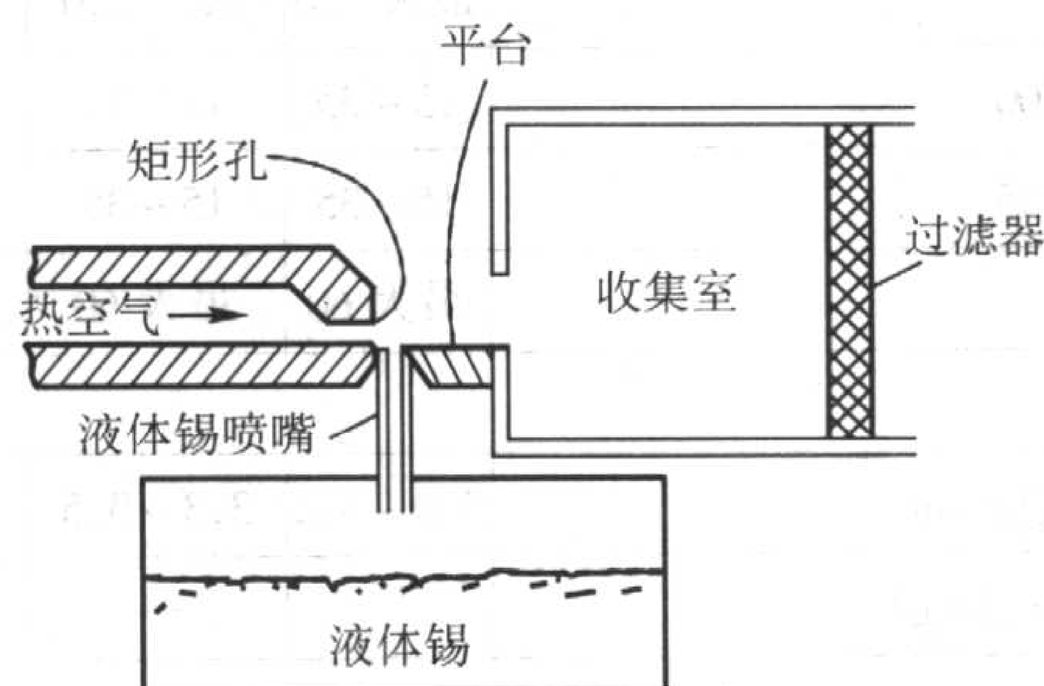


图2.5-31 雾化锡粉装置简图

一般采用压缩空气作为雾化介质。在煤气加热的热交换器中，将压缩空气进行预热，以防止空气通过喷嘴流出时因膨胀产生的激冷作用，而使锡在小孔内或周围发生凝固。喷嘴的设计要考虑能方便地改变小孔直径和调节空气压力以利于生产不同粒度的粉末。装在雾化系统端部的吹风机（风扇）将雾化的锡粉由雾化室引入收集粉末的旋风分离器中，最细小的颗粒留存在旋风分离器的过滤器中，而不会沉淀在旋风分离器内。对收集在旋风分离器内的锡粉进行筛分，筛出粗大颗粒后，大部分粉末为＋100目、＋200或＋325目。

用混料机合批生产所需粒度的均匀混合粉，对合批后的均匀锡粉取样，进行物理和化学性能分析，然后将锡粉包装在塑料袋、铝箔袋或锡箔袋内，外用马口铁桶密封。

（3）锡粉的性能

高纯度原生锡锭满足ASTM A级的技术要求：

元　素	成分(max)/%
锡	99.8①
锑	0.04
砷	0.05
铅	0.05
铜	0.04
铋	0.015
铁	0.015
硫	0.01

① 最小（通常为99.9%）。

锡锭原料中的杂质会被带入锡粉中，锡粉的纯度与锡锭原料纯度直接相关，其杂质成分含量可采用原子吸收光谱法测定。

雾化时，颗粒表面生成一薄层氧化物膜，它可阻止颗粒进一步氧化。吸收的氧一般按照美国金属粉末工业联合会MPIF公布的“金属粉末氢损的测定方法”测定。用该方法测定的锡粉的典型氧含量为0.05%。

锡粉的物理性能取决于雾化条件和筛分方法。雾化空气压力较低，熔融的金属液流较大，所制得的锡粉就较粗；相反，空气压力较高，熔融的金属液流较细，制得的锡粉就较细。筛分是控制粉末中最大颗粒尺寸的一种重要的方法。用100目、200目或300目的筛网，除去筛上物，就可得到－100目、－200目或－325目的锡粉。

1）粒度分布　锡粉的大多数牌号是按粒度划分的。测量粒度分布的方法有：

① 筛分析，通常采用100目、200目和325目筛；

② 费氏粒度测定，可迅速测定 - 325 目细锡粉的平均粒度；

③ 其他粒度分析方法，例如，采用微孔筛、光散射、沉降、激光粒度分析仪，均可测量亚筛粉的粒度。

表 2.5-10 列出了市售锡粉的筛分析数据和 Fisher 亚筛析的粒径。

表 2.5-10 市售锡粉粒度分布

指标	试样 A	试样 B	试样 C	试样 D	试样 E	试样 F	试样 G	试样 H
筛分析/%								
+ 100 目	48.0	0.2	最大 0.5	最大 0.3	最大 0.3	—	—	—
+ 150 目	46.5	5.2	最大 5	最大 3	最大 2	—	—	—
+ 200 目	4.0	11.3	4 ~ 12	3 ~ 8	最大 5	0.1	—	—
+ 325 目	1.0	29.0	15 ~ 30	12 ~ 25	2 ~ 8	—	最大 2	—
- 325 目	0.5	53.6	65 ~ 75	70 ~ 85	最小 90	最小 96	最小 96	最小 98
Fisher 亚筛析粒度								
平均粒度/μm	—	—	12 ~ 15	10 ~ 15	8 ~ 11	8 ~ 10	7 ~ 9	1 ~ 3
松装密度/g·cm⁻³	3.35	3.9	3.7 ~ 4.2	3.7 ~ 4.2	3.3 ~ 3.8	3.0 ~ 3.5	3.0 ~ 3.5	1.3 ~ 2.0

2）松装密度　它随着粒度和颗粒形状而变化。市售锡粉的松装密度列于表 2.4-39。

3）表面积　通常是用惰性气体吸附或 BET（Brunauer - Emmett - Teller）法测定。锡粉的比表面积，其在在最细级约 1.0 m^2/g 和最粗级粉末约 0.1 m^2/g 之间变化。

4）颗粒形状和表面形貌　用光学或扫描电镜可观察颗粒形状和表面形貌。空气雾化锡粉颗粒为球形，且表面较平滑。图 2.5-32 是雾化锡粉颗粒的扫描电镜显微照片，由图可见锡粉颗粒的典型圆形形状。

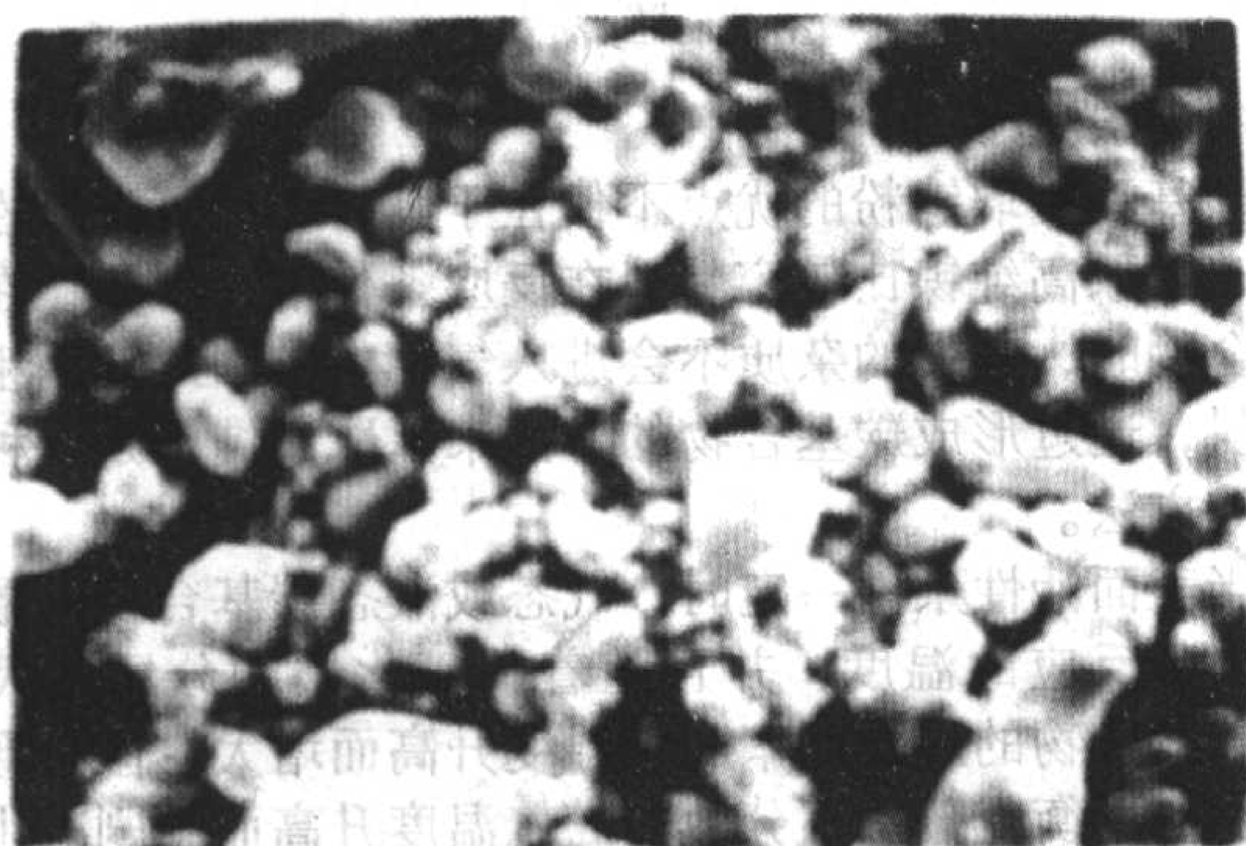


图 2.5-32　雾化锡粉颗粒的扫描电镜显微照片

3 镍基粉末生产

镍基粉末生产有 4 种工艺方法：①镍羰基合物分解法；②在压力作用下，氢还原镍盐水溶液法（称为 Sherritt 工艺法）；③惰性气体或水雾化法；④机械合金化法。在这 4 种工艺方法中，镍羰基合物分解法和由镍矿制取金属镍的 Sherritt 工艺法，在工业上最重要。本节简要评述这 4 种工艺方法。

3.1 羰基合物气相冶金法生产镍粉

用镍的羰基合物分解制取镍粉，可追溯到 1889 年 Ludwig Mond 与其合作者 Carl Langer 和 Friedrich Quincke 共同研究的工艺。根据 Mond 的意见，Brunner、Mond 等人的合伙公司曾试图用氯化铵制备氯气。氯化铵是氨 - 苏打工艺的副产品，这种工艺又名 Solvay 法。

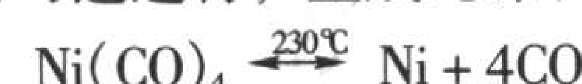
影响成功生产氯气的难点是，氯化铵蒸发罐内镍阀门的腐蚀特别快。实验研究发现，腐蚀起因于用于清除蒸发罐中的氨的一氧化碳。一氧化碳部分转变成二氧化碳，同时伴有镍和非晶碳组成的黑色沉淀物。该发现引起了人们对一氧化碳与细镍粉发生反应的深入研究。

Mond 与合作者发现，在大气压力下，于温度 40 ~ 100℃ 之间，一氧化碳与活性镍反应生成无色四羰基镍气体：



$$Ni + 4CO \xrightleftharpoons{50℃} Ni(CO)_4$$

进一步研究表明，将四羰基镍加热到温度 150 ~ 300℃之间时，反应很容易可逆进行，生成纯镍和一氧化碳：



$$Ni(CO)_4 \xrightleftharpoons{230℃} Ni + 4CO$$

与空气接触的镍和一氧化碳不发生反应，这就是为什么过去没有发现羰基合物的原因。

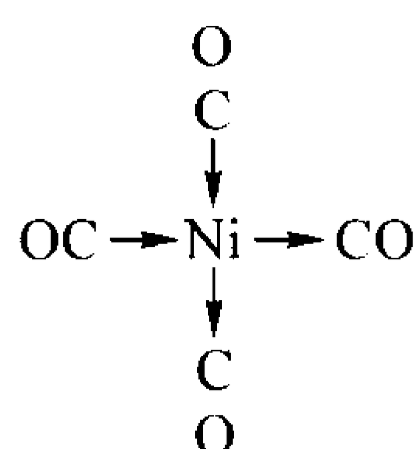
制备四羰基镍的成功，激发了 Mond 及其合作者用该方法来制备各种金属的羰基合物。Berthelot 在 1891 年 6 月首先宣布制出了一氧化碳与铁的挥发性化合物——五羰基铁。随后，许多金属的羰基合物相继被生产出来，其中有钴、铁、钼和钌的羰基合物。

经过实验室的初步试验后，Mond 在英格兰的伯明翰附近建造了一座试验工厂，接着研究出了由加拿大冰铜分离镍的 Mond - Langer 法。到 1895 年，工厂每周可以从含 40% 镍的加拿大冰铜中生产出 1.5 t 镍。随后，Mond 在 Wales 的 Clydach 建造了一座精炼厂（Mond 镍公司），在精炼厂开工的 27 年间，工厂生产镍粒超过 82 000 t，这种镍粒的纯度比当时用其他工业方法生产的镍粒都高。

目前，这一工艺经过改进后仍在 Clydach 的精炼厂使用。该工艺是用氢将由煅烧硫化镍制取的氧化镍还原成海绵镍，然后用硫化物处理进行活化，并在常压的反应器中以羰基合物挥发，最后将羰基镍直接在制粉和制粒装置中进行分解，便得到了镍粉。

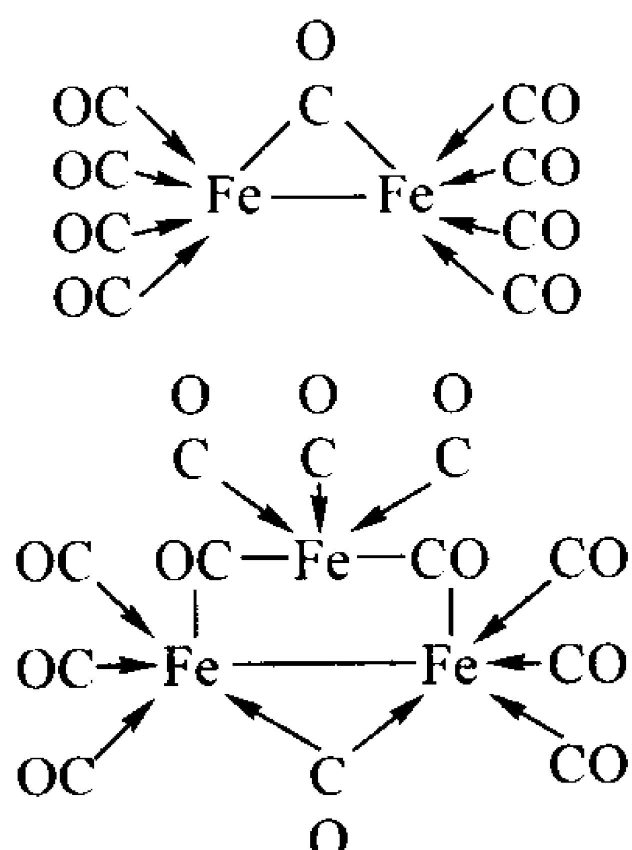
3.1.1 金属羰基合物

许多金属都可生成羰基合物；实际上，第 1、第 2 和第 3 过渡金属族的所有金属都能生成一种或几种羰基合物。另外，镧系和锕系中的几种元素也可以生成羰基合物。镍以零价形式存在，生成一种羰基合物 $Ni(CO)_4$：

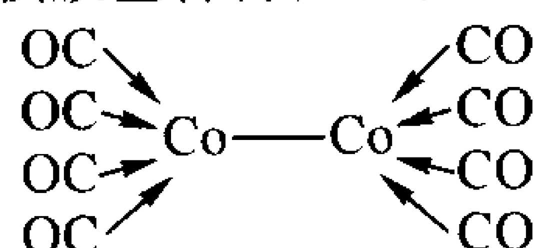


镍也生成羰基氢合物$H_2Ni_2(CO)_6$，式中镍的氧化数为-1价。羰基镍中的一氧化碳配合基可由其它配合基替代，如磷化氢、亚磷酸盐和某些不饱和碳氢化合物，后者的电子云密度极高，从而可形成"反π键"和普通σ键，而这种键是典型的施主配位体。

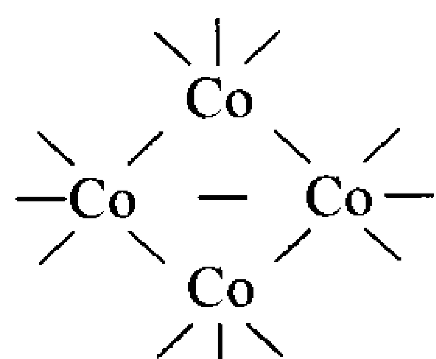
铁的五价化合物——五羰基铁 $Fe(CO)_5$，很快地缩合成双金属状的九羰基二铁 $Fe_2(CO)_9$，后者加热时进一步缩合成三金属状的十二羰基三铁 $Fe_3(CO)_{12}$。九羰基合物有两种羰基合物键合形式：d-σ型和桥键合型（π）：



铬、钼和钨，每一种都生成一种六羰基合物六个配位的八面体。钴生成双核羰基合物，八羰基二钴：



$Co_2(CO)_8$ 缩合成包含桥键合钴原子在内的四核型：



钴的四核型羰基合物继续缩合成所谓的羰基合物团：



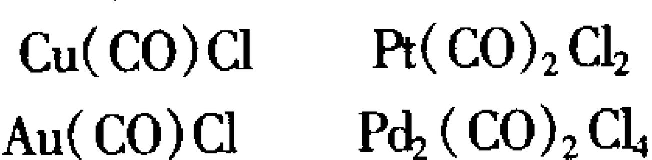
$$Co_8(CO)_{18}C^{-2}$$

羰基合物团有几种：最大的一种羰基合物团是四冠状五边形棱柱：



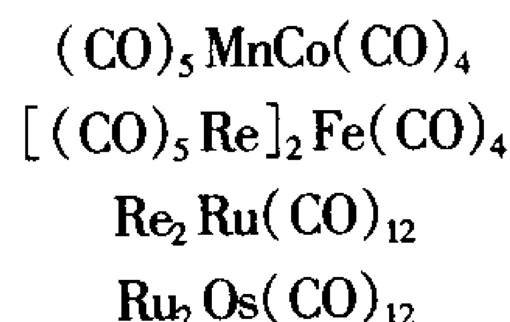
$$Rh_{15}(CO)_{28}C_2^-$$

某些金属迄今都未能制成"纯"羰基合物，但是已合成铜、金、铂和钯的卤素衍生物：



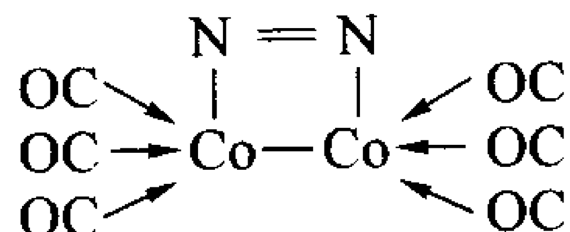
$$Cu(CO)Cl \qquad Pt(CO)_2Cl_2$$
$$Au(CO)Cl \qquad Pd_2(CO)_2Cl_4$$

还制成了异质羰基合物，其中有：



$$(CO)_5MnCo(CO)_4$$
$$[(CO)_5Re]_2Fe(CO)_4$$
$$Re_2Ru(CO)_{12}$$
$$Ru_2Os(CO)_{12}$$

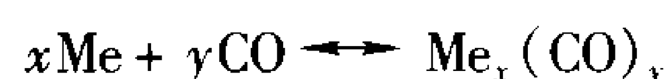
还有金属羰基碳化物存在，如$Fe_5(CO)_{15}C$和二碳化物的羰基合物团$Ru_{10}C_2(CO)_{24}$，$Co_{13}C_2(CO)_{24}$和$Rh_{15}C_2(CO)_{23}$。金属羰基合物的另一个例子是二氮衍生物：



在此不可能将所有金属羰基合物全部列出。上述例子仅用来说明金属羰基合物的化学结构的多样性。

3.1.2 金属羰基合物的生成和分解

金属羰基合物的反应式通常如下式所示，但其机理远比反应式复杂：



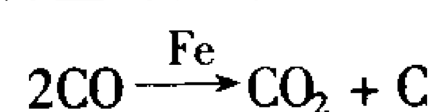
$$xMe + yCO \rightleftharpoons Me_x(CO)_y$$

在室温下，羰基合物通常以液体、气体和有色晶体形态存在。羰基合物可通过连续的过程进行合成、蒸发和凝结，以将羰基合物与原料中的惰性组分分离。某些羰基合物必须用复杂技术才能分离，还有的羰基合物则很难分解。羰基合物可形成液体状或溶于有机溶剂，这样可以通过过滤的方法将固体杂质分离出来。采用蒸馏、升华、再结晶或选择性溶解等方法，可将粗制的羰基合物相互分离，并去除残余杂质。将纯化的羰基合物加热可分解成一氧化碳和纯金属。如果金属羰基合物去除了杂质，分解后，则可获得高纯金属，碳化物的形成也是如此。

四羰基镍是19世纪90年代发现的第一个羰基合物，不久又发现了五羰基铁和八羰基钴；尽管推测可用羰基合物的合成来制取金属钉，但只有这些羰基合物是工业上将其特殊的化学性能用于萃取冶金的羰基合物。四羰基镍是将新制备的镍金属和硫化镍的混合物，在一氧化碳参与的条件下进行加热合成的。

钴、铁和镍的羰基合物的热分解反应，是在温度200℃左右下发生的，这时羰基合物处于蒸气状态。在这些条件下，反应动力学过程可保持令人满意的生产率。将羰基合物迅速加热到所要求的分解温度，在此温度下，在蒸气中生成晶核，从而为金属沉积提供了所需要的基底。

分解的产物是纯金属和一氧化碳，在分解器中分解时，新生成的金属可以催化一氧化碳进行歧化反应。作为催化剂，铁比镍、钴的活性都大得多。因此，在由镍的羰基合物制取的粉末中，其碳含量与微量的铁含量相关：



$$2CO \xrightarrow{Fe} CO_2 + C$$

3.1.3 四羰基镍

羰基法制取镍粉的优点不仅在于其合成的可选择性，而且在于制取高纯镍比较容易。在反应条件下，粗制镍在形成羰基合物时，其中的杂质不会进入气相中。因此，用粗制镍为原料，通过形成羰基合物的方法来萃取高纯镍是一种很好的提纯方法。

当表面活性条件一定时，气态或液态羰基合物的形成速率取决于反应的温度，并且随着一氧化碳的分压增大而增高。羰基合物的形成速率随着温度升高而增大，但是形成羰基合物的平衡克分子百分数却随着温度升高而急剧减小。所以在特定的总压力下，有一个形成金属羰基合物的最佳温度，如图2.5-33所示。

可用修正的一级速率方程将四羰基镍反应的动力学数据联系起来。在给定的温度和压力下，"起始表面活性"的最大金属转化量是一个定值，从而可推导出表面活性和金属转化间的函数关系。将这个关系代入并将一级速率方程积分后，可得出在给定温度下，四羰基镍形成速率的半经验模型。

$$\ln = \frac{a^0}{a^0 - X} = K_0\left(p_{coi} - \sqrt[b]{\frac{p_{cai}}{K_e}}\right)t$$

式中，a^0 为表面的起始活性；b 为每摩尔羰基合物中的一氧化碳的摩尔数；K_0 为速率常数，$g/cm^2 \cdot h$；K_e 为平衡常数；p_{cai} 为界面上羰基合物的分压，Torr（注：1 Torr = 133.322 Pa）；p_{coi}为界面上一氧化碳的分压，Torr；t 为时间，s；X 为反应金属的百分率。

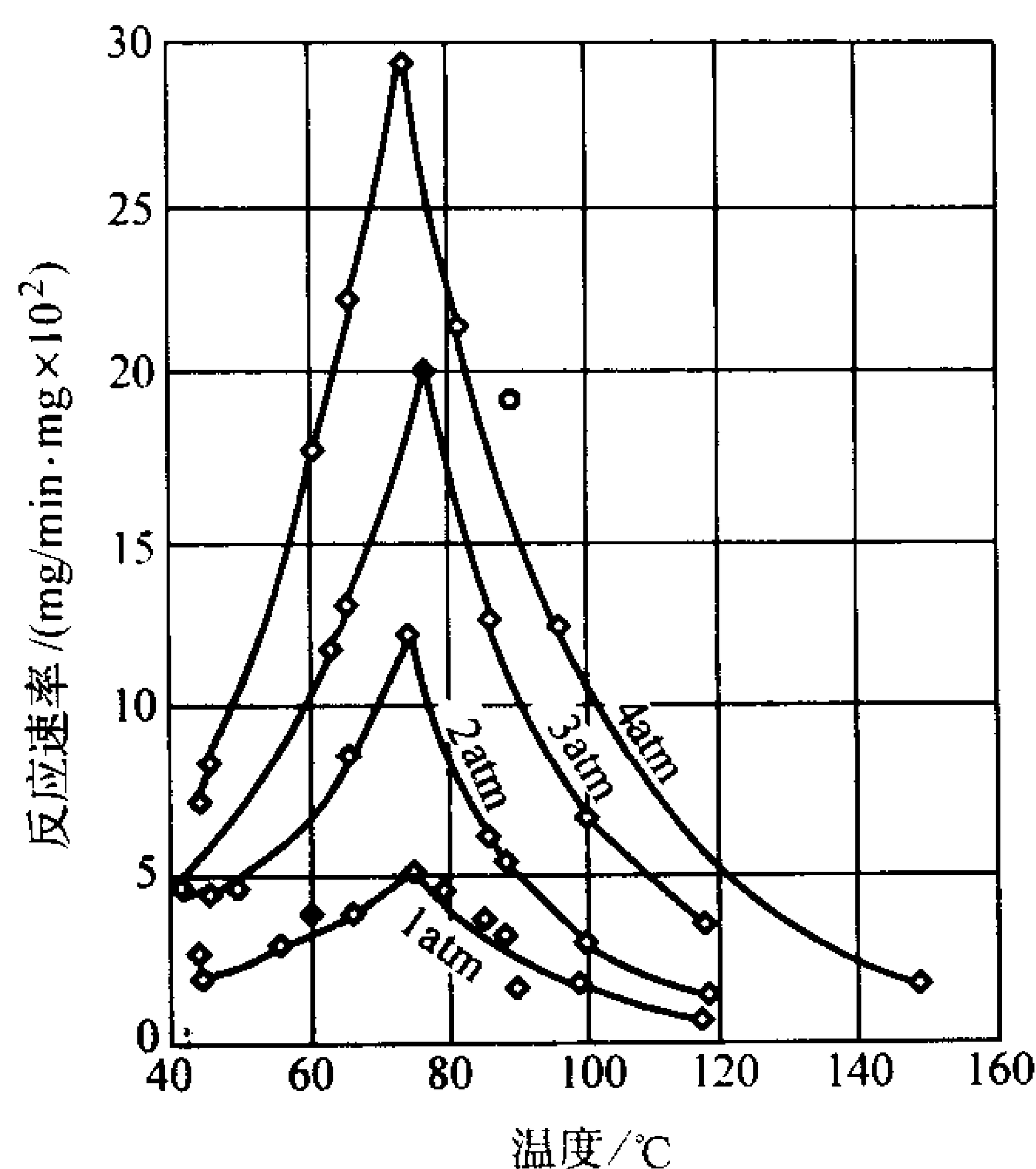
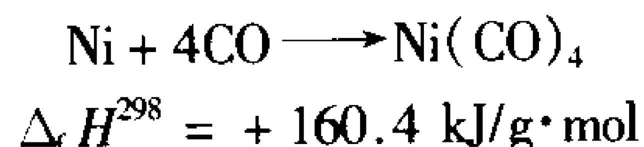


图 2.5-33 系统压力和温度对四羰基镍形成的反应速率的影响

注：1 atm = 101.325 kPa

从工程设计的观点看，在一定的温度下，镍转化为羰基合物主要决定于一氧化碳的分压。提高系统的压力会影响镍转化为羰基合物，这已被实验所证实，并在大量生产实践中得到了验证。羰基合物反应所固有的体积变化特性（4 个一氧化碳分子结合成一个四羰基镍分子）也表明，可将增高一氧化碳的压力作为改善反应动力学的一种方法。提高压力除了可增大反应速率外，还可稳定羰基合物，从而，为了进一步提高反应速率，可在较高温度下进行反应。四羰基镍的形成反应是强放热性反应：



$$Ni + 4CO \longrightarrow Ni(CO)_4$$

$$\Delta_f H^{298} = +160.4\ kJ/g\cdot mol$$

因此，高转化速率生产镍的羰基化工艺过程需要大规模的散热系统。

在室温下，四羰基镍是蒸气压高的、无色的挥发性液体。它在 43℃左右沸腾；在 60℃或更低的温度下开始分解。它稍溶于水，但与许多有机溶剂高度互溶。四羰基镍的一些物理性质如下：

分子式	$Ni(CO)_4$
颜色和状态	无色液体
相对分子质量	170.75
镍(质量分数)/%	34.37
熔点	-25℃
沸点	在 101.1 kPa 下，43℃；在大气压力下，42.1℃
相对密度	在 0℃下，1.361 53；在 36℃下，1.271 32
生成热（$\Delta_f H^{298}$）	-602.2 kJ/g.mol

四羰基镍蒸气是剧毒的，按照美国政府和工业卫生学家会议的规定，空气中最大允许浓度是含 50×10^{-9} 羰基合物。

金属羰基合物的稳定性很差。在真空状态，于 0℃下，四羰基镍开始释放一氧化碳和镍，而在惰性气氛中，在大气压力下，当温度达到 60℃以上时，快速分解。四羰基镍的热分解是吸热性的，有一氧化碳存在时可显著抑制热分解。四羰基镍分解时镍粉的形成机理很复杂。粉末颗粒在由气相形成的过程中，同时发生的几个过程对之都有影响。这些过程有：复杂晶核的形成，镍在最细颗粒表面上的二次结晶，在结晶过程中颗粒的交互作用，以及次要的反应，如一氧化碳的分解。在一定温度下，四羰基镍分解的均质部分遵循下面的速率方程：

$$r = \frac{K_0 p_{ca}}{1 + K_g p_{co}}$$

式中，r 为分解速率，$g/cm^3\cdot h$；K_g 为金属上一氧化碳的吸附常数，torr；K_0 为速率常数，$g/(cm^3\cdot h)$；p_{ca} 为羰基合物的分压，torr；p_{co} 为一氧化碳的分压，torr。

四羰基镍的分解速率与羰基合物的分压成正比，与放出的一氧化碳的分压成反比。

在羰基合物分解时，影响镍的自发形核的条件（如工艺温度和供给分解器的四羰基镍的浓度与速率）可能有很大变化，从而影响生产的粉末的物理和工艺性能。对送入分解器的四羰基镍气流掺入添加剂时，可改变粉末生成的机理和生成粉末的形貌。例如，与羰基合物一起蒸发的氢醌起到了游离基捕集器的作用，使其可形成粗颗粒金属镍。用波长小于 390 nm 的光可使四羰基镍进行光化学分解，生成元素镍。

四羰基镍最重要的工业用途是用来精制镍，产品为镍粒和镍粉。在特定条件下使羰基合物分解，可在各种表面上形成镍涂层，从而可制取涂覆制品、泡沫镍和各种金属与非金属粉末包覆粉（如镍包石墨）。化学工业用四羰基镍是在特殊条件下生产的。羰基合物可用作有机合成的催化剂，同时也是制造其它有机镍化合物的一种制剂。羰基镍还用于在平滑表面上（如塑料和金属）进行气相镀层和在玻璃工业中形成镍模型。

3.1.4 工业化生产

目前，Inco 公司用热分解四羰基镍法生产高纯镍粉。在可控条件下，使一氧化碳与镍精矿相反应，生成气态的四羰基镍；随后，使气体热分解，从而分离出细镍粉和镍粒。生产的镍粉其粒度和结构都非常均匀。用这种制造工艺也可制取其它高纯金属元素。

对原来的 Mond - Langer 法已进行了很大改进。目前仅有的采用羰基法大量生产镍粉的两座精制镍厂，位于 Wales 的 Clydach 和 Ontario 的 Copper Cliff。

Clydach 精制厂于 1902 年开始用 Sudbury 的含铜镍冰铜生产镍。现在供给工厂的冰铜是粒状氧化镍，它含有少量的铜、钴和铁，以及含硅物质。这个精炼厂仍在采用 Mond - Langer 法的基本原理，并且用大气压羰基化工艺生产镍产品。最近的改进是，用大型回转窑，代替原来的许多小型床式还原器和蒸发器。其生产过程是，首先用反向流动的预热氢，将原料镍冰铜还原成金属。然后，用硫化物处理活化还原的镍冰铜，并在最后的窑中用反向流动的一氧化碳，使之生成羰基合物并挥发。在还原器或分解器中，将制成的四羰基镍蒸气直接分解成纯镍粒和镍粉。

Copper Cliff 镍精炼厂于 1973 年开始用两项新研制出的工艺进行生产，采用了可装冰铜 64 t 的顶吹旋转转炉。并采用 Inco 的加压羰基化工艺，从各种含镍原料（包括从铜、钴和贵金属富矿中分出来的镍）中回收镍。精炼厂生产的镍粒和镍粉的含镍量皆大于 99.9%。也可通过共分解生产 Fe - Ni 粉。

工厂的环境控制包括一个完全封闭的过程，该过程将反应物都不断地进行再循环。Copper Cliff 精制厂采用的基本工艺，其化学原理相同，但四羰基镍是在高压下合成的，这对于从含铜高的原料中提取镍是很有必要的。

工厂用的原料是一种由镍、铜、铁和钴的氧化物与硫化物，其他粗制金属及部分处理过的贵金属和精制厂的含镍废料组成的混合料。将这种混合料与焦炭一起装入容量为 64 t 的顶吹旋转转炉，在转炉中进行熔化。部分吹炼成硅酸盐渣和一些铁并去除。随后，将转炉处理过的熔融料注入到高速

水喷射流中，使之粒化。这时，颗粒含有65%~75%Ni、15%~20%Cu，2%~3%Fe及3%S（以硫化物存在）。

于136 t容量的回转反应器中，在180℃和高达7 MPa的压力下，使金属颗粒与一氧化碳分批反应。镍和一些铁以粗制羰基合物蒸气被萃取，而铜、钴、贵金属及杂质仍存留在残渣中。将铁的除出控制在原料铁含量的20%~50%之间。颗粒中铁的含量很少超过4%。原料中的钴不会形成$Co_2(CO)_8$或$Co_3(CO)_{12}$，因为只有当一氧化碳的压力达到15 MPa时才会生成这些化合物。

四羰基镍的生成是强放热性的，因此，反应器需用水冷却。将萃取的羰基合物蒸气液化，并在常压下储存。一氧化碳载体气体可循环使用。随后，将互溶的镍和铁的羰基合物液体用泵送至蒸馏塔，在这里将它们分离成四羰基镍蒸气和富铁的液体羰基合物。因为镍和铁的羰基合物的沸点分别为43℃和102.8℃，粗制的羰基合物液体很容易分馏。这个系统可生产纯度为99.998%的四羰基镍蒸气，同时，底部的液体镍/铁比最高达3/7。在蒸馏塔顶部，用虹吸管将四羰基镍蒸气吸出来，并直接送入粉末分解器。在塔顶以下处将液体四羰基镍放出，或储存起来，或送入镍粒分解器。

粉末分解器是钢制圆筒，用大功率电阻加热器加热筒壁。将液体羰基合物的蒸气导入略高于大气压力的分解器室的顶部，在这里，羰基合物蒸气与加热的分解器壁相接触。将分解器壁的温度预先调整到250~350℃，热冲击将四羰基镍分解成镍粉，同时放出一氧化碳。一氧化碳通过过滤器送回到主气体压缩机，再次被返回到加压羰基化反应器，同时，将粉末进行收集，除气，用氧化物涂层进行稳定化处理，并送去储存，储存的粉末中不得有羰基合物和一氧化碳。

在Inco工艺过程中生成的气态与液态羰基合物的危险性，完全可用有效和实用的安全措施消除。在镍粉和镍粒包装之前，所有的产品出料系统都要彻底进行清洗。

3.1.5　粉末性能和应用

目前，用热分解四羰基镍生产的镍粉有4种类型：简单的钉形颗粒、纤维状颗粒、大表面积粉和高密度的半平滑颗粒。这些粉末的粒度和结构均一，表面积大。同时，与其他金属元素比较，可得到高纯度的镍。

钉形颗粒（Inco123）是一类通用镍粉。这种粉末粒度细，呈规则状，具有粗糙的表面凸起（图2.5-34）。通常粉末的含氧量为$700\sim900\times10^{-6}$，含铁量为$3\sim5\times10^{-6}$，含硫量为1×10^{-6}或更少，石墨碳含量为$600\sim700\times10^{-6}$。Fisher粒度为3~7 μm，松装密度为1.8~2.7 g/cm³，比表面积约为0.4 m²/g（BET）。

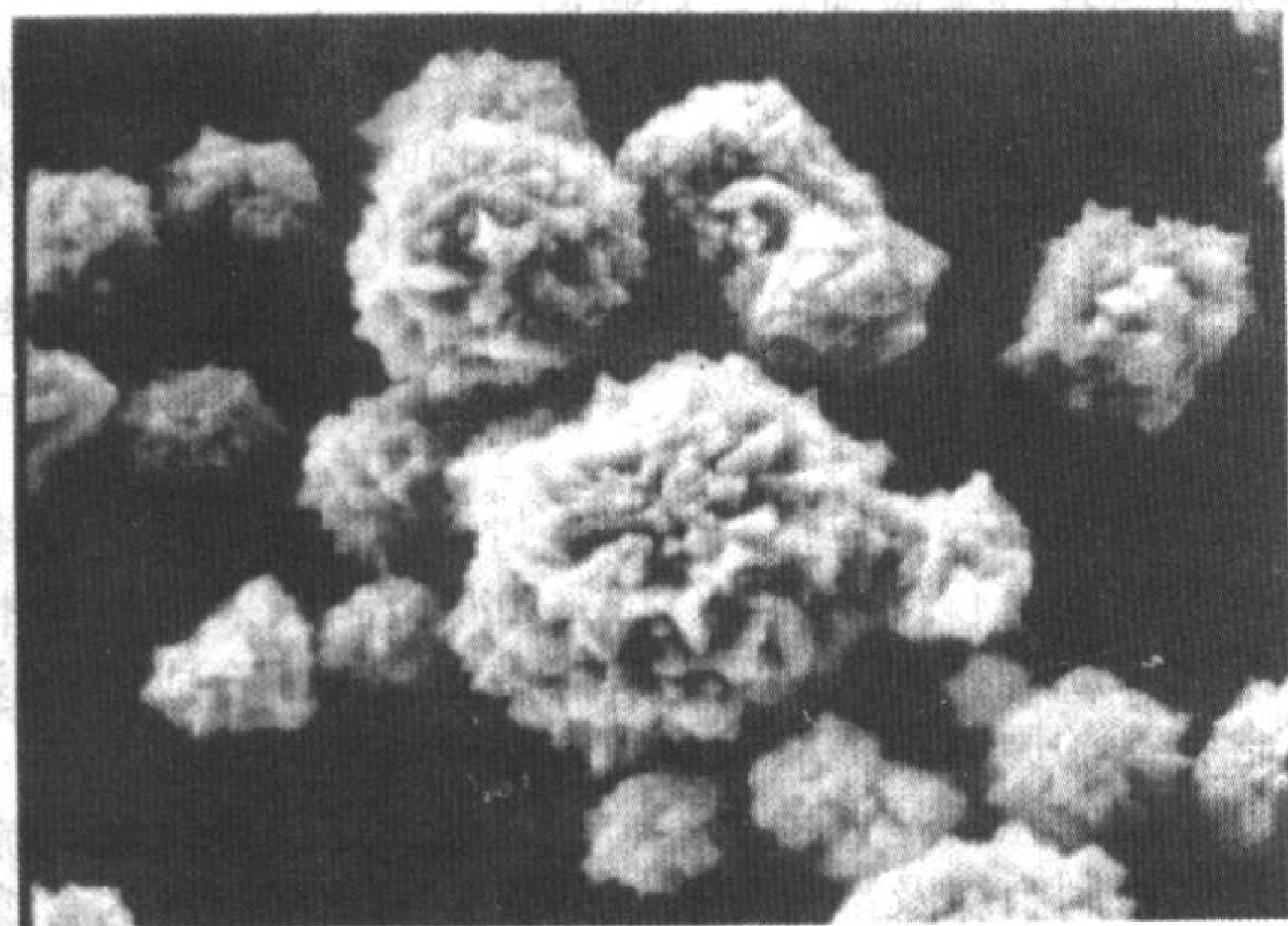


图2.5-34　用分解羰基合物制取的通用镍粉的SEM照片　3 000×

纤维状镍粉（Inco 255型、287型等）的特点在于，它们具有独特的纤维形的链状结构，颗粒相对较细，实际上呈松散状。松装密度低（0.5~1.0 g/cm³），比表面积大（0.6~0.7 m²/g）。这种粉末的结构和不对称纤维状如图2.5-35所示。

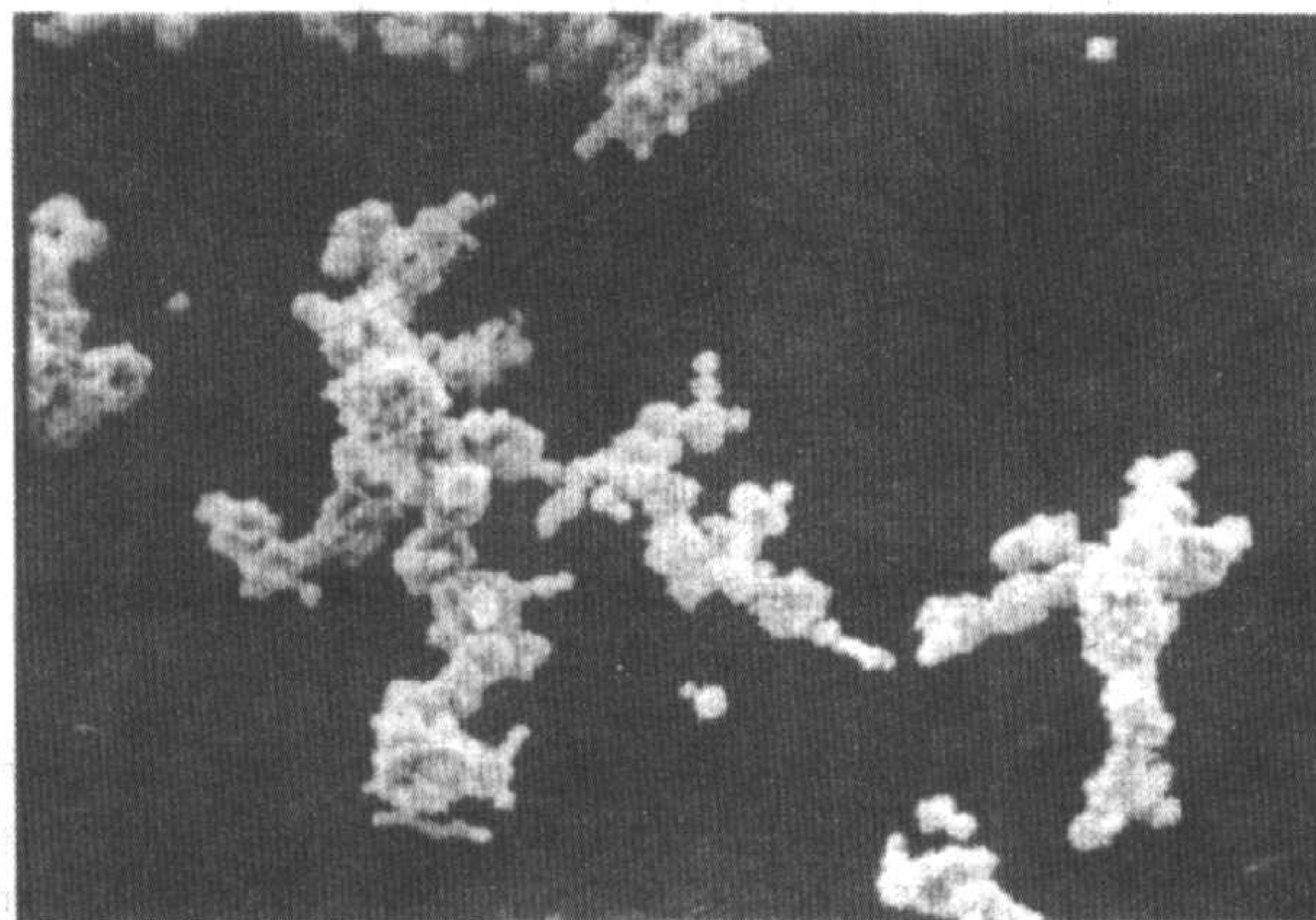


图2.5-35　用分解羰基合物制得的纤维状镍粉的SEM照片　1 000×

超细镍粉（如Inco210型）也呈纤维状，但纤维更细，比表面积依据不同的牌号为1.5~6 m²/g。

半平滑高密度镍粉有细粒度的和粗粒度的。细粉颗粒直径为10~20 μm（图2.5-36）；粗粉为-16+40目。粉末的松装密度范围为3.5~4.2 g/cm³。

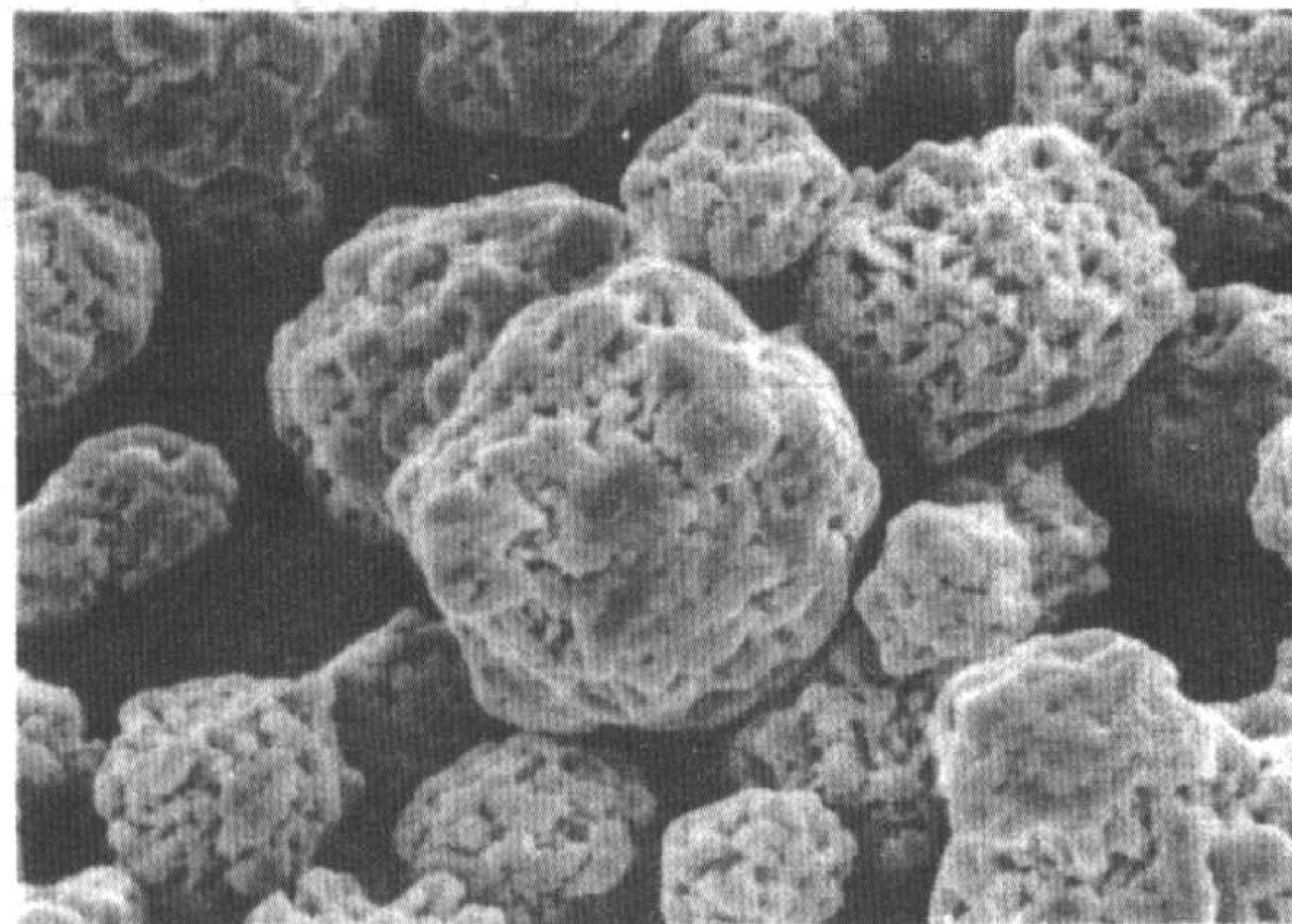


图2.5-36　用分解羰基合物制得的高密度细镍粉的SEM照片　1 000×

这些高纯镍粉的性能能够满足化学、能源和金属工业的需要。目前，这些产品都是各种特殊产品的基本镍料源。这些粉末的应用领域有：蓄电池和燃料电池的电极；粉末冶金零件；铁氧体；硬质合金工具；催化剂；电磁屏蔽；焊接产品；颜料和涂层；化学制品；电子合金；吸气剂；传导性树脂与塑料。

3.2　水法冶金法生产镍粉

水法冶金法制取镍粉包括浸出、溶液净化和金属回收等工序。典型的例子是由硫化物精矿回收镍的Sherritt法。这个方法是1948~1953年间研究出来的。1954年，在加拿大，Alberta的Sherritt（Corefco）精炼厂第一次投入大批量生产使用。原料为在Manitoba的Sherritt Lynn Lake矿业部门提供的

水喷射流中，使之粒化。这时，颗粒含有65%～75%Ni、15%～20%Cu，2%～3%Fe及3%S（以硫化物存在）。

于136 t容量的回转反应器中，在180℃和高达7 MPa的压力下，使金属颗粒与一氧化碳分批反应。镍和一些铁以粗制羰基合物蒸气被萃取，而铜、钴、贵金属及杂质仍存留在残渣中。将铁的除出控制在原料铁含量的20%～50%之间。颗粒中铁的含量很少超过4%。原料中的钴不会形成$Co_2(CO)_8$或$Co_3(CO)_{12}$，因为只有当一氧化碳的压力达到15 MPa时才会生成这些化合物。

四羰基镍的生成是强放热性的，因此，反应器需用水冷却。将萃取的羰基合物蒸气液化，并在常压下储存。一氧化碳载体气体可循环使用。随后，将互溶的镍和铁的羰基合物液体用泵送至蒸馏塔，在这里将它们分离成四羰基镍蒸气和富铁的液体羰基合物。因为镍和铁的羰基合物的沸点分别为43℃和102.8℃，粗制的羰基合物液体很容易分馏。这个系统可生产纯度为99.998%的四羰基镍蒸气，同时，底部的液体镍/铁比最高达3/7。在蒸馏塔顶部，用虹吸管将四羰基镍蒸气吸出来，并直接送入粉末分解器。在塔顶以下处将液体四羰基镍放出，或储存起来，或送入镍粒分解器。

粉末分解器是钢制圆筒，用大功率电阻加热器加热筒壁。将液体羰基合物的蒸气导入略高于大气压力的分解器室的顶部，在这里，羰基合物蒸气与加热的分解器壁相接触。将分解器壁的温度预先调整到250～350℃，热冲击将四羰基镍分解成镍粉，同时放出一氧化碳。一氧化碳通过过滤器送回到主气体压缩机，再次被返回到加压羰基化反应器，同时，将粉末进行收集，除气，用氧化物涂层进行稳定化处理，并送去储存，储存的粉末中不得有羰基合物和一氧化碳。

在Inco工艺过程中生成的气态与液态羰基合物的危险性，完全可用有效和实用的安全措施消除。在镍粉和镍粒包装之前，所有的产品出料系统都要彻底进行清洗。

3.1.5　粉末性能和应用

目前，用热分解四羰基镍生产的镍粉有4种类型：简单的钉形颗粒、纤维状颗粒、大表面积粉和高密度的半平滑颗粒。这些粉末的粒度和结构均一，表面积大。同时，与其他金属元素比较，可得到高纯度的镍。

钉形颗粒（Inco123）是一类通用镍粉。这种粉末粒度细，呈规则状，具有粗糙的表面凸起（图2.5-34）。通常粉末的含氧量为700～900×10^-6^，含铁量为3～5×10^-6^，含硫量为1×10^-6^或更少，石墨碳含量为600～700×10^-6^。Fisher粒度为3～7 μm，松装密度为1.8～2.7 g/cm^3^，比表面积约为0.4 m^2^/g（BET）。

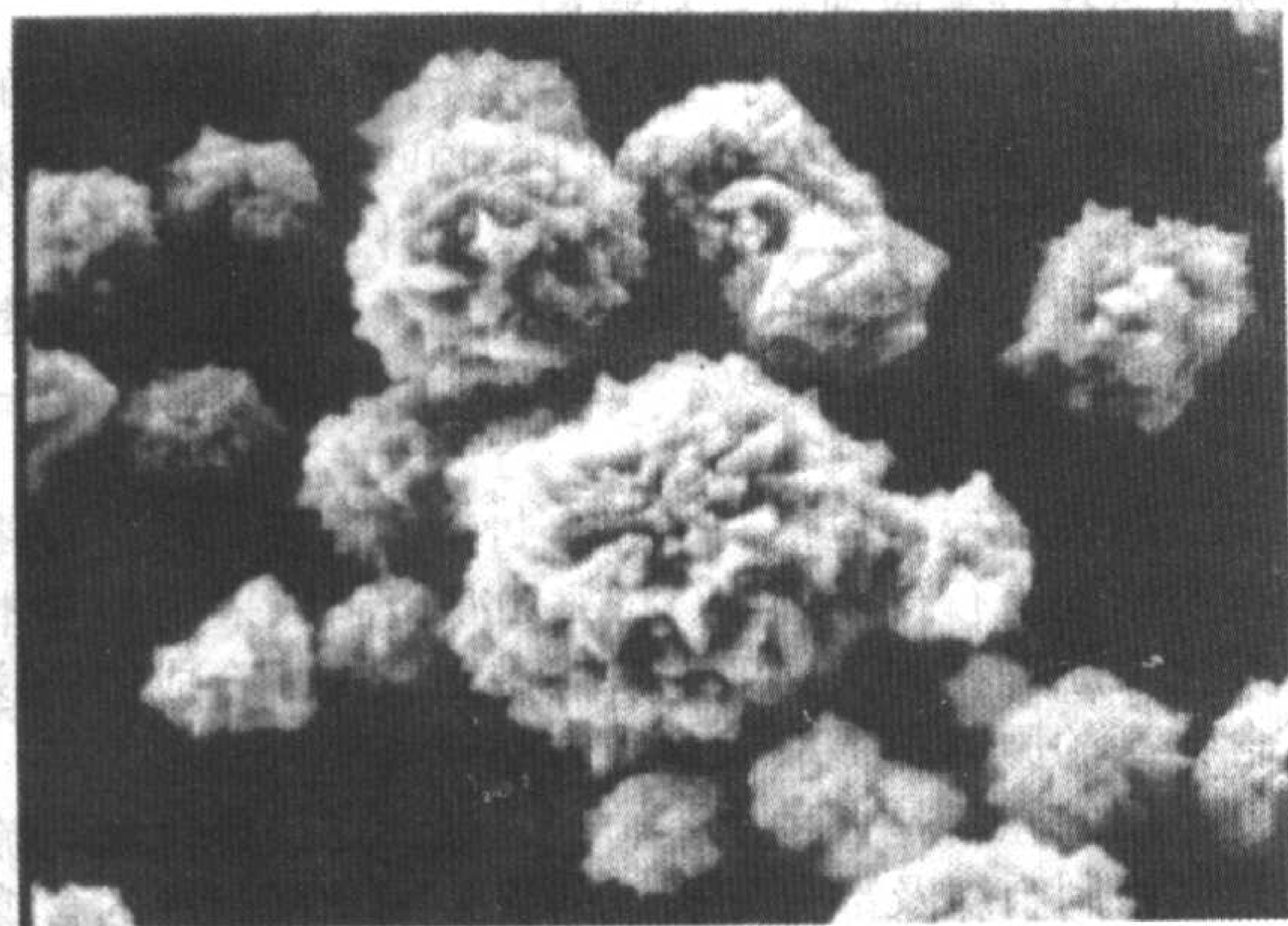


图2.5-34　用分解羰基合物制取的通用镍粉的SEM照片　3 000×

纤维状镍粉（Inco 255型、287型等）的特点在于，它们具有独特的纤维形的链状结构，颗粒相对较细，实际上呈松散状。松装密度低（0.5～1.0 g/cm^3^），比表面积大（0.6～0.7 m^2^/g）。这种粉末的结构和不对称纤维状如图2.5-35所示。

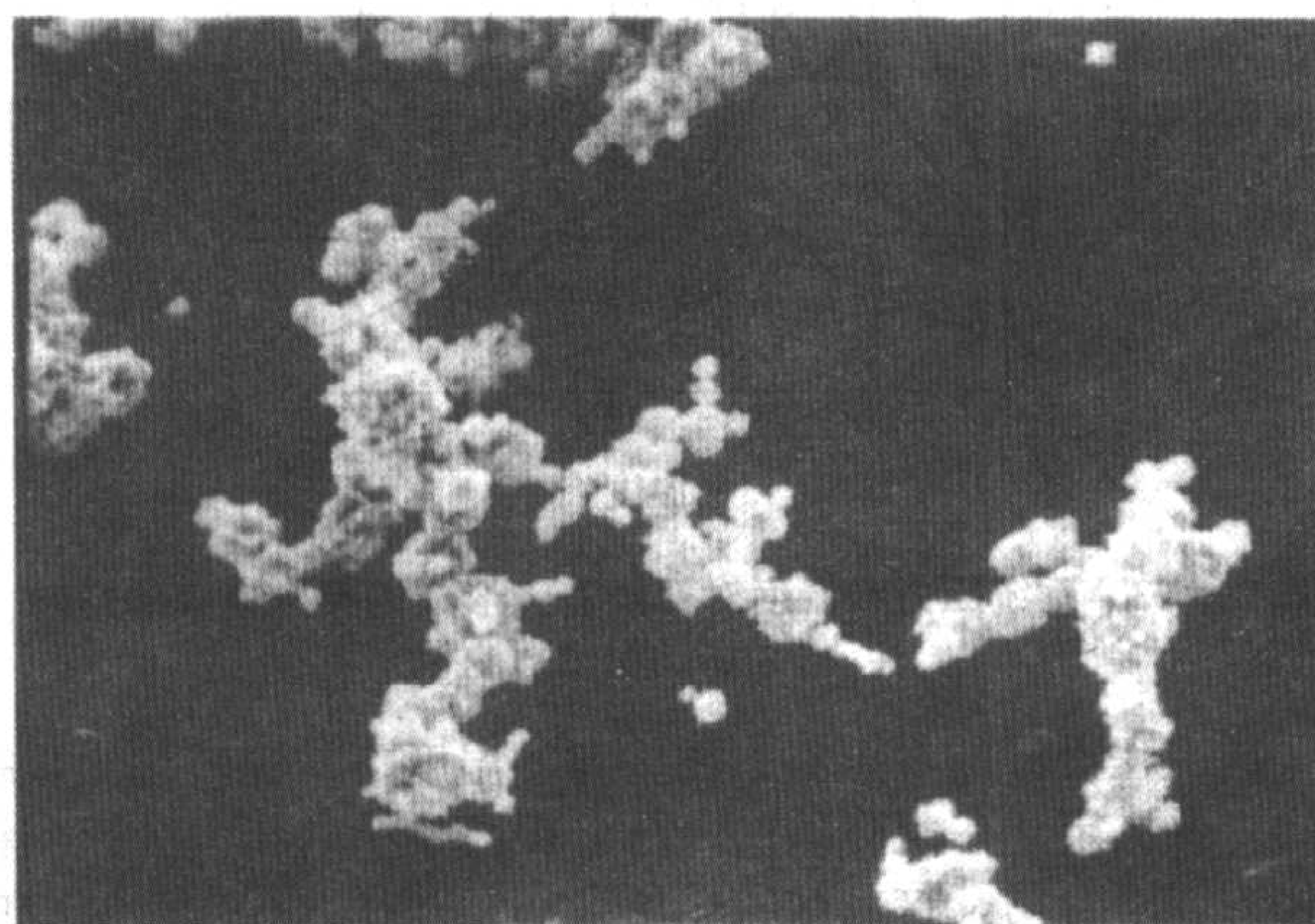


图2.5-35　用分解羰基合物制得的纤维状镍粉的SEM照片　1 000×

超细镍粉（如Inco210型）也呈纤维状，但纤维更细，比表面积依据不同的牌号为1.5～6 m^2^/g。

半平滑高密度镍粉有细粒度的和粗粒度的。细粉颗粒直径为10～20 μm（图2.5-36）；粗粉为－16＋40目。粉末的松装密度范围为3.5～4.2 g/cm^3^。

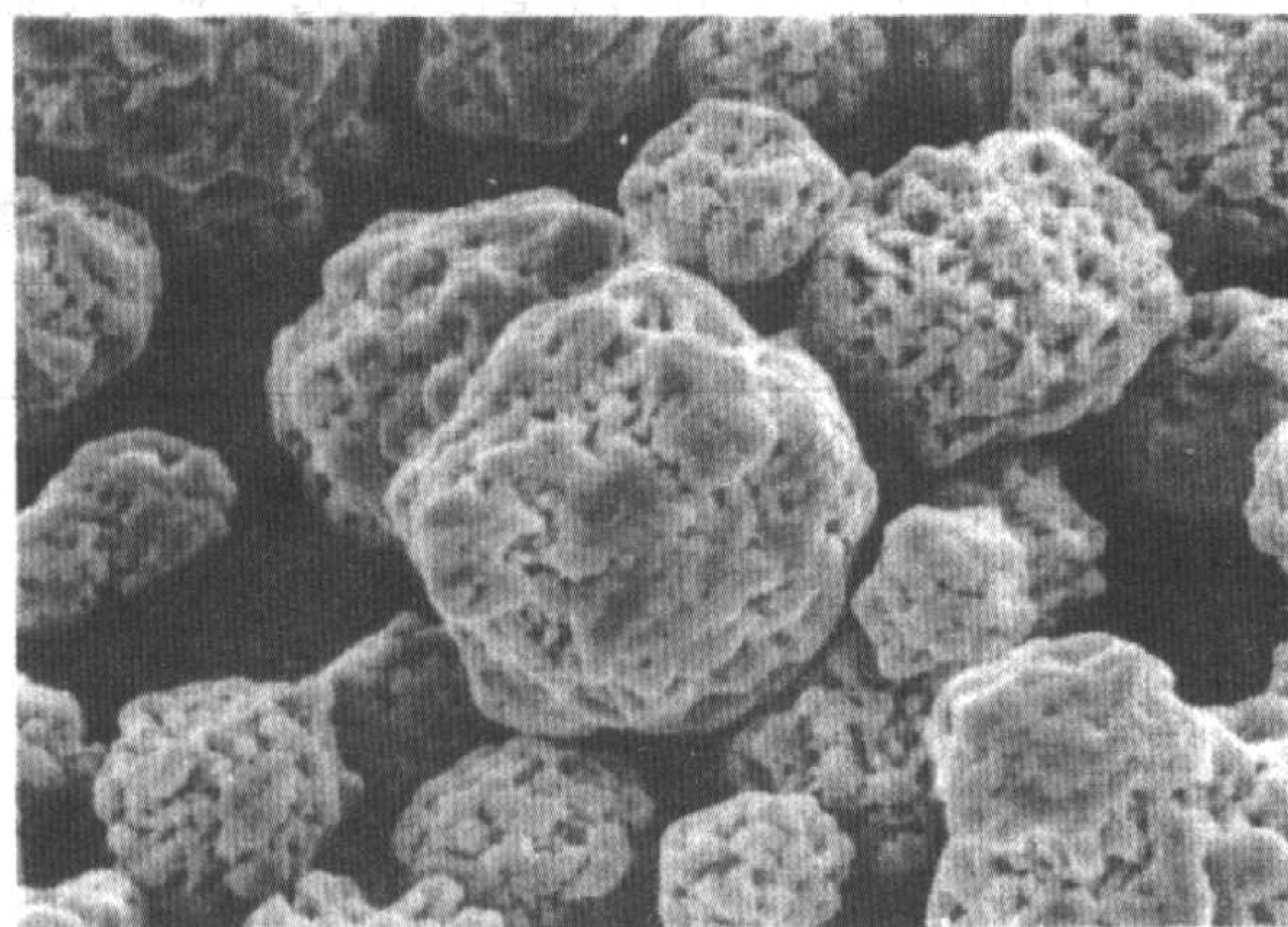


图2.5-36　用分解羰基合物制得的高密度细镍粉的SEM照片　1 000×

这些高纯镍粉的性能能够满足化学、能源和金属工业的需要。目前，这些产品都是各种特殊产品的基本镍料源。这些粉末的应用领域有：蓄电池和燃料电池的电极；粉末冶金零件；铁氧体；硬质合金工具；催化剂；电磁屏蔽；焊接产品；颜料和涂层；化学制品；电子合金；吸气剂；传导性树脂与塑料。

3.2　水法冶金法生产镍粉

水法冶金法制取镍粉包括浸出、溶液净化和金属回收等工序。典型的例子是由硫化物精矿回收镍的Sherritt法。这个方法是1948～1953年间研究出来的。1954年，在加拿大，Alberta的Sherritt（Corefco）精炼厂第一次投入大批量生产使用。原料为在Manitoba的Sherritt Lynn Lake矿业部门提供的

镍精矿。该厂近年来进行了工艺和设备改造，以增加产量及使用与处理不同来源的原料。目前，主要原料为来自古巴 Moa 的高品位镍钴硫化物矿。

Sherritt 法的流程图示于图 2.5-37，这种工艺流程可处理各种镍原料。Western 矿业公司在澳大利亚西部的 Kwinana 的精炼厂也使用这种工艺。

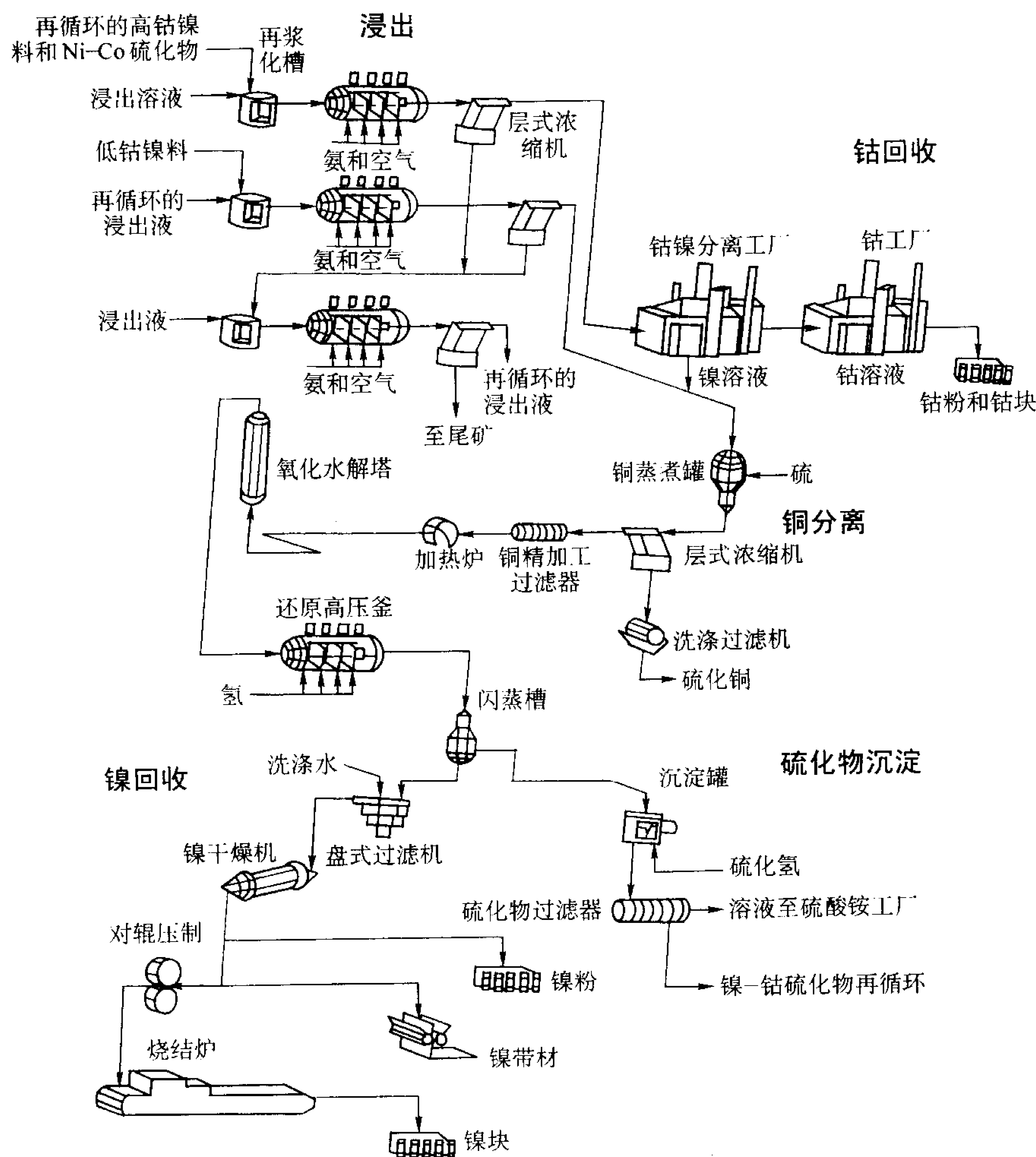


图 2.5-37　Sherritt 氨加压浸出工艺的流程图

(1) 原料

目前，Sherritt 精炼厂所用的原料是硫化物精矿、硫化物冰铜或是两者的混合物。目前主要原料为古巴 Moa 生产的镍与钴的硫化物矿。Moa Bay 的红土矿床的矿铁含量很高和含钴量较高。矿的处理工艺为硫酸压力浸出法，方法的关键工序是将镍、钴与铁相分离。矿石中一般含铁约 50%，其是在酸浸出工序，于高温、高压下通过沉淀除去的，在浸出液中可选择性浸出铁含量小于 1 g/L 的镍与钴。然后浸出液用石灰浆中和，用硫化氢沉淀浸出液中的有用的金属。在 Mao 生产的镍－钴硫化物的化学分析见表 2.5-11。将这种材料以湿的滤饼状包装运到精炼厂。Moa Bay 处理工艺的流程图示于图 2.5-38。

表 2.5-11　古巴 Moa 硫化物精矿的化学成分

成　分	元素含量(质量分数)/%
镍	51 ~ 56
钴	5.0 ~ 6.0
铁	0.5 ~ 0.8
铜	0.1 ~ 0.2
硫	32 ~ 37
锌	1.0 ~ 1.3

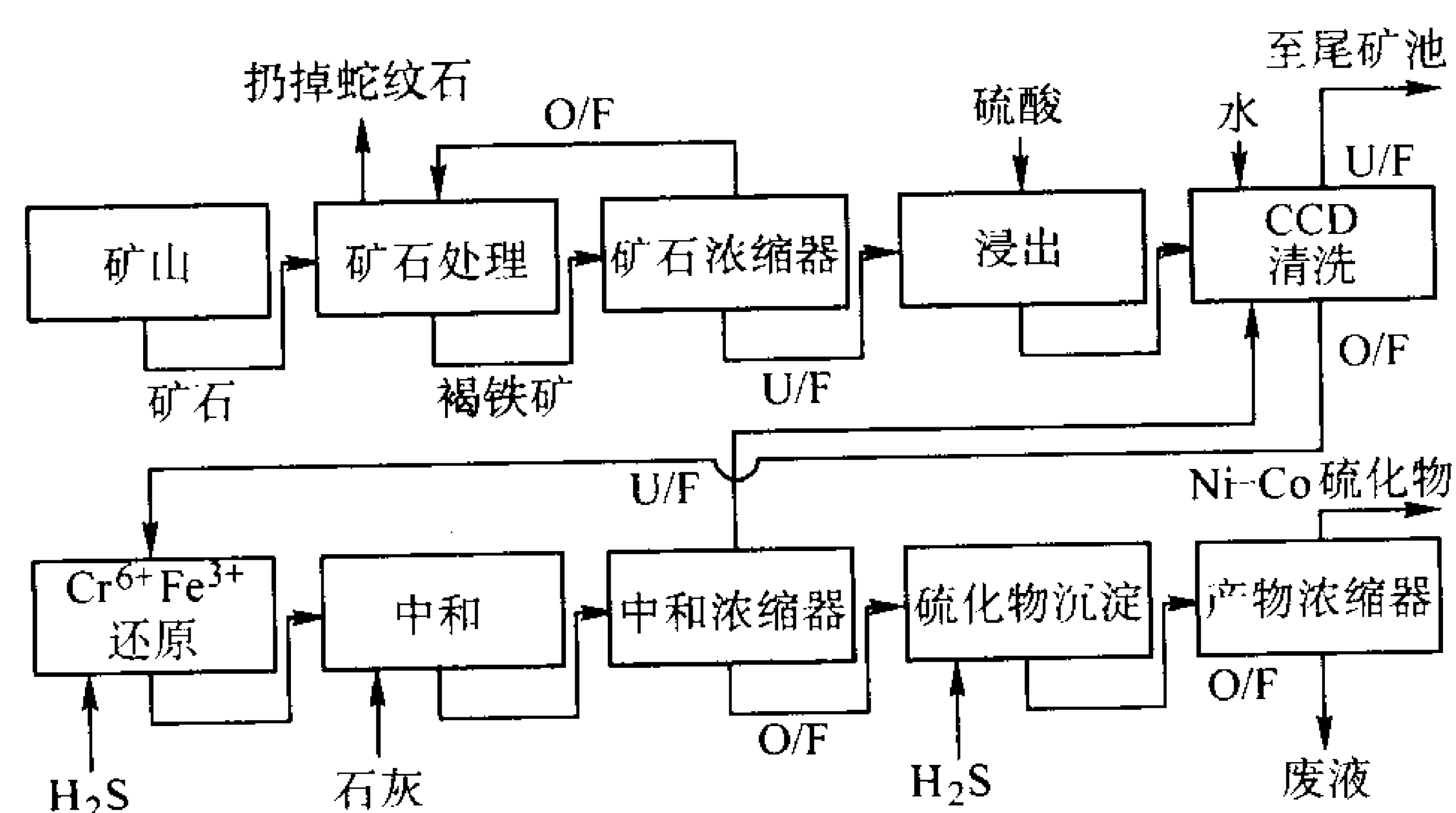


图 2.5-38　Moa Bay 处理工艺流程图

O/F—浓缩器上溢液；U/F—浓缩器下溢液；

CCD—反向流动沉淀分取

(2) 浸出

将细的硫化物精矿在浆化槽中与硫酸铵浸出液混合后，加入高压釜进行浸出。在浸出过程中空气、氨和硫化物矿进行一系列反应。浸出是在高温与高压下连续进行的。在浸出高压釜中的典型浸出条件见表 2.5-12。

浸出的净反应是金属硫化物的氧化溶解反应，形成可溶的氨络合物复合物，反应式如下：



$$MS + nNH_3 + 2O_2 \longrightarrow M(NH_3)_n^{2+} + SO_4^{2-}$$

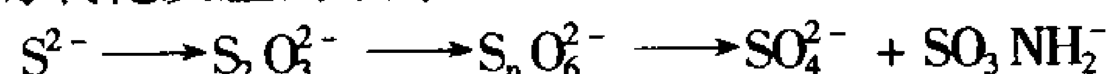
式中，M = Ni，Co，Fe，Cu，Zn，$n = 2 \sim 6$

表 2.5-12　浸出条件

参　数	数　值
温度/℃	90 ~ 95
压力/kPa	760 ~ 830
氨/g·L⁻¹	80 ~ 110
硫酸铵/g·L⁻¹	150 ~ 200

浸出工艺可利用氨络合物复合物的不同稳定性进行水解。铁氨络合物的稳定性最差，可全部水解为水合铁氧化物 - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$（赤铁矿）后，进行再沉淀。通过板框浓缩器，将浸出液和固体残渣分离开。

实际上，由于硫在碱性溶液中的性状，浸出过程十分复杂。硫的氧化反应的顺序可用下式表示：



$$S^{2-} \longrightarrow S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_nO_6^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-} + SO_3NH_2^-$$

式中 $n = 2 \sim 6$。在任一时间，浸出液中都含有几种形式的硫，各种形式硫的数量取决于浸出条件和时间长短（图 2.5-39）。典型的浸出液含 60 ~ 70 g/L Ni，6 ~ 7 g/L Co，1 ~ 2 g/L Cu，130 g/L NH_3，200 g/L $(NH_4)_2SO_4$ 和不同含量的其他的硫氧阴离子。

在从浸出液中以纯金属状还原镍以前，还需对溶液进行几次净化处理。

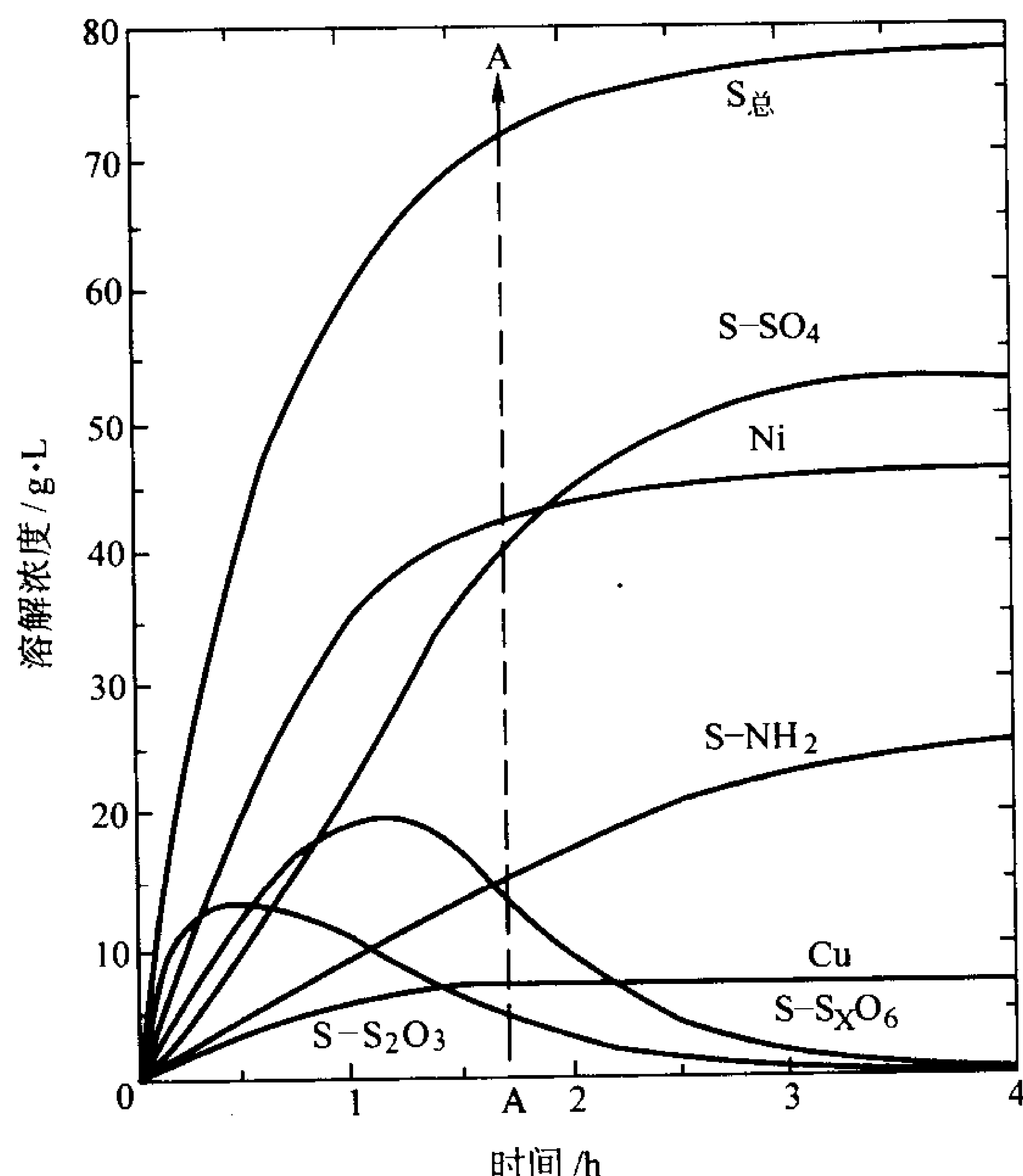
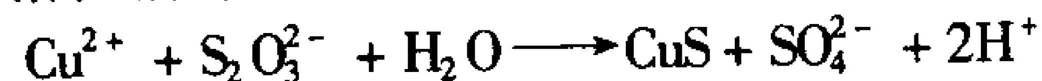


图 2.5-39　在间歇浸出试验中测定的浸出溶液组成曲线

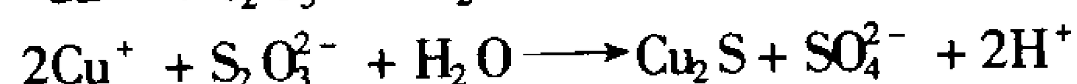
分离钴：将浸出液输送至镍钴分离工厂，在这里，钴以钴六氨络合物盐结晶的形态与和镍相分离。

（3）除铜

除铜是在“铜蒸煮器”中进行的。在铜的蒸煮过程中，将通过蒸煮降低氨含量和除去游离氨相结合，同时在高温下添加硫或二氧化硫，形成硫化铜 CuS 和硫化亚铜 Cu_2S 沉淀。铜硫化物是硫化铜（CuS）与硫化亚铜（Cu_2S）的混合物和是通过可溶性铜与硫代硫酸盐（$S_2O_3^{2-}$）反应形成的：



$$Cu^{2+} + S_2O_3^{2-} + H_2O \longrightarrow CuS + SO_4^{2-} + 2H^+$$

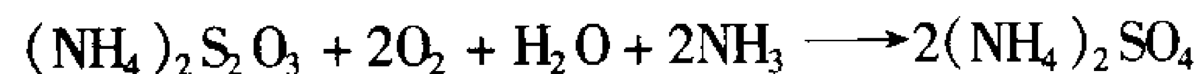


$$2Cu^+ + S_2O_3^{2-} + H_2O \longrightarrow Cu_2S + SO_4^{2-} + 2H^+$$

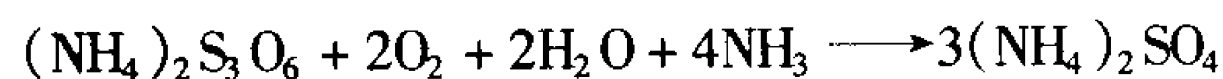
这种铜硫化物的副产品经过滤洗涤后，卖给铜冶炼厂。

（4）氧化和水解

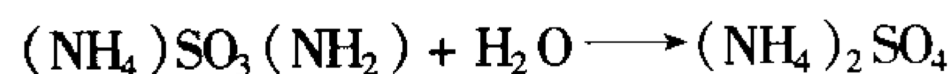
除铜后剩余的溶液含有相当大量的氨基磺酸盐（$SO_3NH_2^-$）和几种不饱和硫化物。在回收镍之前，必须将所有的不饱和硫化物除去。否则，这些硫化物不会全部转化为硫酸盐，生产的镍粉中含硫将会过高，不合格。通过氨基磺酸盐在 245℃下水解成硫酸盐，和硫代硫酸盐在 4.8 MPa 的压力下用空气氧化成硫酸盐。这一称为“氧化水解”的综合工序将不饱和硫化物除出，主要反应如下：



$$(NH_4)_2S_2O_3 + 2O_2 + H_2O + 2NH_3 \longrightarrow 2(NH_4)_2SO_4$$



$$(NH_4)_2S_3O_6 + 2O_2 + 2H_2O + 4NH_3 \longrightarrow 3(NH_4)_2SO_4$$



$$(NH_4)SO_3(NH_2) + H_2O \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

从还原后的溶液中结晶出硫酸铵。随后，在氢还原后，将残留于溶液中的少量金属的硫化物进行沉淀。

（5）金属回收

在 Sherritt 工艺中，最后一道工序是用氢还原由溶液中沉淀金属镍粉。用氢气作为还原剂将净化后的溶液中的镍离子以镍粉状从溶液中沉淀析出。用氢从溶液中还原金属需要系统的氢电位高于金属离子的电极电位，在这种条件下，氢气将进入溶液和使金属沉淀出来。氢的电位是通过调节溶液的 pH 值和施加的氢的分压来控制的，如图 2.5-40 所示。然而，溶液浓度对金属离子的电极电位几乎没有影响。

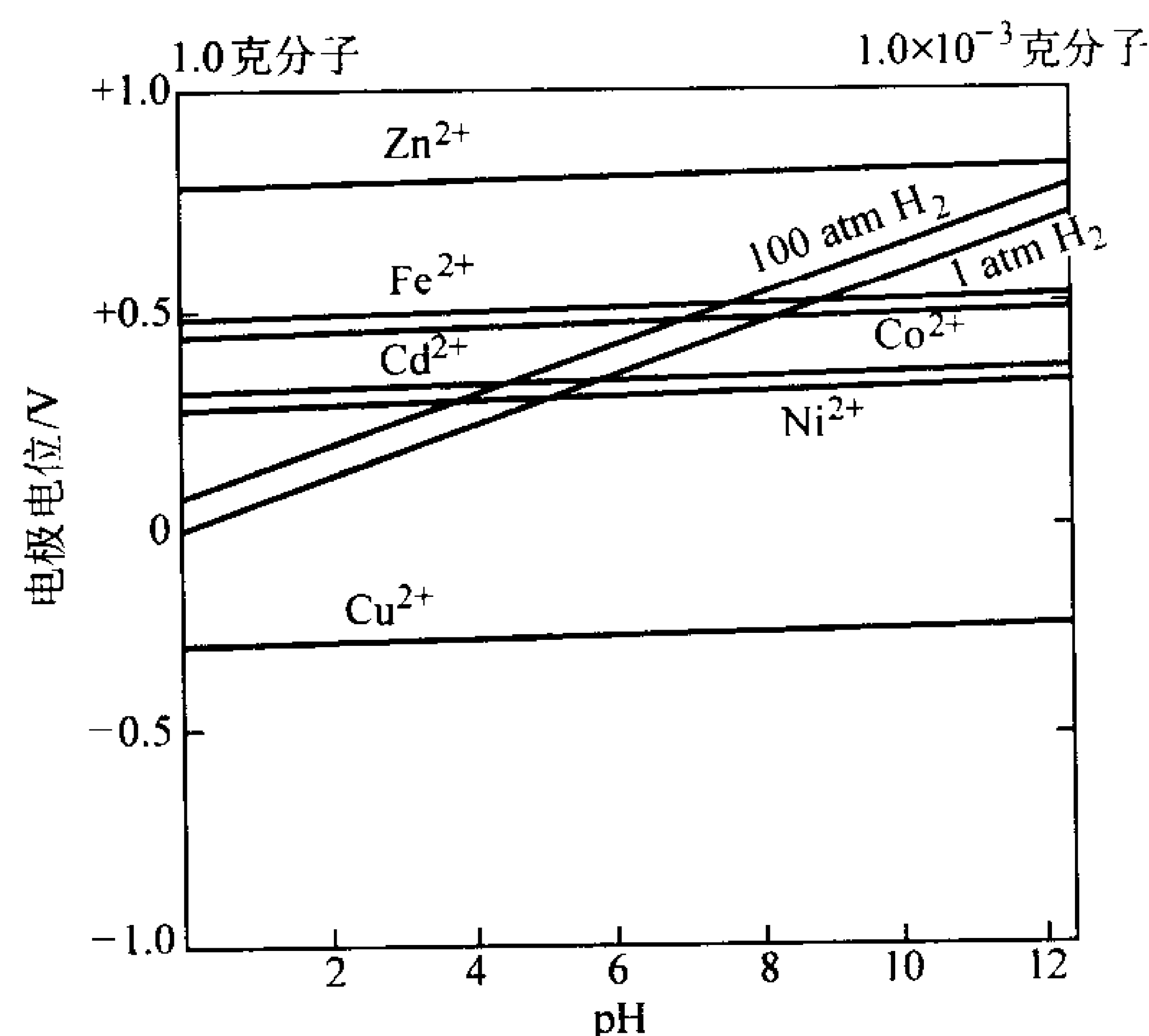


图 2.5-40　在溶液中氢和金属的电极电位

还原过程是在机械搅拌的卧式高压釜中于高温高压下进行的，是一间歇过程，分为初始成核与增重长大两个不同阶段。在初始成核阶段，高压釜中形成细镍粉晶核。增重长大是镍从溶液中还原析出使镍粉晶核长大的阶段。1 摩尔氢将 1 摩尔镍离子还原成金属镍和 2 摩尔铵离子副产品，反应式如下：



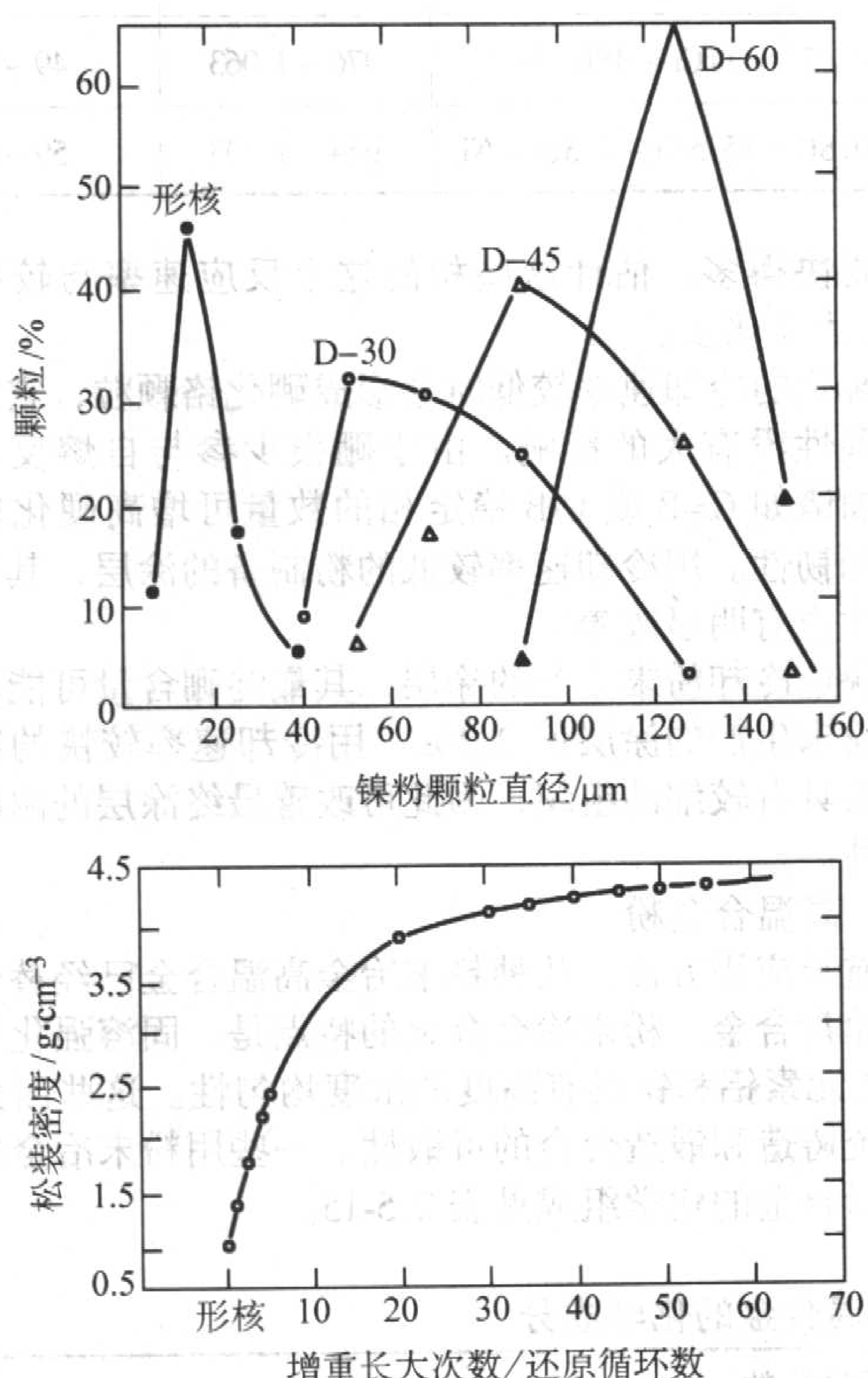
$$Ni^{2+} + H_2 + 2NH_3 \longrightarrow Ni + 2NH_4^+$$

为了中和在还原过程中产生的氢离子，反应期间游离氨存在是必需的。pH 值低和氢电位较低时，会使金属离子的还原反应实际上停止。在还原过程中，以桨叶搅拌高压釜中的料浆；还原一完成，搅拌就停止，使镍粉沉淀。用泵将废溶液抽出，然后在高压釜中重新装满新鲜镍溶液，使搅拌器再次起动，同时再次施加氢气压力，还原又开始进行。将这种间歇式还原过程重复 50 ~ 60 次，以便在粉末颗粒上形成连接的镍涂层。直到镍粉达到所需的尺寸时，整个过程停止。在最后出料时，使搅拌一面运转，一面将釜内的所有混合物泵入闪蒸槽。

还原的原料溶液中，除镍外，还含有大量的钴和锌。锌不会对产品粉末造成污染，因为在所用的还原条件下，锌不会被还原成金属锌。另一方面，钴的标准还原电极电位与镍接近（钴 - 0.267V，镍 - 0.241V）。为了优先还原镍，可以

调节镍还原原料溶液中的氨的浓度，使 NH_3 对总的金属摩尔比保持在 1.9:1。

实际上，在还原 1 L 的原料溶液中含有 65 g Ni，2.5 g Co 和 2 g Zn。只有在多相反应时，镍离子才能迅速地被还原成金属，沉积在镍粉晶核表面上。图 2.5-41 示粒度和松装密度与还原循环数的关系。图 2.5-42 示 Sherritt 生产的镍粉颗粒的扫描电镜照片。表 2.5-13 示 Sherritt 标准级镍粉的分析。



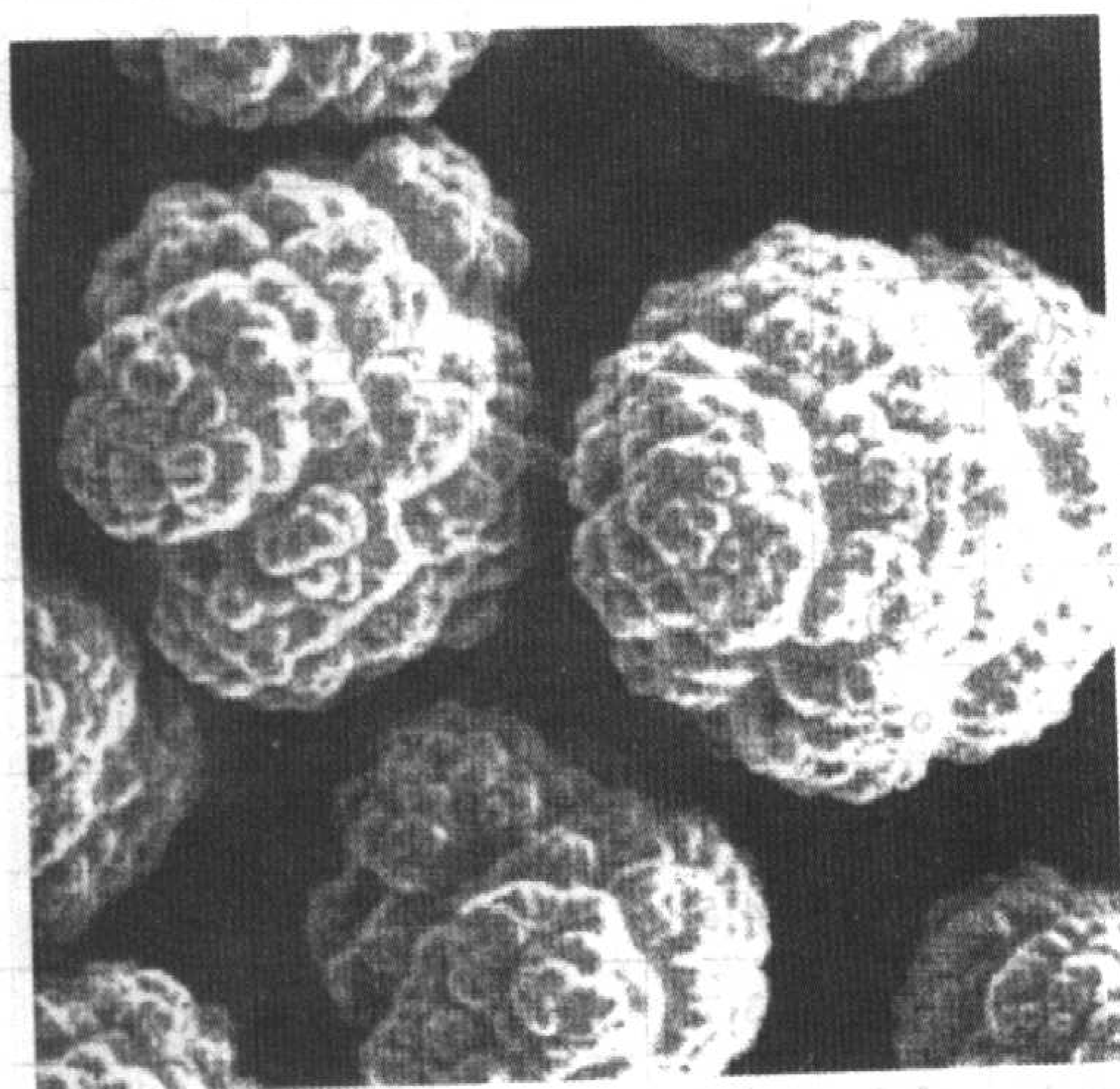


图 2.5-41　大批量生产的镍粉的物理性能

图 2.5-42　镍粉的 SEM 图像　1 000×

对于增重长大还原，也可用在还原的原料溶液中，添加各种有机添加剂来控制生产的粉末颗粒的大小、形状和表面形貌。

将粉末料浆与还原完后的溶液从高压釜中放出，装入闪蒸槽。使溶液上溢流入缓冲槽，然后泵至硫化物沉淀罐。镍粉浆（固态粉浆含量 90%）从闪蒸槽排出在旋转的盘式过滤机上进行过滤、洗涤后，得含水 5%的湿镍粉，将湿粉用螺旋给料器送入煤气加热的回转干燥器中干燥。

表 2.5-13　Sherritt 生产的标准级镍粉的典型性能

化学组成（质量分数）/%					
Ni	Co	Cu	Fe	S	C
99.9	0.08	0.003	0.010	0.025	0.006
目筛分析（质量分数）/%					
+100 目	−100～+150	−150～+200	−200～+250	−250～+325	−325
0～10	5～30	20～45	10～25	10～35	5～25
松装密度/g·cm⁻³			3.5～4.5		

干燥冷却后的镍粉或作为成品包装，或直接压制成坯块。为了将镍粉压制成坯块，首先将镍粉与有机黏结剂在搅拌机中进行混合并用对辊压机压制成坯块。然后装入烧结炉除出碳和硫，通过高温烧结，增高镍坯块的结构强度。坯块中的碳的除出是基于烧结时碳的氧化并以 CO 或 CO_2 状排出；除硫的机理则是依据通入氢维持还原状态，使氢与硫化合以硫化氢的形式释放。因此，烧结炉系由 3 个不同的带组成：除碳的氧化"预热带"、除硫的还原"加热带"和最后的"冷却带"。出炉后，坯块就可作为最终产品进行包装（图 2.5-43）。

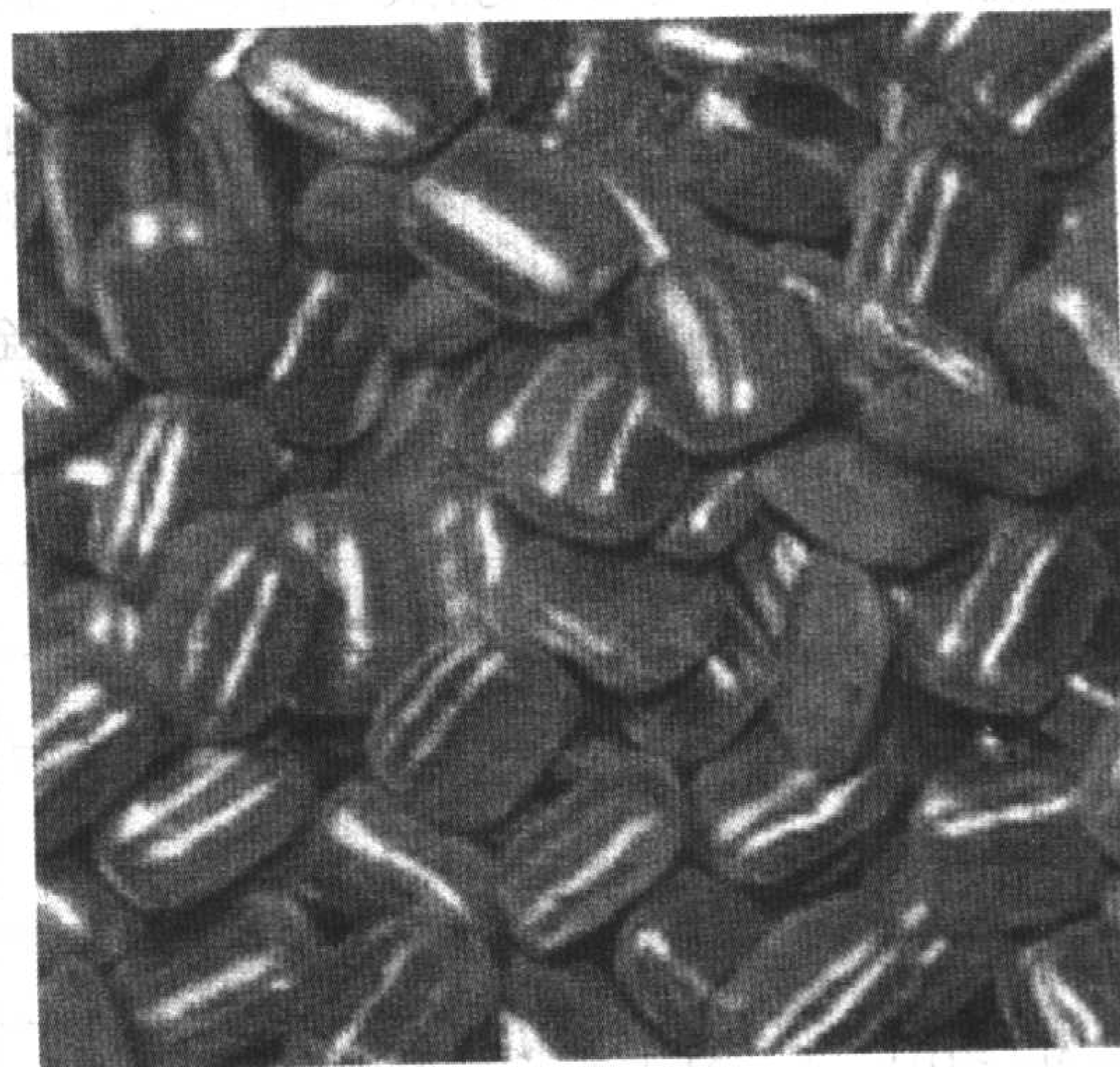


图 2.5-43　标准镍坯块的尺寸：38 mm×25 mm×18 mm

1）硫化物沉淀　氢还原后的液体中含有残余的镍、钴和锌。这些金属离子可由硫化氢进行沉淀和以硫化物沉淀进行回收。反应如下：



$$M^{2+}(aq) + H_2S \longrightarrow MS(s) + 2H^+(aq)$$

式中　M=Ni，Co，Zn。aq—水溶液；s—固态。

通过控制硫化物沉淀反应的 pH 值，可将金属从溶液中进行选择性回收，用加入氨中和沉淀反应时产生的酸来控制 pH 值，反应式如下：



$$NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$$

将镍和钴的硫化物返回再进行浸出，硫化锌（其与硫化镍和硫化钴沉淀无关）作为副产品出售，净水溶液（无金属的硫酸铵溶液）进行硫酸铵回收。

2）硫酸铵回收　在有用金属以金属硫化物提取后，溶液中就只含硫酸铵了，该硫酸铵溶液经蒸发，以硫酸铵结晶状回收。硫酸铵的回收包括结晶、离心分离、干燥和筛分。

结晶的硫酸铵可作为肥料出售。

大部分水冶法生产的镍粉皆压成坯料或镍丸，用作炼钢工业的合金添加剂；较少量的粉末轧制成了镍带材，或溶解制成了各种镍盐。

3.3 雾化法生产镍合金粉

雾化的镍基合金粉末主要用于硬面涂覆或制造航天零件。

（1）镍基硬面涂覆粉末

是用气雾化法和水雾化法生产的。与其他合金系不同，镍基硬面涂覆粉末，即使是用水雾化生产的，也主要是球形的。虽氧含量比气雾化的粉末稍高一些，但仍低于 $1\ 000 \times 10^{-6}$。一般说来，熔炼的操作和每一道生产工序的控制对产品质量的影响都比雾化工艺大。

大部分镍基硬面涂覆粉末都属于 Ni-Cr-B-Si 类，因为其含有硼和硅，因此涂覆时都是自熔性的。这些元素也影响任何特定合金的熔化温度范围；熔化温度范围是硬面涂覆粉末的一个重要因素。表 2.5-14 列出了几种通用牌号的典型成分。

用于热喷涂和随后熔融涂层的 Ni－B－Si 和 Ni－Cr－B－Si 合金的工业应用始于 1955 年左右。在 1956～1960 年期间，这些金属粉末大部分是用破碎法生产的；自 1960 年前后，利用高压水雾化法生产这些粉末得到了较广泛的应用。

雾化时的冷却速率对粉末的冶金结构和其在热喷涂时的性状有重要影响。例如，随着雾化的冷却速率增大，形成不稳定的金属间化合物（如像 Ni_3B_4 和 Ni_4B_3）的趋向明显增强。而这些不稳定相的数量影响自熔反应和熔融时的润湿性能。这是由于这些不稳定性相与基体金属表面的氧化物的反应速度要快得多。估计这些相的这个反应速率与较稳定相 NiB 相比大 1 倍多。

表 2.5-14 常用的镍基硬面涂覆合金的成分和熔化温度范围

名义成分	熔化温度范围/℃	涂敷金属层硬度 HRC
1.5B－2.8Si－Ni	940～1 260	19～24
1.7B－0.35C－7.5Cr－3.5Si－Ni	994～1 152	35～42
2.4B－0.45C－11Cr－4Si－Ni	976～1 063	49～52
3.5B－0.8C－15.5Cr－4.3Si－Ni	964～1 003	59～62

当雾化的冷却速率较低时会形成硼化铬颗粒，它对熔融时的润湿性没有大的影响。由于硼很少参与自熔反应，因此，增加诸如 Cr_2B 或 CrB 稳定相的数量可增高硬化成分的稳定性和韧性。用冷却速率较低的粉制备的涂层，其弯曲时的抗裂性也有明显改善。

用快速冷却粉末生产的涂层，其最终硼含量可能比用慢速冷却粉末生产的涂层低 0.2%。用冷却速率较快的粉末生产的涂层具有较细的组织，因此可改善最终涂层的耐磨性和抗腐蚀性。

（2）高温合金粉

在航天应用方面，几种粉末冶金高温合金已经替代了锻造的涡轮盘合金。粉末冶金合金的特点是，固溶强化元素和 γ' 相形成元素铝和钛具有高度的浓度均匀性。这些因素都限制了传统铸造和锻造合金的可锻性。一些用粉末冶金生产的镍基高温合金的化学组成见表 2.5-15。

表 2.5-15 用粉末冶金法生产的镍基高温合金的化学成分

合金牌号	化学组成（质量分数）/%													
	C	Cr	Co	Mo	W	Ta	Nb	Hf	Al	Ti	V	B	Zr	Ni
IN－100	0.07	12.4	18.5	3.2	—	—	—	—	5.0	4.3	0.8	0.02	0.06	余量
LCAstroloy	0.023	15.1	17.0	5.2	—	—	—	—	4.0	3.5	—	0.024	<0.01	余量
Waspaloy	0.04	19.3	13.6	4.2	—	—	—	—	1.3	3.6	—	0.005	0.048	余量
NASA Ⅱ B－7	0.12	8.9	9.1	2.0	7.6	10.1	—	1.0	3.4	0.7	0.5	0.023	0.080	余量
René 80	0.20	14.5	10.0	3.8	3.8	—	—	—	3.1	5.1	—	0.014	0.05	余量
Unitemp AF2－1DA	0.35	12.2	10.0	3.0	6.2	1.7	—	—	4.6	3.0	—	0.014	0.12	余量
MAR－M200	0.15	9.0	10.0	—	12.0	—	1.0	—	5.0	2.0	—	0.015	0.05	余量
IN－713LC	0.05	12.0	0.08	4.7	—	—	(2.0)	—	6.2	0.8	—	0.005	0.1	余量
IN－738	0.17	16.0	8.5	1.7	2.6	1.7	0.9	—	3.4	3.4	—	0.01	0.1	余量
IN－792（PA 101）	0.12	12.4	9.0	1.9	3.8	3.9	—	—	3.1	4.5	—	0.02	0.10	余量
AF－115	0.045	10.9	15.0	2.8	5.7	—	1.7	0.7	3.8	3.7	—	0.016	0.05	余量
MERL 76	0.025	12.2	18.2	3.2	—	—	1.3	0.3	5.0	4.3	—	0.02	0.06	—
René 95	0.08	12.8	8.1	3.6	3.6	—	3.6	—	3.6	2.6	—	0.01	0.053	—
改性的 MAR－M 432	0.14	15.4	19.6	—	2.9	0.7	1.9	0.7	3.1	3.5	—	0.02	0.05	—
新合金														
RSR 103	—	—	—	15.0	—	—	—	—	8.4	—	—	—	—	余量
RSR 104	—	—	—	18.0	—	—	—	—	8.0	—	—	—	—	余量
RSR 143	—	—	—	14.0	—	6.0	—	—	6.0	—	—	—	—	余量
RSR 185	0.04	—	—	14.4	6.1	—	—	—	6.8	—	—	—	—	余量

生产高温合金粉末的各种方法汇集于表2.5-16。惰性气体雾化法是最常用的工艺。通常是首先采用真空感应熔炼铸锭，以将氧和氮的含量降至最低。在某些情况下，可用电子束熔炼，氩气保护下的电弧熔炼或等离子熔炼进行重熔。然后使熔体通过耐火材料漏嘴流下，用高压惰性气体（通常为氩气）流将合金熔体雾化成小液滴，其凝固速率约 10^2 K/s。

表2.5-16 粉末的制造方法

工 序	惰性气体雾化①	可溶气体法	旋转电极法②	等离子体旋转电极法	强制对流冷却离心雾化法③
熔化1	VIM：陶瓷坩埚	VIM：陶瓷坩埚	VIM，VAR，ESR	VIM，VAR，ESR	VIM：陶瓷坩埚
熔化2	—	—	氩弧	等离子体	—
熔体粉碎系统/环境	喷嘴：氩气流	溶解的氢对真空气体膨胀和 $Ar+H_2$ 混合	旋转自耗电极；Ar或He	旋转自耗电极；Ar	旋转盘：强制He对流冷却

①VIM：真空感应熔化；②VAR：真空电弧重熔；ESR：电渣重熔。③RSR：快速凝固速率

雾化的球形粉末收集在雾化室出口，颗粒的最大直径取决于熔体的表面张力 γ、黏度 η 及密度 ρ 和雾化气体速度 v。主要因素是气体速度。氧含量取决于颗粒大小，为 100×10^{-6} 左右。筛分后得到较细的颗粒。

另一重要的粉末生产方法是溶解气体雾化法。它是基于当溶解的气体突然释放时，溶解在熔融金属中的饱和气体快速膨胀，形成细小的金属雾滴（如图2.5-44）。气体通常为氢气。雾滴的凝固速率大约为 10^3 K/s。冷却的粉在真空下收集在另外一个储存室中。该储存室要密封并反充以惰性气体。用这个方法熔炼一次可雾化多达1 000 kg高温合金粉，且生产的球形粉粒度很细。这一方法已成功地用于生产LC Astroloy、MERL 76和IN 100合金粉。

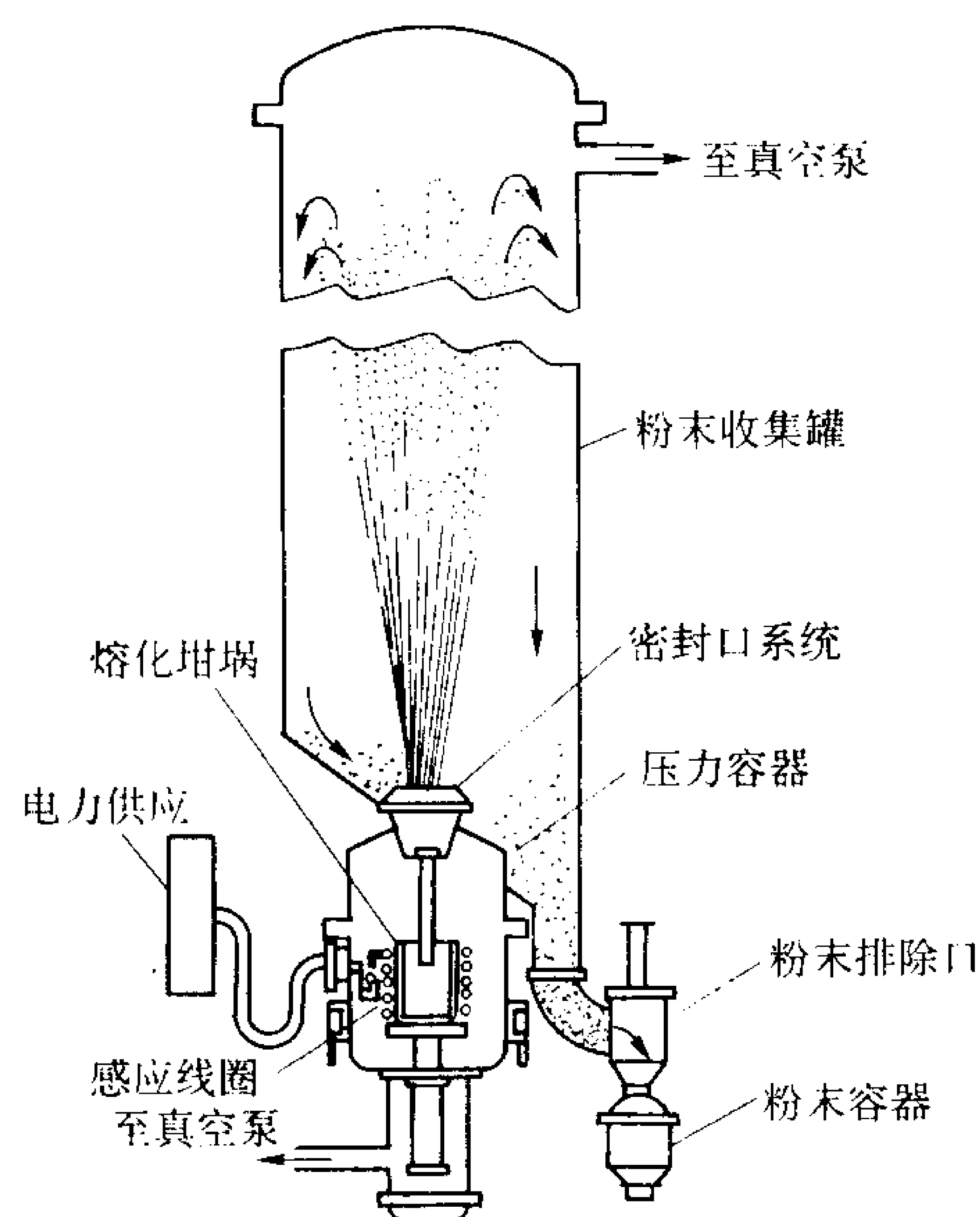


图2.5-44 生产高温合金的可溶性气体雾化系统

第三种制粉方法为离心雾化。熔体通过在真空或保护气氛下旋转被加速和粉碎。早期生产IN100和René95粉末采用的旋转电极法（REP）就是这种工艺的一个例子。按要求的组成制成直径15～75 mm的合金棒，以之作为消耗电极。高速旋转的这种正电极端面借助于消耗电极与固定的钨负极间的直流电弧熔化。这一过程是在氦气保护下进行的。离心力使球形熔滴飞离旋转电极。这些雾滴凝固后，收集在充满氩气或氦气的罐中。这种方法的主要优点是消除了陶瓷夹杂，而且对合金电极而言粉末的气体含量没有增大。

对REP稍加改变的一种方法是等离子体旋转电极法（PREP）。其是用等离子体弧代替钨电极熔化高温合金电极端面。粉末的冷却速率较高，对于IN-100，可达 10^5 K/s。其颗粒尺寸平均约为气雾化的2倍。

粉末凝固速率超过 10^5 K/s时称为快速凝固速率（RSR）。对于高温合金，快速凝固速率的目的是获得微晶合金而不是非晶材料。所得晶粒非常细的粉末由于快速凝固，其枝晶间距很小，因此，呈现出非平衡固溶度，并且合金组成很均匀。常规高温合金与Ni-Al-Mo-X（X-Ta.W）基新合金都在用快速凝固速率法生产。

快速凝固工艺可通过强制对流冷却与离心雾化实现。这种方法是，在雾化罐上部的真空感应炉中熔炼合金，然后在雾化罐中反充以氦气。将合金倒入一预热的漏包。熔体通过漏包的漏嘴流到一以24 000转/min旋转的转盘上。熔体被加速到盘的边缘速度后，以长形液滴甩出。通过环形喷嘴喷射的氦气将液滴进一步雾化和冷却。所生产的球形粉末直径为10～100 μm，冷却速率一般为 10^5～10^7 K/s，粒度越细，其冷却速率就越快。

快速凝固粉末也可熔体离心甩带法生产。该工艺是，将熔融金属在压力下通过一小孔流下和落在一旋转的轮上（如铜轮，轮起散热器的作用），快速凝固成薄带。其冷却速率一般可达 10^6 K/s，薄带的厚度小于25 μm。凝固的薄带必须进行机械破碎，以制成粉末。这种方法一般只限于生产少量的试验合金。

3.4 机械合金化

机械合金化（MA）原来主要是为制造氧化物弥散强化和 γ' 相沉淀硬化的镍基高温合金开发的。现在MA已发展成为一种生产各种复杂的弥散强化的镍基、钴基、铁基、钛基和铝基粉末系统的方法。

机械合金化是一种生产具有可控精细显微组织的复合粉末的干式高能球磨法。这一工艺使金属或金属和非金属的混合粉，在高能搅拌球磨下，通过反复的冷焊与断裂来实现的（如图2.5-45所示）。其最广泛的用途是生产用于1 000℃以上的镍基和铁基弥散强化高温合金。

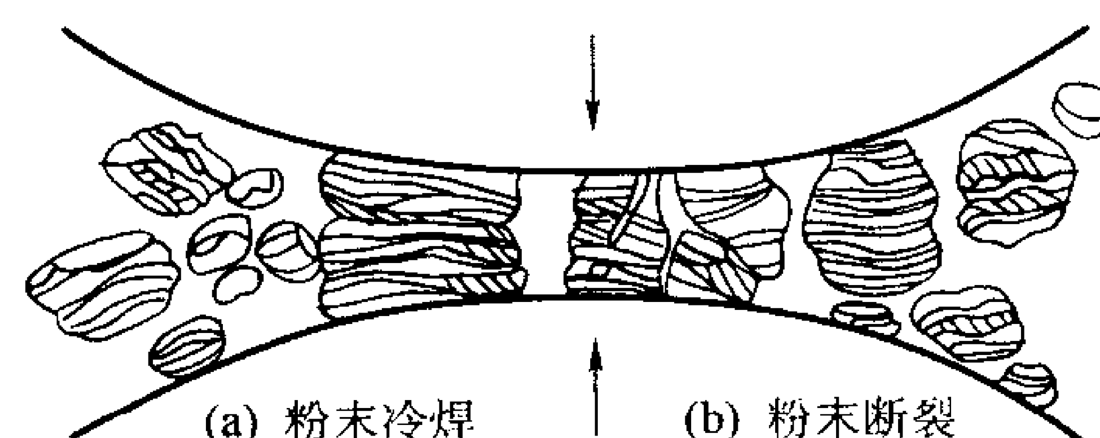


图2.5-45 在机械合金化过程中粉末混合物经受钢球-粉末-钢球碰撞

与机械混合工艺不同，机械合金化生产的材料内部组织是均匀的，与原始粉末的粒度无关。因此，由较粗的原始粉末（平均直径50～100 μm）可获得超细的弥散组织［弥散颗粒间距 <（小于）1 μm］。

（1）设备

机械合金化所用设备有各种高能球磨机。可按要求的球磨时间选择球磨机，范围从数小时到数十小时。球磨机的类型包括摇动球磨机、振动球磨机、搅拌球磨机、离心球磨机

和传统的球磨机，其球磨筒直径大于1 m。传统球磨机的局限性是：较小的球磨机的加工能量密度较低，从而使生产时间过长。

与球磨粉碎工艺不同，机械合金化的球粉比相当高。质量比的范围为6:1～30:1，但一般为10:1～20:1。球径的范围约为4～20 mm，通常为8～10 mm。球是由淬火钢制成的，球磨机内部的状况可由实际要求控制；采用通水冷却与气体控制。研磨的气氛为含微量氧的 N_2 或 Ar 气。也可用液体湿磨。

（2）氧化物弥散强化高温合金粉的生产

用机械合金化生产弥散强化合金的原料范围很广。可用工业生产的纯金属粉、母合金粉及难熔化合物粉。其粒度范围为1～200 μm。纯金属粉有 Ni、Cr、Fe、Co、W、Mo 及 Nb。母合金粉有含较大量 Al、Ti、Zr 或 Hf 的组合物的镍基合金。

铸造的这些母合金比较脆，易粉碎成粉末，另外，由于它们由较强的放热性金属间化合物组成，因此一些活性的合金化元素，如 Al、Ti，当以母合金的形式加入时，它们的热力学活性比纯金属可大大减低。

一种典型的混合粉可能是由4～7 μm 的细 Ni 粉、150 μm 的 Cr 粉和150 μm 母合金粉组成。母合金可能含有的各种元素按合金化组分作用或为吸收污染而选择。加入约2%（体积分数）的很细的 Y_2O_3，(25 nm) 作为弥散体。研磨时，氧化钇被夹在沿着复合金属粉末中的碎片间的焊接界面。球磨完成后，达到的均匀的颗粒间间距约为0.5 μm。

工业生产的纯金属粉末与母合金粉的氧含量为0.05%～0.2%（质量分数）。可加入的难熔化合物有碳化物、氮化物及氧化物。对于生产弥散强化材料，这些添加剂只限于很稳定的氧化物，诸如氧化钇、氧化铝或不常用的氧化钍。这些氧化物系由煅烧草酸盐制备，它们是由50 nm 左右的微晶团聚成的约1 μm 的假同晶组成。

对机械合金化混合粉的惟一限制是，可压缩变形的金属粉在混合粉中至少要占15%（体积分数）。这种组分的功能是在加工过程中作为其他组分的黏接剂或基质。它们由任一或所有纯金属粉组成。

其他类似的金属，如 Cu、Zn、Mg 等都具有合适的延展性，但通常不加入高温合金中。对于弥散强化高温合金，难熔氧化物的添加量为0.4%～1.5%（质量分数），氧化钇的添加量为1%～2.7%（体积分数）。

（3）粉末性能

对于生产氧化物弥散强化合金，必须使亚微米难熔氧化物颗粒均匀弥散分布在高度合金化的基体中。例如，一种机械合金化的高温合金粉末的粒度可能为10～500 μm，平均粒度为50～200 μm。只要达到稳态以后，粉末颗粒内部的组织就与颗粒大小无关了。

因为机械合金化过程中产生强烈的塑性变形，因此粉末的硬度很高。在加工的初始阶段，硬度随着研磨时间几乎是直线性增高。达到饱和值后，认为粉末的加工软化将进一步抵消冷作硬化。

通过磁性测量注意到（图2.5-46），在机械合金化过程中是否真正合金化了，镍基合金随着研磨时间增长，如同饱和磁矩的减小所证明的，一种高镍组合材料真正合金化了。这可能是由于多方面因素的作用。首先，极大量的冷作硬化导致低的活化能和管道扩散，再者，在研磨过程中，温度适度地升到约150℃。第三，到研磨结束元素间相互扩散的距离较小（<1 μm）。

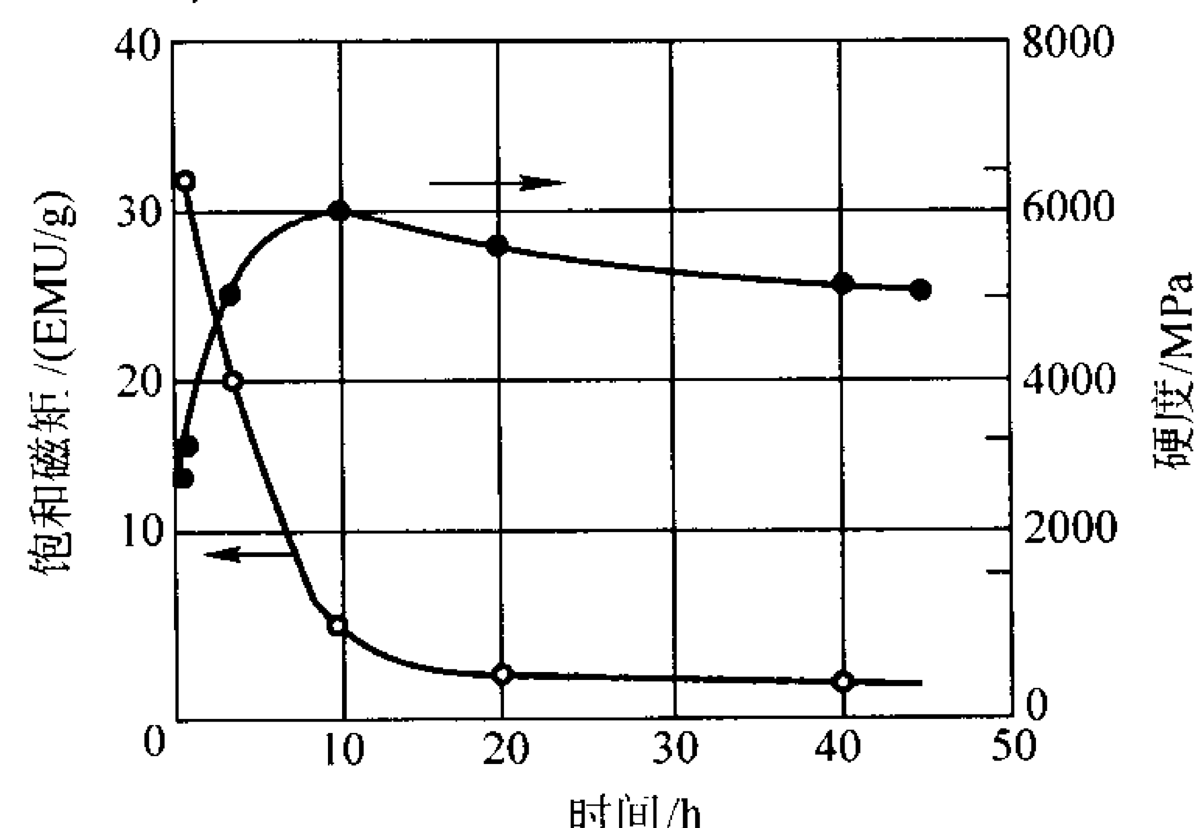


图2.5-46　机械合金化过程中硬度和磁性随时间的变化曲线

（4）工业生产的合金

最通用的机械合金化的氧化物弥散强化合金有 MA754、MA758、MA956、MA6000 及 MA760。

MA754 合金是第一个大量生产的机械合金化的氧化物弥散强化合金（见表2.4-46）。这种合金基本上是用1%（体积分数）Y_2O_3 强化的 Ni－20Cr 合金。其性能与 TD NiCr（一种早期的用氧化钍 ThO_2 强化的氧化物弥散强化材料）相当，但其弥散体没有放射性，同时强度较高，已广泛应用于飞机的燃气涡轮发动机叶片和高温试验夹具。

MA758 合金是 MA754 的高 Cr 型合金（见表2.5-17）。开发这种合金是因为较高的抗氧化性需要较高的含铬量。当产品形状与结晶组织相同时，其力学性能与 MA754 相似，用于热加工工业与玻璃加工业。

MA956 合金是铁素体 Fe－Cr－Al 合金。这种合金的生产证明通过机械合金化可以在铁基合金中加入大量的金属铝（见表2.5-17）。通过添加约1%（体积分数）的氧化钇形成的铝酸钇进行弥散强化。因其具有良好的冷、热加工性能，MA956 生产了各种机械合金化的氧化物弥散强化合金的所有形状的产品。在板材生产中，这种合金要通过一系列热加工和冷加工，形成大的扁平型晶粒，随后要进行热处理。这种晶粒组织可保证沿板材平面具有优异的各向同性。MA956 合金可用作热处理工业炉的加热的夹具、导轨、筐、燃烧器喷嘴。在先进的航空工业中用的由板与棒材制造的零件，因为在这些场合，除了高温强度性能外，还需要合金具有良好的抗氧化性与抗硫化性。

MA956 合金的熔点高达1 480℃，与竞争的材料相比，密度较低（约7.2 g/cm^3）及热膨胀系数较小。这种良好的综合性能使该合金很适于以板材状用于诸如燃气涡轮的燃烧室。

表2.5-17　选择的几种机械合金化材料的名义成分

合金牌号	化学组成（质量分数）/%										
	Cr	Al	Ti	W	Mo	Ta	Y_2O_3	C	B	Zr	Ni	Fe
MA754	20	0.3	0.5	—	—	—	0.6	0.05	—	—	余量	—
MA758	30	0.3	0.5	—	—	—	0.6	0.05	—	—	余量	—
MA760	20	6.0	—	3.5	2.0	—	0.95	0.05	0.01	0.15	余量	—
MA6000	15	4.5	2.5	4.0	2.0	2.0	1.1	0.05	0.01	0.15	余量	—
MA956	20	4.5	0.5	—	—	—	0.5	0.05	—	—	—	余量

12

MA6000合金是根据与较先进的铸、锻造高温合金相类似的合金开发原理开发的一种复合材料。这是因为必须含有的合金元素高度平衡，以使合金具有高的中、高温强度，同时具有高的抗氧化性与抗热腐蚀性。MA6000合金将来自含有的合金元素Al、Ti及Ta的使合金具有中温强度的起硬化作用的γ′相和来源于Y_2O_3的使合金在很高温度下具有强度且稳定的氧化物弥散强化结合了起来。含有的Al、Cr提高合金的抗氧化性，而Ti、Ta、Cr、W一起抗硫化性作用，在这种合金中W、Mo也起固溶强化剂的作用。MA6000合金是燃气涡轮轮叶与叶片的理想合金材料，因为它们都需要具有特别高的高温强度。

MA760合金是一种时效硬化镍基合金。设计的合金成分可保证高温强度，长期组织稳定性和抗氧化性的均衡。预计主要应用于工业的燃气涡轮。MA760与MA6000类似，其强度来自γ′时效硬化的附加硬化。其性能也得益于对粗长晶粒组织的区域退火处理。MA760的应力－断裂性能优于MA754，但比MA6000差。

4 钴基粉末生产

钴粉主要用于粉末冶金工业，作为永磁材料、高温（高温抗蠕变）合金、喷涂耐磨合金、工具钢和模具钢的合金元素，以及在硬质合金中用作黏结剂。世界钴产量的60%左右来自扎伊尔和赞比亚。

对粉末冶金工业来说，钴是一种重要的材料。因为钴能够提高高温合金的高温性能，增强硬质合金和高速工具钢的切削能力，以及提高高强度钢的韧性。本节讨论生产钴粉的3种方法：水冶法、氧化物还原法和雾化法。

4.1 水法冶金法

水法冶金法生产钴粉主要包括3个工艺阶段：化学溶解（浸出），溶液纯化和金属萃取。加拿大Sherritt冶炼厂采用水冶法每年生产约2 400 t钴粉，约占全世界钴供应量的10%。此外，该工艺与含镍钴原料提取镍的溶液净化步骤是一个整体，其工艺流程如图2.5-47所示。

（1）浸出

Sherritt International精炼厂所用的原料为古巴Moa的镍－钴硫化物的混合物，利用氨加压浸出硫化物，以生成六氨硫酸镍与钴络合物溶液。

这一络合物浸出液包含各种硫酸金属氨络合物。严格控制浸出条件，使生成的硫酸钴六氨络合盐达到最大值。这是最关键的因素，因为随后分离钴的效率主要取决于在浸出液中以钴六氨络合物存在的钴的含量。

浸出液运到钴分离厂，在分离厂将钴以纯钴六氨盐结晶分离出。选择性的提出钴后剩余的富镍溶液直接送到镍厂，

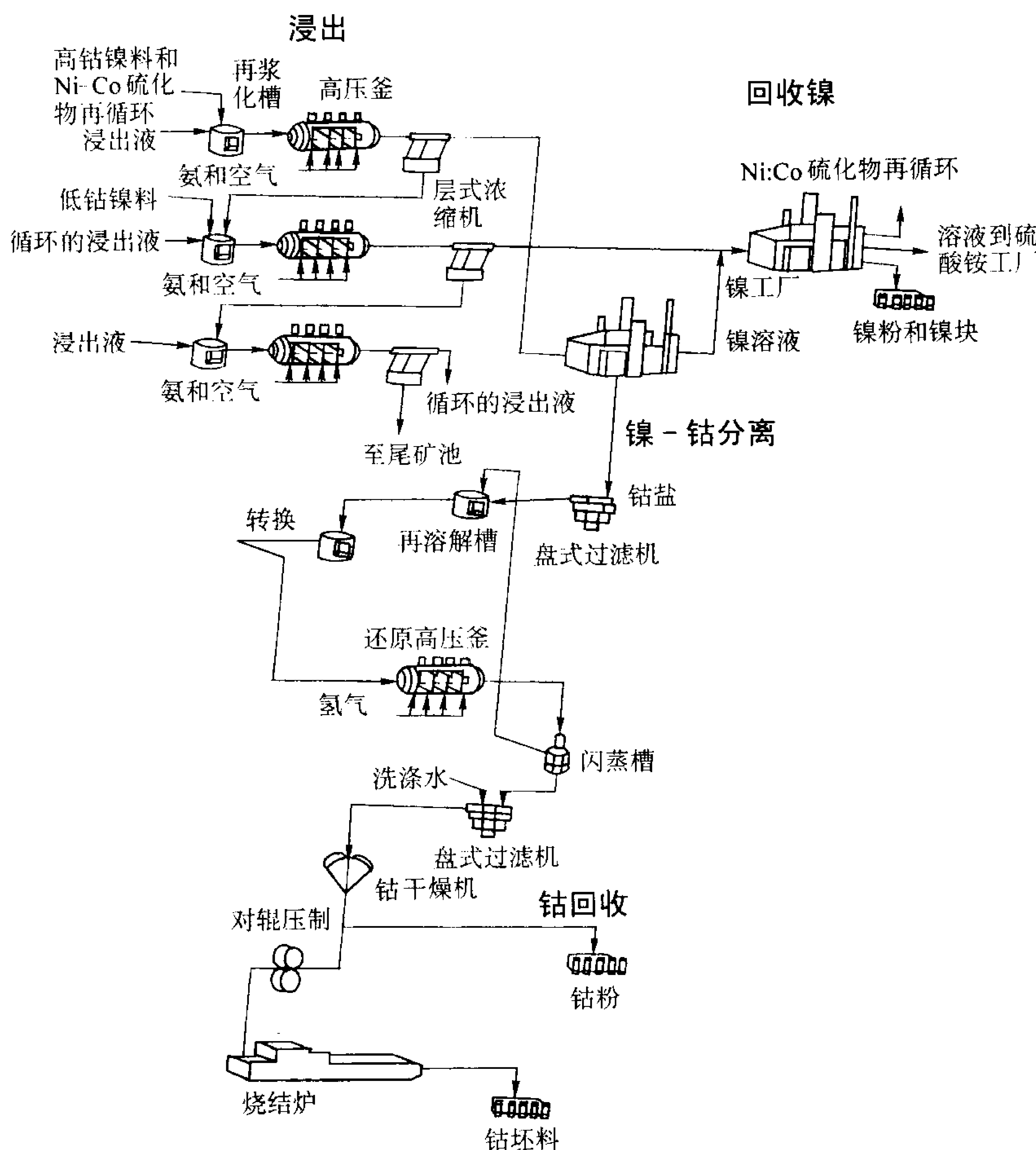
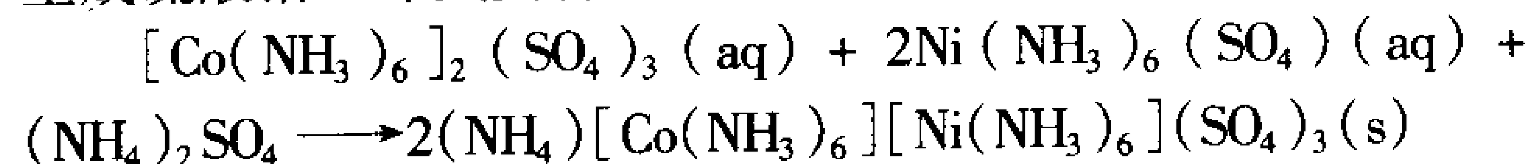


图2.5-47 Sherritt钴精制流程图

溶液经过进一步提纯，最终用于生产镍粉。

（2）镍－钴分离

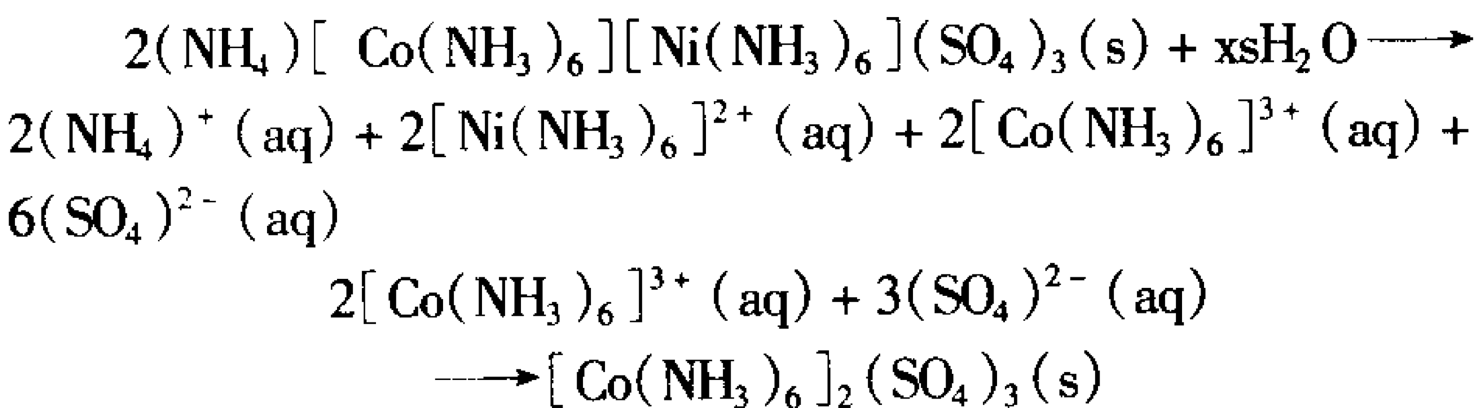
钴从镍中分离的基础是三价钴的六氨硫酸盐$[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$的分离和提纯。分离的第一步是沉淀硫酸钴－镍六氨络合物盐。向浸出液中加入硫酸铵和氨水，反应生成硫酸钴－镍氨复合盐沉淀，其反应如下：



$$[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3(aq) + 2Ni(NH_3)_6(SO_4)(aq) + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow 2(NH_4)[Co(NH_3)_6][Ni(NH_3)_6](SO_4)_3(s)$$

14

然后将钴－镍氨盐在水中溶解，不溶于水的硫酸钴六氨络合物沉淀下来，而可溶性的硫酸镍六氨络合物留在溶液中。从钴－镍六氨络合物盐选择性除出镍后，结果得到纯的钴盐，其反应如下：



$$2(NH_4)[Co(NH_3)_6][Ni(NH_3)_6](SO_4)_3(s) + xsH_2O \longrightarrow 2(NH_4)^+(aq) + 2[Ni(NH_3)_6]^{2+}(aq) + 2[Co(NH_3)_6]^{3+}(aq) + 6(SO_4)^{2-}(aq)$$

$$2[Co(NH_3)_6]^{3+}(aq) + 3(SO_4)^{2-}(aq) \longrightarrow [Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3(s)$$

将钴六氨络合物盐进行再结晶，进一步除去镍后，洗涤与过滤，然后再将纯的钴盐溶解在硫酸铵溶液中。

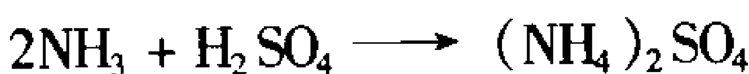
(3) 钴的回收

通过“转化”这一工序将存在于纯的钴六氨络合物溶液中的三价钴还原为二价钴。由三价钴的六氨络合物转化为二价的氨络合物为歧化反应，它是通过控制加入化学计量的粉末状金属钴完成的。反应如下：



$$[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3 + Co_{(粉)} \longrightarrow 3[Co(NH_3)_4]SO_4$$

加入硫酸中和氨，并保持氨对钴的分子比为2.3∶1。



$$2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

在转化完成与调整好氨的浓度后，将溶液加入还原高压釜。在高压釜氢气氛中高温加压下，将二价钴的氨络合物还原成钴粉。操作是间歇式的。

钴粉的生产，在一个循环中包括二个过程，首先是形核还原，在形核还原中，制备起触媒作用的具有大表面面积的细钴粉，然后是多达60次的还原沉积增重长大过程。形核还原是借助于添加硫化钠或氰化钠催化剂，生成细钴粉做晶种。形核还原完成时，将溶液倾析，存留在高压釜内的晶种粉末在随后的还原沉积过程中起到催化剂的作用。在循环过程中，通过多次还原沉积，初始的细晶种粉末变粗，或变得密实。

增重密实还原（高压优先还原法）的目的是使还原的钴沉积在晶种颗粒上，直至达到所要求的粉末密度、化学组成和粒度分布。反应如下：



$$[Co(NH_3)]_2SO_4 + H_2 \longrightarrow Co_{(金属)} + (NH_4)_2SO_4$$

还原反应的速率和反应完成的程度取决于几个因素，其中有硫酸铵浓度、氨钴比、温度、氢的分压及晶种材料的数量。每一次增重密实结束后，使粉末沉淀，将用过的溶液倾析，补充新的含钴液。

将粉浆从高压釜放出至闪蒸槽，然后经盘式真空过滤机过滤，洗涤除出硫酸铵、干燥，对产品进行包装。产品可能是钴粉或粉末坯块或钴粉烧结坯块。Sherritt钴粉的典型性能见表2.5-18。

表2.5-18　Sherritt钴粉的典型性能

化学组成（质量分数）/%					
Co	Ni	Cu	Fe	S	C
99.9	0.02	0.005	0.005	0.03	0.05

续表2.5-18

筛分析/%					
－100目	－100 ＋150	－150 ＋200	－200 ＋250	－250 ＋325	－325
0～15	5～25	5～15	5～15	20～45	10～50
物理性能					
松装密度/g·cm^{-3}				2.5～3.5	

4.2　钴氧化物还原

钴粉的主要用途之一，就是在硬质合金生产中作粘结剂。其生产方法是：在较低温度下，用氢还原钴的氧化物。一般温度低于800℃，可获得所需较细粒度的粉末。

硬质合金生产所用的钴粉应通过325目筛。因为必须用球磨法将钴粉与碳化物粉完全混合均匀，故要求钴粉的粒度要细。还原钴粉的典型性能如下：

化学组成（质量分数）/%											
Co①	Ni	Fe	Si	Ca	Mg	C	Zn	S	Cu	Pb	氢损
99.60	0.08	0.08	0.035	0.02	0.02	0.015	0.01	0.008	0.001	0.003	0.2

物理性能	
松装密度/g·cm^{-3}	振实密度/g·cm^{-3}
1.8	3

筛分析② /%				
＋100目	－100～ ＋200目	－200～ ＋300目	－300～ ＋400目	－400目
0.01	0.04	0.15	0.20	99.60

① 没有包括氢损；② 平均粒度5 μm

4.3　雾化

雾化法生产的钴基合金粉在高温领域得到了广泛的应用，但是在这一节仅仅讨论硬面涂覆粉末。硬面涂覆用的钴基合金通常是钴－铬－钨－镍－碳合金。为尽量减少氧含量，这些粉末都是用气雾化法生产。

一些制造厂商多采用真空熔炼和惰性气体雾化工艺，而不是采用空气熔炼，随后进行惰性气体（一般为氮气或氩气）雾化。虽然，这些粉末的含氮量为（600～2 000）×10^{-6}，氧含量却大大低于1 000×10^{-6}。要求严格控制熔炼和雾化操作，以生产优质产品。

几种典型钴基硬面合金的成分与硬度列于表2.5-19。

表2.5-19　几种钴基硬面合金的组成和硬度

AWS标识或商标名称	名义成分	名义宏观硬度		显微组织的近似硬度		
				基体	硬颗粒	
		DPH	HRC	DPH	种类	DPH
合金21	Co－27Cr－5Mo－2.8Ni－0.2C	255	24～27	250	共晶	900
RCoCrA	Co－28Cr－4W－1.1C	424	39～42	370	共晶	900①

续表 2.5-19

AWS 标识或商标名称	名义成分	名义宏观硬度		显微组织的近似硬度		
		DPH	HRC	基体 DPH	硬颗粒 种类	硬颗粒 DPH
RCoCrB	Co-29Cr-8W-1.35C	471	40~48	420	共晶	900①
RCoCrC	Co-30Cr-12W-2.5C	577	52~54	510	M_7C_3	900①
					M_6C	1 540
合金 20	Co-32Cr-17W-2.5C	653	53~55	540	M_7C_3	1 700
					M_6C	900
Tribaloy T-800	Co-28Mo-17Cr-3Si	653	54~64	800②	Laves 相	1 100

① 基体和 M_7C_3 共晶；② 基体和 Laves 相共晶。

5 铝粉与铝合金粉生产

铝粉与铝合金粉末全部由气雾化工艺法生产。雾化气体主要是压缩空气。在某些特殊情况下，也使用惰性气体（氦气、氮气和氩气）。世界上 25~30 个国家，每年大约生产 20 万吨雾化铝粉。具有规模化生产能力的国家集中在北美地区，该地区每年生产大约为 4 万吨。雾化铝粉广泛地应用于不同领域，包括烟火、炸药、火箭燃料、热剂焊、铝热反应、化学过程（如触煤或试剂）、轻质混凝土、药品、油漆、涂料和墨水的颜料。以上几乎应用的都是纯度不同的纯铝粉。铝合金粉末冶金，历来仅占全部粉末市场的很小份额（大约 1%），但为了减轻重量、减少排放物和减低燃料费用，近几年在汽车工业又得到了应用。极具发展潜力的粉末冶金应用包括发动机的凸轮轴承盖和空调器压缩机零件。粉末冶金以其最终形成形的优势，与铝的铸件和冲压件进行竞争。

5.1 历史背景

1900 年前后，在美国，片状铝粉（亦称为铝青铜粉）首次用于颜料工业。生产方法采用 100 多年前 Bessemer 生产金粉的干捣碎法，原料为薄铝片材，设备为捣磨机。该方法不仅效率低，而且操作危险。因为铝粉与空气在很宽的浓度范围内都会形成爆炸性混合物，几次致命的爆炸事故摧毁了早期的铝粉工业。

1920 年代后期，铝粉生产取得了两次重要突破。首先，研究出了较安全的球磨机生产法，这种方法今天仍然用于生产片状铝粉。第二，引入了雾化生产法，这被认为是当今雾化粉生产的先驱。雾化铝粉最初仅仅被用作以球磨法生产片状铝颜料的原料。第二次世界大战后，铝化高级炸药的开发，形成了雾化铝粉的主要市场。在战后的年代里，雾化粉末的应用从军用炸药扩大到了民用市场。

为了满足市场的不同需求，生产厂家生产出了不同种类的铝粉，如：颗粒状粉末、形状规则的与用于涂层的雾化粉末、球形粉末、高纯度粉末、合金粉末、混合粉末、无超细粉的雾化粉末。上述粉末都是采用相同的气雾化基本工艺生产的，只是原料有所不同。生产片状粉末可能需要进一步加工。采用惰性气体雾化（氮气、氩气和氦气）生产的粉末，粉末颗粒呈球形，在一些应用中是优先采用的。因为危险，水雾化法生产铝粉没有得到实际应用，这是由于会产生氢气和设备可能锈蚀，而装置的锈蚀可能导致与干燥铝粉发生铝热反应而发生爆炸。现在仍有少数生产者采用干捣碎法将铝箔废料制造成粗粒铝粉，尽管其在市场上占的份额很小。

5.2 气雾化

5.2.1 雾化工艺流程

生产铝和铝合金粉末有许多方法，包括气雾化、离心雾化、超声雾化、脉冲雾化、熔体旋转与碾磨，以及机械合金化法。其中气雾化法应用较广。

在气雾化中，喷嘴喷出的高速气流将熔融铝粉碎成小液滴（如图 2.5-48），小液滴凝固后成为粉末。在雾化过程中，原料是垂直上升流动的（也称为“上吸式”）。具体流程如下：由中间包或熔化炉将具有所需温度的熔融金属，注入雾化池中。由于喷嘴内高压雾化气体的流动，通过输送管将熔体从池中吸出进入雾化喷嘴，而完成熔体的垂直上升流动过程。当液体金属遇到高速气体时，被粉碎成小液滴和雾化成液流，小液滴在雾化塔里被气体气氛凝固成粉末颗粒。这些颗粒与大量的冷空气一起通过冷冻室被吸入由两组旋风分离器组成的收集系统中。在旋风分离器之后，将粉末输送到惰性气体中进行过筛，然后在惰性气体下装入桶或料仓或装入卡车或铁路车厢中。

雾化粉末与空气在较宽的浓度（金属/空气之比）范围内会形成爆炸性混合物，所以铝粉工厂具有较大的爆炸危险性。图 2.5-48 示生产过程采取了以下几项安全措施：冷冻室底部是密闭的而不是敞开的，以防止易燃物粉尘和外来物质进入雾化区。进入冷冻室的冷空气需要过滤，诸如铁锈，以去掉外来物质和点火源。加强冷冻室壁。在冷冻室中设置防爆口和沿排放管道与其它关键位置，诸如旋风分离器除尘室罩外设置防爆口；这些防爆口打开时，将释放和减小爆炸压力至最低限度。为了减小雾化喷嘴和旋风分离器之间的爆炸危险，铝粉的悬浮浓度应保持在低于形成爆炸混合物的水平（爆炸极限的下限，LEL）。在系统中，空气流动是通过排放装置产生的，因此粉末不必通过旋转的风扇来传送，这样就可以消除一个重大的静电点火源。整个工厂是用不锈钢建造的和全部采取接地措施来消除电火花和静电聚集的危险。在旋风分离器之后粉末是在惰性气体中进行输送的，采用上述措施可在相当大程度上减小发生爆炸的危险。另外，为确保粉末不自燃，惰性气体中要含有一定浓度的氧。

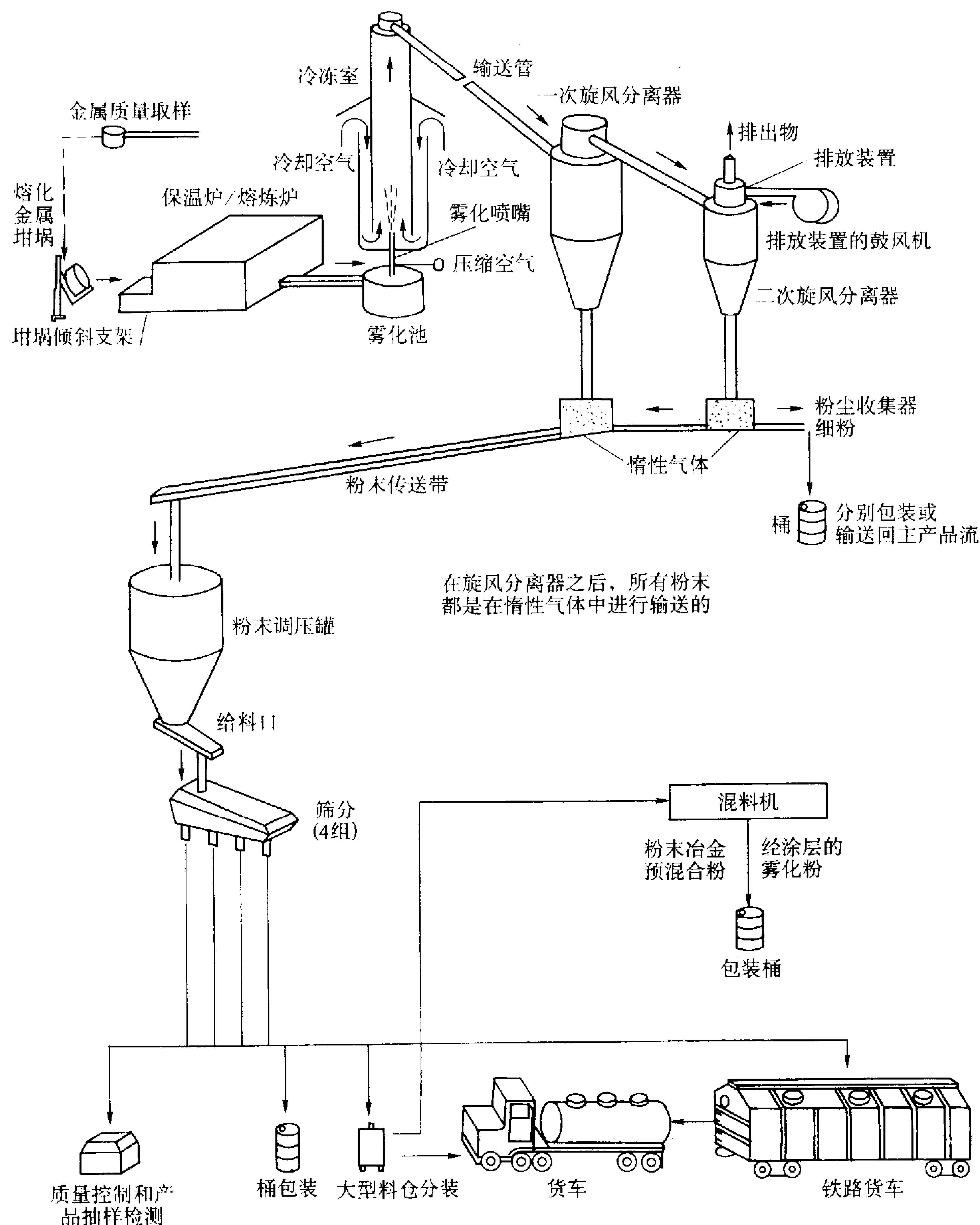


图 2.5-48　Alcoa 的雾化铝粉的生产工艺流程示意图

全部作业都是在计算机控制下进行的。将粉末包装在桶或料仓中，或为大量装运而装于卡车或铁路车厢中。

电子计算机、远程电视监视与自动化作业的应用，使工人可以远离最危险的生产区。在粉末处理区工作的工人，必须穿上传导性鞋，以避免产生静电的危险。对操作者的良好管理与培训是铝粉生产工厂安全作业的主要因素。定期检修设备和审查操作规程是安全的保证。对在这些检查与审查中发现的需要改进处，要及时地进行风险评估。

在工厂中，粒子散发标准有严格的规定。美国的每个州是不一样的。宾夕法尼亚州规定铝粉工厂干处理空气中的粒子散发速率必须小于 0.09 g/m^3（标），车间里排出的烟尘的不透明度不能超过 10%，是最严格、最详细的要求之一（如图 2.5-49）。

在 Alcoa 雾化工艺中熔融金属垂直向上的吸入过程，使着能较好控制将熔融金属输送给喷嘴的速率，从而生产出等级范围最宽（细、中等、粗级）的粉末。铝粉雾化也可以通过使熔融金属流在水平方向或垂直向下流动来实现。利用金属的输送压力使熔化金属流过喷嘴的系统，常常采用垂直向下或水平熔融金属流雾化。另一方面，吸入系统通常最好是水平雾化或垂直向上雾化。多喷嘴常用于工业生产以保证生产速率。

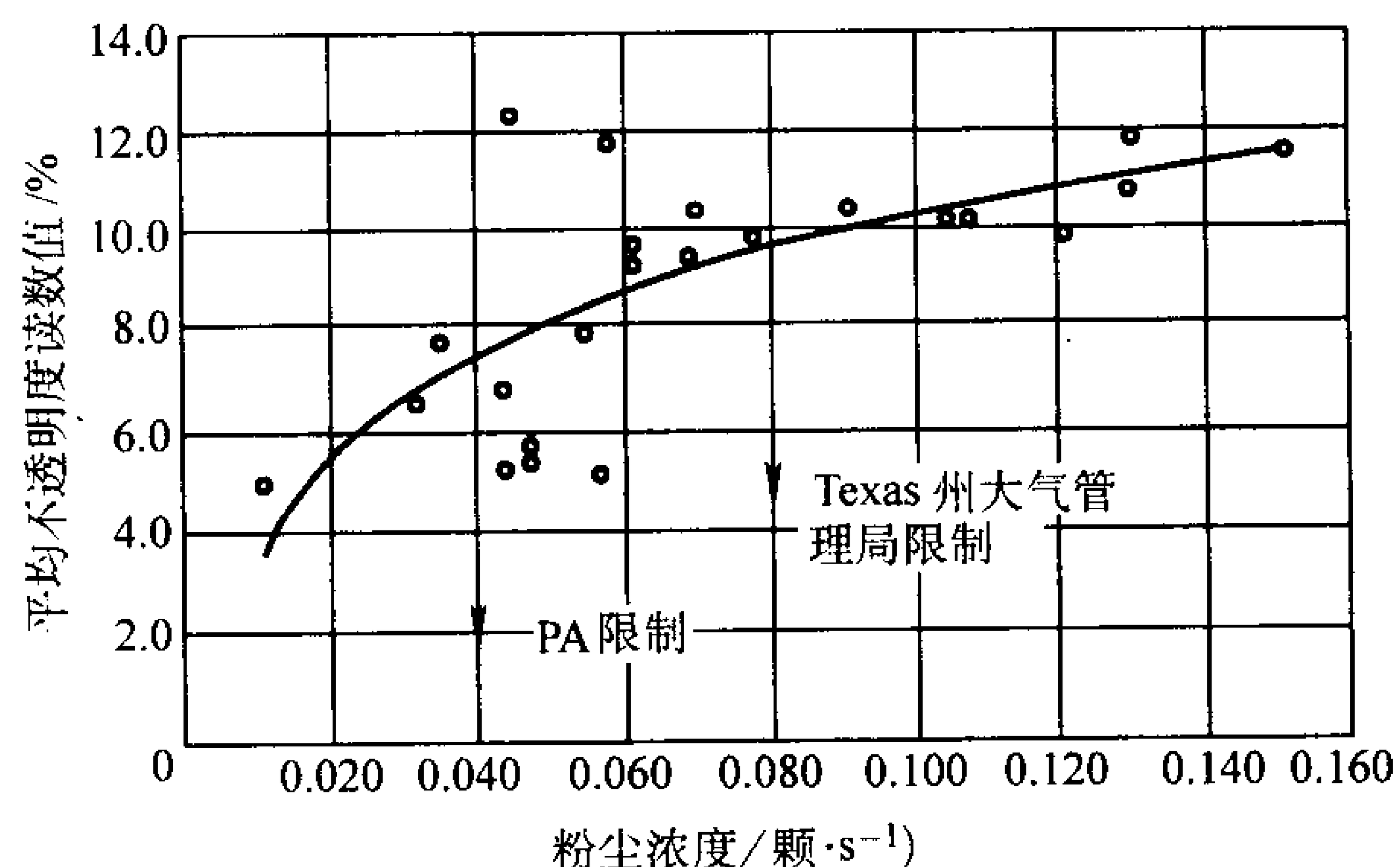


图 2.5-49　在试验性铝粉雾化装置中测量的粉末浓度和平均不透明度读数值

5.2.2　雾化喷嘴技术

第 1 个用于雾化铝粉的喷嘴是 Hall 在 20 世纪 20 年代末期研制出的。在 Hall 的设计中，雾化气体（压缩空气）通过喷嘴周围具有收敛角度的环形口喷出（如图 2.5-50）。气体

流在喷咀顶端产生负压，将熔融金属吸入喷嘴。喷嘴输送气体的数量则由空气间隙的尺寸、气体的温度和压力控制。金属流动的速率和生产粉末颗粒的尺寸皆受高压气体的吸力、喷咀金属熔体流出口的直径及喷嘴与熔融金属水平液面间的垂直距离的影响。

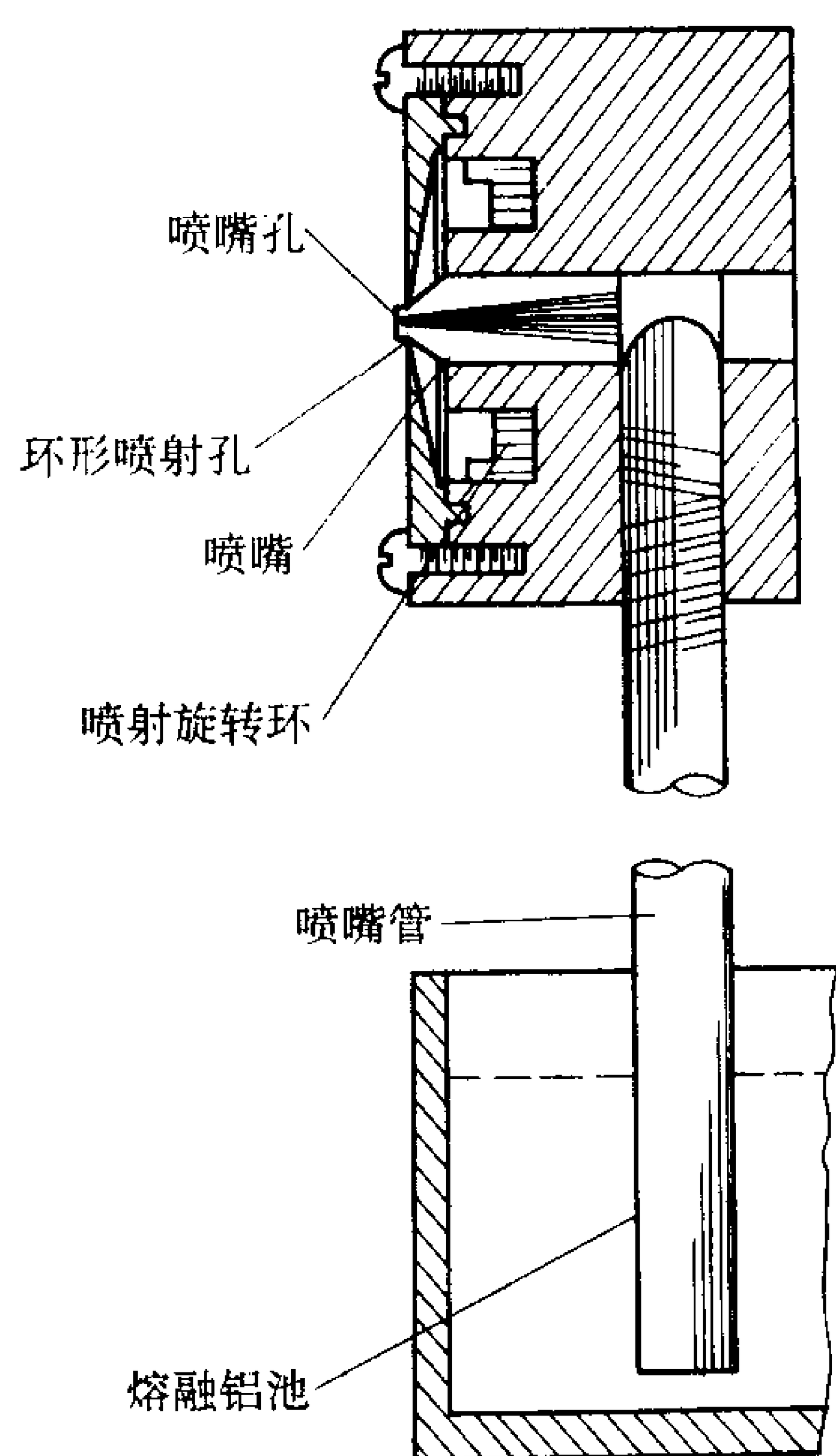


图 2.5-50 E.J Hall 于 20 世纪 20 年代设计的喷嘴结构

在普通的侧限类喷嘴或密闭偶合式喷嘴中，Hall 喷嘴是个很好的例子。喷嘴设计的目的是使液态金属和气体在接近气体喷射出口平面接触，从而可在该处利用高的喷射速度有效地粉碎液体，生成较细的粉末，是制备雾化铝粉和其他金属的快速凝固细粉末的较好方法。可采用水平位置、垂直向上或垂直向下雾化。金属被喷射的气体淬火会导致在喷嘴顶部过早的凝固，为避免发生这种现象，喷嘴需要仔细设计。

对于侧限式设计的喷嘴工作，观察到在喷嘴上方有气流型和环形再循环涡流，致熔化金属以薄膜状存在于喷射的气流中（如图 2.5-51）。这对有效粉碎液体是有利的，因而是制造细粉末的一种较好的方法。当金属流动速率太高时，这种薄膜效应将部分地丧失，一些金属被吸入低速涡流区中，不能有效的形成薄膜，从而导致粗粉和在粉末中形成不合要求的片状粉末。

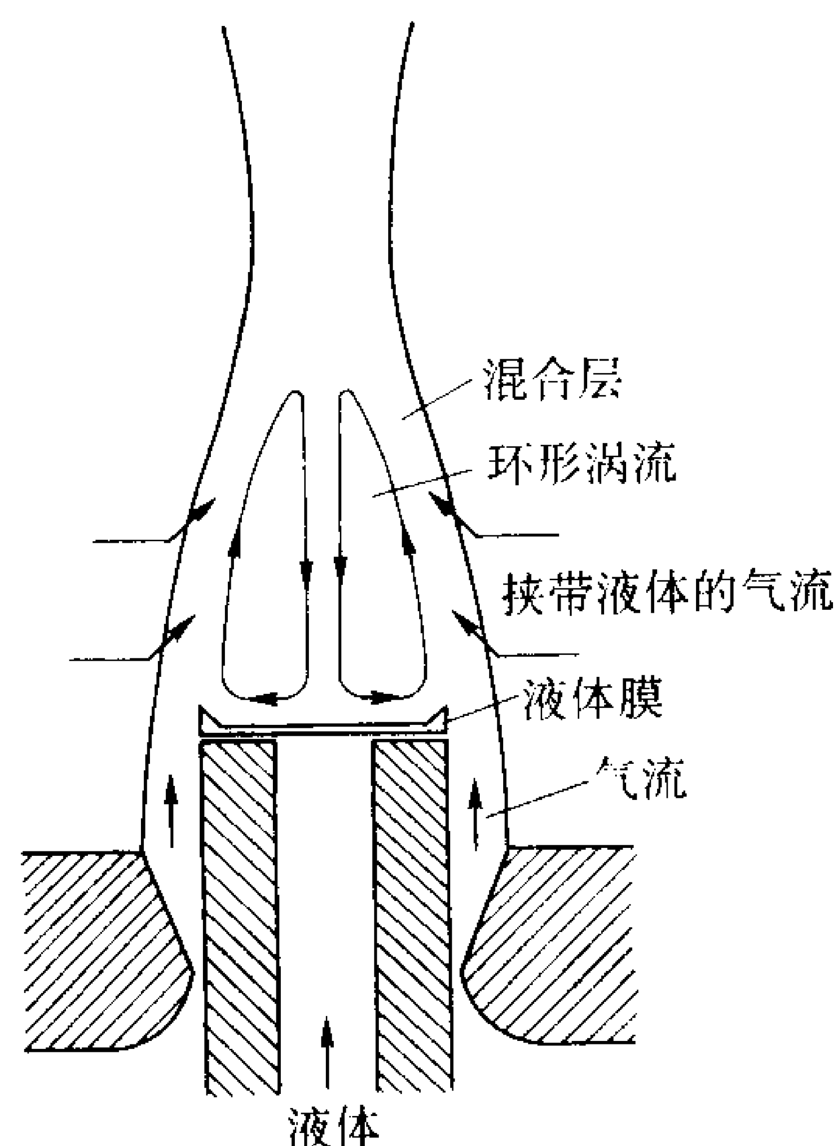


图 2.5-51 雾化过程中侧限喷嘴顶端流体流动示意图

是通过在环形喷射气流内边界缘挟带的液体造成侧限式喷嘴的环形再循环涡流。由于流体周围喷射气流的剪切作用，环形喷射气流出来时形成一个混合区，因为在中心区没有流体供给以满足内部边缘挟带的要求，喷射的气流被迫从主流喷射气流吸入这个流体，通过形成再循环涡流，喷射气流能够以它自己的流体供给自己，从而满足了挟带的要求。

同涡流相邻的喷嘴顶部的负压区和朝着轴线方向形成的径向压力迫使环形喷射气流流动。收敛的流线趋近轴线时，在距轴线一定距离的顺流处形成滞流区。滞流处的高压力使喷射气流的流动偏离轴线，直到最后复合喷射气流像单一的环形喷射气流一样的膨胀为止。如果可利用流体的数量受到限制，如同被喷入一个密闭容器中的喷射气流，则由于在外部边缘挟带的液体也导致在外部形成类似的再循环流动。避免在雾化喷射气流附近产生再循环流动很重要，因其会导致在喷射气流和粉末颗粒之间的多次碰撞，形成过多的黏附颗粒。

在喷嘴顶部产生的低压力（吸入）是侧限式喷咀设计的有用特点，如同上述，在向上吸入作业中它可将液态金属从坩埚吸入喷嘴。另外，发现在气体和液体的接触处存在吸力，可避免某些喷射气流几何形状的自由落下喷嘴中可能出现的危险的回流效应。发现喷嘴产生的吸力大小程度对喷嘴的几何形状、雾化气体和操作压力都极为敏感。

铝粉工业使用的喷嘴设计都是有专利权的，关于其性能信息无法找到。但是，近年来，为用于熔融金属而开发的几种侧限式喷嘴设计的资料可以利用，其中一些已应用于铝粉雾化。这对于审查--些较重要的设计有益的。

1）超声波气体雾化（USGA） Grant 曾提倡过这种雾化方法。瑞典人 Kohlswa Jernwerle 发明了这种喷嘴，改进了大量的用于输送气体的具有分立孔的原设计，并于 1961 年在美国获得专利。每个气体喷射流在其通道上都有一对共振（Hartmann）腔（如图 2.5-52）。原来的专利声称，在气体喷射流中产生的超声波振动会导致产生较细的粉末。但是，发表的金属粉末的实验工作报告并不支持该种断言。另外，已表明改进的设计导致了不必要的高磨擦损耗。

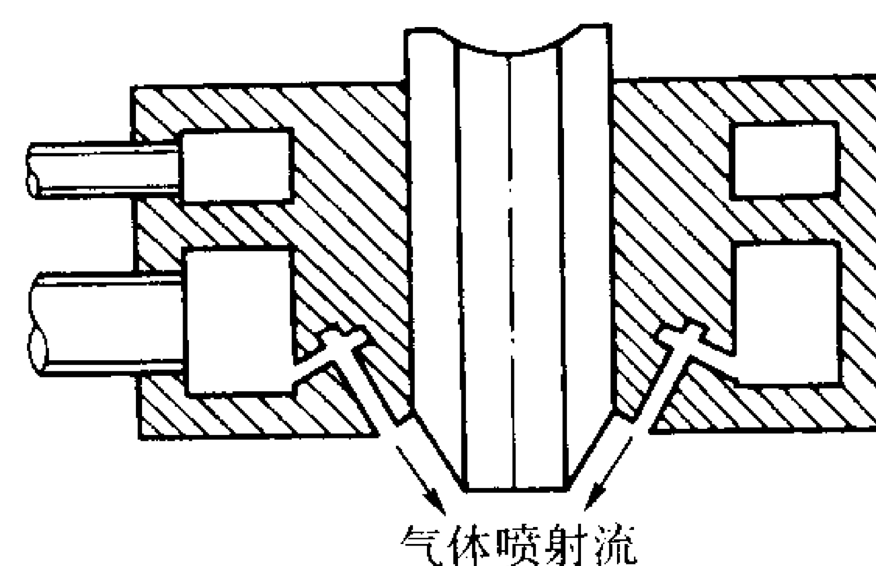


图 2.5-52 USGA 喷嘴设计示意图

2）NIST 设计 NIST 开发的喷嘴同 USGA 设计相似，但它并不包含 Hartmann 共振腔。其气体喷射流与输送金属的轴线的夹角为 45°（如图 2.5-53）。对于这种设计在某些条件下，在喷嘴顶部产生的也是正压力而不是负压。因此，选择操作条件就成为了关键。Mates 最近的工作表明，这种设计也能够产生熔融金属薄膜。可是该设计对操作参数很敏感和并不一定总能形成薄膜，而且正如 NIST 的设计者提出的，金属在喷嘴出口可能形成丝状和片状。

3）Nanoval 喷嘴设计 Nanoval 介绍了一种喷嘴设计（如图 2.5-54），在其中熔融金属以细流状被输送到收敛－发散喷嘴的喉部。其设计理念同自由落下的设计相似；但是因为金属流总是保持非常细，并且它是直接被输送到喷嘴喉部，所以这种设计能制造出非常细的粉末。

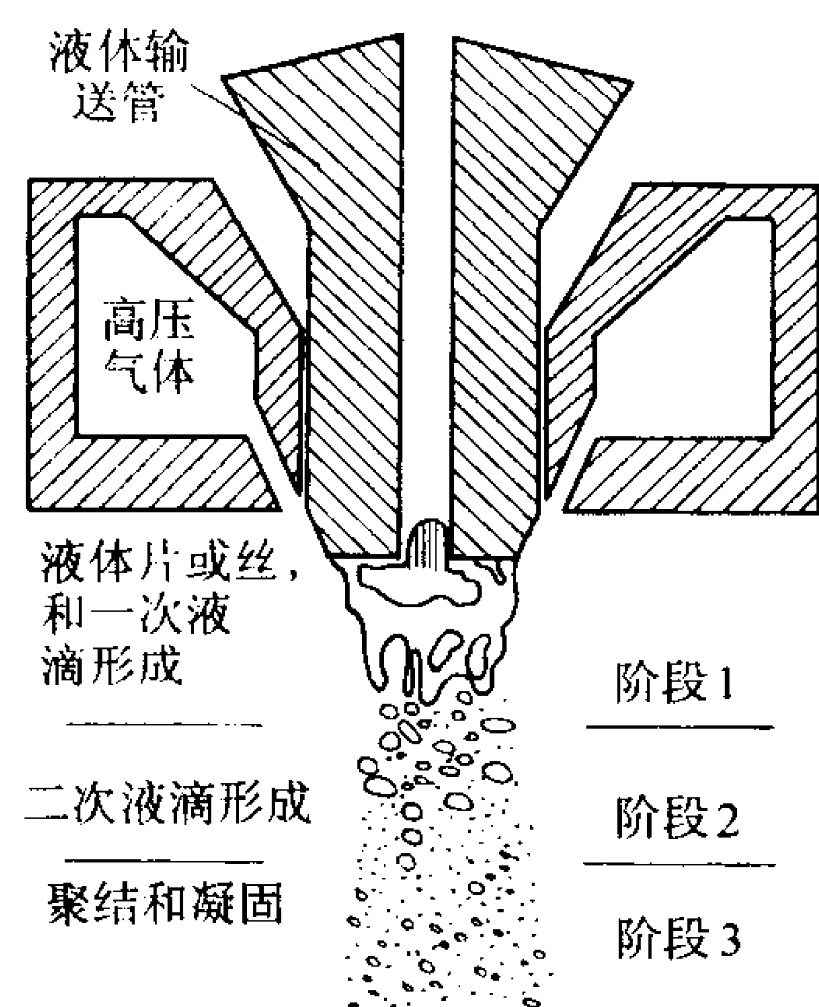


图 2.5-53　对垂直向下喷射的 NIST 喷嘴提出的颗粒形成机理

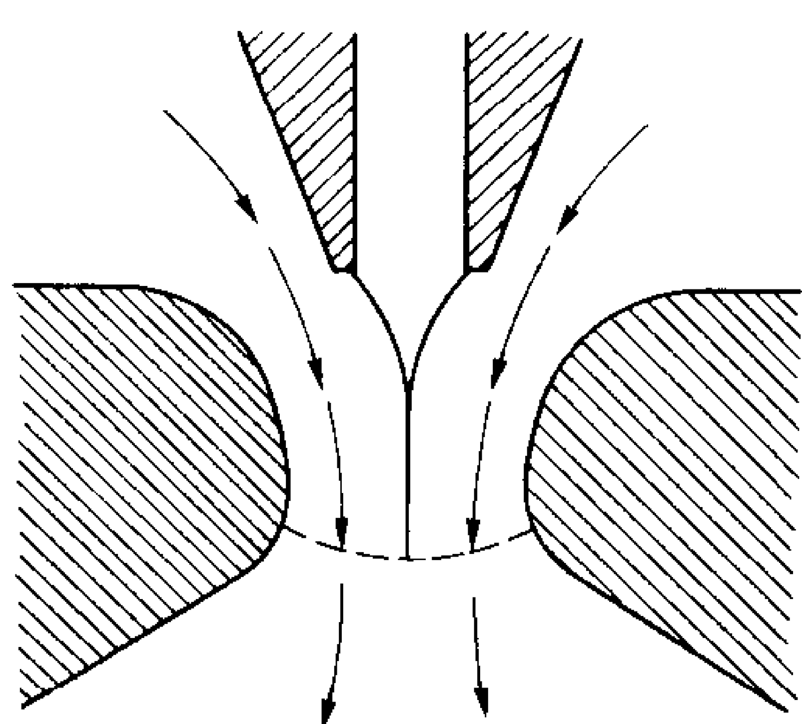


图 2.5-54　Nanoval 喷嘴设计示意图

Nanoval 用这种喷嘴曾试验生产出中位径为 6 μm 的不锈钢粉末。在这种设计中好像不能产生薄膜状熔融金属，必须限定在很低的生产速率，可能适合于生产贵金属粉末。另外，生产商也声称该设计可以节省大量雾化气体。

4）自由落下喷嘴设计（如图 2.5-55）　这种设计已用于铝粉工业。液态金属从漏包中以液流状流出，在重力作用下落下 50～200 mm 距离，然后，或者通过分立的喷射气流或与金属流同轴的环形喷嘴喷出的气流雾化。这种方法容易操作，但是效率很低，不适合制造细粉末。

5.2.3　粉末颗粒的形成

近年对侧限式喷嘴操作的研究表明，在这些喷嘴内形成的熔融金属膜被分两个阶段粉碎成粉末：第一阶段（初次粉碎）发生在液体膜和气体喷射流间沿输送的边缘第 1 次接触处（如图 2.5-51）。这个阶段形成的液滴，在铝液的正常操作条件下，直径最大为 500 μm。第 2 阶段（第 2 次粉碎），这些小液滴在飞行中进一步被破碎。这与 Ridder 描述的 NIST 设计的二阶段相似（粉碎丝状液体与形成液滴）。

1）初次粉碎　还没有很好地弄清楚，但从实验中知道

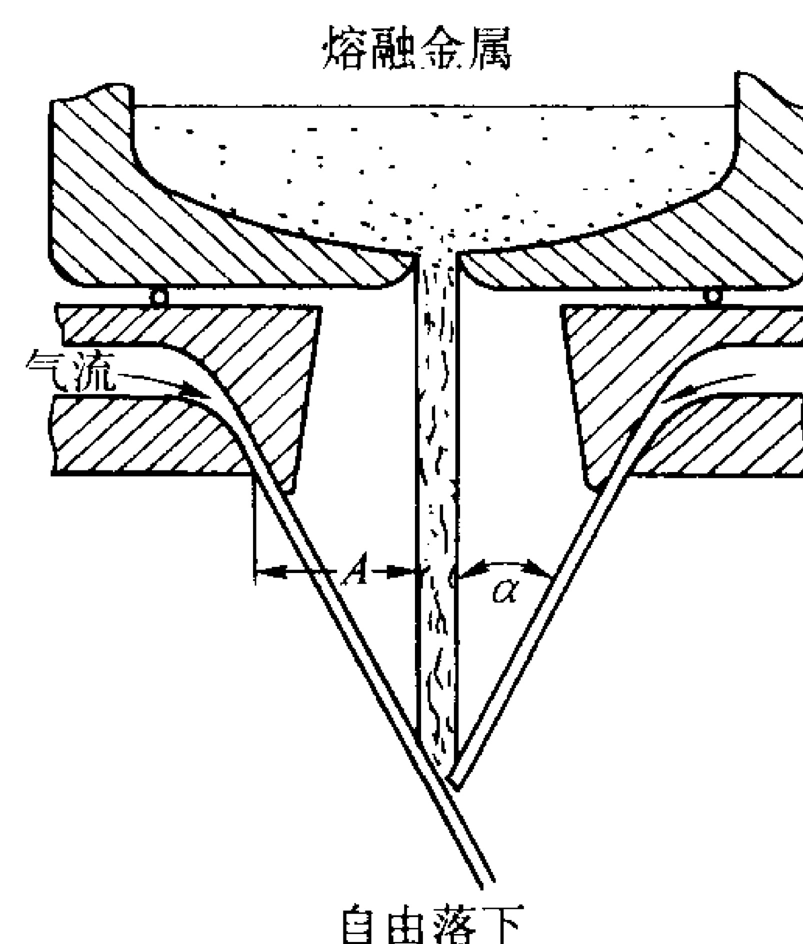


图 2.5-55　自由落下喷嘴设计示意图

α—自由落下的熔融金属与冲击气流之间形成的夹角；
A—熔融金属与气流喷嘴之间的距离。

不合适的喷嘴设计或操作条件都会导致不能全部粉碎和（或）在喷嘴顶部形成细丝状液体，最后在粉末中形成片状粉末。认为此粉碎阶段的正确完成对生产细粉很重要。薄膜形成机理有助于粉碎，而且雾化气体中的涡流对粉碎好像也有帮助。实际上，对于制造金属粉末，涡流是 Hall 在 1928 年申请专利的喷嘴设计的重要特征之一。最有意义的是，Miller 最近介绍的非轴线对称金属输送管道，发现其有利于雾化高温合金。报告称，在喷嘴顶端形成了许多羽毛状液体，其将线状液体破碎成为较小的液滴，从而增高了初次粉碎阶段的效率。Miller 还提到了不对称喷嘴中挟带的羽毛状液体大大减少了。他认为液滴碰撞和聚结的减少也有利于提高观察到的生产效率。很重要的一点是指出了，在相应于粗粉生产的较高的雾化速率范围（较低的气体/金属比率范围），可以获取最大利益。

2）二次粉碎　人们用室温下的液体材料，诸如水、油和甘油来研究单个液滴在流动气体中的破碎机理。在这个领域最早出版的著作的作者之一的 Lane，提出了两个主要破碎机理："袋"机理和"剥离"机理（如图 2.5-56），它们分别适用于低和高的韦伯数（W）。

从研究在很低的金属流速下的雾化喷射流，得到了在金属粉末生产中产生二次破碎的实验证据。正如 Lane 提出的，在如此低的速度下，可以看见单个液滴和在气体的流动方向上出现"尾状物"（图 2.5-57）。在金属雾化中获得的韦伯数通常都很高，Ünal 在此基础上断定，破碎是通过剥离破碎方式发生的。在该模式中，液滴首先发生变形，对着气流方向形成凸起表面。盘形液滴的边缘被拉成薄片状，撕裂成丝状，然后被破粉成小液滴。这些颗粒（破碎的颗粒）形成粉末中的细粉末部分。液滴通过粉碎逐渐变小。在表面张力变得足够大时，将阻止导致破碎的空气动力学拉力。因为表面张力与颗粒直径成反比例（$4\sigma/d$），在这一点，二次破碎停

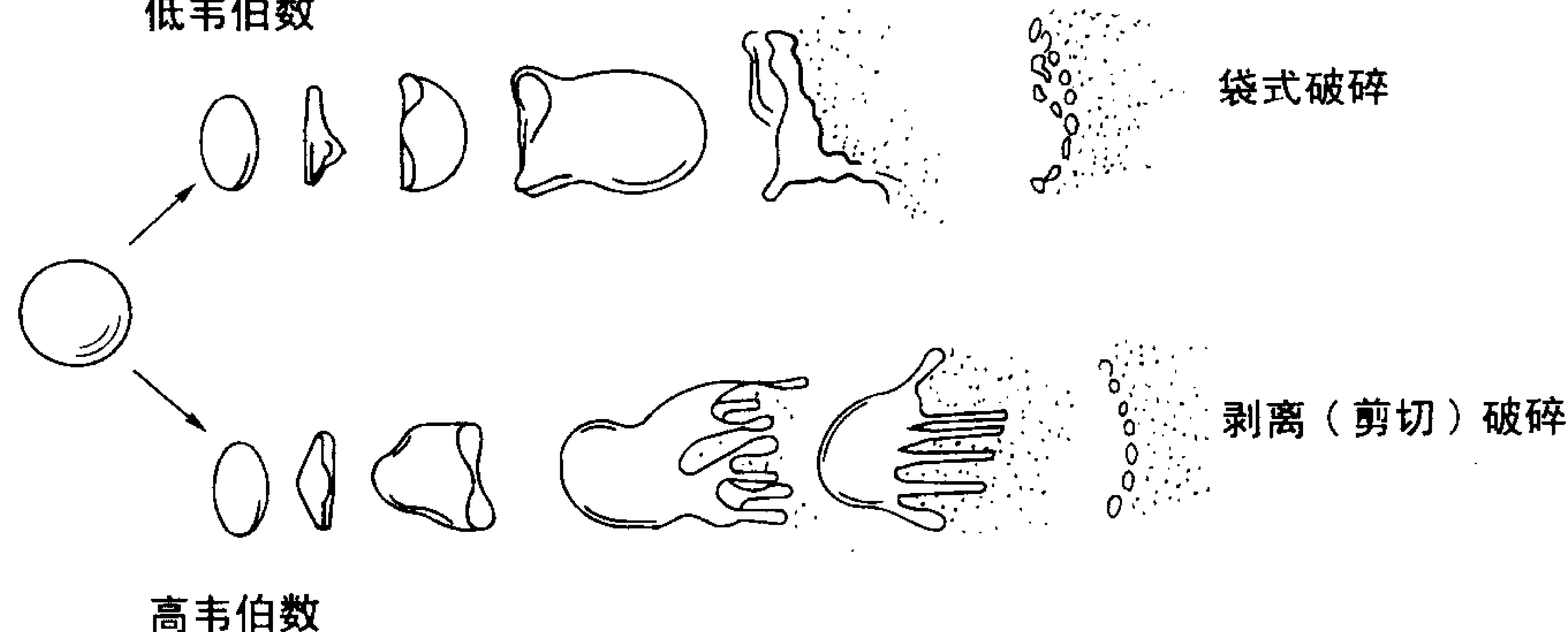


图 2.5-56　Lane 提出的二次破碎机理

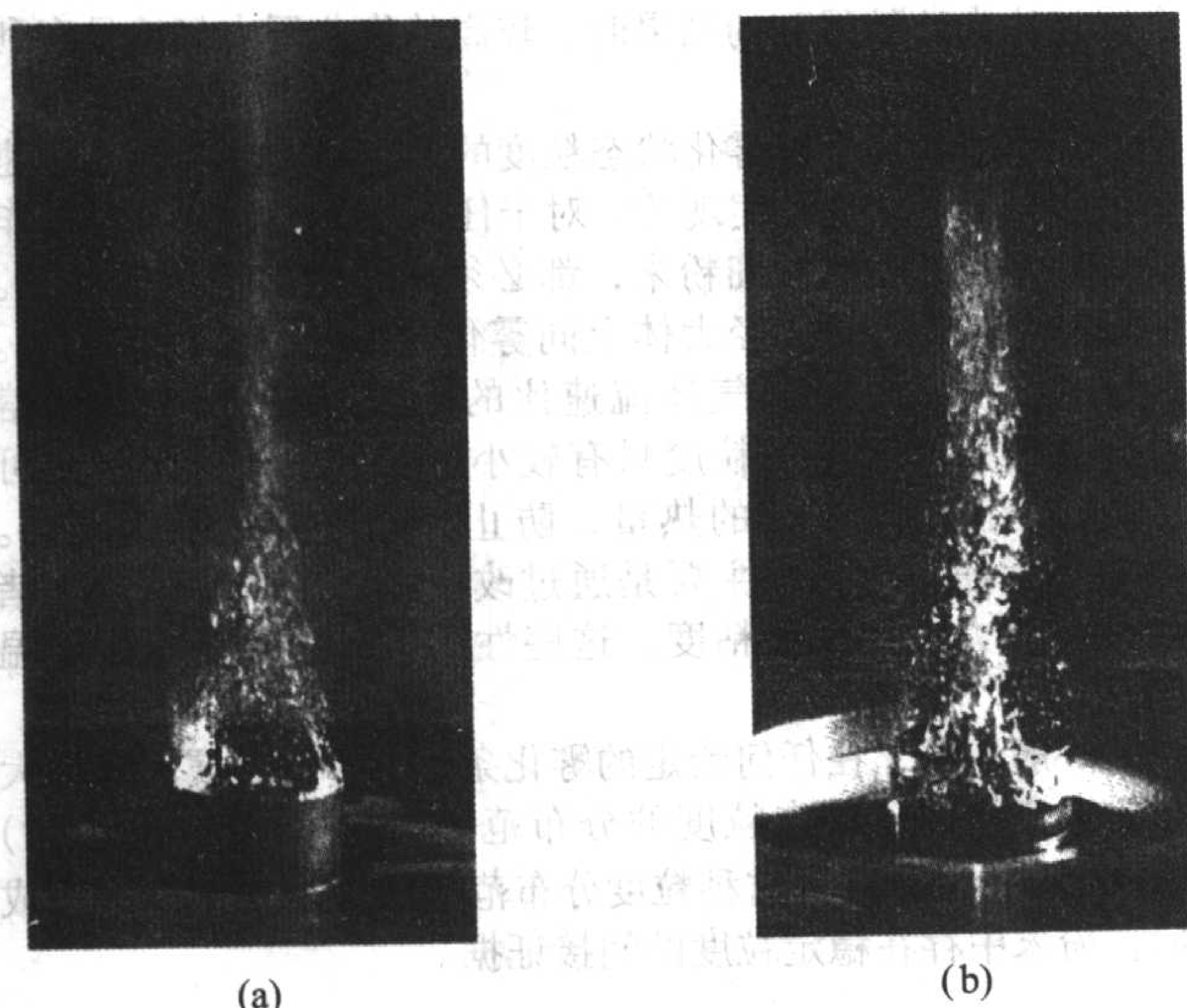


图 2.5-57　以渐弱模式留存在喷嘴顶端的金属薄膜

止，液滴凝固成粗颗粒。从单独颗粒破碎的早期研究，Unal 推断出这个破碎过程发生时韦伯数值（W）为 13。对于稳定颗粒，为：

$$W=\rho_g u^2 d/\sigma=13$$

这个公式能被用来计算稳定液滴的尺寸（d）。

$$d=13\sigma/\rho_g u^2$$

因为气流减速和颗粒加速是自喷嘴距离的函数，所以获得了稳定颗粒尺寸的一个范围。当相对速度是最大值时，在顶端能够获得稳定尺寸的下限。对于普通雾化气体（如氮气、氩气和氦气），估计可生产的铝粉为 -30 μm。可用粉末中的最大颗粒尺寸来估计二次粉碎完成时的相对速度。这些估计表明，在较好设计的喷嘴中，当气体流动仍然处于超音速时，可能这个过程就已完成了。

只对具有于高表面张力、低黏性的熔融金属，在最终产品中才会存在有稳定颗粒，正确理解这一点是很重要的。表面张力低的其他液体，稳定颗粒的尺寸大小可同粉碎的颗粒相比较，在这种情况下，它们就难以区分了。Unal 等人发现，在空气中雾化的蜡粉末的颗粒尺寸分布范围较窄，其符合Rosin-Ramler 定律，但与一般适用于雾化金属粉的颗粒尺寸分布的对数正态分布定律相反。

5.3　粒度分布

生产粉末的不同作用机理，会表现在频率分布图的峰值上。用 He，Ar，N_2 雾化的粉末（见图 2.5-58）出现 3 个高峰区。第一个在 5 μm 处，被认为代表粉碎的颗粒，第 3 个峰属于稳定尺寸，其范围从约 30～100 μm 或更大。中间的峰

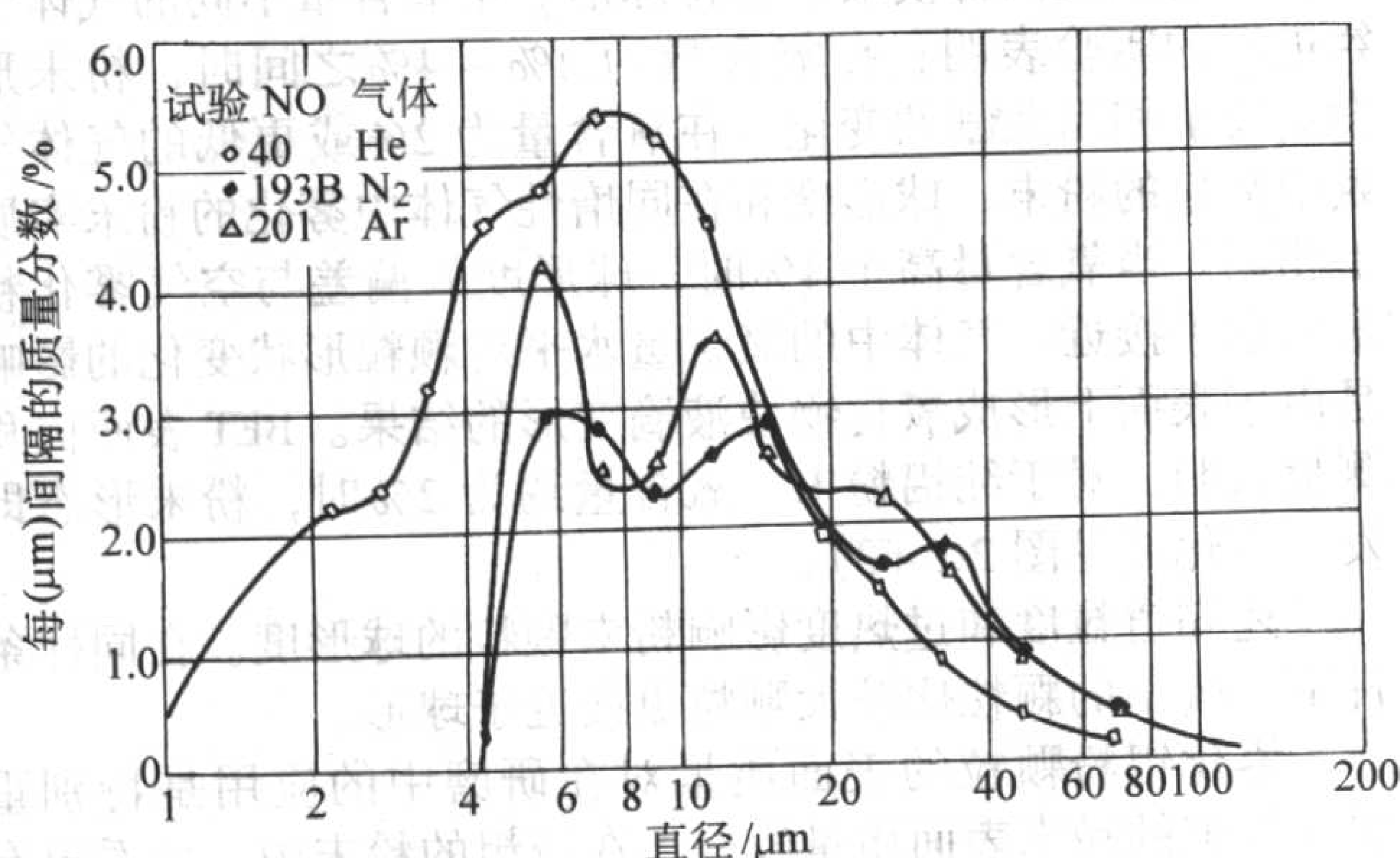


图 2.5-58　用 He，Ar，N_2 生产的 AA 2014 粉的频率分布

值表明是在较低的相对速度下，大液滴破碎产生的粉碎颗粒和在高的相对速度下起始小液滴破碎的稳定颗粒尺寸间相当大的重叠区域。在氦气雾化的粉末中，三个高峰没有这么明确，表明它们相互并合了。

关于雾化金属粉末的粒度分布，通常发现大体上遵从对数正态分布规律。上述的产生细、粗液滴的两种形成机理并不符合这个严格的单峰规律。气雾化金属粉末的粒度分布范围宽是其主要优点。

用来描述粉末粒度的几种平均直径中，最常用的是质量中位径 d_m，即在累积重量对粒度的曲线上，累积值为 50% 所对应的粒度。其他两种使用的平均直径是 Sauter 平均直径 d_{vs} 和体积平均直径 d_{vm}：

$$d_{vs}=\sum x^3 dN/\left(\sum x^2 dN\right)=100/\left(\sum d\Phi/x\right)$$

$$d_{vm}=\sum x^4 dN/\left(\sum x^3 dN\right)=\sum x d\Phi/100$$

式中，d_x 为在一个尺寸范围内粉末的的平均直径；dN 为在这个尺寸范围内的颗粒数；$d\Phi$ 为在这个尺寸范围内的质量百分数。

Sauter 平均直径是粉末每单位体积具有同一表面积的球的直径，它对粉末的细颗粒范围的变化敏感。另一方面，体积平均直径是瞬间平均值，对粗颗粒范围的变化敏感。根据测定的颗粒尺寸数据很容易计算出这两种直径，和在用光散射仪测定的颗粒尺寸报告中，都例行报告这两种颗粒直径。

单独一种平均直径并不能充分描述一种粉末；还需要尺寸对平均值分散程度的资料。这可通过对数正态分布的几何标准偏差来衡量和计算如下：

$$\sigma_g=(d_{84.1}/d_{15.9})^{1/2}=(d_{84.1}/d_{50})=(d_{50}/d_{15.9})$$

气雾化铝粉的 σ_g 值随着平均粒度增大而趋向增大，这表明粗粉的粒度分布范围较宽。一般 σ_g 的范围是从 1.8～2.5（如图 2.5-59）。

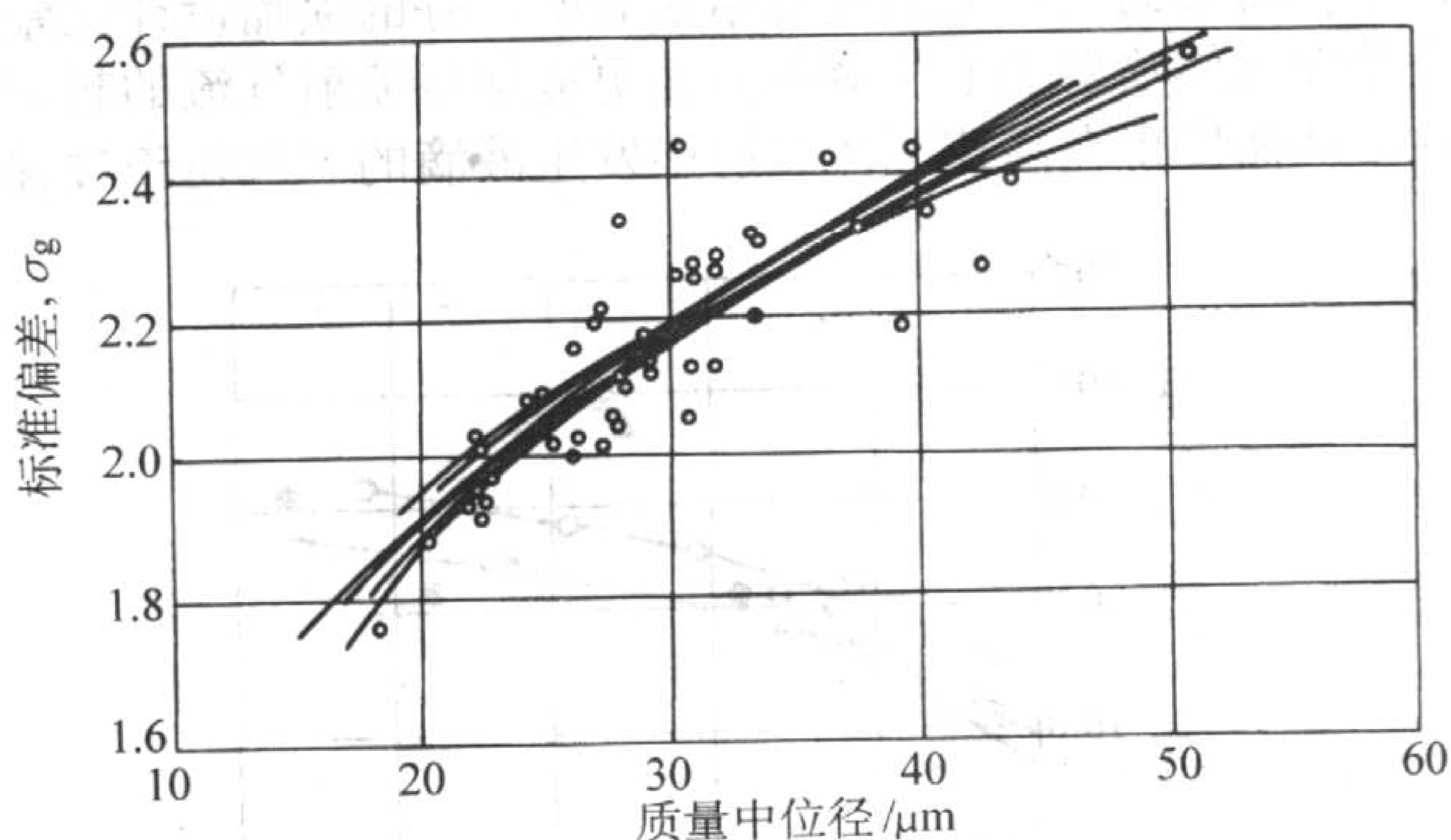


图 2.5-59　雾化粉末颗粒的几何标准偏差随质量中位径的变化

在粒度的对数正态分布的场合，所有平均直径都彼此相关。因此，如果知道一个直径和 σ_g 值，就能计算出所有其它的平均直径。两个一般平均直径 d_{vs}、d_{vm} 和质量中位径 d_m 间的关系由下面公式给出：

$$\ln d_{vm}=\ln d_m+1/2\ln^2\sigma_g$$

$$\ln d_{vs}=\ln d_m-1/2\ln^2\sigma_g$$

$$d_m^2=d_{vs}d_{vm}$$

这些公式可用于检验数据的一致性和获得的任何粒度分布对对数正态规律的适用性。图 2.5-59 可用于根据这些平均直径的比值快速估计 σ_g 值。

粒度控制　可通过调整工艺参数与筛网尺寸，调节雾化铝粉的粒度分布，以生产出从典型值为 +200 目的铝颗粒粗粉到 -325 目高达 99% 的细粉的范围宽大的产品。图 2.5-60 示雾化粉末中的典型的粗、中、细粉牌号的粒度分布曲线。除了直接从雾化粉末获得不同牌号的大范围粉末外，其他牌

号可能是通过将不同的筛分的粒度级粉末和空气分级的粉末混合制成的。

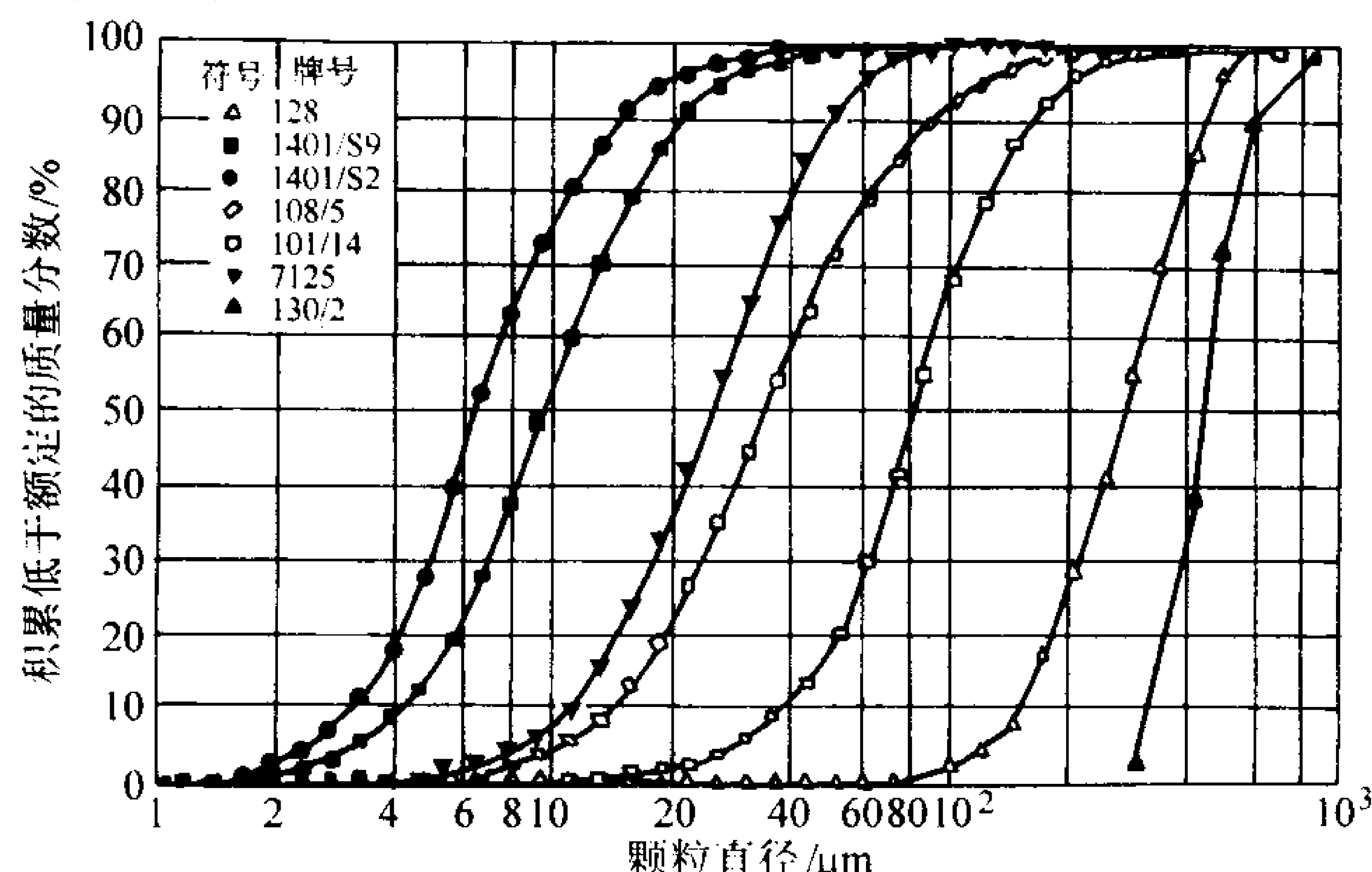


图 2.5-60　Microtrac 测量的 Alcoa 的一些粉末牌号的粒度分布
（牌号 130/2 是用声波筛分法测量）

雾化纯金属时的重要工艺参数包括：喷嘴结构，雾化气体的特性、压力及温度，以及熔融金属的温度与输送速率。对于合金粉末，还必须考虑合金元素的特性和含量。往往需要特别注意含有易挥发与氧化的合金元素的合金的雾化。

喷嘴的几何形状控制雾化气体的流动，在任何雾化工艺中都是非常重要的。关于喷嘴设计，影响方面的资料很缺乏，主要是依赖经验，大部分来源自专利文献。最近关于侧限式喷嘴设计的研究，充分说明了喷嘴构形对雾化态铝粉粒度的影响。研究的一些结果如图 2.5-61 所示。为了消除因喷嘴设计构形不同引起输送气体量不同而产生的变化，以每单位雾化的金属所用的气体比为参数重新将研究结果绘制了曲线。指出了用的气体量相同时，好的设计可生产细得多的粉末。后来的气体流动研究结果表明，好的喷嘴设计比差的设计在气体喷射羽毛状液体方面更能保持喷射气流的超声特性，从而使得在高速气体喷射中发生液滴的二次粉碎过程。

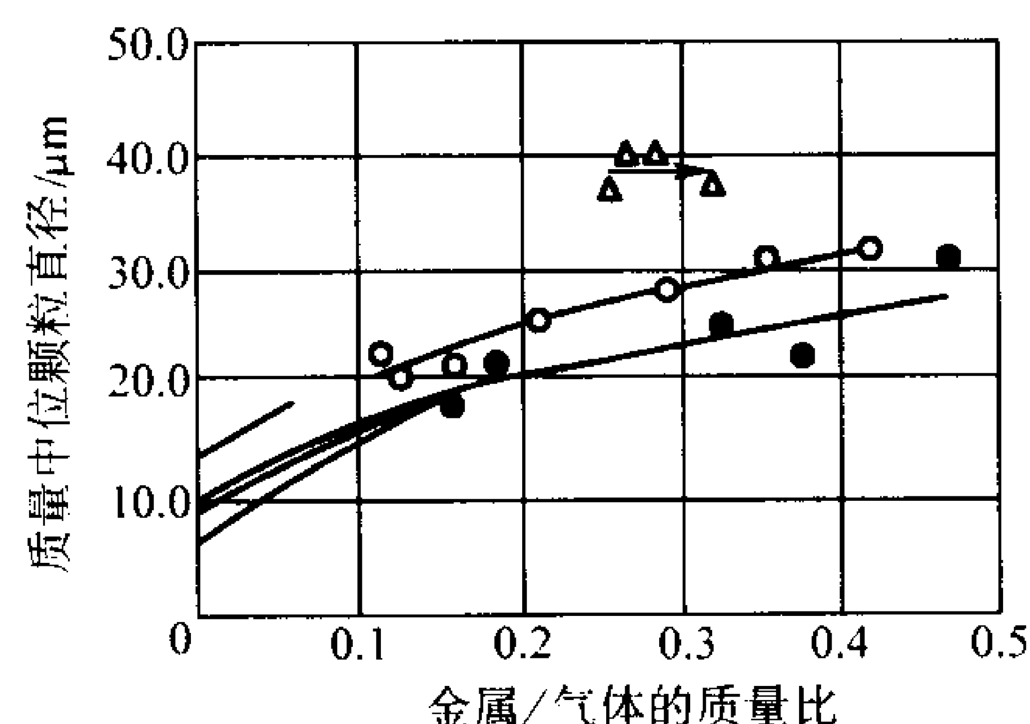


图 2.5-61　铝粉的中位颗粒直径的变化与金属/气体的质量比率的关系（喷嘴 3 种设计）

已确定了雾化气体的性质与压力对雾化态粉末的粒度的影响。用同样喷嘴，在同样条件下，用氦气比用氩气和氮气雾化产生的粉末细得多（图 2.5-62）。比较生产单位质量粉末所用气体的体积，也表明氦气比氩气优越。用不加热的气体获得了中位径为 13.5 μm 的细的氦气雾化粉末。在相同作业条件下，氮气雾化的粉末约为 23 μm，氩气雾化的粉末约为 25 μm。这种差别归因于在超音速流动下，氦气比其他气体能达到较高的气体流速。预计由于气流速度增大，气体温度增高也能获得同样的好处。而且，加热的气体将减小金属液体在喷嘴顶部过早凝结的危险。对于一个特定的喷嘴，当其他所有参数不变时，气体压力增大将生产较细的粉末。然而，气体流速也随压力线性增高时，则观测的效果与采用良好的气体/金属流比，以及压力增大的影响一样。依据气体/金属流比来比较得到的结果时，较高的作业压力仍然是有利的。

在生产期间，对雾化状态粒度的控制是通过选择雾化速率（金属输送速率）实现的。对于任何给定的喷嘴构形和作业参数，为了获得较细粉末，都必须减慢金属液流的速率。发现雾化粉末的中位径大体上同雾化速率的平方根成正比。这通常可表示为金属/气体流速比的函数（图 2.5-61）。熔融金属的过热对粉末粒度只有较小影响。发现假定过热可以提供熔融金属足够的热量，防止其过早凝固是合理的。因为发生任何变化都主要是通过改变液态金属的性质，诸如表面张力、密度及粘度。这些性质仅只适度地取决于温度。

一般地说，在任何给定的雾化条件下，当金属流速增大与粉末变粗时，粉末粒度的分布范围增大（用 σ_g 测量时）（图 2.5-62）。可认为这种粒度分布范围增大是二次破碎完成后，粉末中存在稳定粒度的间接证据。

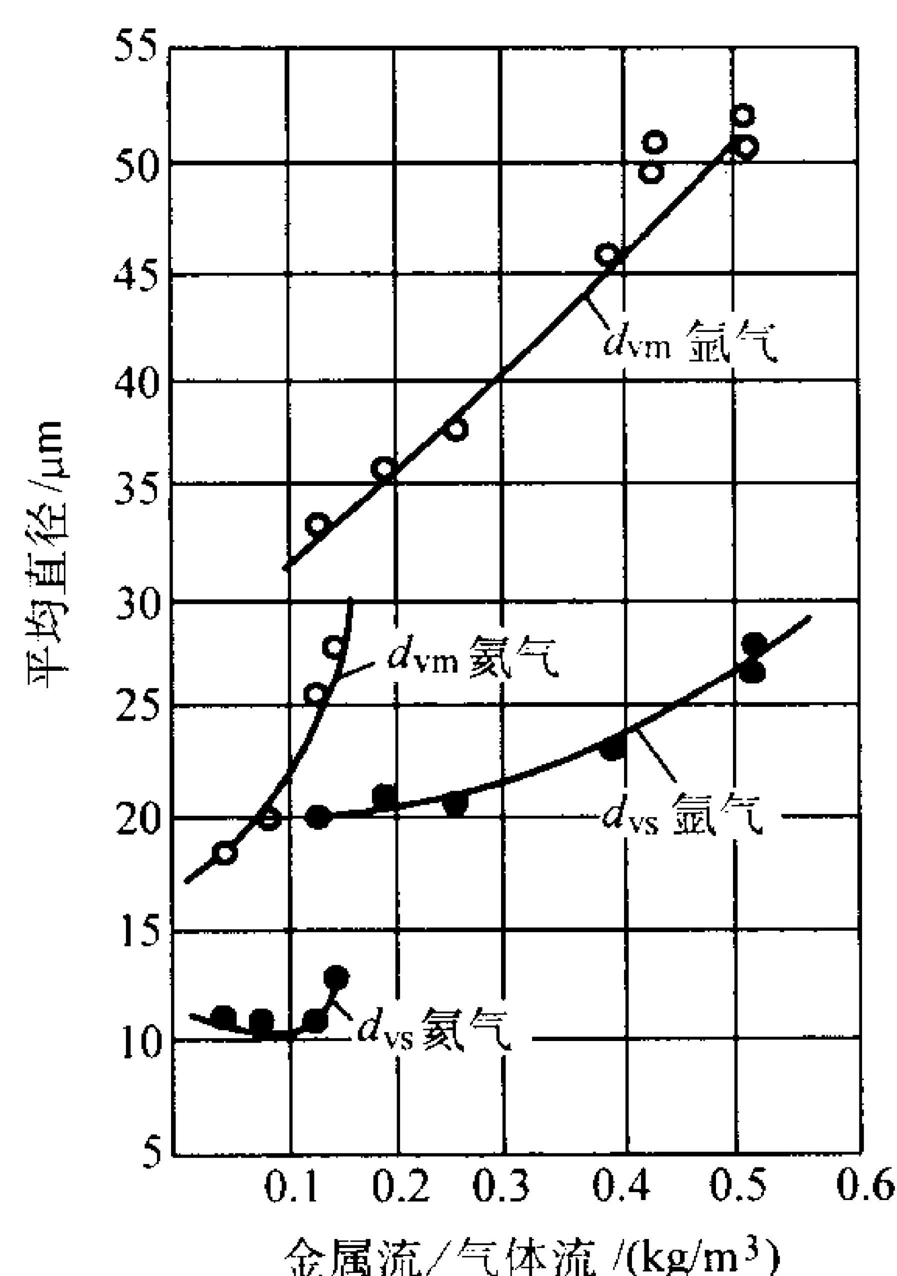


图 2.5-62　生产单位质量粉末用的氩气与氦气体积的比较

5.4　粉末形态

雾化时在气相中的氧含量强烈影响雾化铝粉的形态。在惰性气体中雾化的颗粒呈球状，而空气雾化的颗粒呈不规则状（也称之为“瘤状”粉末）。氧对形态的影响是源于金属液滴凝固前在其中形成的氧化物核的钉扎作用。当导致在那些形核点上有效钉扎的气相的含氧量高时，就有许多这样的氧化物核在液滴上快速地形成。另一方面，氧含量低或在惰性气体中，氧化速率慢，不会产生钉扎现象，由于表面张力的作用直到凝固都使液滴保持球形。用氧含量不同的气体气氛进行的实验表明：在氧含量为 2% ~ 4% 之间时，粉末形态会发生相当急剧的变化。在氧含量为 2% 或更低的气体气氛中雾化的粉末，球形度和在同惰性气体中雾化的粉末实质上相同。当氧含量高于 4% 时，球形度的偏差与空气雾化粉末的水平接近。气体中的氧含量水平对颗粒形状变化的影响是由于表面上形成氧化物使液滴变形的结果。BET 表面面积测量表明，对于纯铝粉末，氧含量约为 2% 时，粉末形态即发生变化（见图 2.5-63）。

还知道粒度和过热度影响粉末颗粒的球形度。在同样条件下，较小的颗粒比较大颗粒更接近于球形。

雾化铝粉颗粒的表面质量对在研磨中的应用是特别重要。较细的粉末表面质量较好，在较粗的粉末中，可看出有小孔存在。

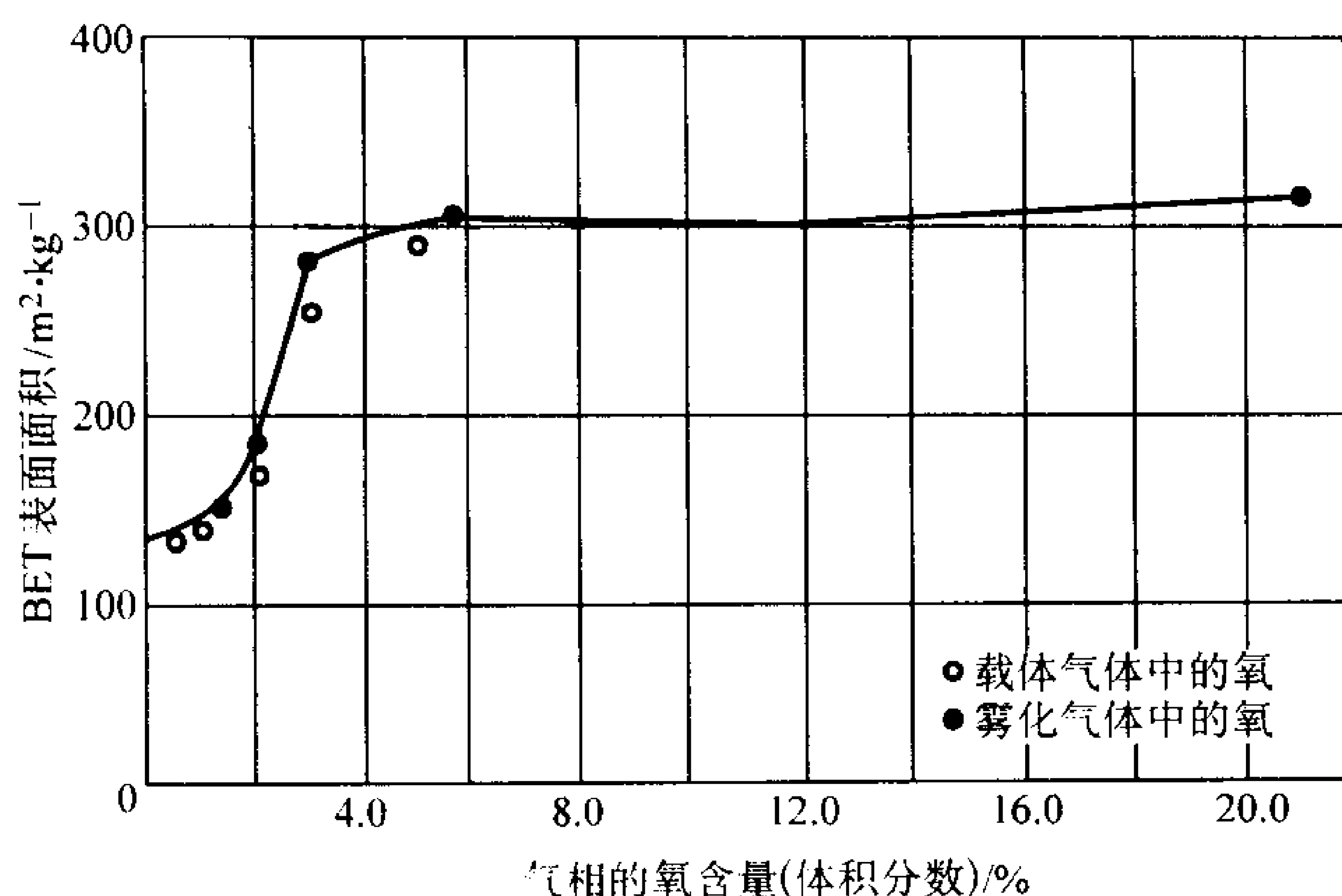


图 2.5-63 气体介质中的氧含量对铝粉 BET 表面面积的影响

在雾化过程中，由于热/冷焊作用使小颗粒黏附在大颗粒上形成卫星状。如果在大颗粒凝固之前发生碰撞，则卫星颗粒将被嵌入在大颗粒上。

雾化铝粉的比表面面积决定于粒度分布与颗粒形态。在空气中雾化的铝粉呈不规则形状，比惰性气体雾化的铝粉比表面面积大。图 2.5-64 示用气体表面吸附（BET）法测量的铝粉的比表面面积。细的空气雾化的粉末的比表面面积值大约为 1 m^2/g，中等粒度的粉末的比表面面积值通常为 0.2～0.4 m^2/g。对于任何给定质量中位径的球形粉末，其比表面面积值大约是空气雾化粉末的一半。

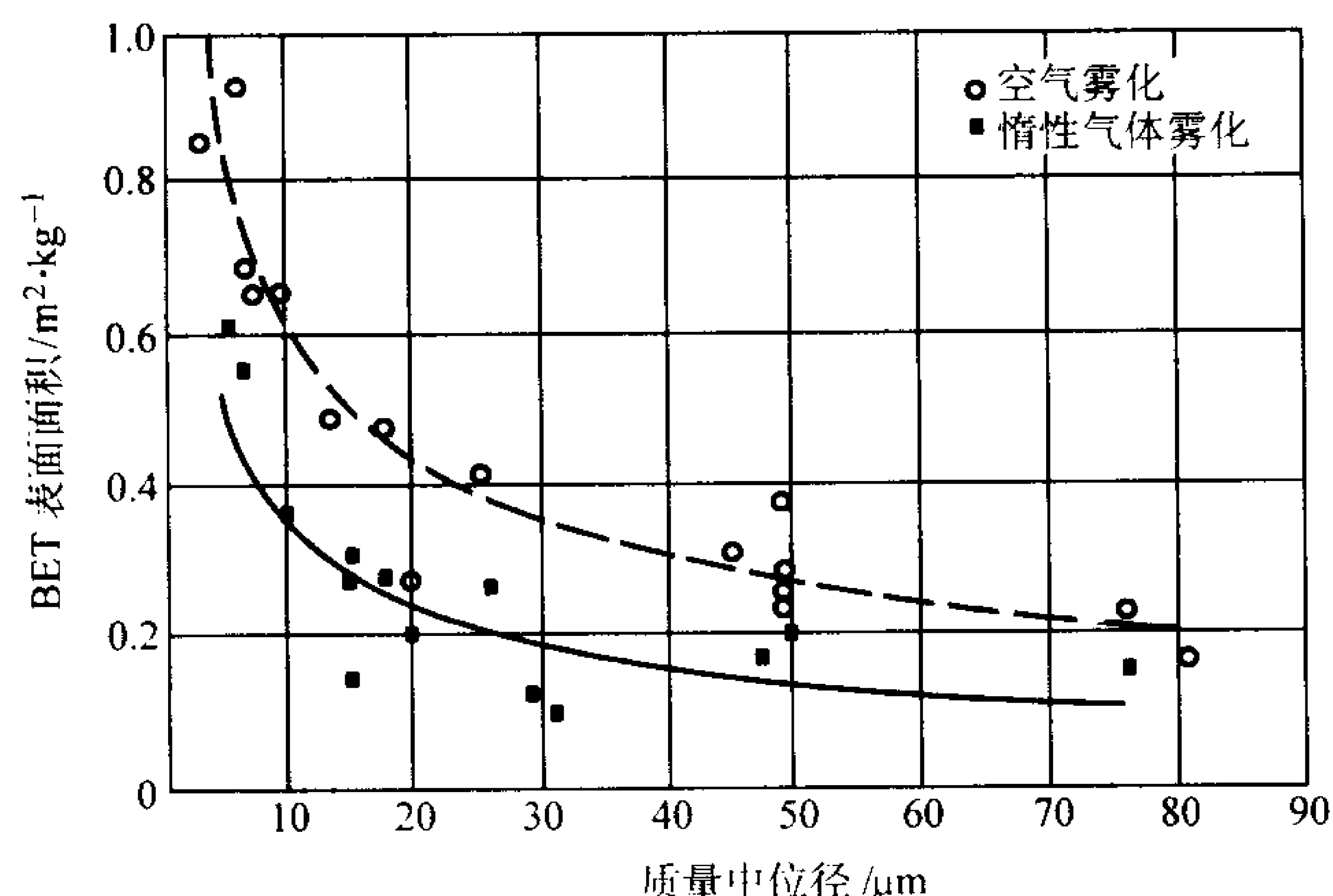


图 2.5-64 在空气和惰性气体中雾化的铝粉的 BET 表面面积

可以根据粒度分布来估计雾化粉末的表面积值（S）。这同前面定义的 Sauter 平均直径 d_{vs} 相关。对于球形完好的粉末颗粒，关系式为 $S = \rho d_{vs}$。因为雾化铝粉并不是几何学上完好的球形，因而有较大的表面积。对于惰性气体雾化的粉末，其系数的较好的估计值是 1.3；而对于空气雾化不规则形状的粉末，需要取 2.6～3.5 之间的较大范围的系数。

5.5 表面氧含量

在雾化时铝容易与空气中的水分或游离氧反应，在粉末表面形成氧化膜。雾化时在颗粒表面形成的氧化物的量，强烈取决于雾化气氛中的氧含量和雾化粉末的粒度。在空气中雾化的细粉末的氧含量接近质量分数 1%（图 2.5-65）。对于较粗的粉末，通常含氧量为 0.41%。如果测定了粉末的比表面积，就能够根据粉末的氧含量计算出平均氧化物厚度。因此，发现尽管粗粉的总氧含量较低，但其氧化物厚度实际上较大（图 2.5-66）。10 μm 以下的最细粉末的平均氧化物厚度为 4～5 nm，而较粗的粉末厚度可达到 10 nm。

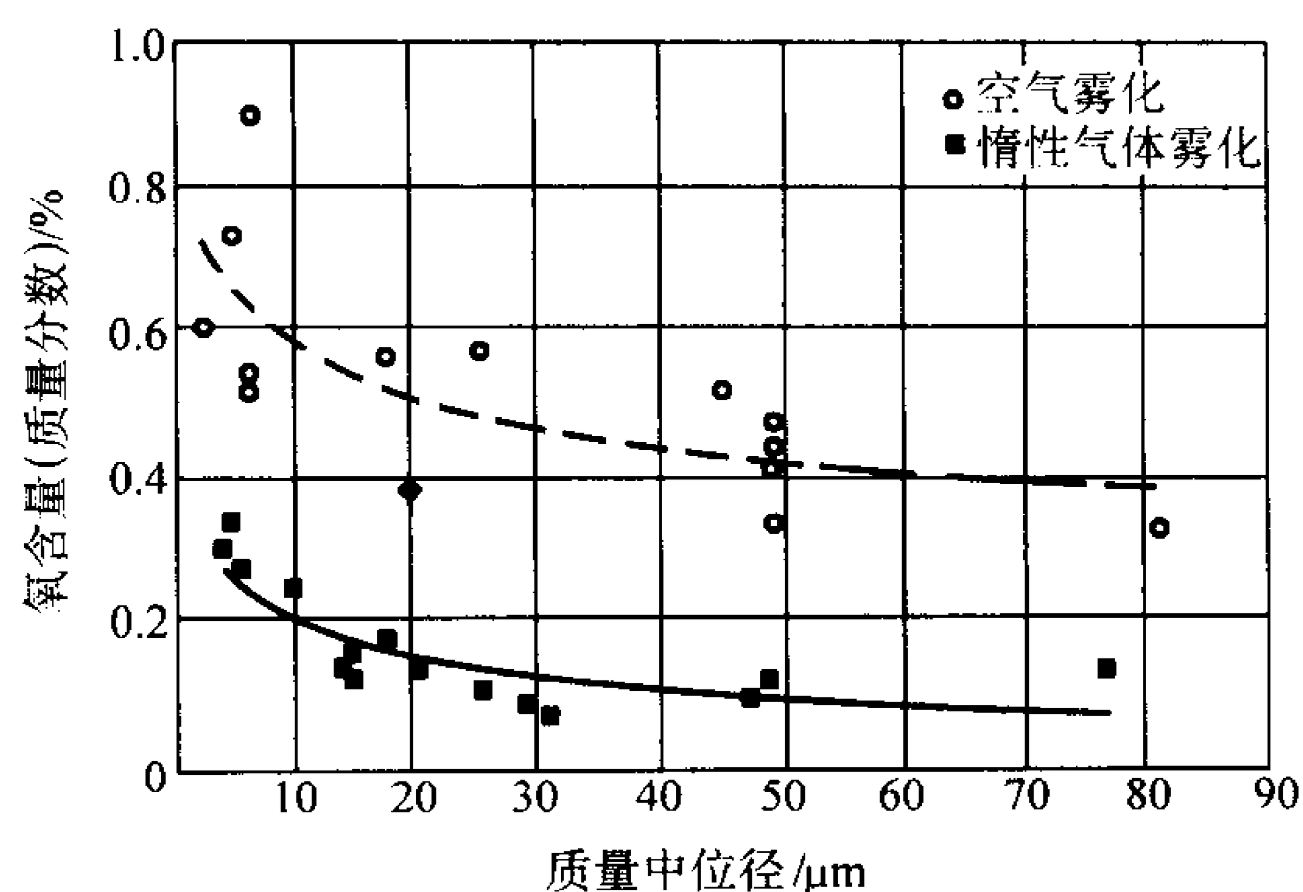


图 2.5-65 铝粉的含氧量

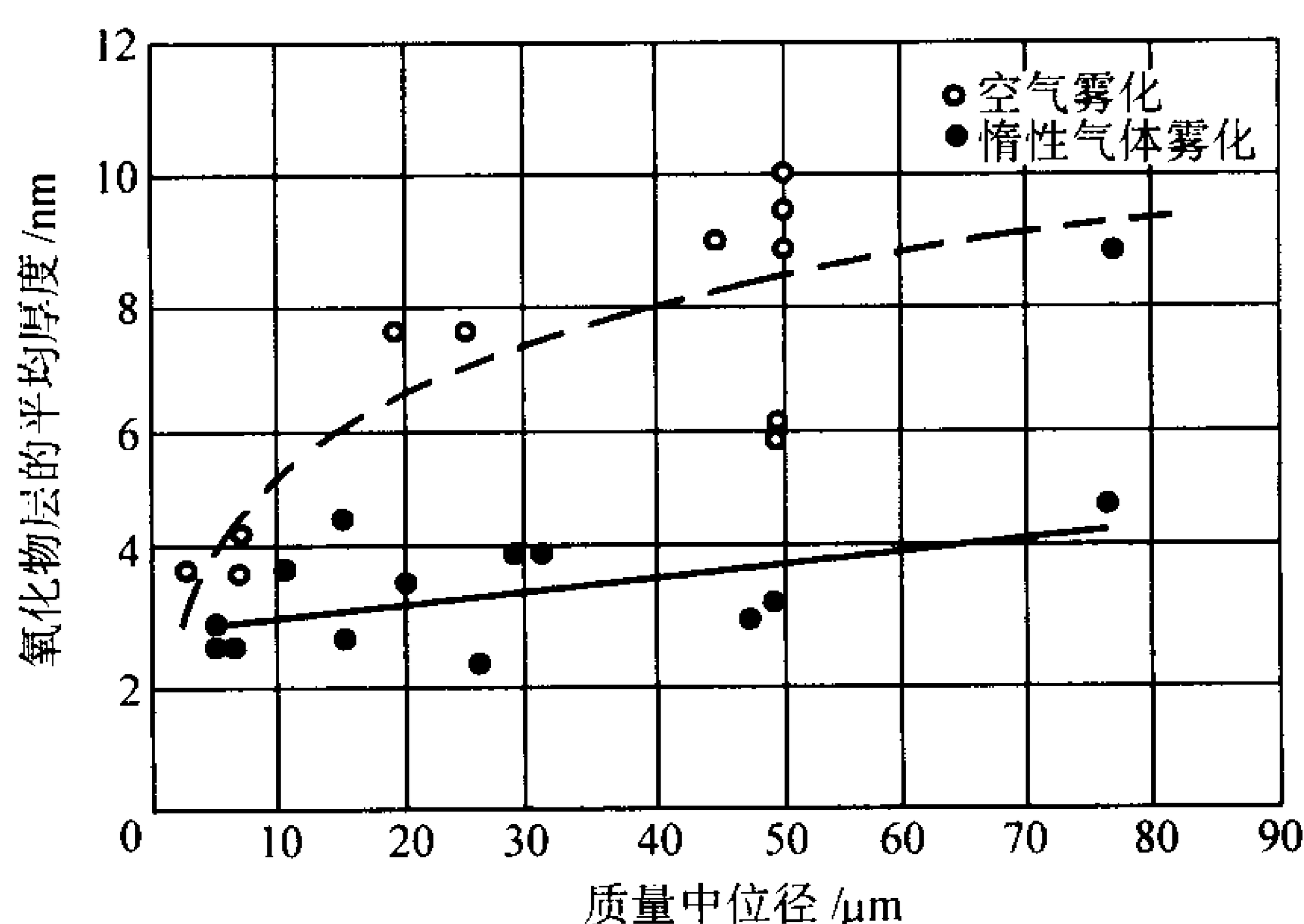


图 2.5-66 铝粉的氧化物平均厚度

同空气雾化的粉末相比，在惰性气体中雾化的球形粉末，含氧量低得多。其部分原因是这些粉末的比表面积较小。然而，比较平均氧化物厚度时，粉末的平均氧化物层厚度实际上只薄 2～5 nm，同粉末粒度几乎没有关系。

对于比较不同粉末，平均氧化物层厚度是个有用的参数，但它并没有提供关于氧化物表面层性质的信息。实际上，最近的观察表明，铝粉上的氧化物层的厚度是不均匀的（图 2.5-67）。大部分表面被覆一层薄的氧化物层，其中散布着约厚 20 nm 的小丘（图 2.5-68）。这些高的小丘是当液滴还处在熔融状态时，在分立的形核处形成的氧化物，如上所述，可以认为由于形核引起的液滴变形是造成空气雾化粉末的不规则形态的原因。在小丘之间的空间覆盖的薄层大部分是在固态时形成的。对合金粉末也有类似的描述。较粗的空气雾化的粉末，因为在熔融状态，暴露于氧气中的时间较长，其表面覆盖着厚度较均匀的氧化物层，但其形成的机理是一样的。

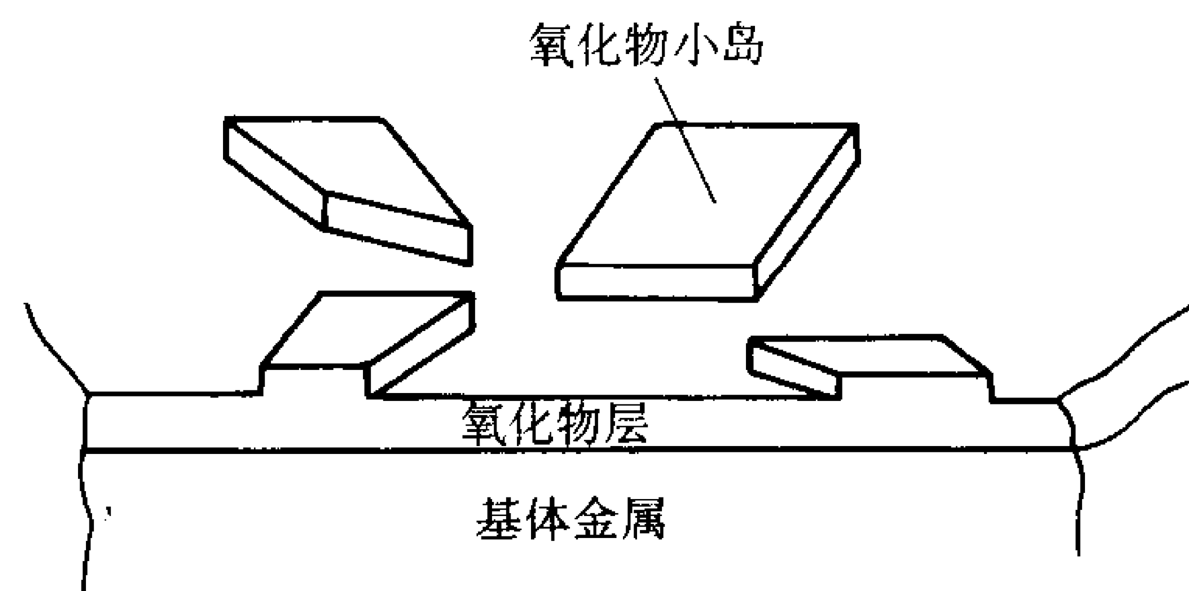


图 2.6-67 在薄氧化物层上由厚的氧化物岛组成的不均匀的氧化层的简化模型

金属的温度显然对粉末中形成的氧化物的数量有影响。这个结果与以 150℃～200℃的过热度在普通雾化条件下获得的材料相关。如果使用较高的温度，预计氧化物的含量将较高。

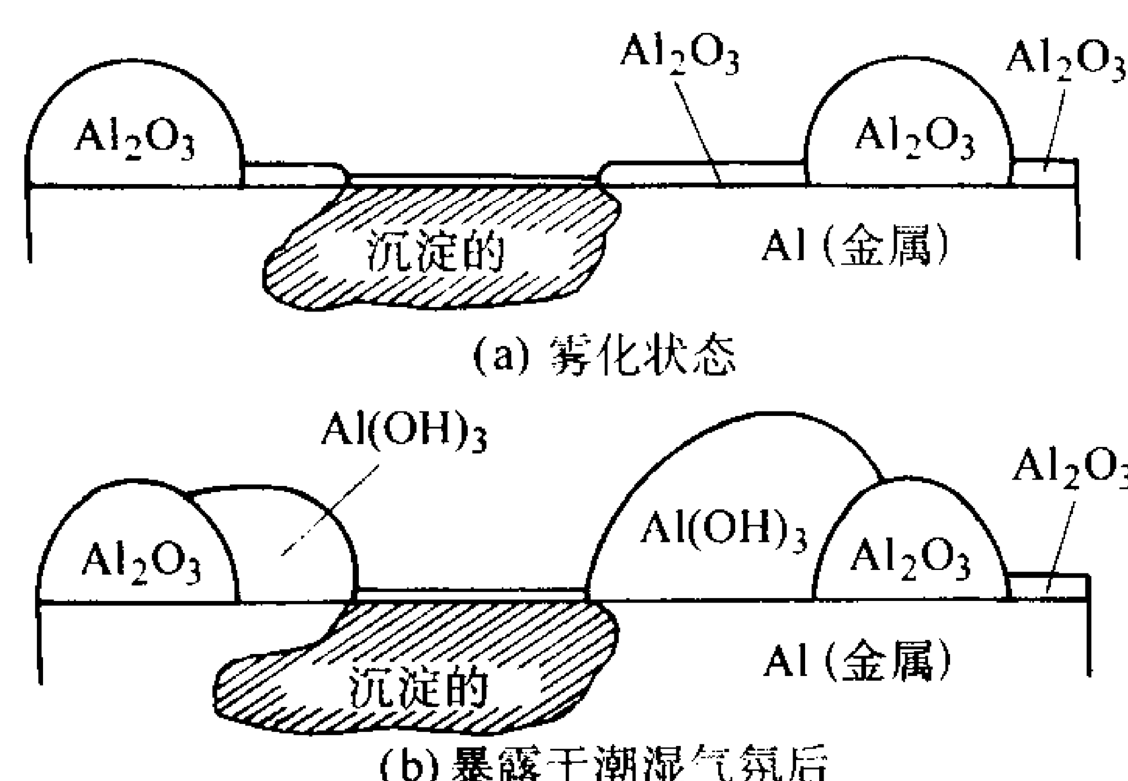


图 2.5-68 气雾化的 Al5Mn6Cr 粉末颗粒上形成的氧化物模型

铝粉的表面吸潮，通过氧化物的水合作用和特别是对细铝粉中金属铝的侵蚀，在粉末表面将与水分反应形成 Al $(OH)_3$。相对湿度最小需要为60%时，通过延长暴露于水分与温度的时间才会促进水合作用。发现锰和铬的存在可极大的抑制在合金粉末中形成 Al $(OH)_3$。

5.6 化学和物理性能

5.6.1 化学性质

非合金化雾化铝粉的化学组成见表 2.5-20。铁和硅是高纯粉末与普通粉末中主要的杂质。在许多情况下，雾化粉生产商是从附近的铝熔炼商得到普通牌号金属的铝熔液。对于高纯粉末，其金属原料一般是购造纯铝锭，然后用适当炉衬的炉子制备的。

表 2.5-20 雾化铝粉的典型化学成分(质量分数)

粉末类别	Al	Fe	Si	其他金属	
				各自	合计
雾化粉末					
典型值	99.7	—	—	—	—
最大值	—	0.25①	0.15①	0.05	0.15
高纯雾化粉末					
最小值	99.97				
典型值	99.976	0.007	0.008	—	0.009

① Fe + Si，0.3%（质量分数）max。

高纯铝耐酸侵蚀，但溶于王水。随着氢的释放和相应的可溶性铝酸盐的形成，碱性的氢氧化物溶液会快速地侵蚀铝。另外，铝与溴和碘强烈反应生成卤化物。干燥的无氧的氯气或氯化氢气体也与铝反应形成氯化铝。细铝粉暴露于卤代烃，诸如亚甲氯化物和四氯化碳时，特别是在压力下作业时，会发生剧烈反应。

铝因为其表面有一层天然的氧化物薄膜，所以在空气中是稳定的。但是，如上所述，细的铝粉暴露在潮湿环境中时，铝在化学性质上是较活泼的，与水合化形成氢氧化铝。铝粉还与水反应放出氢与形成氢氧化铝，并在反应过程中放出热量。

5.6.2 物理性质

铝粉和纯铝粉的物理性能见表 2.5-21。铝粉颗粒的实际密度接近金属铝的密度，但其松装密度和振实密度的变化都与粒度分布相关。

5.6.3 爆炸能力

许多材料，包括金属、聚合物及复合物，以粉末状态存在时都是潜在的爆炸物。这些粉尘可能是给定生产过程的产物或有害的副产品。对可能爆炸的粉末的安全管理，首先需要重视其危险性，正确的管理技术和知道防止爆炸的方法与防火技术。

表 2.5-21 雾化铝粉的典型物理性能

熔铸铝的密度/kg·m^{-3}	2 700
熔点/℃	660
沸点/℃	2 430
800℃下表面张力/N·m^{-1}	0.865
松装密度/g·cm^{-3}	0.8～1.3
振实密度/g·cm^{-3}	1.2～1.5
氧含量（质量分数）/%	0.1～1.0
氧化物熔点/℃	2 045

通常在下列条件同时存在时就可能发生爆炸：

1）粉尘云；

2）一种含氧剂；

3）点火源。

普通燃料物包括：可燃煤气、裂解的副产品、塑料和其他碳质颗粒、合金化过程中或其他熔融金属处理作业中的气相沉积物，以及铝或其他金属的粉尘云或层。普通氧化剂包括：含氧聚合物，盐的氧化物，金属氧化物（像 Fe_2O_3）、二氧化碳、水，当然，还有空气。典型的点火源包括：热表面、电弧或静电弧、自燃、自然材料、冲击火花、铝热反应，以及火柴、打火机等。

美国矿务局将不同材料的可爆炸性进行了分类，分为剧烈的、强烈的、中等的、微弱的和不爆炸的五类。这种排列仅仅描述了爆炸发生的可能性与爆炸起始和维持灾难性反应所需的传播材料的最小量之间的关系。但这些额定值没有说明反应的强度。

铝、镁和锂的可爆炸性都属于剧烈的一类。它们都是强还原剂，其发生反应时释放出巨大能量。另一方面，铜、不锈钢及镍不容易氧化，因此，在爆炸性序列中排位较低。在表 2.5-22 中，我们将金属粉末与非金属材料进行了对比。

表 2.5-22 各种粉尘的相对爆炸性

材料	低爆炸极限/kg·m^{-3}	压力升高速率/kPa·s^{-1}
铝	0.045	1 380 000
镁	0.030	1 035 000
聚乙烯	0.020	517 500
面粉	0.050	255 300
煤	0.050	138 000
咖啡	0.085	103 500

压力升高的速率是区分金属粉末（像铝和镁）与有机物（如塑料和面粉）的主要特征。如果小麦面粉能以压力升高速率 25 530 kPa/s 破坏筒形粮仓，就可以想像压力升高速率为面粉 5.6 倍的金属粉尘的破坏力是什么样子了。

爆炸性同粒度相关，如图 2.5-69 所示。用来预测爆炸性可能性的最早的准则是，样品中粒度小于 200 目（75 μm）材料的数量。有两种情况是显而易见的：第一，－200 目铝粉含量在 10%以下的铝粉一般没有爆炸性危险；第二，含量高于 10%时，发生爆炸所需最小量按指数律下降一直到强烈危险程度；含量高于 40%时爆炸性的可能性处于剧烈的水平。

1）预防措施 必须尽可能控制或排除以下三种隐患：燃料、氧化剂和点火源。表 2.5-23 列出了在建立预防措施时需要考虑的铝的几种性能。

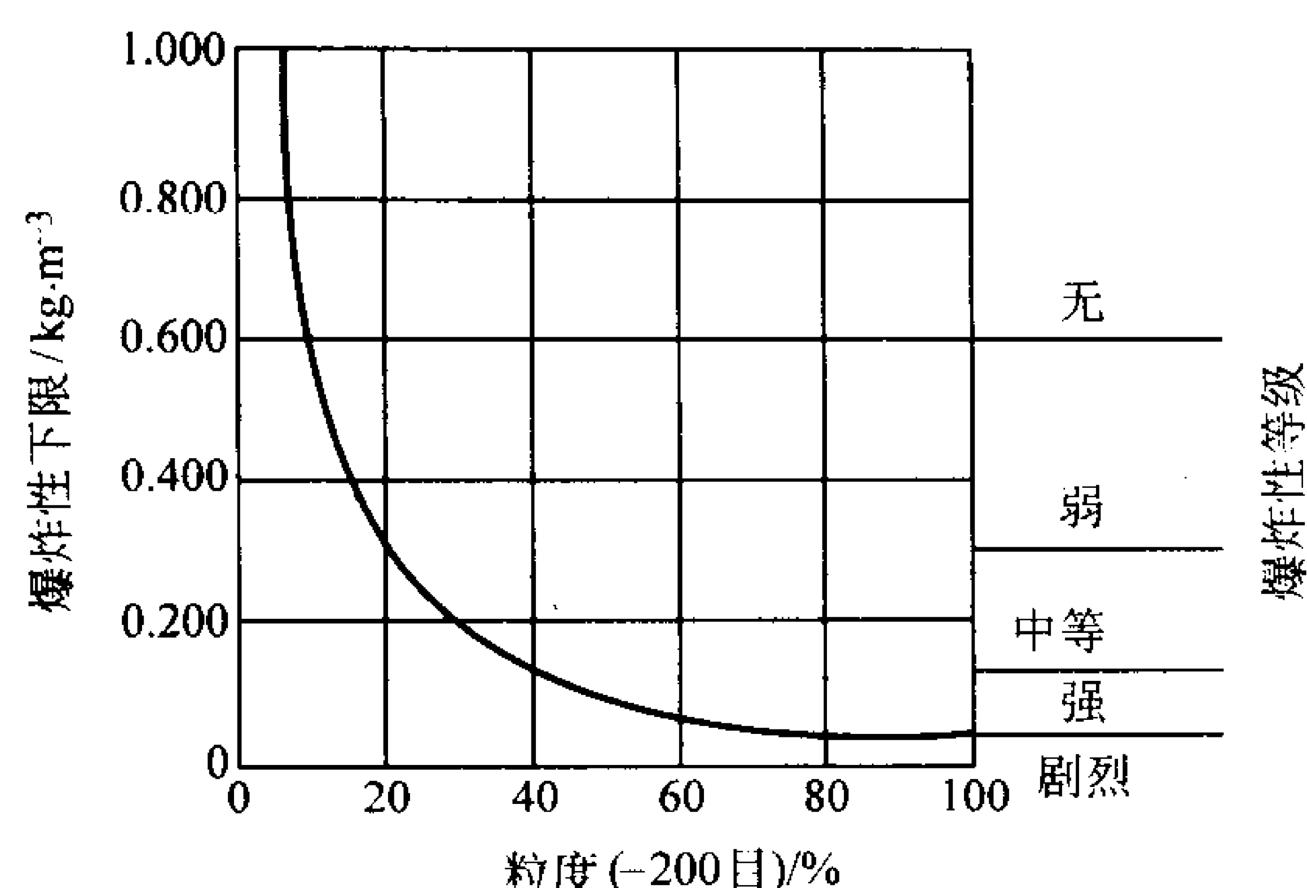


图 2.5-69　铝粉粒度对爆炸性的影响

相对爆炸性下限用粒度小于 200 目的粉末的百分含量表示

表 2.5-23　铝粉的爆炸性特征

最小浓度(爆炸下限)/$kg \cdot m^{-3}$	0.045
最小起燃能量/mJ	50
粉尘云的起燃温度/℃	650
粉尘层的起燃温度/℃	760
最大爆炸压力/kPa	503
压力升高的最大速率/$MPa \cdot s^{-1}$	140

2）在管理易爆炸粉末时要防止形成粉尘云　最有效的防止方法是，禁止用工场的空气吹走灰尘；要用天然毛刷来清理工作区域；最好使用金属做的粉尘盘或容器。

3）消除/控制点火源　最明显的点火源包括：热表面、烟、设备电接地。需要较严格管理的项目有：需要有特殊的不产生火花的手工工具，防尘/防爆电器开关，接插件和其他设备，选择采用传导性地板，特别注意焊与焊炬操作。

万一发生着火或爆炸，对付金属粉尘的一些措施是：

1）知道其危险性。

2）疏散和让活动按常规进行。

3）对于小的、局部的着火，首先报警，然后只使用灭火器或干燥的惰性颗粒材料（例如砂子）熄灭火。

4）不要用水　水和铝与其他金属粉都发生反应生成氢，这将产生更严重的情况。水通常来自有压力的水龙带，也会产生粉尘云，从而使简单的金属着火变成粉尘爆炸。当地的消防部门应该认识到金属着火的危险，并备有合适的灭火对策。

5.7　应用

铝粉具有的与其制造方法相关的物理和冶金特性，使其在许多应用中极其重要，它能推动火箭，改善个人卫生，使计算机更可靠，可精制各种奇异合金，使家庭轿车或最新的空军飞机变得更轻，更有效，同时防护阳光和潮湿侵害而保持美丽外观。铝粉在制造结构和非结构粉末冶金零件的应用上，控制着对铝的未来最振奋人心的一些新发展。

铝粉用于制造炸药，炸药生产商可以将燃烧的大量热聚结的能量与特殊岩石特性或采矿条件有关的能量释放适当匹配，从而可减低破碎岩石的成本。铝粉的能量释放特性，使其在国防与发射空间探测器中使用的固体燃料火箭成为重要要素。例如，发射一次宇宙飞船就需要 158.9 t 铝粉。在冶金工业中铝粉用作热源以及还原剂，诸如应用于生产铁合金（像铁铌合金），纯金属（如像铬）和非铁合金（像硼－铬合金）等。其他放热性应用有，热端化合物、应力释放、放热焊接、粉末切缝。

由铝粉制成的化合物在化工和塑料工业中也得到了广泛的应用。包括从高选择性催化剂到惰性填料的强还原剂。由铝粉生产的烷基铝，是生产生物降解洗涤剂和增塑剂的原料。氯化氢氧化铝和铝甘油是应用广泛的除臭剂与抗汗剂配方的成分。铝粉作为环氧树脂的填料，可减小收缩，增高热传导率一个数量级，减小热膨胀，以及减小水、氧或其他渗透剂造成的渗透性和膨胀。

用作涂料和油漆的金属颜料的薄片状铝粉，是由旋转球磨机内的钢球辗磨成的。浮起颜料上升到涂料表面，在涂在屋顶的涂料中可反射热量，防护非铝构件，诸如桥梁和容器，免受天气的破坏。仍悬浮在涂层或涂料中的非浮起颜料，用作汽车、卡车和其它产品，诸如墨水和足球头罩的金属涂料。铝粉颜料可制成不同的尺寸和形状，以满足外观的各种要求，这给产品研发者提供了广阔的自由设计空间。

在电子领域，P/M 氮化铝陶瓷（鉴于其热膨胀和热传导特性），是电子封装和基片，特别是多片状组件的优异候选材料。用来改进热导率，使一般的组件的工作温度减低 10℃，将使电路的可靠性增高 1 倍。

铝粉最令人振奋的应用是生产在运输和工业中应用的粉末冶金结构零件与非结构零件，这些粉末冶金产品，是将铝粉和其他金属粉末相混合，经压制成形状复杂的压坯，然后经烧结制成最终形或近终形制品。工业上压制－烧结的铝合金有两大类：601 AB（Am－0.25Cu－0.6Si－1Mg）和 201AB（Al－4.4Cu－0.8Si－0.5Mg）。在烧结态与热处理态，合金 601 AB 具有中等强度（抗拉强度为 237 MPa）和优异的耐腐蚀性；合金 201 AB 具有很高的力学性能（抗拉强度为 331 MPa）。

由这些材料生产的零件具有与铝相关的卓越性能：质量轻、耐腐蚀、热导率和电导率高，切削性好和适应于各种精加工，而且根据每单位体积的价格，其原材料价格具有竞争性。

然而，应用粉末冶金铝的主要推动力是能生产出形状复杂的最终形或近终形的零件，而只需要极少量或不需要切削加工。这使着同许多铸件、挤压件、锻件和车削加工件相比，粉末冶金零件具有价格竞争优势。而且，粉末冶金零件可以进一步通过热锻或冷锻消除孔隙以增高强度。这种产品的力学性能与一般熔铸合金相比较是有利的，并且比常规的压制－烧结零件的力学性能优越。粉末冶金锻造件的强度/成本比介于通常锻件和铸件之间，用于制造连焊、齿轮及活塞等。

利用快速凝固技术生产的铝粉末新产品即预合金化粉末冶金材料，其强度、韧性、疲劳、耐蚀性及高温性能都是常规熔铸合金无法达到的。将这些粉末同非金属粉末相混合生产的粉末冶金金属基复合材料（P/M MMC），在刚度、疲劳、耐磨和物理性能控制方面具有“下一代”的性能。这种新材料的应用目标是宇宙空间市场，在新的飞行器生产平台和老式飞行器改型计划中已找到应用。由于应用量较少加之计划成本费用高，结果降低了生产商和用户的应用兴趣。但是，这项技术有能力随时解决下一代产品需要解决的困难问题，在从宇宙空间到商业领域的市场，可能有效的大量应用。

铝粉制品的应用范围从装饰装潢到国防领域，从当今日常生活到尖端科技，没有这些产品，生活将是另外一种情况，它们是未来振奋人心的新发展的关键材料。

6　钛粉与钛合金粉生产

钛由于兼有低密度、良好的力学性能和耐蚀性而引人注目，成为许多航天和非航天机械设计中广泛选用的材料。最近，研制成功的钛铝合金满足了对高温强度要求高的特殊应

用。通常，钛的生产、制造和切削加工费用昂贵。随着钛铝合金的出现，合金元素含量高的合金材料的偏析问题进一步复杂化。钛粉末冶金为解决偏析问题提供了一条途径。采用粉末冶金工艺生产近终形零件，可降低生产成本，这是因为采用粉末冶金工艺可以减少常规工艺中铸锭开坯、锻造和切削加工等产生的材料损耗。合金元素含量高的合金材料，如钛铝合金，用铸锭冶金生产时，为了减小偏析需要进行多次均匀化热处理和热加工。粉末冶金制品材料的组织均匀性好，不需要采用任何特殊加工来减少偏析。粉末冶金还可生产用传统铸锭冶金工艺不能生产的钛合金和合金组织。

生产钛粉的工艺方法有很多种。其中包括化学还原、氢化/脱氢、气雾化、等离子旋转电极法和机械合金化。本文将介绍每一种工艺方法生产的粉末特性和钛粉的一些最终用途。

6.1　化学还原法

钛粉的主要来源是“海绵钛粉”，粉末的外观形貌似海绵，如图2.5-70所示。海绵钛粉是在四氯化钛还原成纯钛的过程中，生成的较小的不规则纯钛粉颗粒。金属钛的工业生产方法是，将天然的或合成的金红石（TiO_2）在碳参与下进行氯化。然后，用克罗尔镁还原法（Kroll Process）以金属镁作还原剂，或用亨特还原钛法（Hunter Process）以钠做还原剂，将四氯化钛还原成金属钛。剩余的氯化物通过真空蒸馏或水浸出除出。最后制成的海绵钛粉Cl含量为0.12%～0.15%（质量分数）。普通海绵钛粉固有的氯化物含量会导致钛制品的不能完全致密化和疲劳性能较低。钠还原的海绵钛粉的典型筛分析和化学成分分别见表2.5-24和表2.5-25。表2.5-26列出了由海绵钛粉和铝钒母合金粉生产的烧结Ti－6Al－4V合金的拉伸性能。

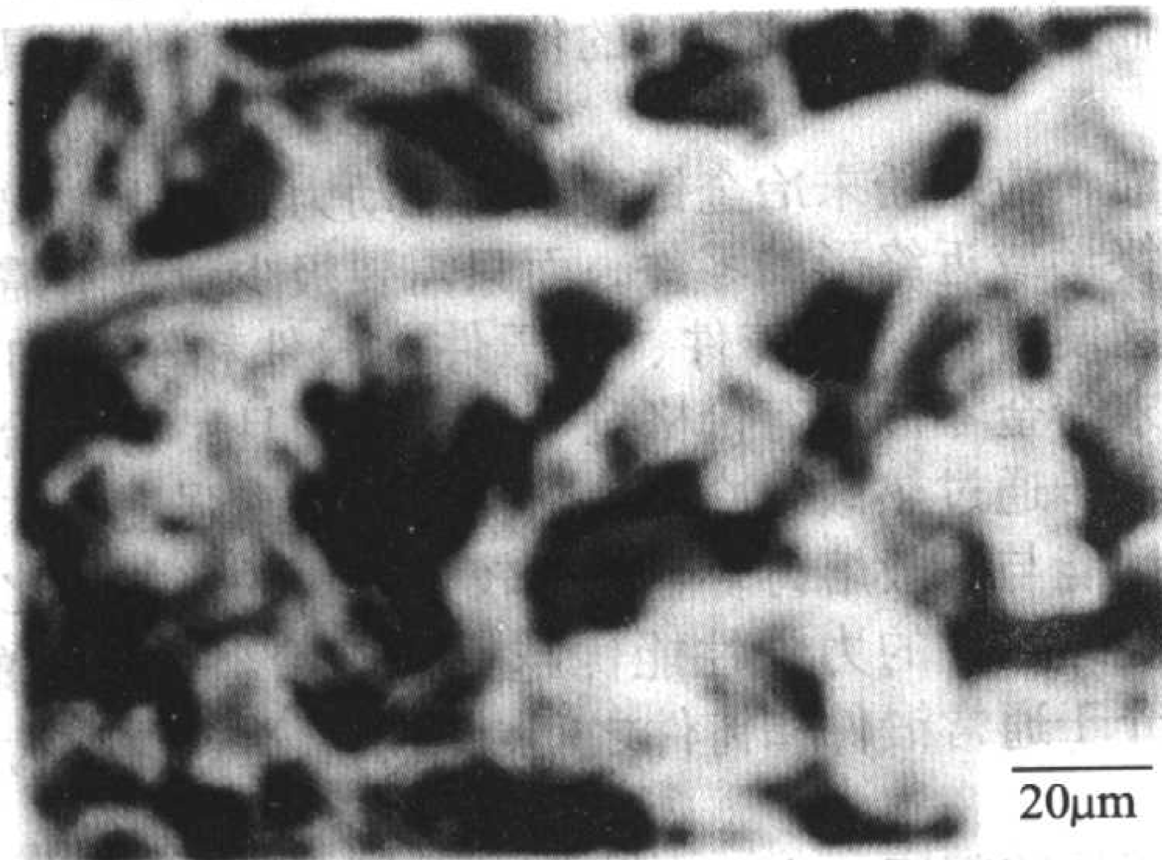


图2.5-70　Hunter法生产的海绵钛

表2.5-24　钠还原海绵钛粉的筛分析

U.S. 目数	颗粒尺寸/μm	筛上物（质量分数）/%
+80	+177	0
－80～+100	－177～+149	0.1
－100～+140	－149～+105	11.2
－140～+200	－105～+74	32.9
－200～+230	－74～+64	5.0
－230～+325	－64～+45	23.3
－325	－45	17.5

表2.5-25　Hunter法海绵钛粉和由这些海绵钛粉与Al－V母合金粉生产的烧结Ti－6Al－4V压制－烧结的烧结体的典型化学分析

元　素	成分（质量分数）/%	
	海绵钛粉	烧结压坯
Al	—	6.2
V	—	4.1
O	0.13	0.24
N	0.03	0.016
H	0.07	0.002
C	0.02	0.02
Fe	0.02	0.18
Na	0.10	0.10
Cl	0.13	0.12
Ti	余量	余量

表2.5-26　由海绵钛粉和Al－V母合金粉的混合粉制成的烧结Ti－6Al－4V合金的典型拉伸性能

材　料	0.2%屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	断面收缩率/%
冷等静压和热等静压	827	917	13	26
压制和烧结	868	945	15	25
锻轧与退火的	923	978	16	44
MIL－T－9047(最小值)	827	896	10	25

注：Hunter法生产的海绵钛粉。

在俄罗斯，工业纯钛粉是用氢化钙还原二氧化钛制得的。其反应方程式如下：



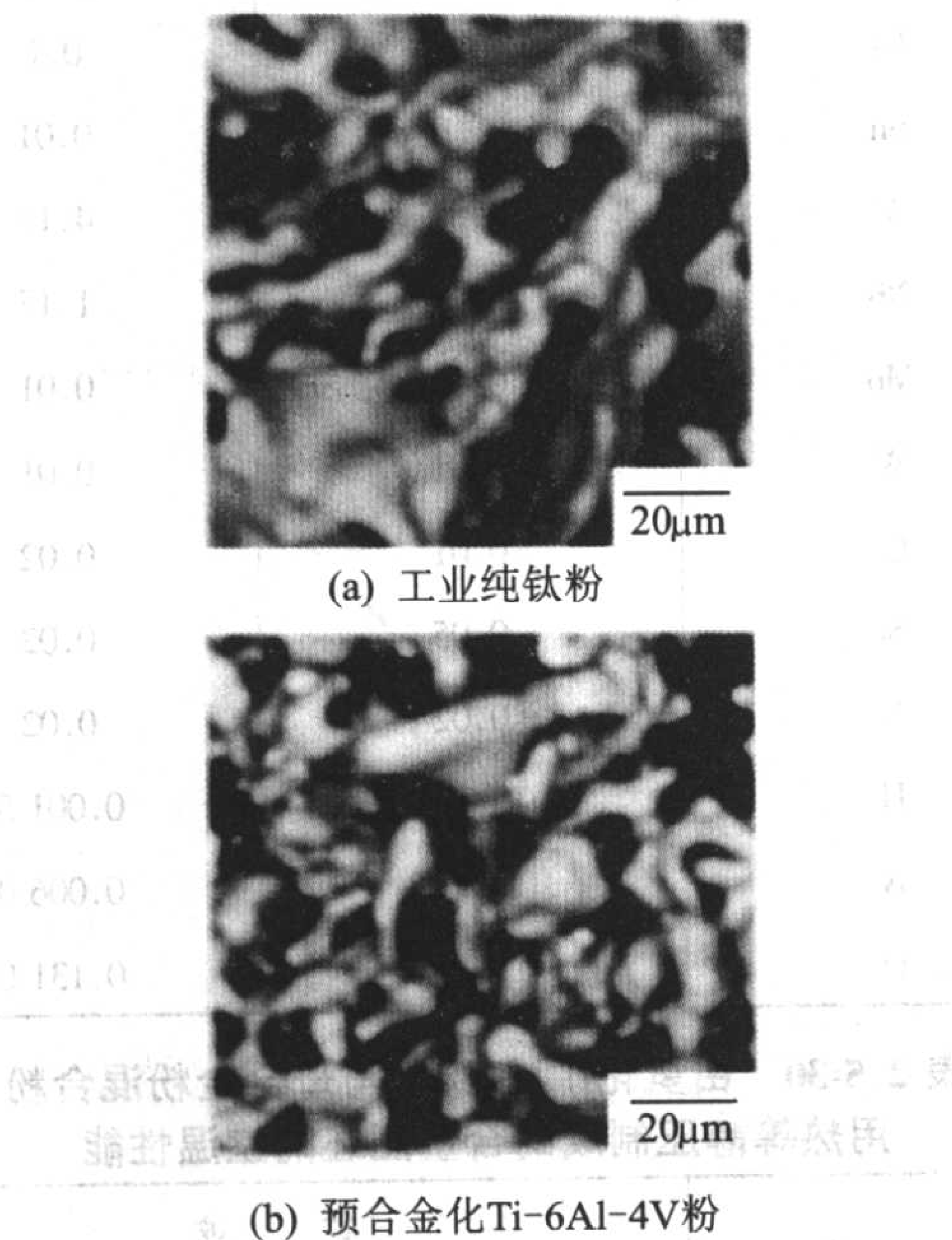
$$TiO_2 + 2CaH_2 \longrightarrow Ti + 2CaO + 2H_2$$

反应是在温度1 000℃～1 200℃范围内进行的。预合金化粉是用不同元素或母合金粉的氧化物的混合物反应制成的。由于这个方法没有用四氯化钛，所以粉末的含氯量低。表2.5-27列出了用该工艺生产的工业纯钛粉和预合金Ti－6Al－4V粉的组成。用该工艺也可直接生产钛铝化合物。

表2.5-27　氢化钙还原法生产的钛粉的化学组成

元　素	工业纯钛粉	Ti－6Al－4V粉
Al	—	4.65
V	—	3.80
Fe	0.11	—
Ni	0.07	—
C	0.03	—
N	0.06	0.06
O	0.19	0.20
H	0.34	0.30
Ca	0.04	0.06
Si	0.05	—
Cl	0.004	0.003
Ti	余量	余量

氢化钙还原法生产的粉末颗粒，其形貌（见图 2.5-71）呈海绵状，是由反应过程中熔化的小颗粒团聚而成。由于颗粒形状不规则和表面面积大，故粉末容易烧结。图 2.5-72 示工业纯钛粉的粒度分布。其平均粒径为 41 μm。用热等静压工艺固结，由氢化物还原的工业纯钛粉和母合金粉的混合粉生产出了完全致密的 Ti－6Al－4V 合金零件。表 2.5-28 示完全致密的产品的力学性能。



(a) 工业纯钛粉

(b) 预合金化Ti-6Al-4V粉

图 2.5-71　氢化钙还原法生产的粉末

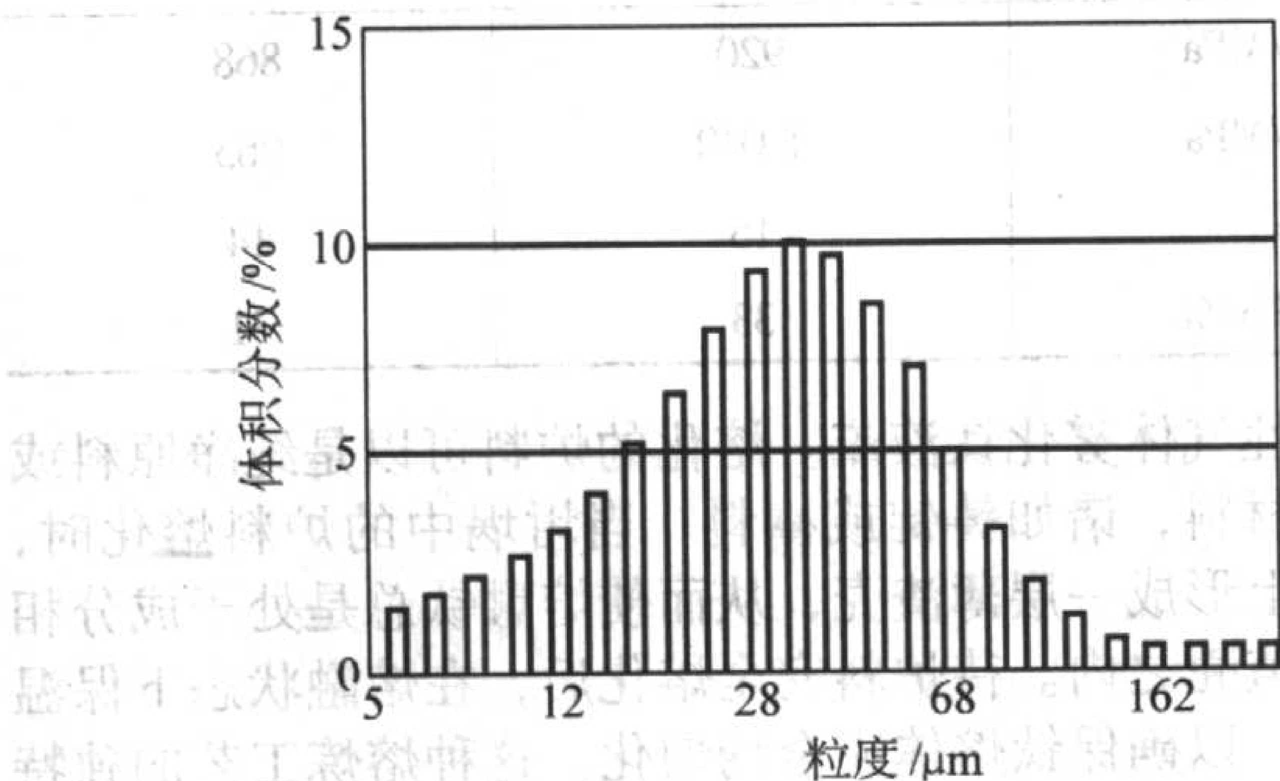


图 2.5-72　氢化钙还原法生产的工业纯钛粉的粒度分布

用电解法能生产含 Cl 量 $<400\times10^{-6}$ 的海绵钛粉。据报道，还可以用氟盐同 TiO_2 反应，接着在锌载体介质中用铝还原的方法生产含 Cl 量低的海绵钛粉。

一直在研究用来生产具有各种用途的多孔性钛板的生产工艺，其中包括在水电解槽技术中用的电解隔膜支撑架。对钛粉在汽车中的应用也进行过评价，例如制造气门弹簧座盖和连杆。据报导，这些零件证明能达到需要的力学性能，并可大幅度减轻重量。

采用冷＋热等静压工艺（CHIP）可由元素混合粉制作出完全致密的零件。由 Dynamet 技术公司开发的这种工艺是，将混合好的粉末装入橡胶模中，于流体静压下进行冷压，随后将预成形的生坯，至少烧结到 95％理论密度。最后，通过热等静压达到完全致密。将近终形烧结件切削加工到成品尺寸。图 2.5-73 示用 CHIP 工艺制造的火箭零件。

6.2　氢化/脱氢工艺

制造钛粉的氢化脱氢（HDH）法是基于钛和氢的双向可逆反应。钛同氢的亲合力很高。用在氢气氛中加热钛，钛很容易被氢化，生成氢化钛。氢化钛非常脆，容易粉碎成细粉末。用在动态真空中加热粉末，很容易脱氢。制造工业纯钛粉的最低氢化温度大约是 400℃，氢的压力为 0.007 MPa。所需的氢化时间根据原料的横截面积大小而不同。车屑通常的氢化时间是 4 h。氢化脱氢法使用的原料是各种各样的纯钛或预合金化钛材，诸如锭坯、板坯、废料或车屑。必须精

表 2.5-28　由氢化钙还原钛粉和 Al－V 母合金粉的混合粉制作的 Ti－6Al－4V 合金制品的力学性能

材　料	温　度		
	25℃	205℃	472℃
拉伸性能			
抗拉强度/MPa	966	749	594
屈服强度/MPa	865	604	465
伸长率/%	13	27	29
断面收缩率/%	32	43	48
弹性模量/GPa	117	101	91
压缩性能			
屈服强度/MPa	934	639	472
杨氏弹性模量/GPa	118	117	91
剪切性能			
极限强度/MPa	641	523	417
承受力，$e/D=1.5$①			
极限强度/MPa	1 615	1 242	993
屈服强度/MPa	1 374	999	773
承受力，$e/D=2.0$			
极限强度/MPa	2 010	1 571	1 265
屈服强度/MPa	1 643	1 222	916
平面－应变断裂韧性			
K_{IC}/MPa·$m^{-1/2}$	98②		
轴向疲劳性能			
无凹口，$R=0.1$，$K_t=1.0$			
10^3 周/MPa	930	—	—
10^5 周/MPa	700	—	—
10^7 周/MPa	375	—	—
有凹口，$R=0.1$，$K_t=1.0$			
10^3 周/MPa	550	—	—
10^5 周/MPa	375	—	—
10^7 周/MPa	190	—	—
蠕变性能			
0.2%，100 h/MPa	—	—	305
0.2%，1 000 h/MPa	—	—	235
断裂，100 h/MPa	—	—	585
断裂，1 000 h/MPa	—	—	490

① e/D —边缘距离/销直径。② 在径向有裂纹扩展的环行试样

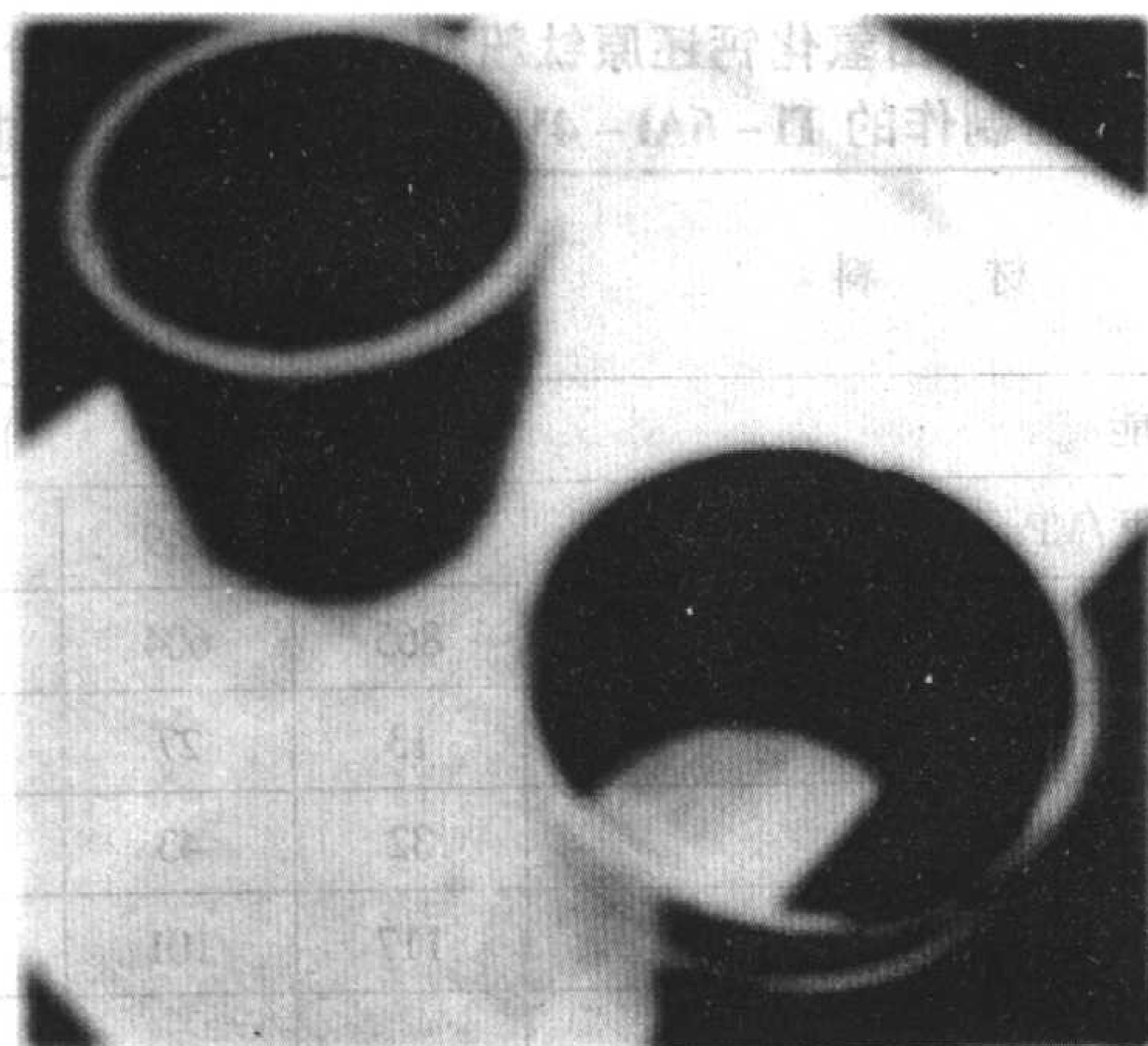


图 2.5-73 用 CHIP 工艺制造的响尾蛇导弹零件
左为近终形预成形坯；右为切削加工好的成品

细保证原料的清洁度，因为任何外界杂质都可能被带入到生产的钛粉中。制成的钛粉颗粒，如图 2.5-74 所示，呈多角状。这种钛粉适合于冷压成形，然后用烧结和/或热等静压进行致密化。图 2.5-75 示氢化/脱氢法生产的工业纯钛粉的粒度分布。在用氢化/脱氢法生产的工业纯钛粉同适当的中间母合金粉相混合，和冷等静压、烧结和热等静压工艺制造 Ti－6Al－4V 和 Ti－6Al－6V－2Sn 合金材料与制品。表 2.5-29 示合金的成分分析。表 2.5-30 示这些合金材料的室温拉伸性能。

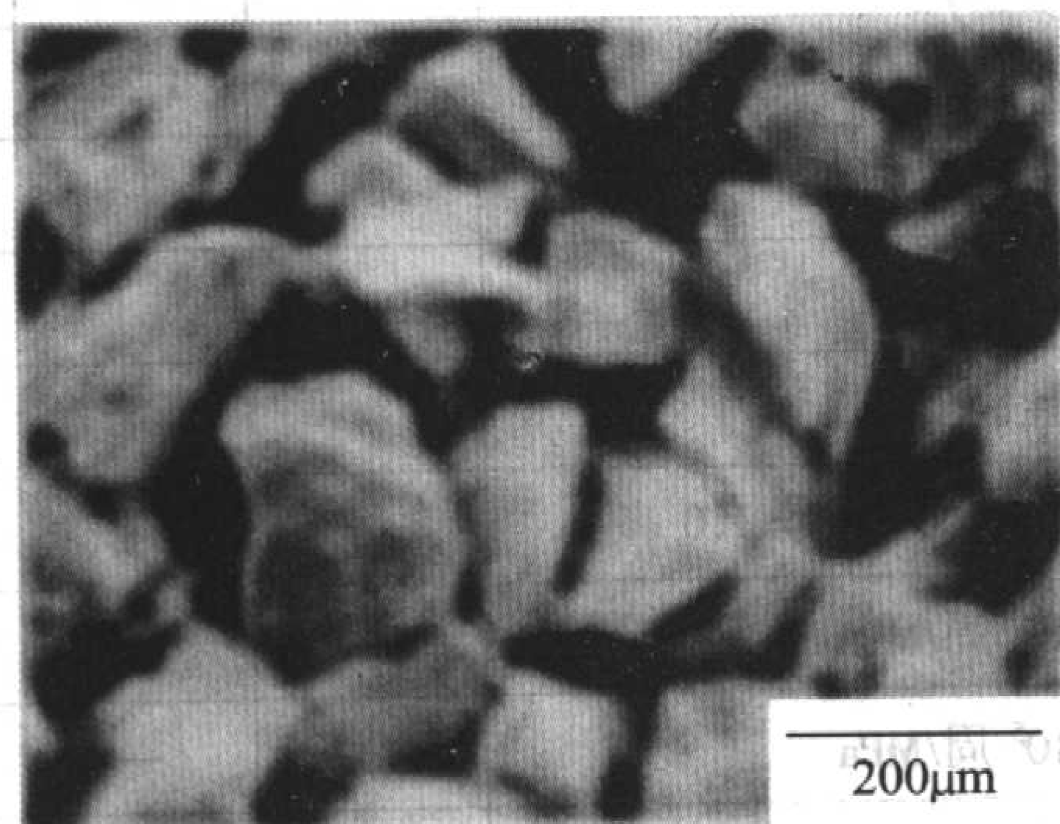


图 2.5-74 用氢化脱氢法生产的钛粉

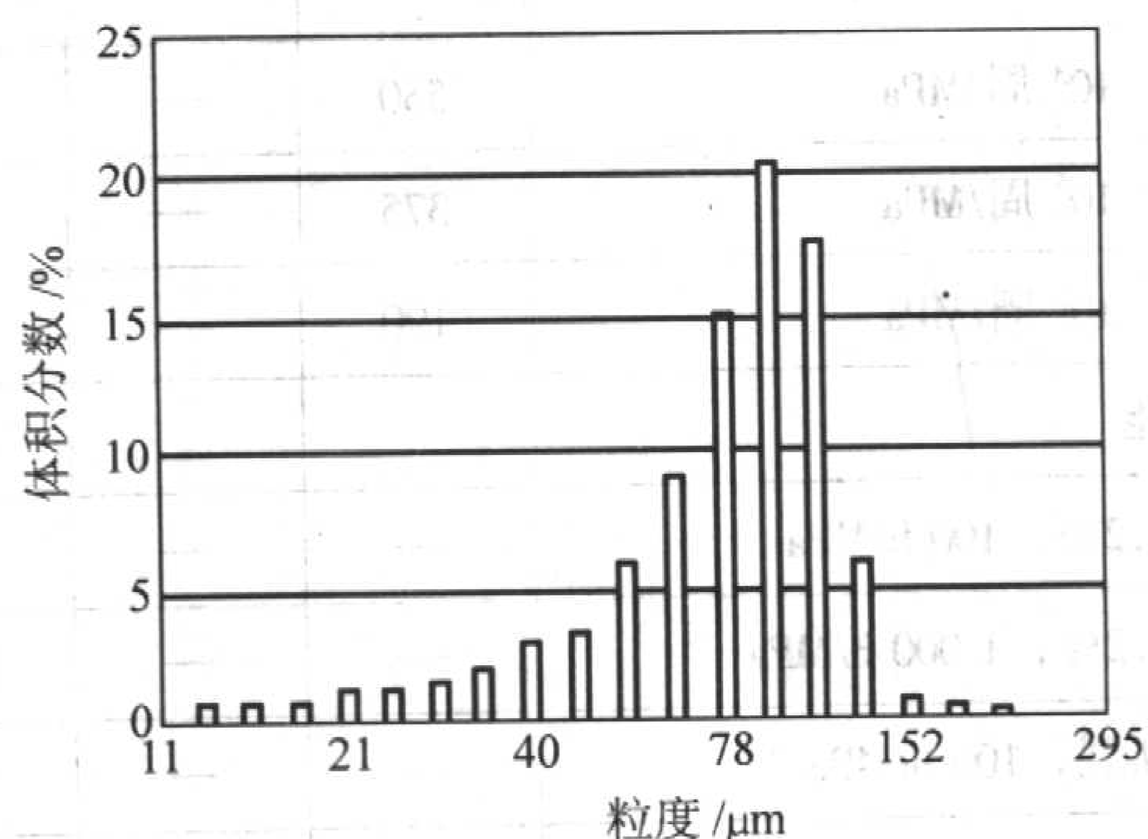


图 2.5-75 氢化/脱氢法生产的工业纯钛粉粒度分布

6.3 气雾化

钛粉的气雾化工艺（简称 TGA）是由 Crucible Materials Corporation 研发的。TGA 工艺的特点如下：

1）炉料在水冷铜坩埚内进行真空感应渣壳熔炼。
2）通过炉子底部的出钛口放出钛熔体。
3）感应加热炉底的钛熔体出口。

表 2.5-29 由氢化/脱氢工业纯钛粉与母合金粉混合粉制成的合金的成分

元素	合金	
	P662－1	P6/4－1
Al	5.65	5.09
Cu	0.73	<0.01
Fe	0.81	0.1
Sn	2.1	0.01
V	5.55	4.17
Nb	0.45	1.17
Mo	0.02	0.01
W	0.01	0.01
Cr	0.01	0.02
Si	0.05	0.02
C	0.02	0.02
H	0.002 3	0.001 5
N	0.006 0	0.006 0
O	0.106 0	0.131 0

表 2.5-30 由氢化/脱氢钛粉与母合金粉混合粉用热等静压制成的合金压坯的室温性能

性能	合金	
	P662－1	P6/4－1
屈服强度/MPa	920	868
极限强度/MPa	1 040	965
伸长率/%	15	14
断面收缩率/%	33	31

用惰性气体雾化钛液流。熔化的炉料可以是纯净原料或预合金化材料，诸如铸锭或棒料。当坩埚中的炉料熔化时，在坩埚壁上形成一层薄渣壳，从而使熔融钛总是处于成分相同的固态渣壳之内。待炉料完全熔化后，在熔融状态下保温较长时间，以确保钛熔体完全均匀化。这种熔炼工艺的独特优点是，用强感应场产生剧烈的搅拌作用和能使金属熔体长时间保温。

在 TGA 工艺中，开始放出钛熔液时，为了在渣壳底部中心局部保持熔融金属钛液，需要使用第二个感应线圈加热。液态金属通过底部的金属出口放出，然后经雾化喷嘴自由落下，雾化喷嘴内有一环形高压喷射口。高压雾化气体将金属液流粉碎成细小的金属液滴。当小金属液滴途经冷却塔落下时，很快地凝固成粉状颗粒。雾化气体携带粉末颗粒进入旋气集粉器，最后金属钛粉收集在冷的容器中。

用 TGA 法生产的粉末呈球形，且流动性好。图 2.5-76 示各种钛和钛铝化物合金粉的粒度分布。气雾化钛合金粉的典型振实密度为理论密度的 60%～70%。流速取决于合金粉种类，一般为 25～35 s（按照 ASTM B 213)。在气雾化钛和钛铝化物合金中，间隙元素最大含量 $O \leqslant 800 \times 10^{-6}$，$C \leqslant 150 \times 10^{-6}$，$N \leqslant 100 \times 10^{-6}$。用于雾化的金属熔液的碳、氮或氢的含量基本上没有增加。氧含量从原料到雾化至－35 目粉末增高了约 200×10^{-6}。图 2.5-77 和图 2.5-78 分别示粉末颗粒尺寸对 Ti－6Al－4V 和 Ti－48Al－2Cr－2Nb 粉末氧含量（原子%）的影响。由此得出：由于细粉末表面积增大，氧含量随粉末粒度的减小而增大，但粒度对氮含量没有影响。

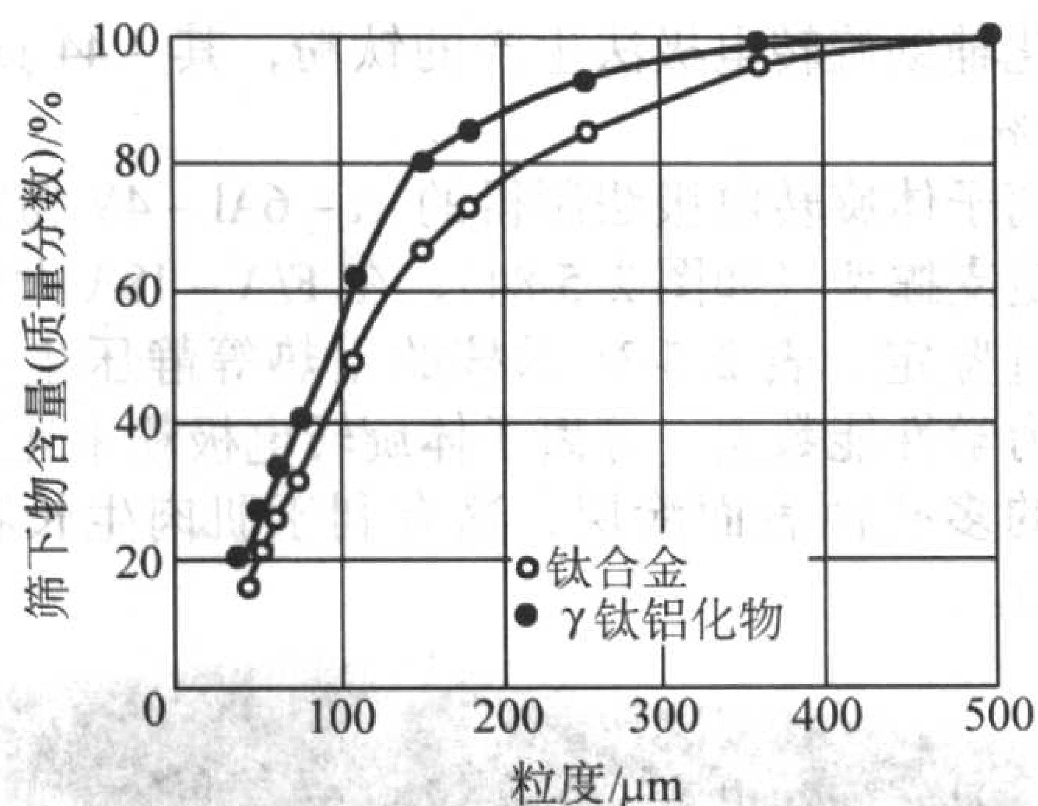


图 2.5-76　用钛气雾化法生产的钛粉的粒度分布

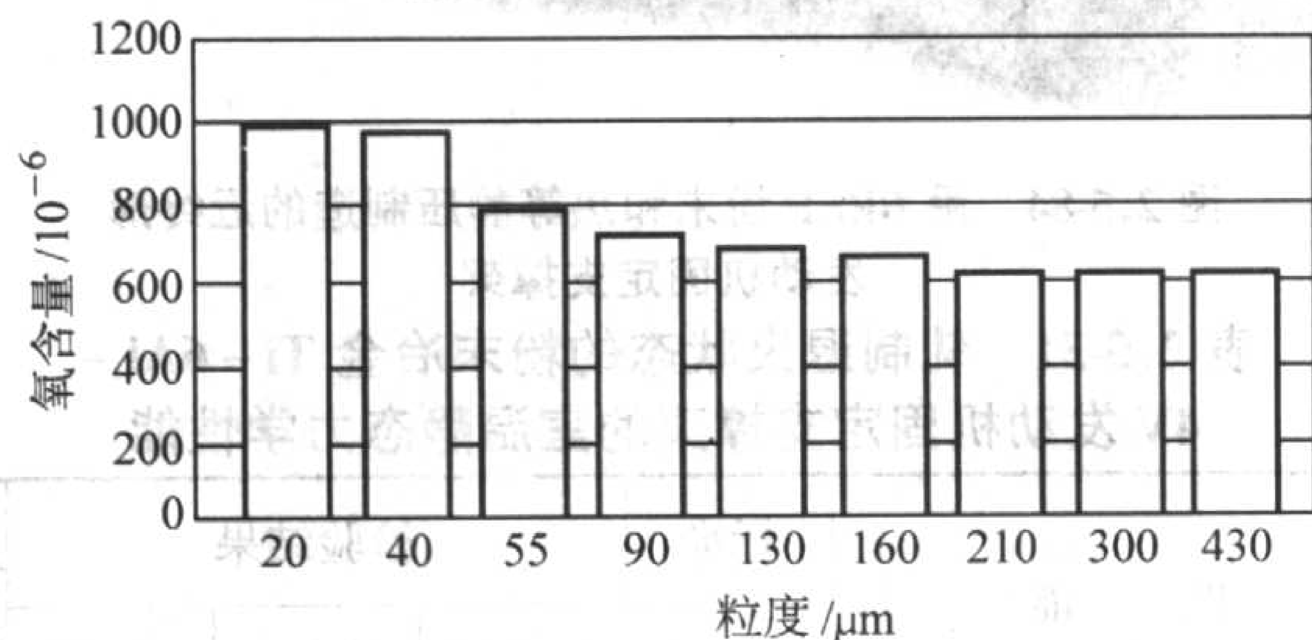


图 2.5-77　粒度对气雾化 Ti－6Al－4V 粉末氧含量的影响

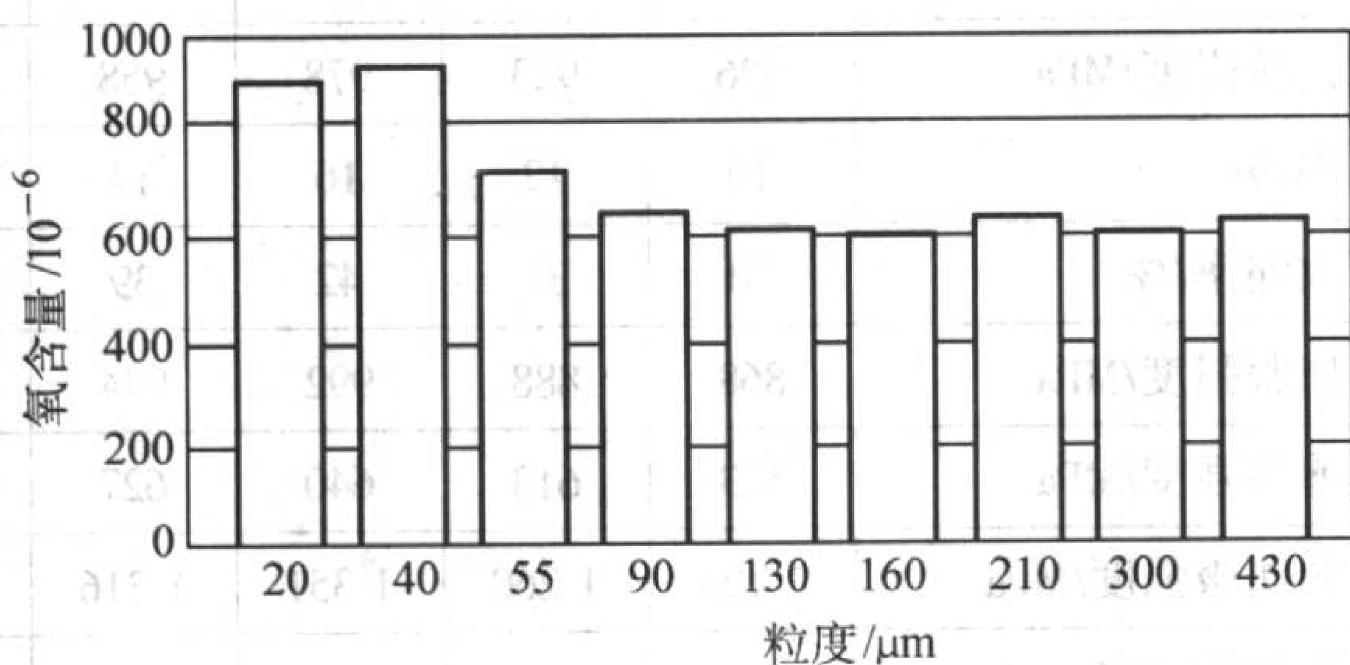


图 2.5-78　粒度对气雾化 Ti－48Al－2Cr－2Nb 粉末氧含量的影响

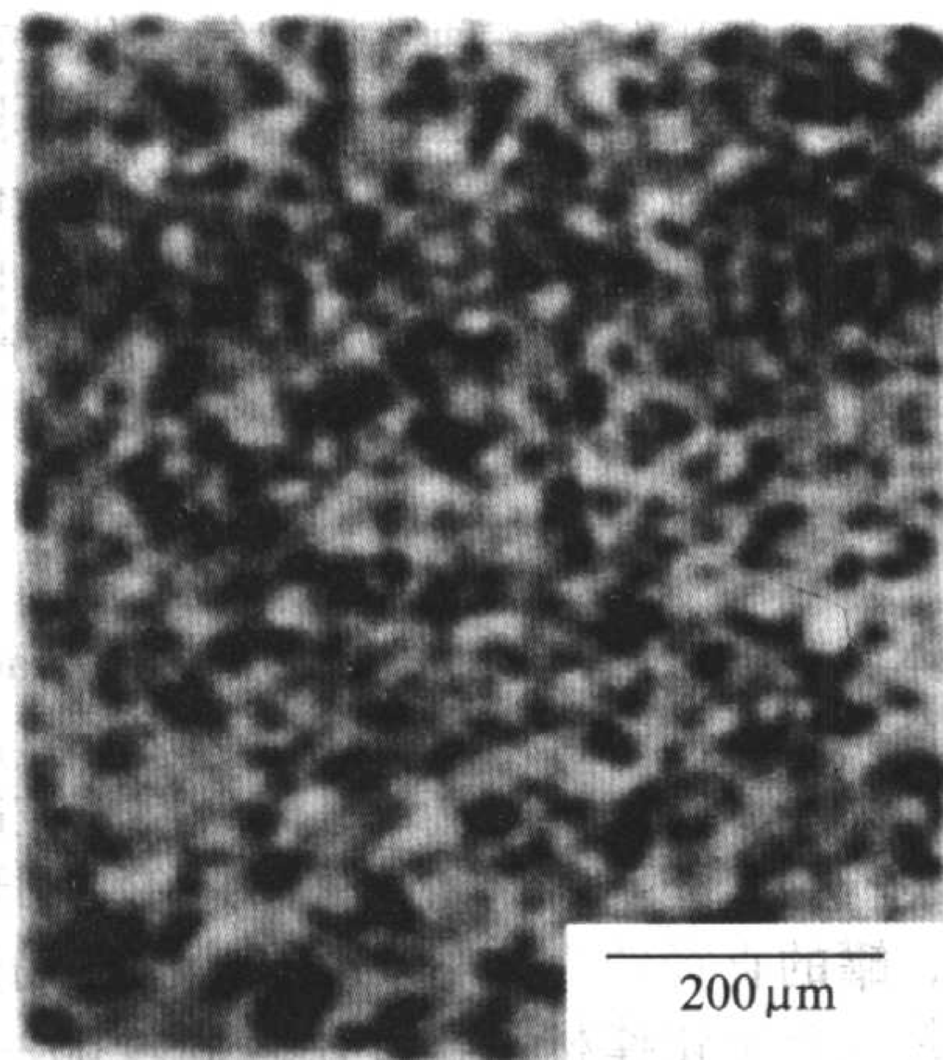


图 2.5-79　热等静压的气雾化 Ti－48Al－2Cr－2Nb（原子分数）粉末的显微观组织

TGA 工艺已用于生产各种材料，诸如工业纯钛粉、常规的 $\alpha-\beta$ 和 β 合金粉、$\alpha-2$ 和 γ 钛铝化物合金粉、以及特殊成分合金粉。这些粉末固结后，其显微组织十分均匀。图 2.5-79 示 γ 钛铝化物合金均匀的显微组织。气雾化 γ 钛铝化物合金粉末将被用于生产发动机的锻造与切削加工的预成形坯和近终形零件。正在开发由热等压板坯生产 γ 钛铝化物合金薄板的工艺，如图 2.5-80 所示。据报道，粉末冶金法比从锭坯生产薄板材效率高，成材率高。同时，粉末冶金工艺生产的薄板材强度和延性同由铸锭生产的相当。对于用 γ 钛铝化物板材作为 F－119 发动机内壳体进行过评价，以便过渡到生产的攻击战斗机与 F－22A 的发动机上。TGA 粉末的其他潜在应用包括用感应等离子沉积法和带铸造法制造金属基复合材料。正在考虑采用钛基复合材料制造涡轮发动机的各种旋转和非旋转的零件，以减低重量，增高刚度。图 2.5-81 示用带铸造法由气雾化粉末制作的 Ti－6Al－4V/SiC 复合材料环与其显微组织。

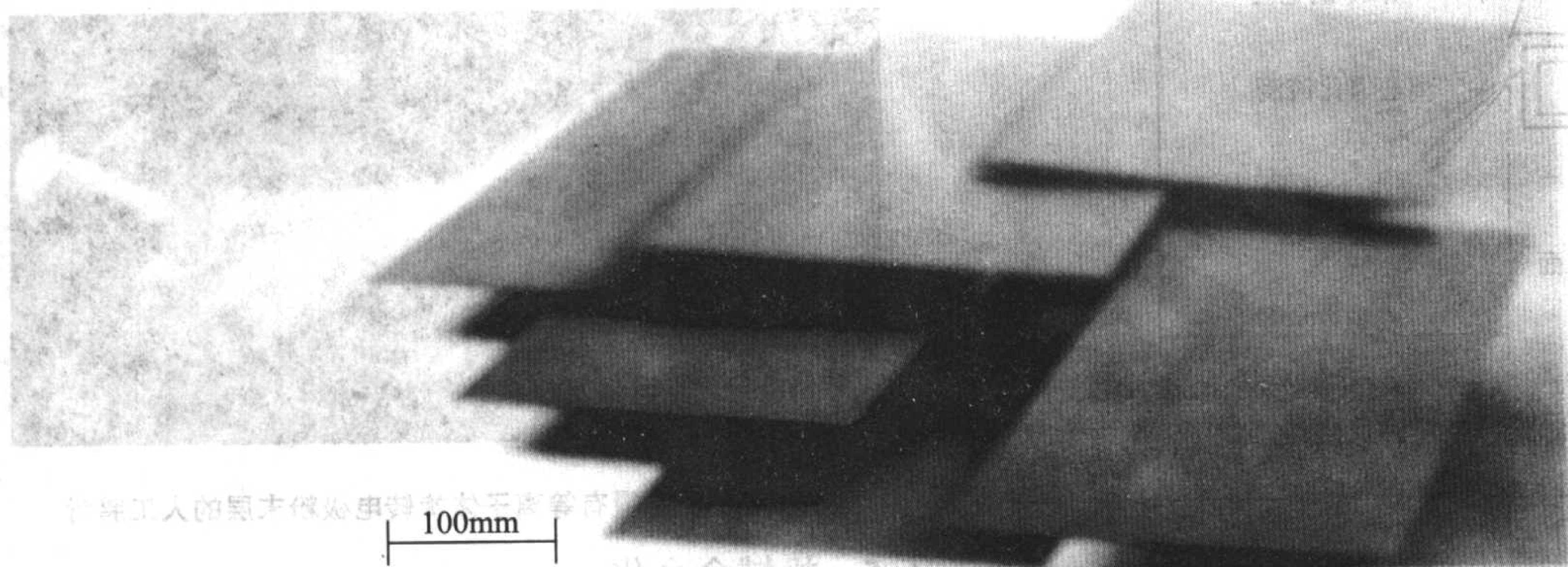
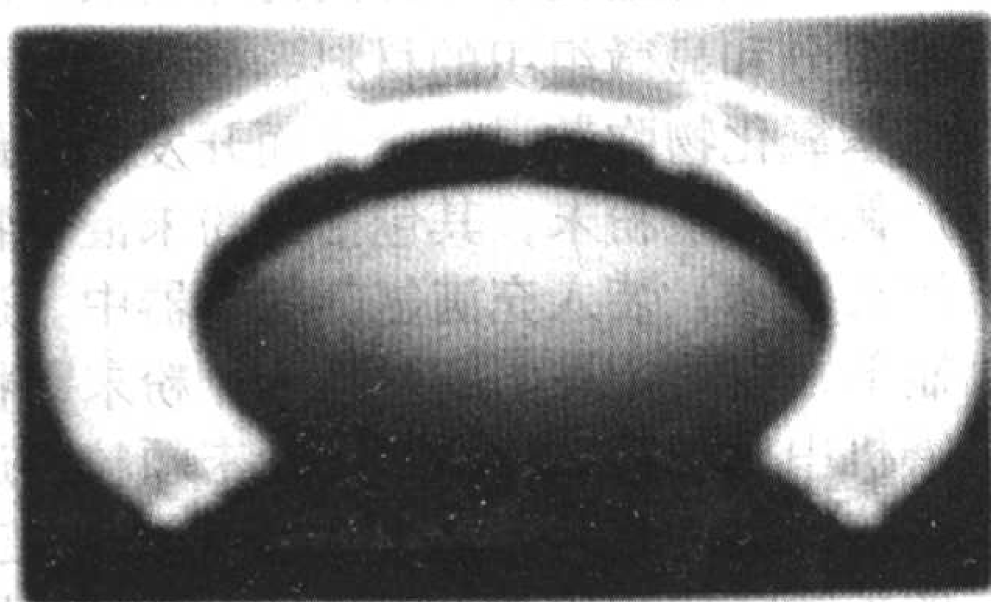
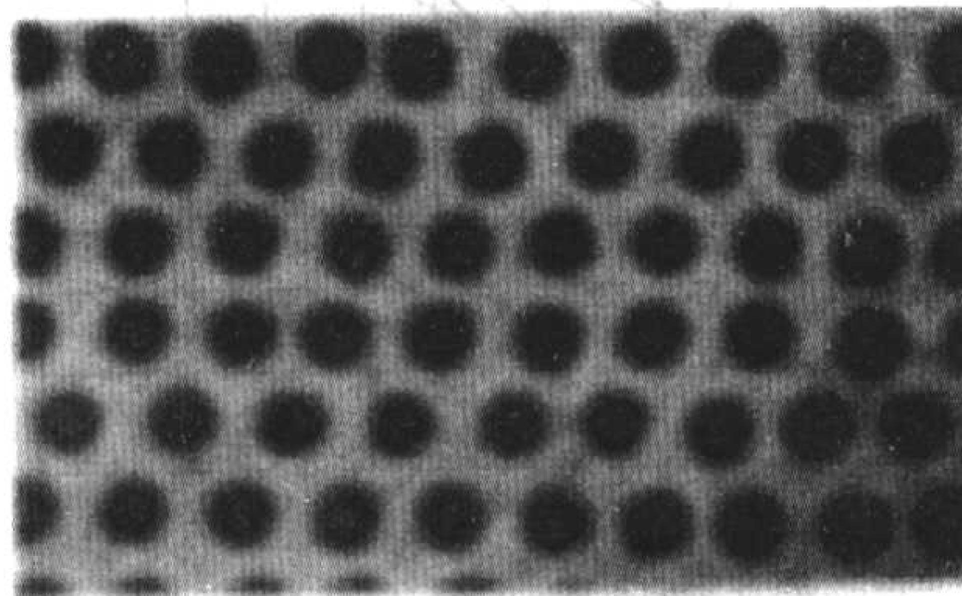


图 2.5-80　由气雾化粉末热等静压生产的 γ 钛铝化物合金薄板



(a) 含有复合材料镶嵌件的环件



(b) Ti－6Al－4V/SiC复合材料的显微结构

图 2.5-81　由气雾化粉末用带铸入制成的复合材料环

Sumitomo Sitix 也开发了一种钛粉的气雾化工艺。这个方法是，使海绵钛或钛合金棒材通过一感应线圈下降，当棒料端部熔化时，用氩气或氦气喷射熔液流，将之粉碎成细小液滴，当液滴在雾化室内涡旋时凝固，即制得细小的粉末。粉末的平均粒度小于 70 μm。该工艺现已用于生产工业纯钛粉、Ti－6Al－4V 和 Ti－36Al 合金粉末。

6.4 等离子体旋转电极法

等离子体旋转电极法（简称 PREP）是由 Starmet 开发的制造钛预合金化粉末的一种离心雾化法。这种方法是，用氦等离子体熔化高速旋转棒材的端部，熔融液滴被高速抛出并在氦气氛中飞行并凝固。熔化和雾化都是在一圆形的不锈钢罐内进行的，罐的直径约为 2 440 mm，罐内充满氦气并保持正压。电极是预合金化棒材，其直径通常为 60～65 mm，旋转转数高达 15 000 r/min。

等离子体旋转电极法制得的粉末呈球形，具有好的流动性，振实密度为理论密度的 65%。粉末的粒度取决于合金、电极直径及雾化时的旋转转数。Ti－6Al－4V 粉末的典型粒度在 100～300 μm 之间，其 d_{50} 约为 175 μm。

同气雾化粉末相比，等离子体旋转电极法制得的粉末较粗。为生产较细的粉末，研究了各种工艺方案。用大直径盘状电极和用棒状电极相比，制得的粉末平均粒度约减小 40%，并可降低原材料的成本。另一种改进的工艺是：将金属液滴在液态氩中急冷。这可大大减小粉末的粒度。还有一种方法是：将气雾化同旋转电极法进行组合，如图 2.5-82 所示。旋转电极法和等离子体旋转电极法相似，不同的是以钨电弧代替了等离子体来熔化旋转电极末端。如图 2.5-83 所示，常规旋转电极法生产的－44 μm 钛粉的含量少于 1%；

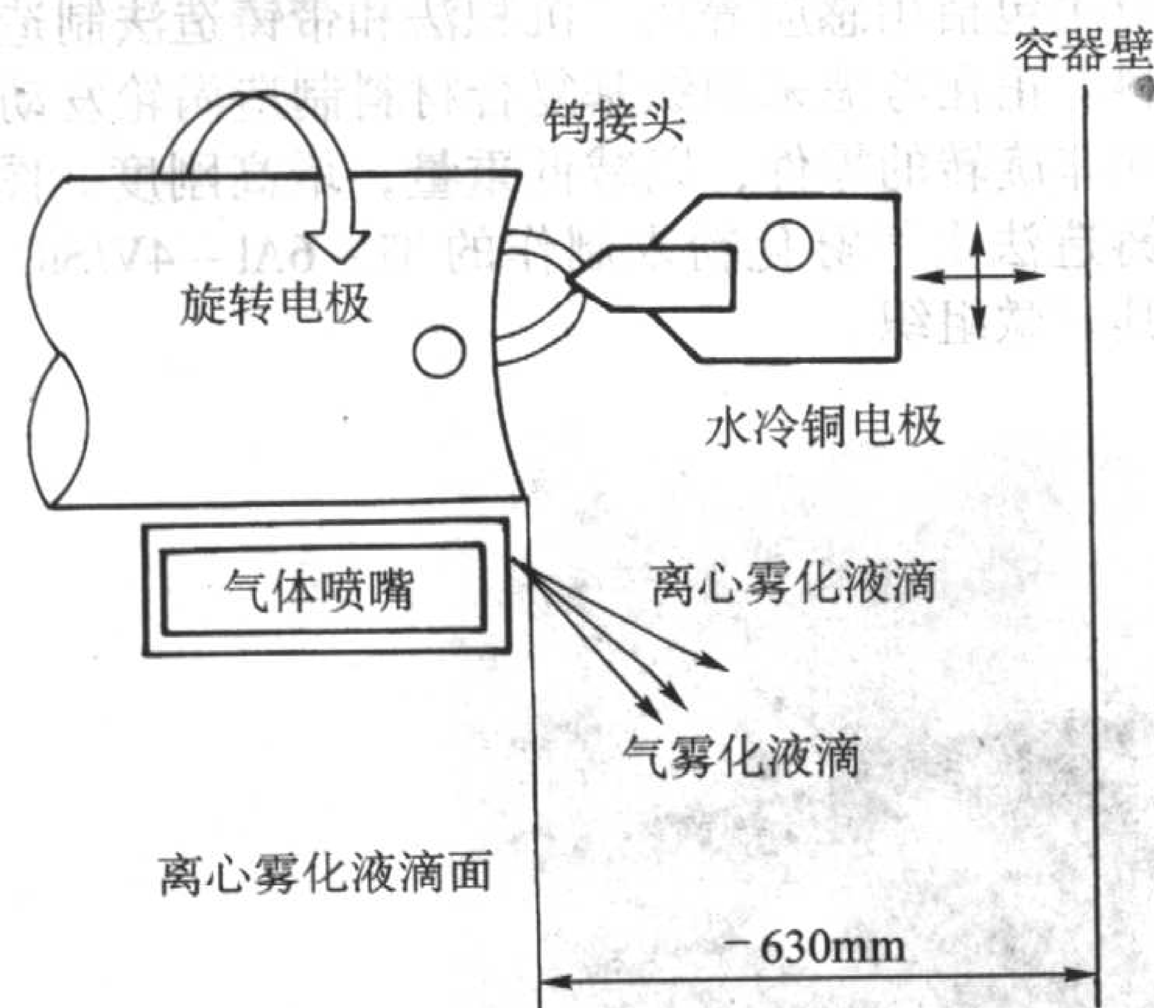


图 2.5-82 气雾化辅助旋转电极法示意图

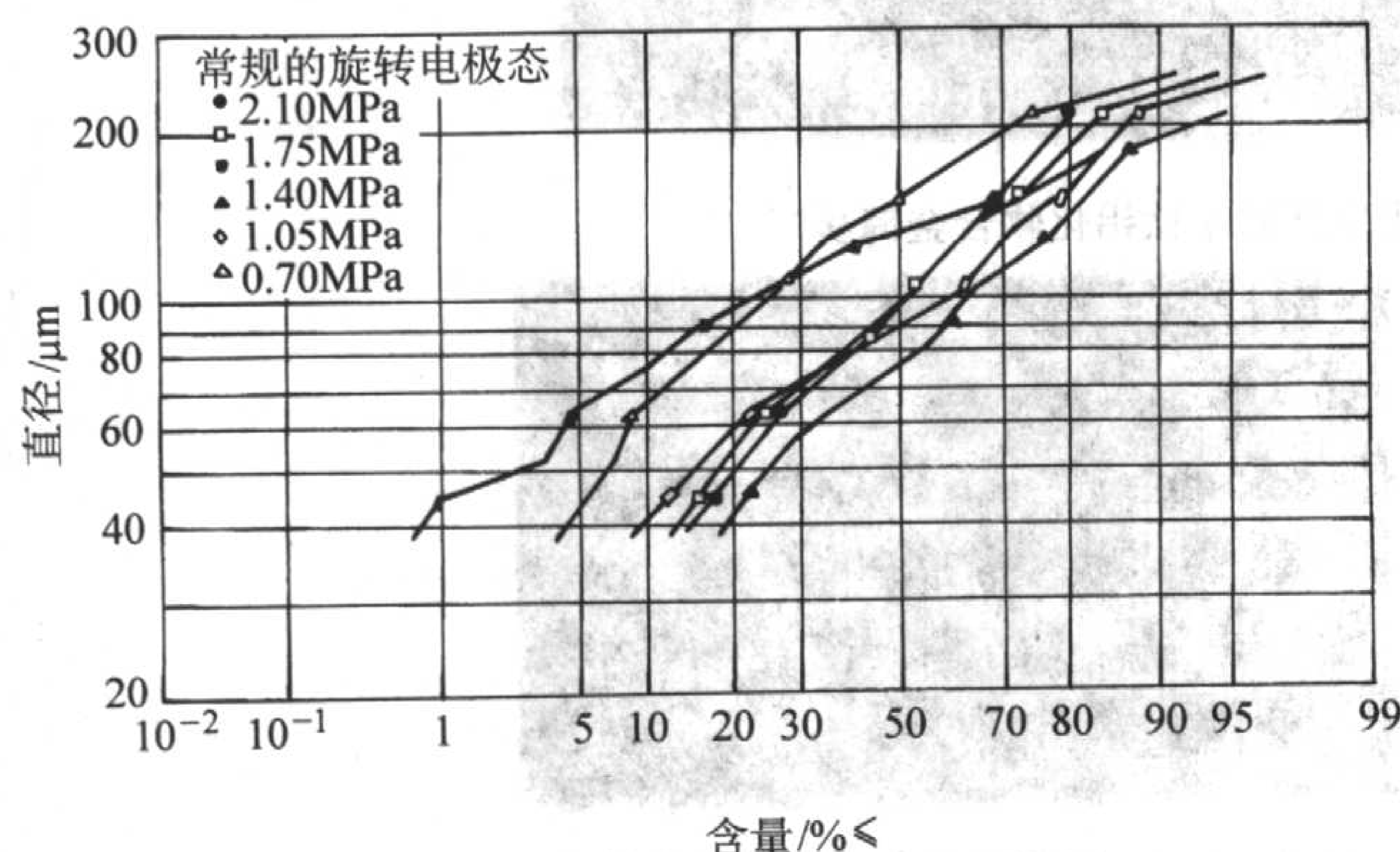


图 2.5-83 不同压力下气雾化辅助旋转电极法生产的钛粉的粒度分布

而用气雾化辅助旋转电极法生产的钛粉，其－44 μm 粉末含量大于 20%。

由等离子体旋转电极法制得的 Ti－6Al－4V 粉末生产的发动机固定支撑架（如图 2.5-84），在 F/A－18A 大黄蜂战斗机上已通过鉴定。表 2.5-31 示核的用热等静压生产的近终形零件的力学性能数据。等离子体旋转电极粉末还用于制造人工胯骨的多孔性表面涂层，这有利于肌肉生长在胯骨上（图 2.5-85）。

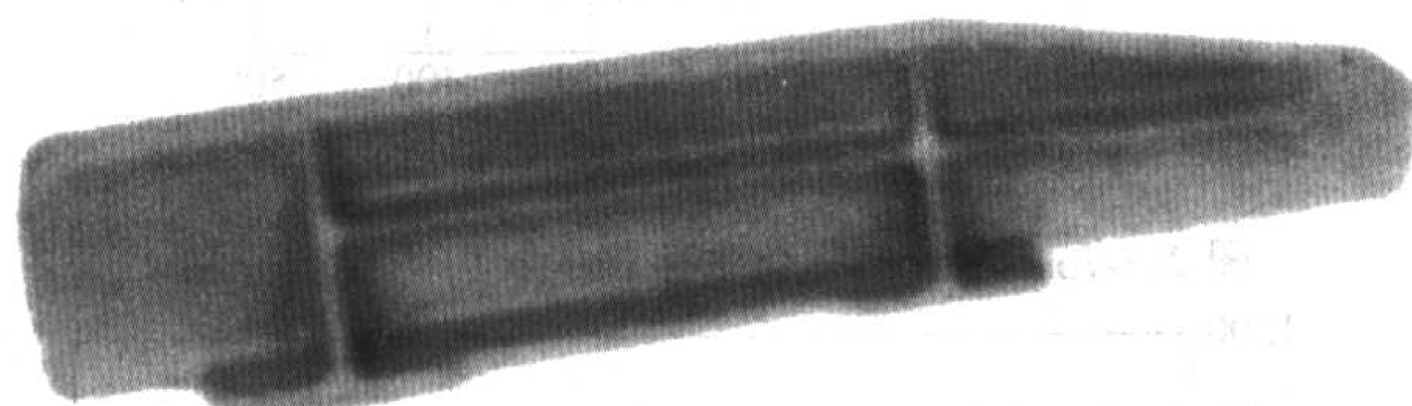


图 2.5-84 用 PREP 粉末和热等静压制造的近终形发动机固定支撑架

表 2.5-31 轧制退火状态的粉末冶金 Ti－6Al－4V 发动机固定支撑架的室温静态力学性能

性 能	标准	检验结果			试验次数
	最小值	最小值	最大值	平均值	
0.2%屈服强度/MPa	827	861	916	888	34
极限抗拉强度/MPa	896	923	978	958	34
伸长率/%	10	12	16	14	16
断面收缩率/%	20	37	42	39	16
抗压屈服强度/MPa	868	888	992	944	13
极限剪切强度/MPa	523	613	640	627	8
承受的屈服强度/MPa	1 123	1 260	1 351	1 316	8
边缘距离/销直径，$e/D=1.5$					
承受的极限强度/MPa	1 315	1 557	1 610	1 598	8

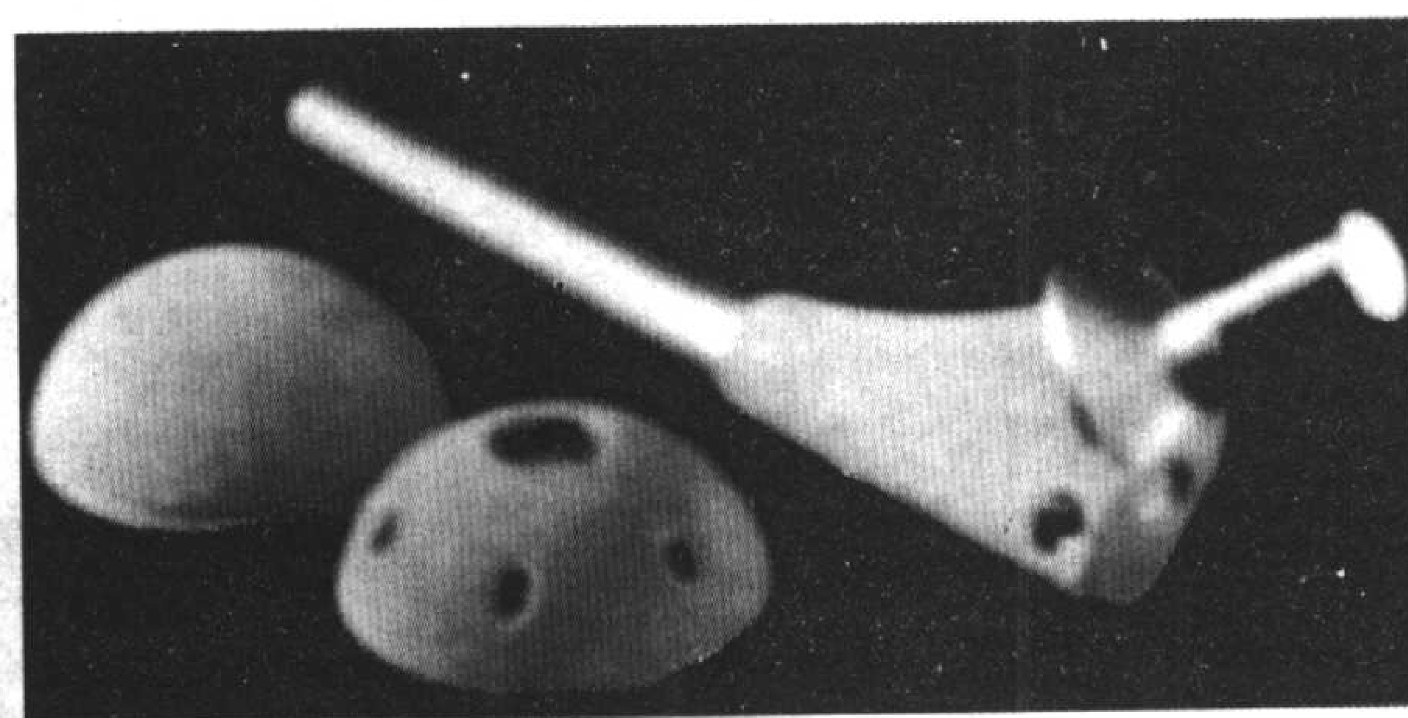


图 2.5-85 涂覆有等离子体旋转电极粉末层的人工胯骨

6.5 机械合金化

机械合金化是一种高能球磨法。用该工艺可生产具有独特组分和显微组织的材料。起初，这个方法是为生产镍基和铁基氧化物弥散强化合金而开发的。最近这种方法用于了生产钛基合金粉末，其包括将粉末混合物和研磨介质（通常是淬火钢球）装入充满氩气的容器中。通常要添加少量工艺控制剂，以防止在研磨过程中，粉末颗粒过份冷焊。在高能球磨机中对材料进行研磨，粉末颗粒经过反复焊接－断裂－再焊接，最终达到合金化。迄今，许多工作都涉及到开发材料的独特结构和显微组织特性，诸如过饱和固溶体、亚稳定结晶相、弥散强化合金、非晶相及纳米结构材料。大量文献都对机械合金化应用于钛进行过评述。还在研究用机械合金化生产纳米结构的金属间化合物和复合材料（诸如 Ti－6Al－

4V/SiC 和钛铝化物/钛硅化物）。图 2.5-86 示机械合金化粉末的一例。图 2.5-87 示用机械合金化粉末制得的材料的极细显微组织的例子。

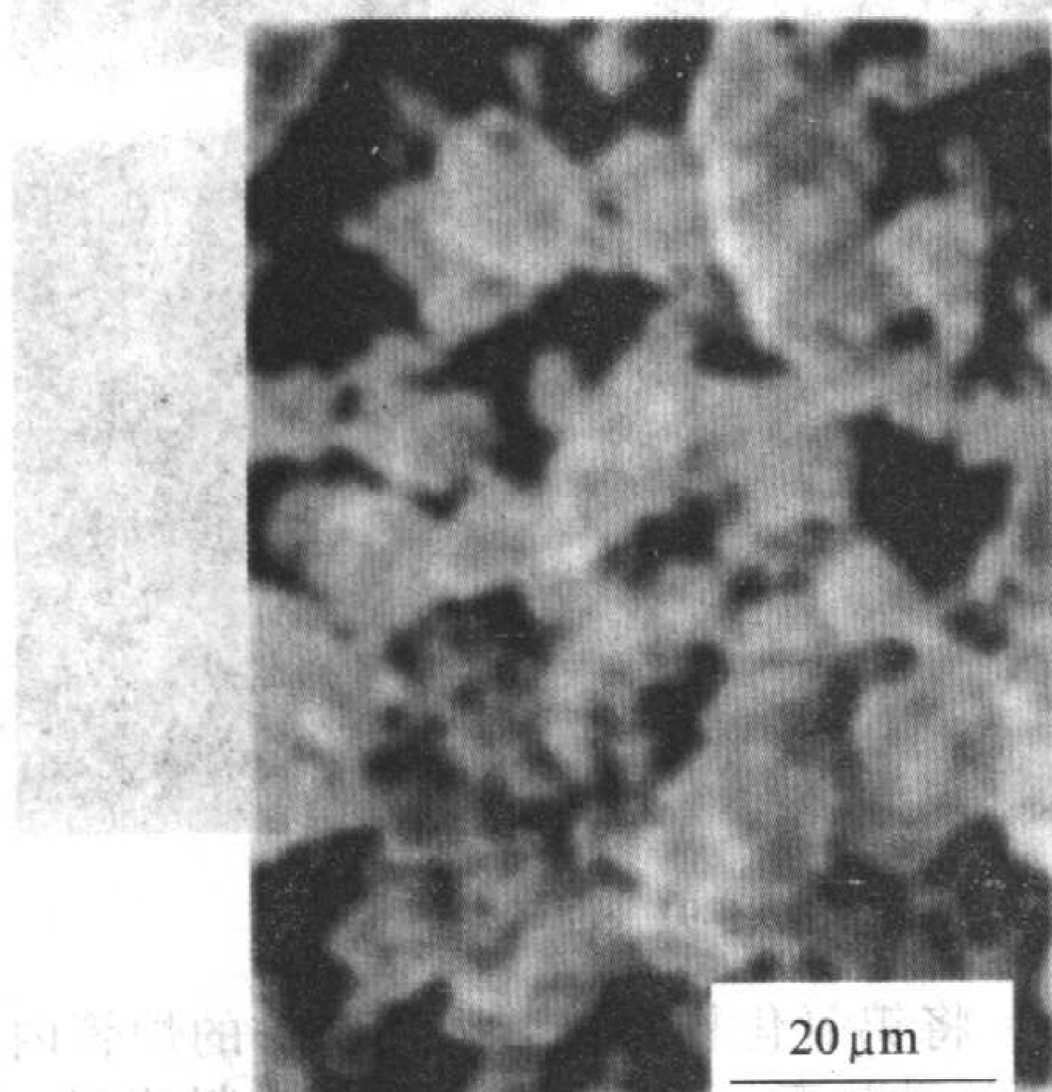


图 2.5-86　机械合金化粉末举例
原料粉为氢化钛粉和母合金粉按比例混合，
生产的粉末混合物含有 66%（体积分数）TiAl + 34% Ti_5Si_3

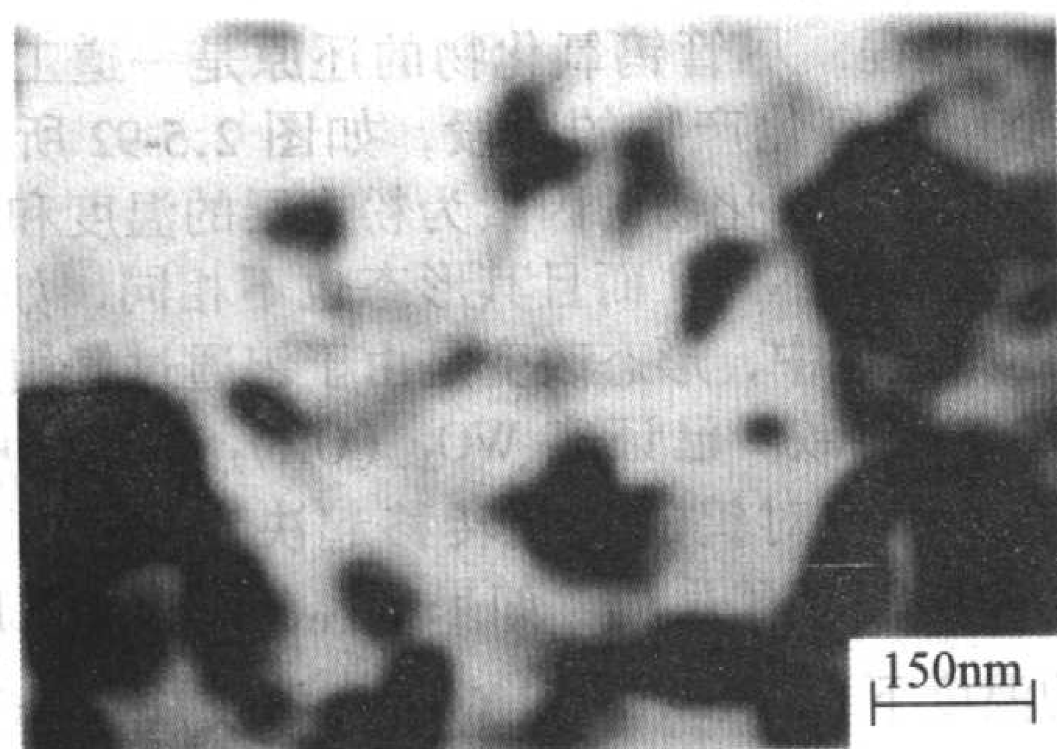


图 2.5-87　在机械合金化与热等静压后制得的 Ti－55Al（原子分数）合金的纳米晶组织

7　难熔金属粉末生产

难熔金属——钨、钼、铌、钽和铼具有共同的特征，包括高密度、高熔点和优异的耐磨性和耐酸蚀性。例如，钨的密度是铁的两倍多，在所有元素中，钨的熔点最高。这些金属都具有体心立方晶格结构（铼除外，铼的晶体结构是六方晶格）。在 500℃以上，它们都发生严重氧化。因此，使用时必须用涂层或惰性气氛予以保护。

难熔金属的制取都是首先由精矿加工成中间化学产品，然后将中间化学产品还原成金属。这些金属可能呈粉末状，将纯金属粉或合金粉再进行压制、烧结及后续加工成成品。本文讨论难熔金属和碳化物粉末生产的原材料、生产过程、粉末性能和最终处理技术。

7.1　钨粉和碳化钨粉生产

钨在 3 个经济区（美国、日本和欧洲）的主要应用量如图 2.5-88 所示。在最近 25 年，每年全球钨消耗量在 4～5 万吨之间。一半以上是用于制造碳化钨粉，生产硬质合金。但是，其它很重要的产品也大量使用钨粉，例如：高密度合金（W-Fe-Cu-Ni-Co 合金）、电触头材料（W-Cu，W-Ag）、延性钨（包括灯丝）。

钨，作为钢和高温合金的合金元素，在铁钨合金中处于主导地位。钨也少量地应用于化学产品，例如催化剂、颜料、固体润滑剂和重液体。

7.1.1　金属钨粉

（1）钨粉生产

生产钨的原料主要有白钨矿（$CaWO_4$）、黑钨矿［（Mn，Fe）WO_4］和铁钨矿（$FeWO_4$）等。在可用于生产钨的矿石中 WO_3 含量应该大于 0.1%～0.3%（质量分数）。但是自然界中钨含量能达到 2%的矿石非常稀少。矿石中 WO_3 的含量平均只有 0.5%。根据矿石中钨含量的不同，采用相应不同的浓缩工艺可以得到 WO_3 含量为 60%～70%的生成物，例如重力法和漂浮法。可以代替钨矿的重要原料为含钨废料，它们的钨含量较高。

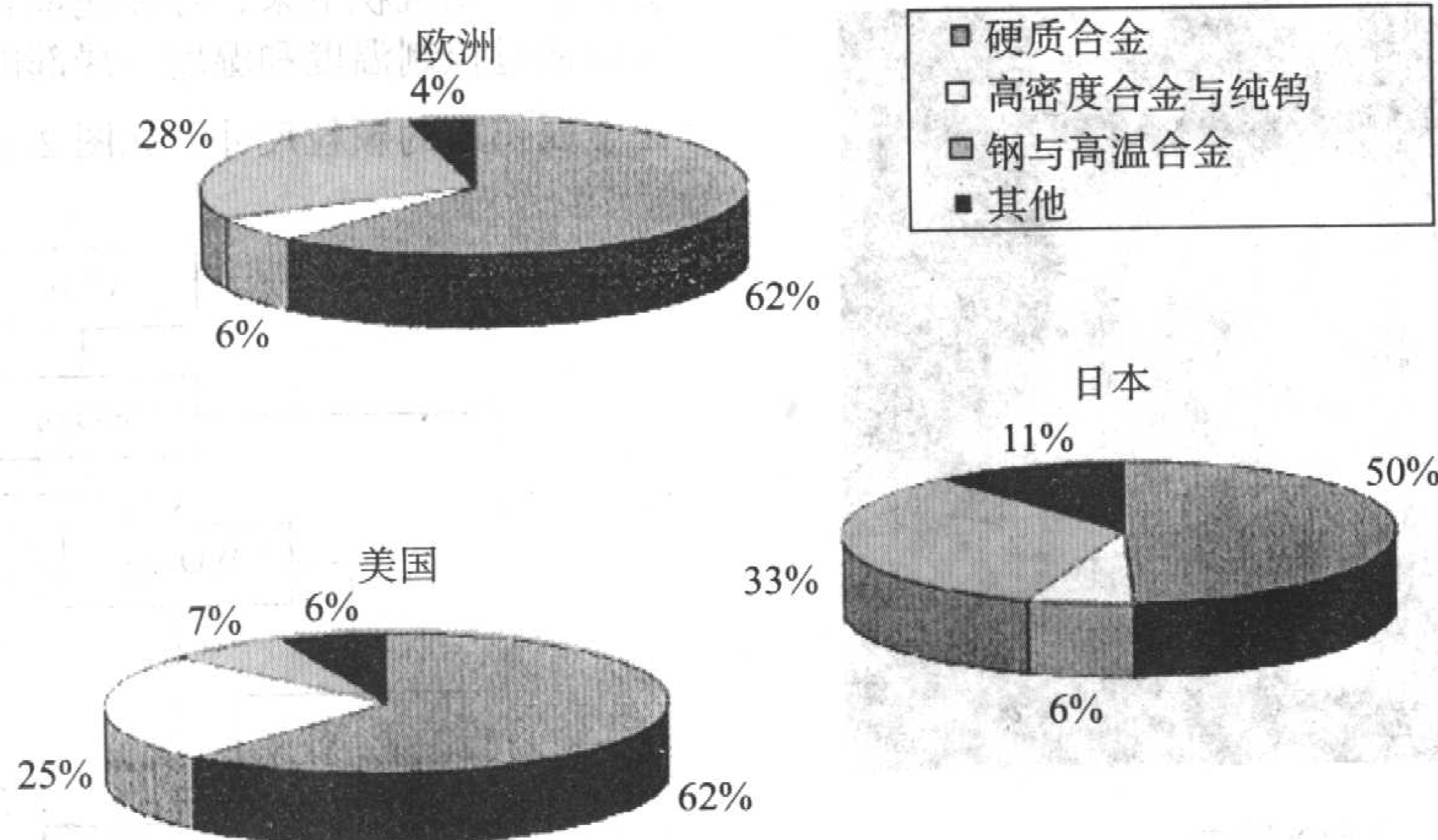
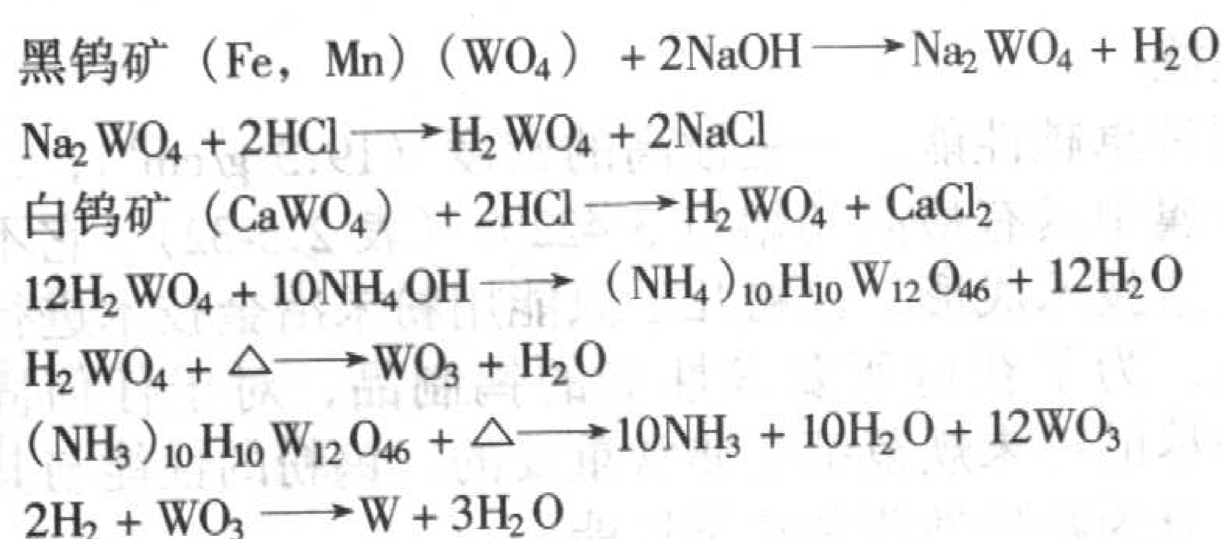


图 2.5-88　世界不同地区钨消耗量的分布图（1990 年）

钨矿和钨精矿的化学分解、典型提纯与还原反应如下：



黑钨矿（Fe，Mn）(WO_4) + 2NaOH ⟶ $Na_2WO_4 + H_2O$

$Na_2WO_4 + 2HCl \longrightarrow H_2WO_4 + 2NaCl$

白钨矿（$CaWO_4$）+ 2HCl ⟶ $H_2WO_4 + CaCl_2$

$12H_2WO_4 + 10NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_{10}H_{10}W_{12}O_{46} + 12H_2O$

$H_2WO_4 + \triangle \longrightarrow WO_3 + H_2O$

$(NH_3)_{10}H_{10}W_{12}O_{46} + \triangle \longrightarrow 10NH_3 + 10H_2O + 12WO_3$

$2H_2 + WO_3 \longrightarrow W + 3H_2O$

生产过程　从钨矿到制品的化学加工流程图示于图 2.5-89。

1）溶解工序　将含钨原料溶解于 NaOH（黑钨矿和钨屑原料）或 Na_2CO_3（白钨矿原料）溶液中形成 Na_2WO_4。

提纯工序如下：

① 硅、磷、氟、铝和砷通过沉淀除掉。

② 钠被 NH_4 交换并且形成 $(NH_4)_2WO_4$ 溶液。这是通过溶剂萃取，即溶液离子交换过程完成的。通过脂肪胺溶于异癸醇和煤油中将钨萃取出来。最后工序是在氨水中再萃取。

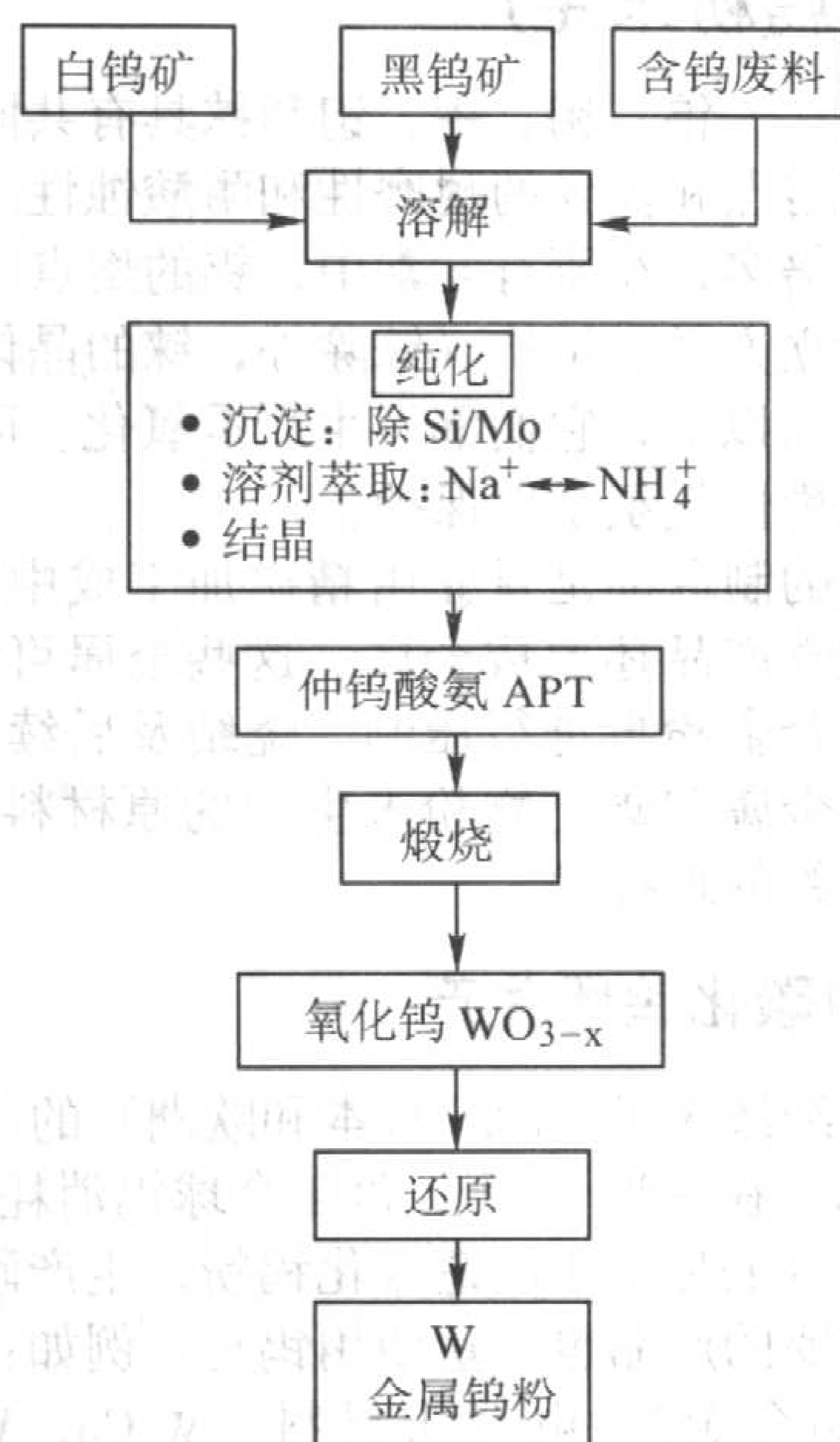


图 2.5-89　金属钨粉生产流程图

③ 水和氨蒸发后，仲钨酸氨（APT）结晶出来。APT 是生产高纯钨和碳化钨的中间产物。其他的中间产物如钨酸，由于没有工业价值现在已经完全不生产了。

2）焙烧工序　在回转炉内将 APT 加热到 400～900℃时，氨和水被除去，生成钨氧化物。在过量空气的气氛下，生成物为黄色（WO_3，黄色氧化钨）；在少量空气下，将生成蓝色氧化物（WO_{3-x}，蓝色氧化钨）。

3）还原工序　用氢气将钨氧化物还原成钨粉。现在工业用的还原炉有两种。一种是多管推进式炉（图 2.5-90），另一种是回转炉（图 2.5-91）。



图 2.5-90　多管推进式炉

① 多管推杆式炉　将钨的氧化物装入扁平金属舟中，将金属舟推进炉管中。在整个还原过程中，粉末层是静态的。粉层厚度和推进周期可以改变，加热带温度可以控制。典型的还原温度范围为 600～1 100℃，氢气通常是反向流动。还原过程中，粉末层产生的水分的消除受氢气流动速度的影响。通过改变还原参数，如还原温度和粉末层的厚度，粉末颗粒的尺寸可控制在 0.1～100 μm 范围内。生产细粉比生产粗粉的效率低。多管式还原炉的优点是，可以非常灵活的生产不同粒度的粉末。

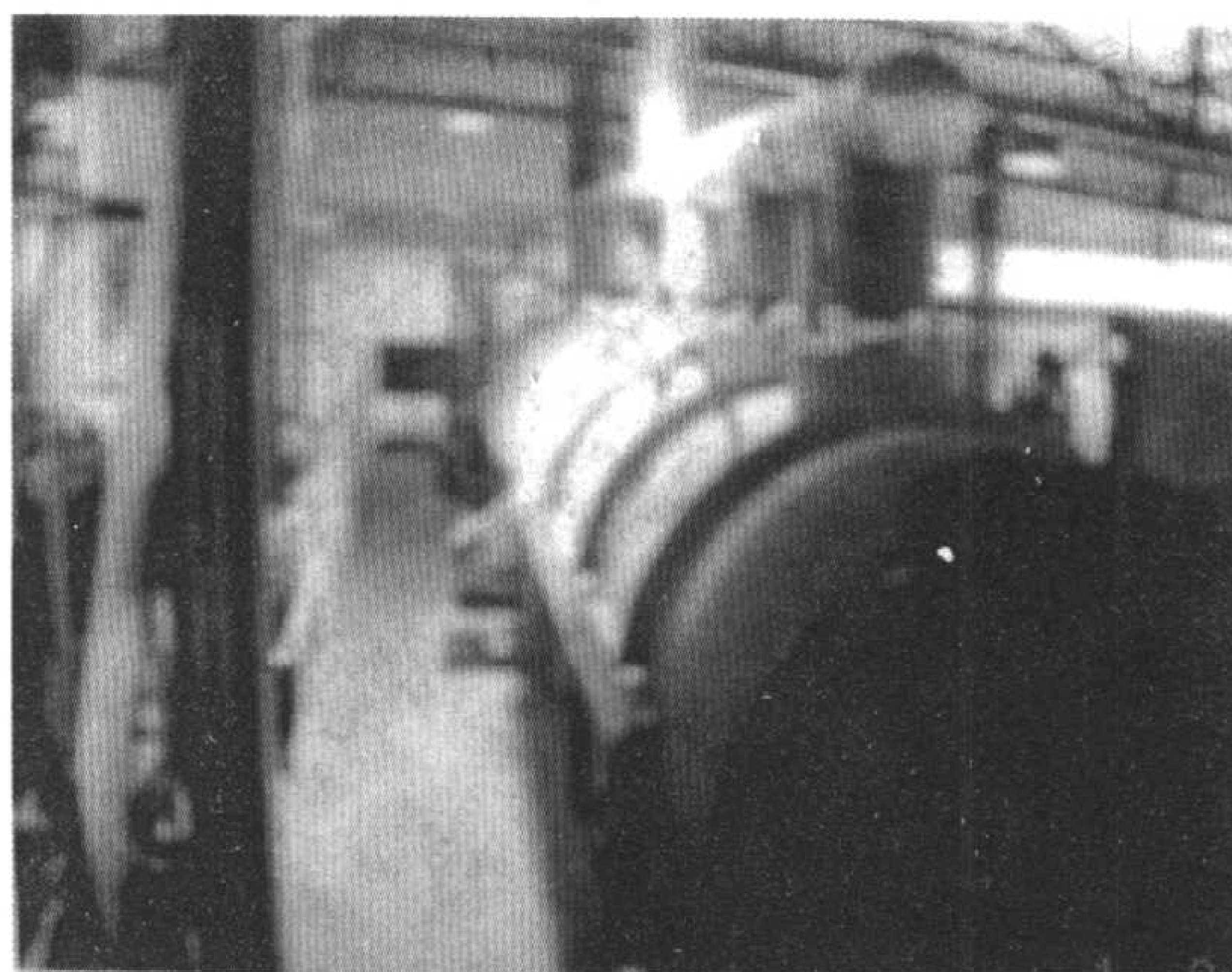


图 2.5-91　回转炉

② 回转炉　将钨氧化物直接装入回转炉的炉管内。粉末层在炉内处于运动状态。粉末层的厚度由进料速度、旋转速度、炉的倾斜度和炉内提升机构控制。还原温度与推进式炉的温度相当，大多数情况下氢气流动也是反向流动。对于改变粉末颗粒尺寸的控制不如推进式炉灵活。目前主要用于连续生产 1～3 μm 的钨粉。

③ 还原过程　尽管钨氧化物的还原是一道工序，但是要经过多个中间氧化产物的阶段，如图 2.5-92 所示。决定还原生成哪种中间氧化物的因素为粉末层的温度和湿度。中间氧化物不仅颜色不同，而且其形态也不相同，如图 2.5-93 所示。在还原过程中，形态改变是由于钨通过气相的化学气态转移（CVT）所致。已证实 $WO_2(OH)_2$ 是系统中最容易挥发的化合物，它对钨的气相转移起决定作用。图 2.5-94 示从 WO_2 到 W 的 CVT 反应。如果 p_{H_2O}/p_{H_2} 的分压比足够低（在一定的温度下），从 WO_2 到 W 的还原反应就会开始。从热力学观点来看，WO_2 和 W 都可能生成 $WO_2(OH)_2$，但是在 W 上平衡压较低，所以产生从 WO_2 到 W 的化学气态转移，金属钨沉积下来，导致钨晶体的生长。根据 CVT 机理，可以通过控制温度和湿度（局部的 p_{H_2O}/p_{H_2} 的压力比）来控制金属钨粉的颗粒尺寸，如图 2.5-95 所示。

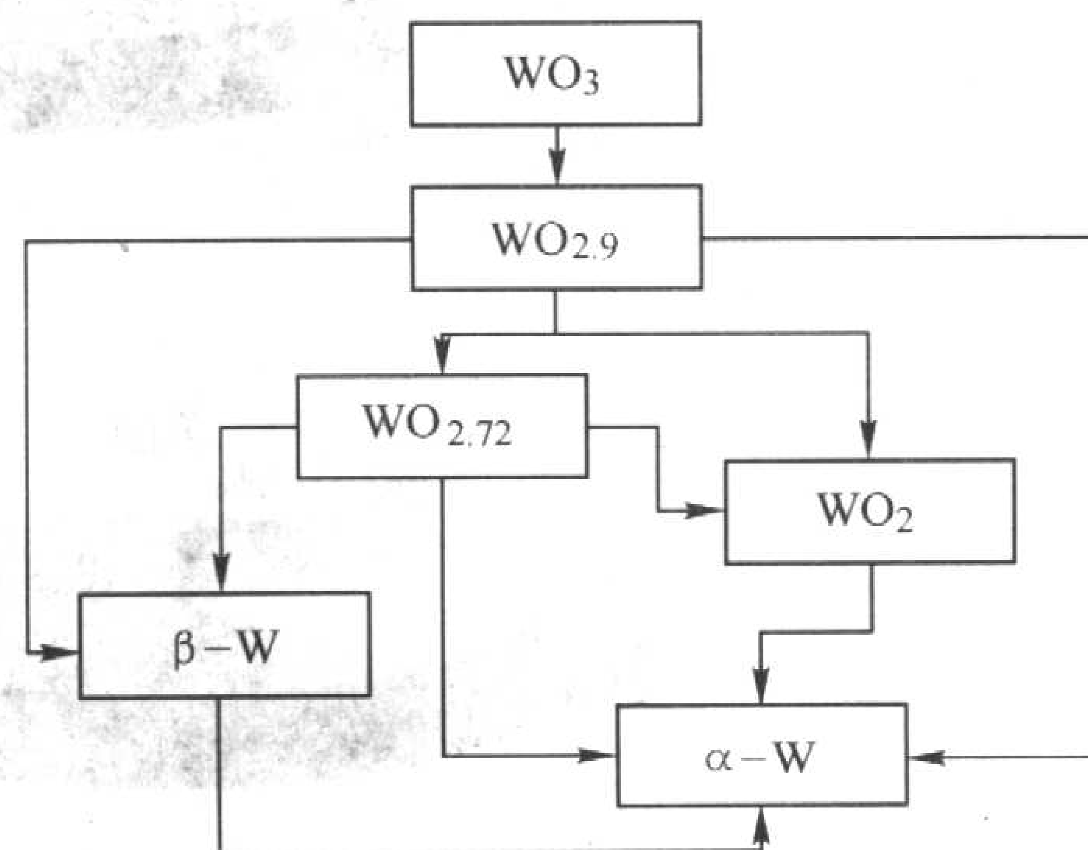


图 2.5-92　在 500～1 000℃范围内产生的钨的不同氧化物

（2）性能

钨有两种卓越性能：一是极高的密度（19.3 g/cm³），二是在所有金属中具有最高的熔点 3 422℃（表 2.5-32）。它不能用一般铸造技术成形，钨粉几乎只能用粉末冶金技术进行固结。因此，为了获得所要求性能的钨制品，对于任何固结，明确详尽的粉末规范都是非常重要的。钨粉的性能与其技术规范可分为物理性能和化学性能。

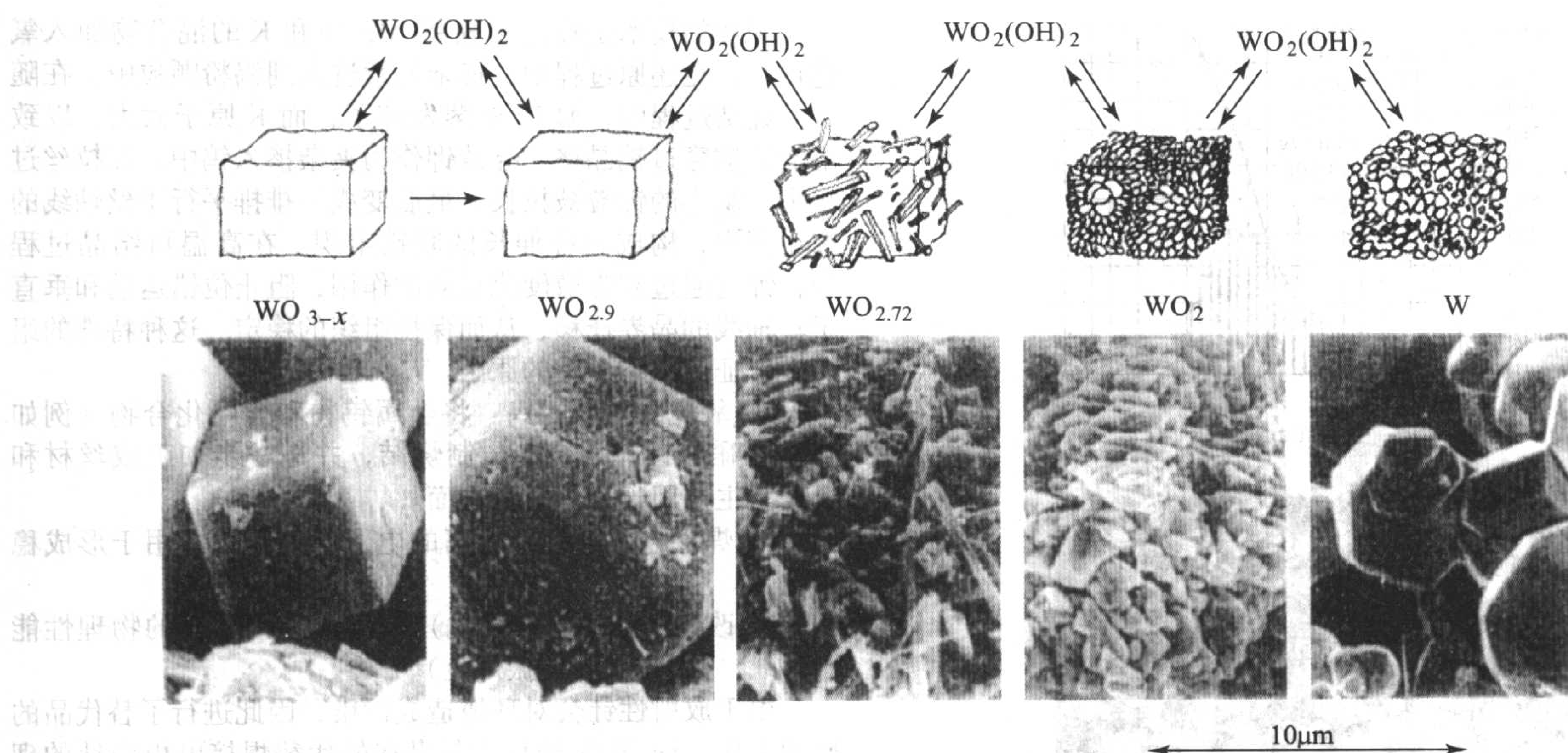


图 2.5-93 在 1 000℃的温度下还原，WO_2－W 形态的变化

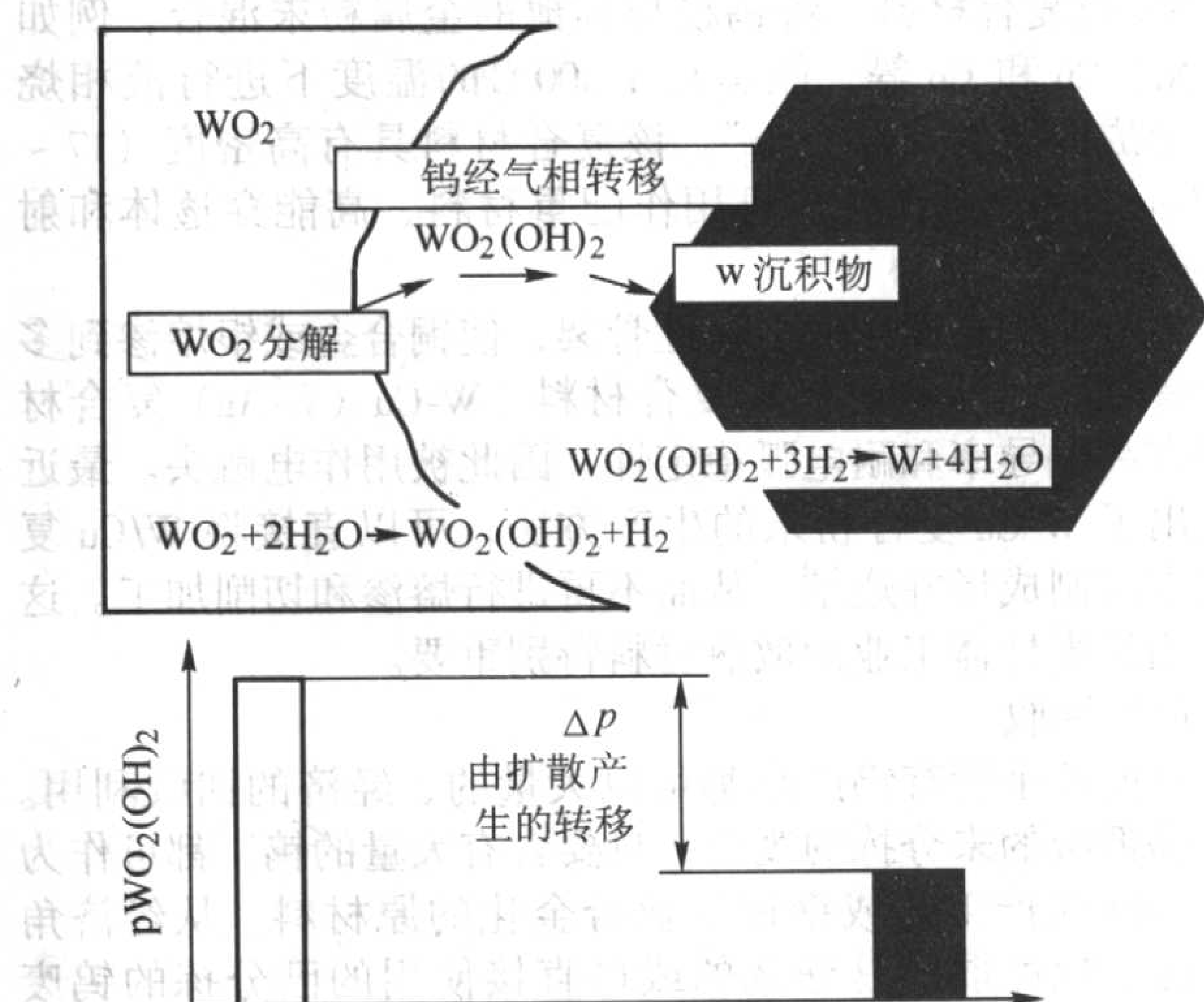


图 2.5-94 在 WO_2 到 W 的还原工序中，W 的化学气态转移（CVT）

	温度–湿度关系	工艺参数推样式炉
细钨粉	低温 →	• 低温
	低湿度 →	• 高氢气流速 • 装舟氧化物层薄
粗钨粉	高温 →	• 高温
	高湿度 →	• 低氢气流速 • 装舟氧化物

图 2.5-95 在推杆式炉中 W 粉末粒度的控制

1）物理性能 钨粉的粒度对其应用非常重要。目前，工业上生产的钨粉，其粒度从亚微米到几百微米的都有。当前，消耗量最大的是粒度在 2～5 μm 之间的钨粉。粒度在 1～10 μm 之间的钨粉可通过费氏亚筛分级器（FSSS）ASTM B 330 来检测，其结果和通过扫描电镜（SEM）直接观察的结果相一致。但是，如果超过此范围，就只能通过 SEM 来准确地评定。SEM 也是最好的判断颗粒形状和均匀性的检测方法。

表 2.5-32 钨的性能

性 能	数 值
晶体结构	体心立方
于 20℃的密度/$g\cdot cm^{-3}$	19.3
于 0℃的硬度，HV	450
于 0℃的弹性模量/GPa	407
熔点/℃	3422
于 500℃的热膨胀系数/$mm\cdot m^{-1}$	2.3
于 20℃的电阻率/$\mu\Omega\cdot m$	0.055
于 0℃的热导率/$W\cdot(m\cdot K)^{-1}$	129.5
于 1700℃的蒸气压力/Pa	1×10^{-10}

粒度分布可以用沉降法（ASTM B 761）或通过激光散射技术（ASTM B 822）来测量。通过适当调整还原参数，可获得窄的或宽的粒度分布，以满足各种应用对钨粉的不同要求。

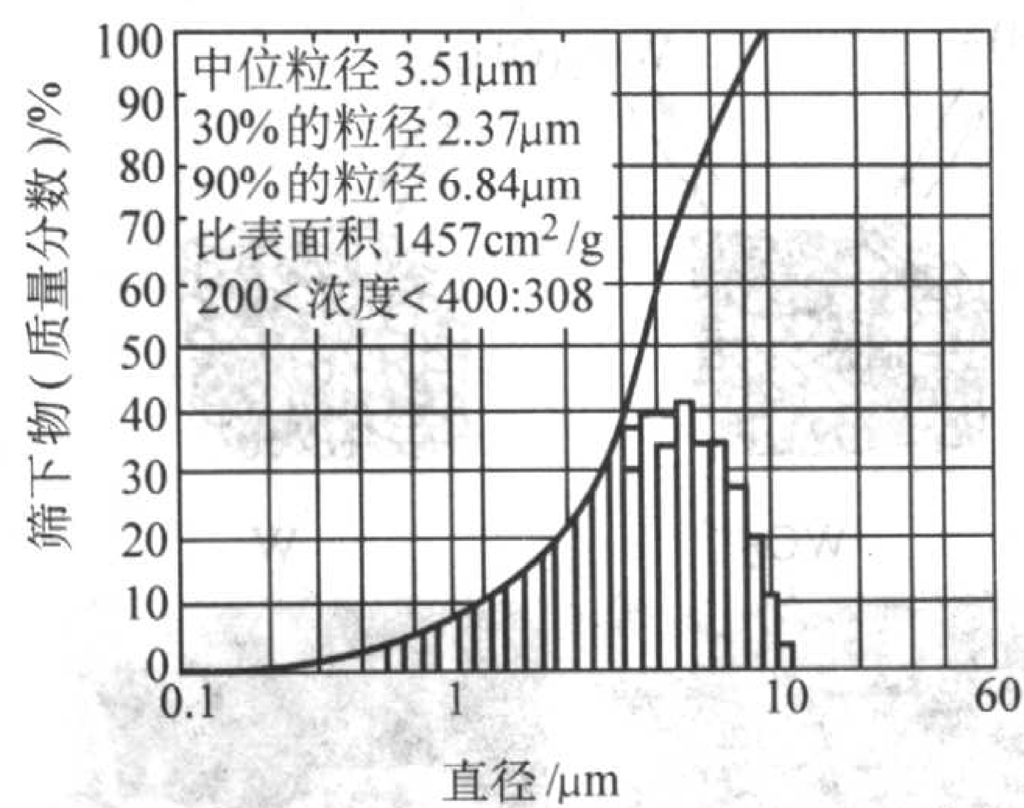
粉末的各种密度测量，如松装密度或斯考特密度、振实密度和生坯密度都是很重要的性能指标。这些性能可以预测和控制粉末在随后固结过程中的行为。

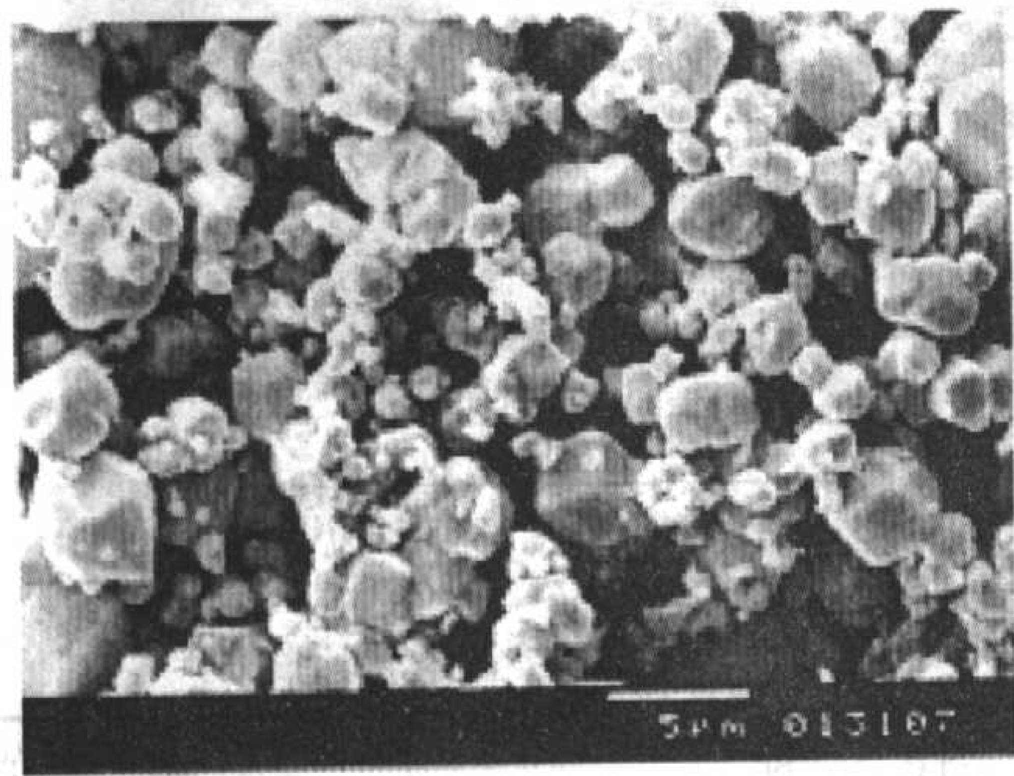
2）化学性能 通常，金属钨粉与在粉末冶金中用的其他金属粉末相比，其纯度更高。典型钨粉产品的成分分析如图 2.5-96 所示。在 APT 生产过程中，微量元素，例如钼、铝、硅、磷、砷、钠、钾、钙、镁及硫都已经被除掉。在金属钨粉末还原过程中，必须阻止还原舟或回转炉管含有的合金元素如镍、铬、铁、钴混入。

(3) 钨的应用和特殊产品

1）超纯粉末（UHP） 制造半导体的溅射靶需要超纯（5N 与 6N）钨粉。特别是掺入 α 放射源（如铀和钍）是很关键的，其浓度必须控制在十亿分之一以下。自由碱离子（例如钠、钾离子）保持在 0.1×10^{-6}浓度以下。预选 APT 通过多次萃取和结晶工序来保证需要的纯度，以上工序必须在清洁的室内条件下完成。

2）纯钨材料 将钨粉先压制和烧结成棒材，然后再生产成线材和片材制品。为达到合适的高致密度，应采用高烧结温度（在 2 500～3 100℃之间）。在这个阶段仍然存在的大部分杂质被挥发掉。将制得的烧结钨棒材在高温下进行旋锻或轧制，以便将棒材进一步拉拔成丝材或轧成片材。这种纯钨材料广泛用于高温应用上，例如高温炉构件。





2~5 μm 钨粉的物理性能分析		
BET 表面/$m^2 \cdot g^{-1}$		0.18
FSSS 颗粒尺寸/μm	供应状态 实验室研磨的	3.27 2.93
孔隙度	供应状态 实验室研磨的	0.661 0.497
斯科特密度/$g \cdot cm^{-3}$		3.17
微量元素/10^{-6}		
Al		2
C		11
Ca		<2
Co		<5
Cr		<10
Cu		<2
Fe		12
K		<4
Mg		<1
Mo		<20
Na		9
Ni		<5
O		210
P		<20
S		<5
Si		<10

图 2.5-96 典型的中位粒径钨粉的分析结果

3）抗下垂钨丝 白炽灯钨丝必须避免在很高使用温度下的蠕变。灯丝不得下垂。几十年前一次偶然发现，在钨中掺入微量钾可成功地避免白炽灯钨灯丝下垂。

现在的技术是在还原前将 Al，Si 和 K 的混合物加入氧化钨中。在还原过程中，掺杂元素进入到钨粉颗粒中。在随后的烧结过程中，Al 和 Si 蒸发掉了，而 K 原子太大，以致不能扩散穿过钨晶格，导致钾作为夹杂掺入钨中。在拉丝过程中，微小的钾粒被拉长，最后变成一排排平行于丝轴线的细小钾泡，构成一种伸长的联锁组织。在高温再结晶过程中，钾泡通过和弥散硬化相同的作用，阻止位错运动和垂直于丝轴线的晶界迁移，从而保持组织的稳定。这种特殊的组织是保证灯丝不下垂的原因。

4）氧化物弥散的钨 将金属钨粉和含钍化合物（例如 ThO_2 或硝酸钍）混合，压制烧结，并进一步加工成丝材和板材。主要用于以下两个方面。

① 焊接电极，钍具有高的电子发射能力，用于形成稳定电弧。

② 改善（通过弥散硬化）钨片材和钨丝材的物理性能（例如，应用在汽车抗振灯上）。

由于放射性钍会对环境造成污染，因此进行了替代品的研制工作。La 和 Ce 被认为是潜在的代替焊接电极中钍的理想材料、但是在照明应用上的替代品还没有找到。

5）钨复合材料 将钨粉与其他的金属粉末混合，例如 Fe、Ni、Cu 和 Co 等，能够在 1 500℃ 的温度下进行液相烧结，形成所谓的“重合金”。该复合材料具有高密度（17 ~ 19 g/cm^3）和高延展性，可用作配重材料、高能穿透体和射线屏蔽材料。

将金属钨粉压制成多孔性骨架，使铜合金或银熔渗到多孔性骨架中，从而可制成复合材料。W-Cu（W-Ag）复合材料具有高电导率和耐电弧稳定性，因此被用作电触头。最近开发出了 W-Cu 复合粉末的生产方法，可以直接将 W/Cu 复合粉末压制成形并烧结，从而不再进行熔渗和切削加工。这对于用作半导体工业的散热材料特别重要。

（4）回收

目前几乎所有钨产品都可以大量的、经济的回收利用。甚至是低级的未分拣的废料，只要含有大量的钨，都可作为化学 APT 生产工艺或钢铁工业合金化的原材料。从经济角度考虑，较可取的是任选的或可直接使用的已分拣的钨废料。典型的例子如下。

1）生产纯钨的废料能在高能球磨机上磨碎，然后直接用于质量要求较低的产品中。

2）重合金的车削加工中的车屑，经过氧化和还原工艺转变成可利用的粉末。较大块的可以切削加工成较小的零件进一步回收利用。氧化工序会导致固态碎屑全部分解成氧化物粉末，其中包括 WO_3 与钨酸铁，钨酸镍或钨酸钴。后续以氢还原会生成金属粉末，重合金原来的所有成分都仍然存在。

3）复合材料废料的混合物，如 W-Cu，很难被氧化，所以不适合化学回收法，也不适合钢铁工业回收，因为铜对钢有不良影响。一种可供选择的方法是用 $NaNO_2$、$NaNO_3$ 和 Na_2CO_3 的混合物熔融盐浸煮，然而这种方法会产生 NO_x 而污染环境。另一种可行的方法是电化学法回收钨。

4）W-Th 回收的特殊问题是它有放射性。前些年在钢铁工业中回收几乎是不可能的。化学回收法的传统工艺会导致钍不能完全分离，因此也是不适用的。这种材料的惟一回收方法尚在研究中，该方法是基于将溶于氨水中的钨电解。实施该工艺的难点在于要找到一种能防止任何放射性裂变产物溶解的方法。

7.1.2 碳化钨粉

世界上大部分的碳化钨粉都是采用常规工艺生产的。这种灵活的工艺生产的碳化钨粉粒度范围在 0.15 ~ 50 μm 之间。这个范围的产品几乎能满足所有的工业要求，下面简要

介绍几种可代替传统生产工艺的生产方法。

（1）生产

传统工艺　主要生产工序为：将钨粉与高纯度炭黑混合，装入石墨舟中，然后推入高温炉中，在氢气保护气氛下，于温度 1 300℃碳化。与还原钨粉不同的是：其温度更高，而且使用单管推舟炉（如图 2.5-97 所示）。钨粉的粒度，直接决定碳化钨粉的粒度（图 2.5-98）。



图 2.5-97　单管推舟碳化钨粉生产炉

碳化钨粉冷却后，用球磨机、气流磨或者颚式破碎机等粉碎。粉碎工序只是将粉块中相互粘结的颗粒分散开，并不是用来调整粉末粒度。最后是将粉末合批（在双锥混料机中）和筛分。

细颗粒碳化钨粉生产　近年来，市场对粒度小于 1 μm 碳化钨粉的需求正逐渐增加。但由于常规工艺生产细颗粒碳化钨粉效率非常低，促使人们开发新的生产工艺。

东京钨公司采用对 WO_3 直接碳化来生产细颗粒碳化钨粉代替传统工艺。目前该工艺已经广泛应用于工业规模化生产。主要生产工序如下。

1）将氧化钨和炭黑混合制成团粒。

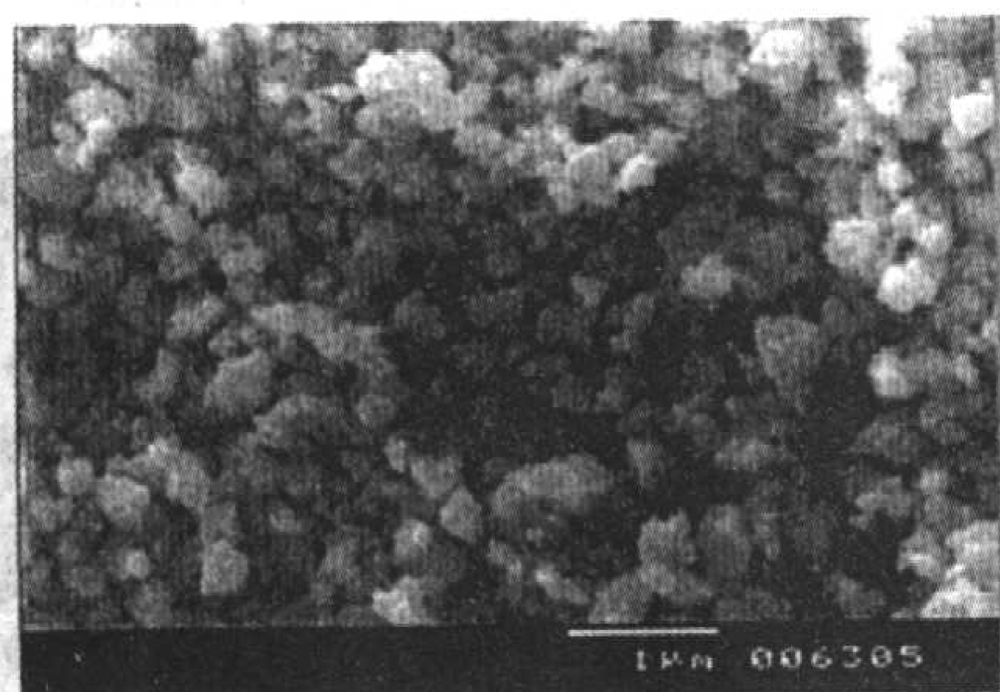
2）在回转炉中，于 1 600℃下加热反应生成碳化钨粉末，分为两个工序：首先是在氮气保护气氛下，碳将 WO_3 还原成钨。接着在氢气保护下将钨碳化为 WC。可以生产出粒度为 0.1～0.7 μm 的碳化钨粉末。

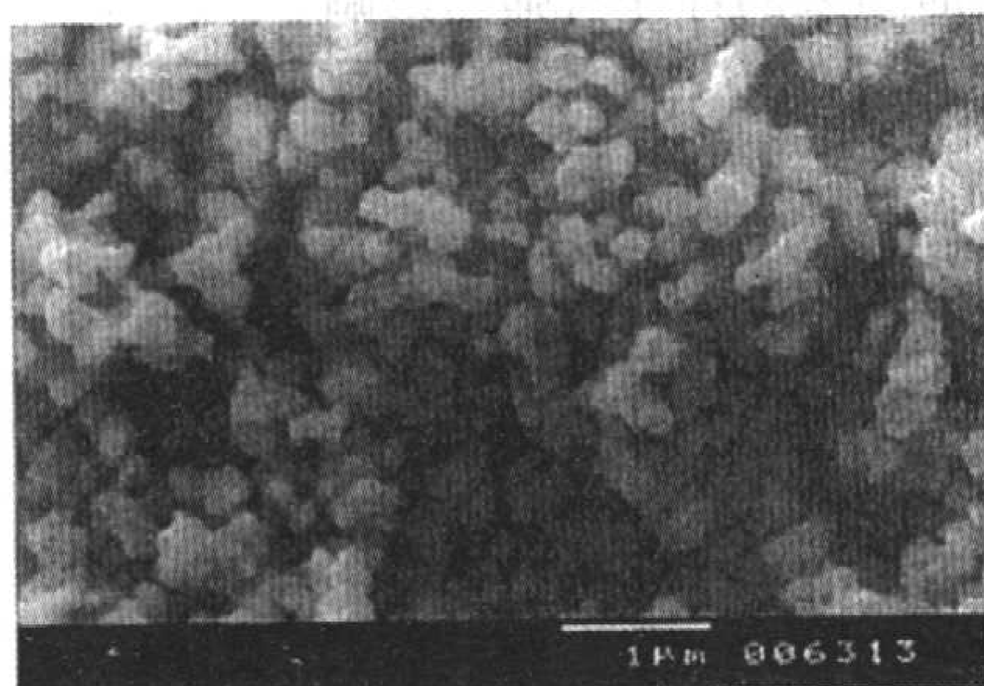
最近 Dow 化学公司已研究出另外一种直接碳化工艺来生产细颗粒碳化钨粉。

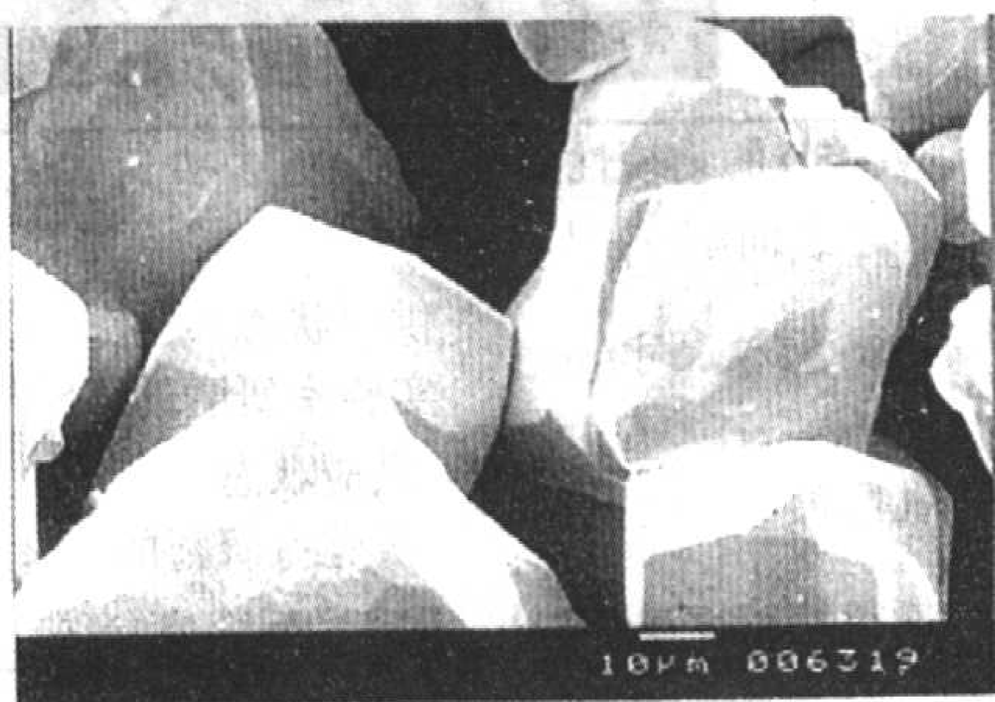
1）WO_3 和炭黑的混合物通过一温度为 2 000℃左右的立式反应器落下，反应时间只有几秒钟，迅速生成 W、W_2C、WC 和 C 的中间混合物。

2）所得的中间混合物必须再次经过较传统的炭化工序。









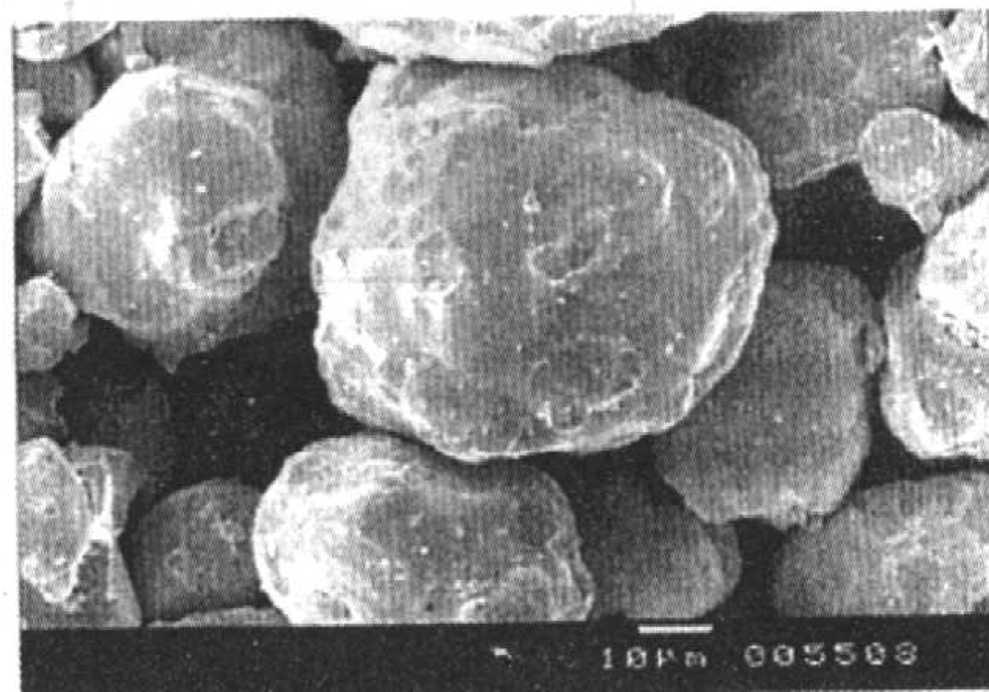


图 2.5-98　W 和 WC 的超细粉和粗粉的颗粒尺寸之间的联系

这些通过直接炭化工艺制得的粉末，其粒度在 0.1～0.8 μm 之间，同常规工艺生产的最细粉末的粒度相同。

粒度小于 0.1 μm（100 nm）的粉末，即所谓的纳米粉，有两种生产工艺。一是由 Nanodyne 有限公司开发并推广的喷雾转化工艺。将钨与钴盐的水溶液“喷雾干燥”，然后还原，用混合气体 H_2-CH_4 或 CO_2-CO，在流化床反应器中碳化，所得产品粒度较粗，约 75 μm。该产品为中空 WC-Co 复合粉末颗粒，其中的 WC 晶粒尺寸约 30 nm。这种产品必须经过球磨，才能得到可用于压制成形的粉末。

二是由 H.C.Starck 开发的化学气态反应法（CVR），并已取得了专利。该工艺是基于金属卤化物和不同混合气体的气相反应，以制成纳米大小的粉末（5～50 nm）。但这种工艺更适合于生产 Ⅳ 和 Ⅴ 族难熔金属的氮化物或碳化物（例如 TiN）。

粗粒碳化钨粉末生产　常规的碳化钨粉生产工艺受碳化温度 2 000℃的限制。在此温度下，可使粒度 50～100 μm 的钨粉碳化，但所得产品为多晶体。

碳化钨单晶体在能同时溶解碳和钨的液相中可快速生长。溶剂法（又称粗粉工艺）是使碳化钨在辅助金属（如 Fe）的溶液中形成。首先，钨精矿与 Fe_3O_4、Al、CaC_2 或 C 混合物经过放热反应（通过启动器点燃）生成 WC、Fe、CaO 和 Al_2O_3。然后，使反应温度达到 2 500℃，在 60 min 内完成还原和碳化。为得到粉末状 WC，用热盐酸将固态辅助金属溶解。然后，通过筛分可以获得所需粒度的 WC 粉末。用溶剂法生产的 WC 粉末，大部分为单晶多面体颗粒，大约含有 0.2% 的 Fe，粉末粒度为 -40 目（大约 400 μm）。

（2）性能及应用

纯碳化物最重要的特性是硬度高（表2.5-33），它是硬质合金获得高硬度的根本原因。

表2.5-33　WC的性能

性　能	数　值
晶体结构	密排六方
密度/g·cm^{-3}	15.7
显微硬度/MPa	208
弹性模量/GPa	696
熔点/℃	2 600℃分解
线胀系数(20～400℃)/10^{-6}K^{-1}	5.2
电阻率/μΩ.m	22

为制造硬质合金，WC粉和Co粉需经过混合、压制和液相烧结等工序。Co对WC的优异润湿性是关键因素。通过改变WC的粒度（1～10 μm）和不同的Co含量（3%～30%），可以生产出硬度和韧性不同的硬质合金。一个很重要的规律是：WC颗粒越细，Co含量越小，硬质合金的硬度就越高，韧性就越低。在工业的一些特殊情况下，向合金中加入其它碳化物如TiC、TaC或TiCN用于切削钢材。WC粉末的物理性能和化学性能，下面予以介绍。

1）物理性能　粉末的粒度和粒度分布虽已有很多可测试方法和特征值。但是直到现在，还没有一种方法考虑到了WC颗粒可能是单晶或是多晶体。图2.5-99表明具有相同粒度的WC粉末，每个颗粒中的晶粒尺寸差别很大。采用不同的制粉工艺，同样的粉末颗粒既可能是单晶，也可能是多晶的。这对生产硬质合金时粉末的性能有强烈影响。

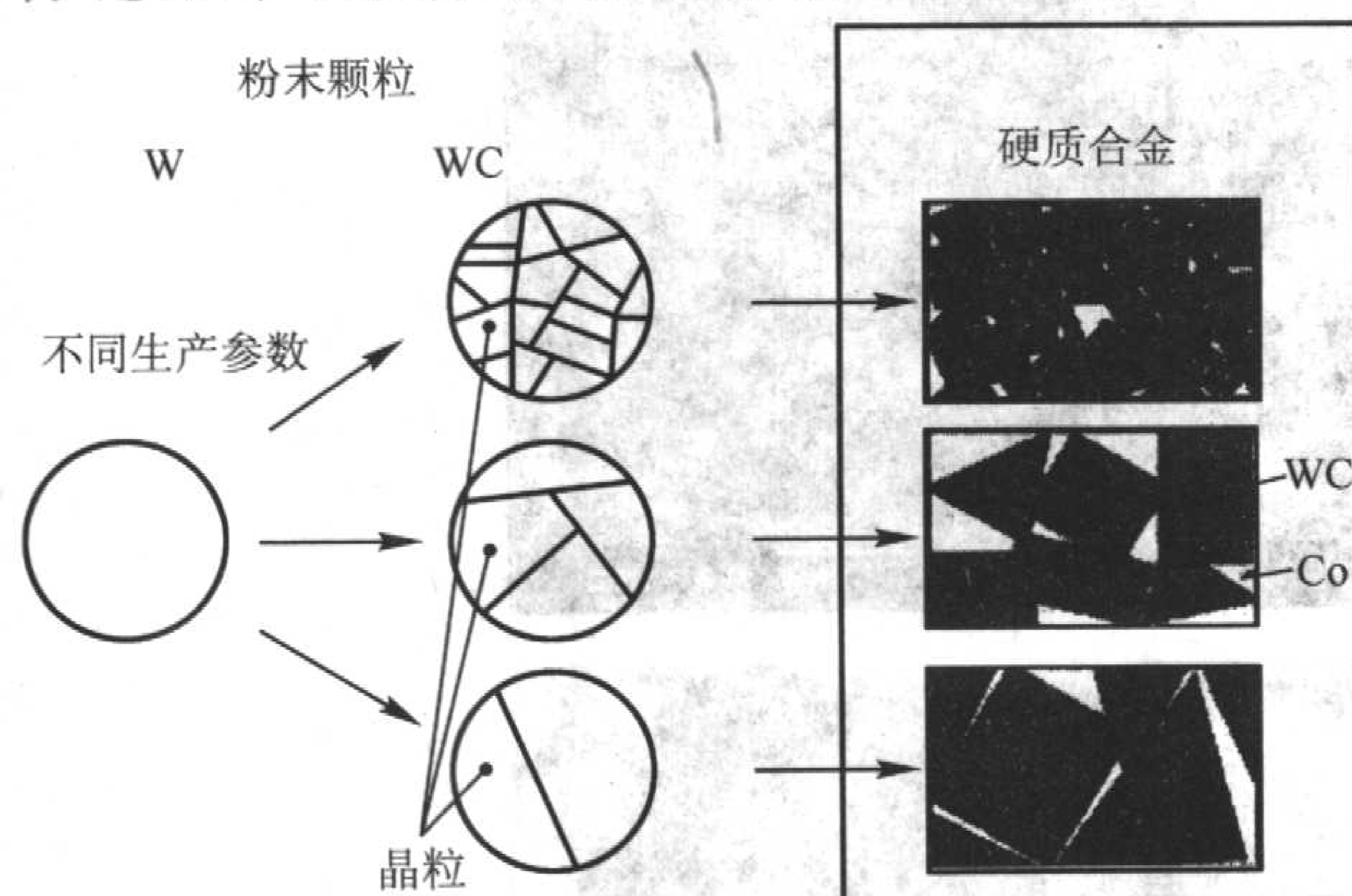
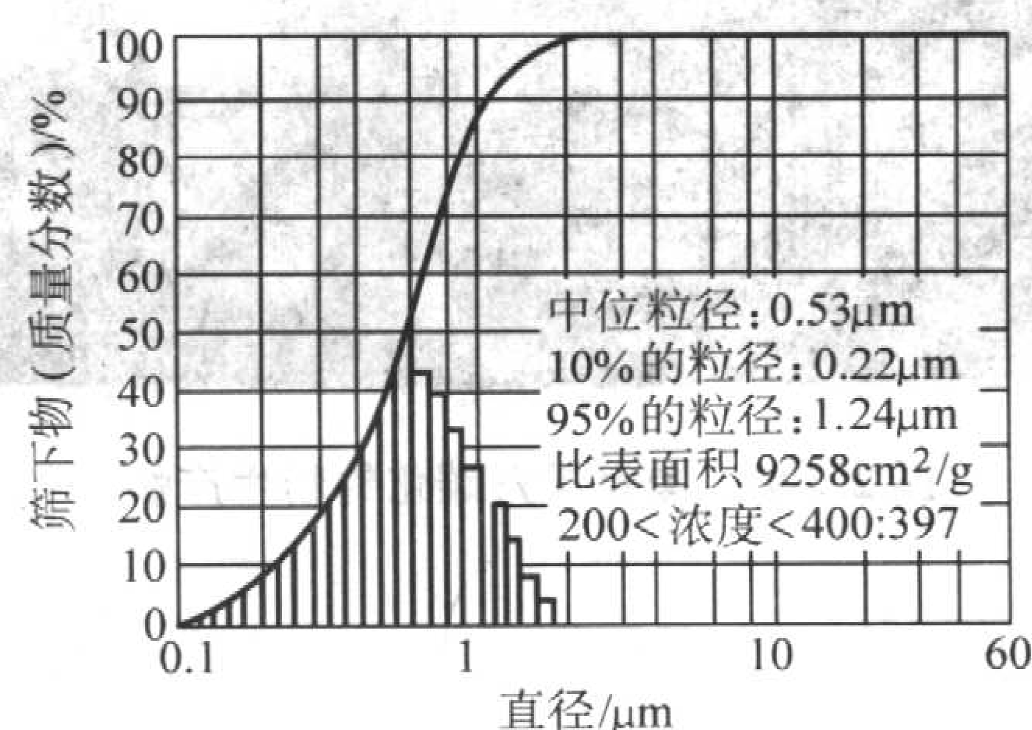


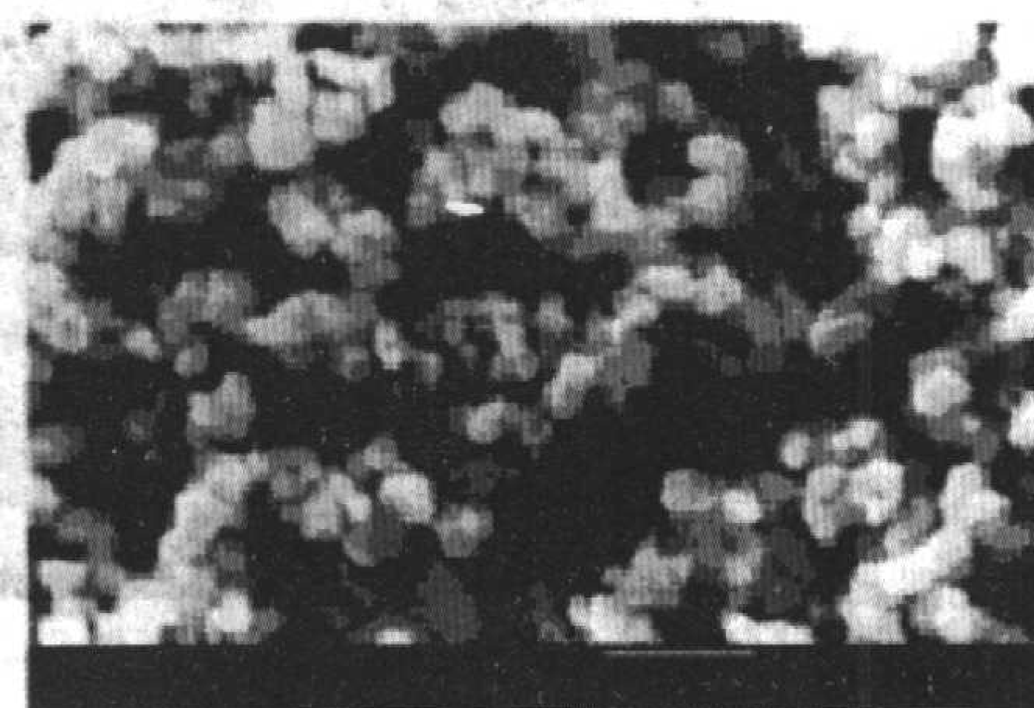
图2.5-99　碳化钨颗粒中晶粒大小对硬质合金的影响

在烧结过程中，多晶颗粒会分解成亚晶粒。这样，单个WC颗粒中亚晶粒越多，硬质合金的微观结构更精细。这对于粒度小于1 μm的粉末来说是非常重要的。粒度小于1 μm的粉末和特别是超细WC粉末，测量粉末粒度变得更加困难。粒度测试表明，FSSS粒度约0.6 μm的粉末，通过SEM测量粒度为0.3 μm。另外，用BET表面面积测量方法来测量超细WC颗粒尺寸是不适宜的，因为该方法对表面粗糙度很敏感，不能准确测量颗粒尺寸。例如，颗粒的表面粗糙度很差，该方法会得出表面面积很大导致测量的粒度偏小的错误结果。在以上例子中，所测量的粉末性能虽然可以检测一种工艺生产的粉末各批次之间性能的可靠性，但是不能用于预测烧结硬质合金的性能。这应该通过烧结试验来评价。其它的物理性能，如斯科特、振实及生坯密度对预测和控制烧结过程中的收缩是十分重要的，因为对多数硬质合金件都要求烧结到规定尺寸。

2）化学性能　WC最重要的化学性能是碳含量。化学计量的WC的碳含量为6.135%（质量分数）。从热力学的角度看，WC稳定范围很窄。这样，缺碳时，会生成非化学计量的W_2C；而碳含量过量时，会有游离碳出现。工业生产的WC粉末，通常会有少量的游离碳存在（大约0.03%）。即使WC总碳含量低于化学计量WC的含碳量，仍会有微量的W_2C和游离碳共同存在。对于硬质合金生产，碳的平衡非常重要，因为缺碳时，会生成脆性η相（Co_3W_3C）；碳过量时，将有石墨相析出。这两相都会影响产品的力学性能。

为了防止硬质合金在烧结过程中产生晶粒长大，通常往细WC粉末中加入一些元素（V、Cr、Ta和Nb），加入量为0.1%～1.5%（质量分数）。这些元素可以碳化物状加入WC粉末中，也可以氧化物或碳化物状在碳化之前加入W粉中。WC粉末中可含有一定量微量元素如Ni、Fe、Co（100×10^6或者更高）。其他的杂质由于会对硬质合金的性能产生不利影响，其含量必须控制在非常低的范围，典型的有害元素是Ca、S、Si和P等。图2.5-100是对一种超细碳化钨粉末的检测结果。





WC05D的物理性能		
BET表面/m^2·g^{-1}		1.90
FSSS颗粒尺寸/μm	供应状态	0.53
	实验室研磨的	0.56
孔隙度	供应状态	0.698
	实验室研磨的	0.654
斯科特密度/g·cm^{-3}		1.46
组成（质量分数）/%	总碳	6.23
	游离碳	0.04
	Cr_3C_2	0.64
	VC	0.32
微量元素/10^{-6}	Al	10
	Ca	3
	Co	<5
	Cu	<2
	Fe	46
	K	<4
	Mg	<1
	Mo	<20
	Na	3
	Ni	<5
	O	1 440
	P	<20
	S	6
	Si	<10

图2.5-100　超细碳化钨粉分析

(3) 其他应用

1) 硬面堆焊　碳化物/金属混合物非常接近于硬质合金的成分，可堆焊在机器零件表面上以改善耐磨性能。可以通过火焰或等离子体喷涂或者通过电极熔焊来实现。对于该应用，不仅使用上述的碳化钨粉，而且还使用所谓的铸造碳化钨，铸造碳化钨是由 W_2C/WC 的混合物破碎而制成的。

2) 电触头　WC 粉末较少量地用于制造 WC-Ag 触头。

3) 金刚石工具　在金刚石工具生产中，碳化钨粉末用于调整胎体的性能。

4) 催化剂　细碳化钨粉具有较大的表面面积，可用作电化学反应催化剂。

(4) 回收

大部分碳化钨粉用来制造硬质合金，下面主要介绍硬质合金的回收。硬质合金的废料分为两部分。

① 软质废料、废粉，诸如硬质合金研磨的碎屑，过滤出的粉尘，散落地上的废粉，破碎的生坯等。

② 硬质废料，指的是烧结件，包括生产的废料或废品。

硬质合金回收（如图 2.5-101 所示）有以下几种工艺：

1) 拣分过的硬质废料很容易转化为用于压制和烧结的粉末。最重要的工艺就是"锌熔工艺"，如图 2.5-102 所示。另一种工艺也用于工业规模生产，即冷气流粉碎工艺（图 2.5-103）。对于含有较少黏结剂的脆性硬质合金来说，机械破碎也是一种可行的方法。

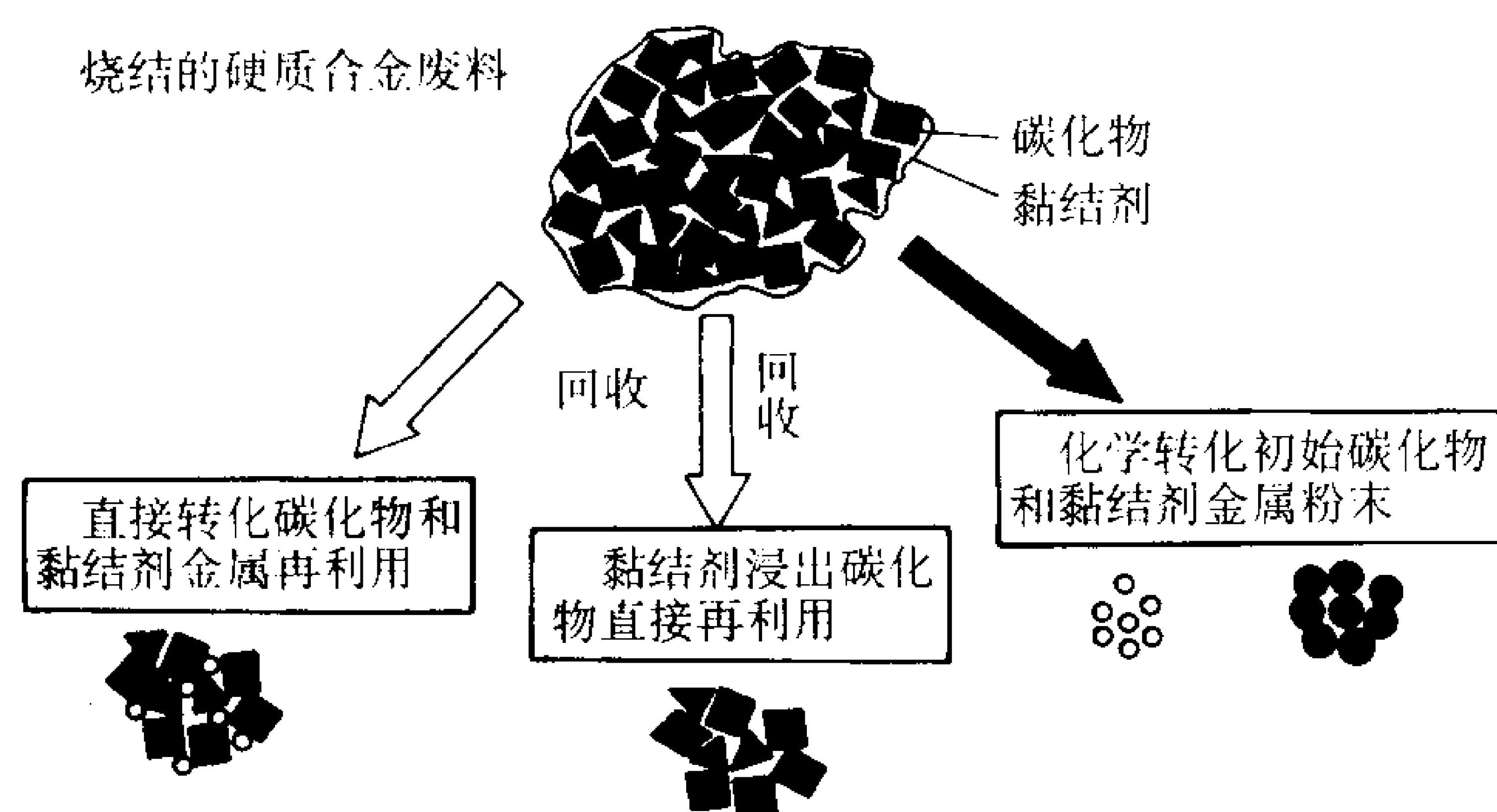


图 2.5-101　不同的硬质合金回收工艺

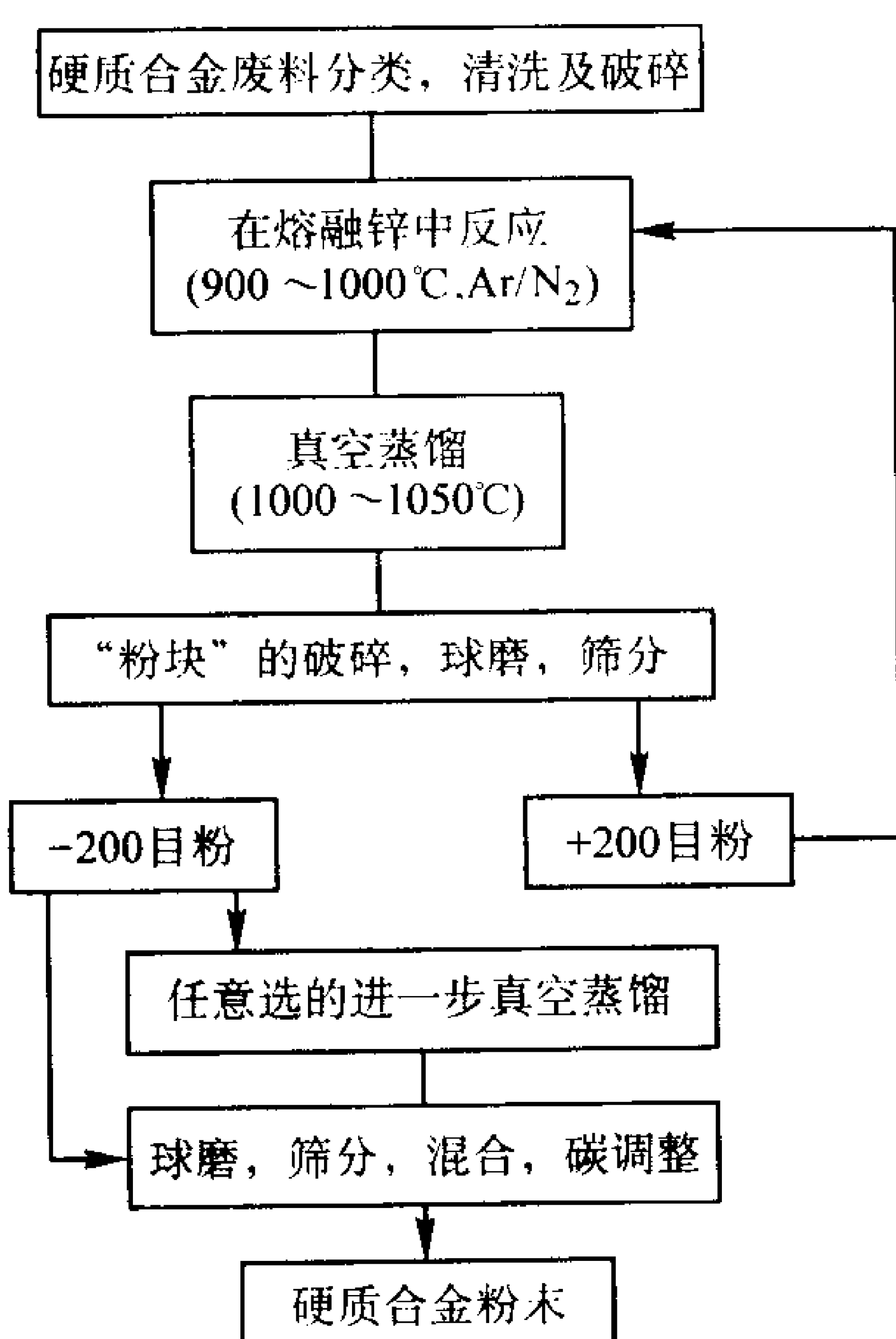


图 2.5-102　锌熔工艺

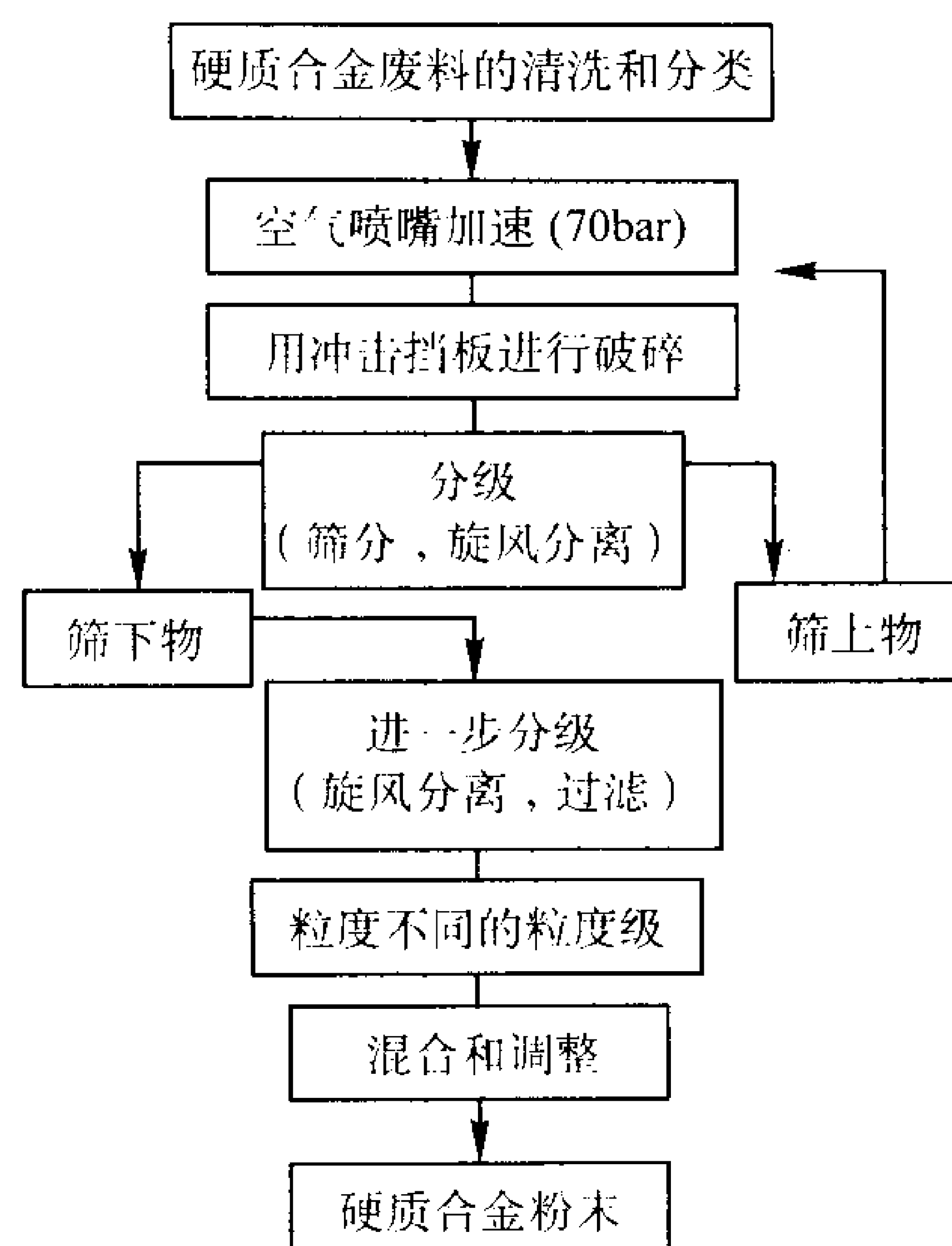


图 2.5-103　冷气流粉碎法

2) 通过化学方法除去黏结相金属，留下碳化物是另一种回收方法。用于浸出工艺的硬质废料的成分决定了回收碳化物的质量。

3) 所有被污染的粉末废屑和硬质废料都可用化学转化工艺处理（图 2.5-104），可获得硬质合金组份的原始粉末。

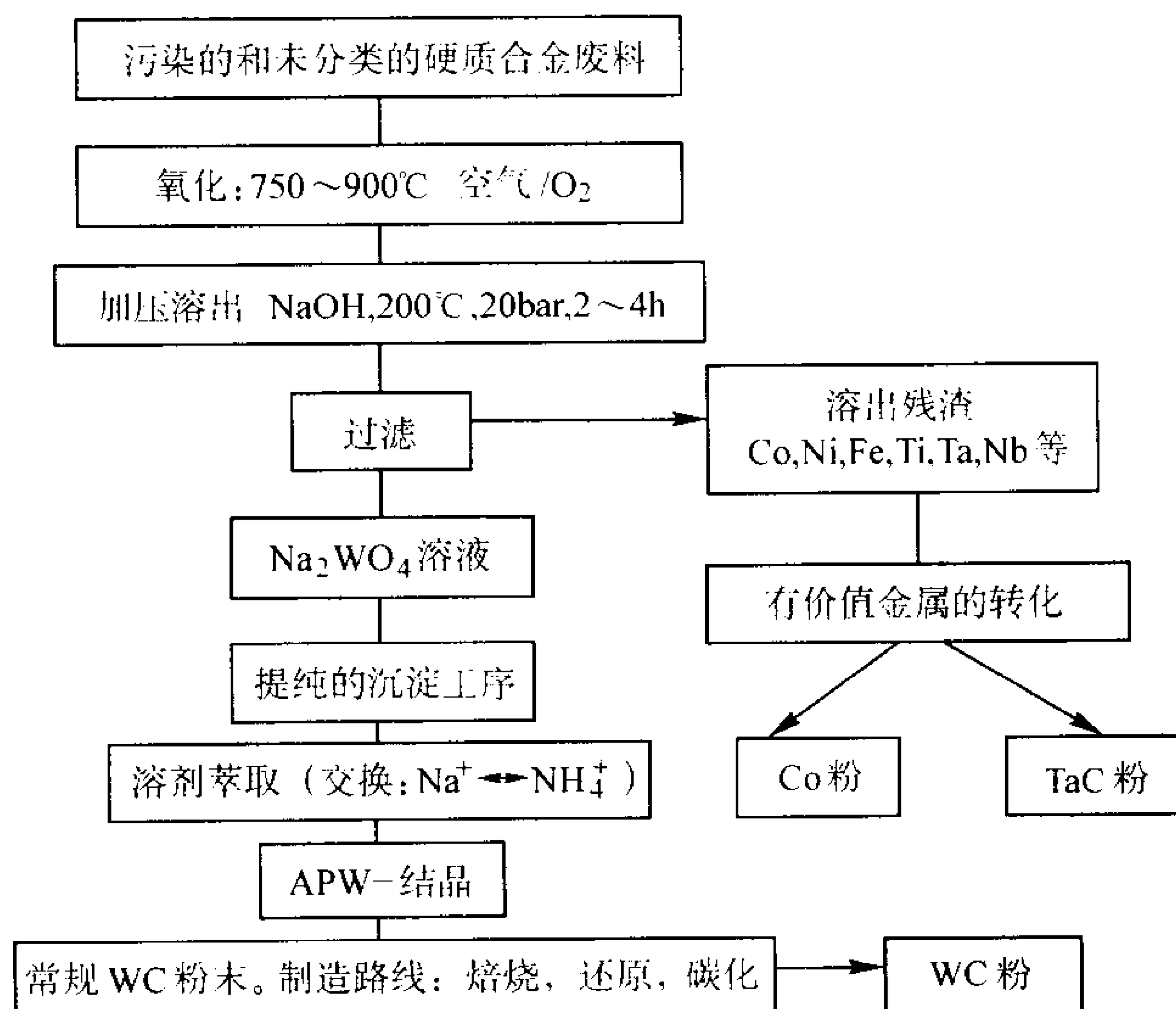


图 2.5-104　化学转化工艺

由于硬质合金价值较高，而且对废料处理和保护自然资源有严格法律要求，使得回收非常重要，而且在将来会更加重要。

7.2　其他难熔金属

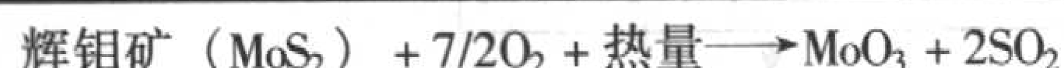
7.2.1　钼粉生产

二硫化钼（MoS_2）或钼酸盐是主要原料。用浮选富集二硫化钼和用焙烧将它转变成一种不纯的工业用氧化物（三氧化钼 MoO_3），焙烧将硫氧化成二氧化硫气体（SO_2），将硫除去。

一般是利用三氧化钼的挥发性来进一步提纯。三氧化钼在 550℃以上易于挥发，并能从其杂质中蒸馏出来，然后再冷凝成"纯"三氧化钼。也可采用溶剂萃取法。

此外，也可用将三氧化钼溶于氨水中形成钼酸铵 $(NH_4)_2MoO_4$ 的的方法进一步提纯。将钼酸铵或纯三氧化钼在与还原钨粉相似的炉子中进行还原。

典型的提纯和还原反应如下：



辉钼矿 $(MoS_2) + 7/2O_2 +$ 热量 $\longrightarrow MoO_3 + 2SO_2$



$MoO_3 + 2NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_2MoO_4 + H_2O$



$(NH_4)_2MoO_4 + 3H_2 \longrightarrow Mo + 2NH_4OH + 2H_2O$



$(NH_4)_2MoO_4 + H_2 \longrightarrow MoO_3 + NH_4OH$



$MoO_3 + 3H_2 \longrightarrow 3H_2O + Mo$

三氧化钼易挥发，还原较困难。二氧化钼较易控制，并且当温度低于三氧化钼的挥发温度时，可由三氧化钼生成二氧化钼。因此，还原的顺序往往应为 $MoO_3 \rightarrow MoO_2 \rightarrow Mo$。

影响钨粉性能的工艺参数同样影响钼粉的粒度，只是影响的程度较轻。因此，几乎所有粉末粒度都在1～6 μm 的范围内。钼的典型组成如下：

元　素	含量/10^{-6}
铝	5～25
钙	3～15
铬	5～25
铜	5～10
铁	10～100
铅	5～10
镁	1～10
锰	1～5
镍	5～50
钾	10～30
硅	5～250
钠	5～10
锡	15～50
钨	100～300
NVM（Ca、Na、K、Si 的总和）	30～400
碳	10～50
LOR①	500～1 000
钼（不包括气体含量）	99.9%

① 化合的氧加上水称作“还原减重”（LOR）。

7.2.2　钽粉和铌粉

钽和铌常常共存于它们的矿石中。最重要的含钽矿是钽铁矿和铌铁矿，它们是同一化合物 $(Fe、Mn)(Ta、Nb)_2O_6$ 的两种变体。当钽矿中五氧化二钽 (Ta_2O_5) 的含量超过五氧化二铌 (Nb_2O_5) 的含量时，称为钽铁矿。反之，称之为铌铁矿。发现泰国、马来西亚、澳大利亚和其他国家的锡石 (SnO_2) 矿床也都含有大量的钽和铌。常用炼锡的副产品炉渣作为提炼钽的原料。

从原矿提取钽与铌和将钽与铌相互分离的方法是：先将矿石置于氢氟酸水溶液中进行蒸煮，然后用甲基异丁基酮(MIBK) 进行液－液溶剂萃取。其生产流程如图2.5-105所示。液－液溶剂萃取过程取决于增进不相溶液体在直接接触面中溶质离子的交换，而这一般是用改变其他溶液组分的浓度来实现的。开始接触时，只有氟化钽和氟化铌可溶于 MIBK 中。从而可将它们与杂质铁、锰、钛和锆分开，而这些杂质仍留在水溶液中。在很宽的酸度范围内，钽在 MIBK 中的溶解度都很高；而铌只有在高酸度下才溶于 MIBK 中。在一系列后续工序中，使 MIBK 和改变酸度的水相接触，以生成分离的氟化钽和氟化铌液流。

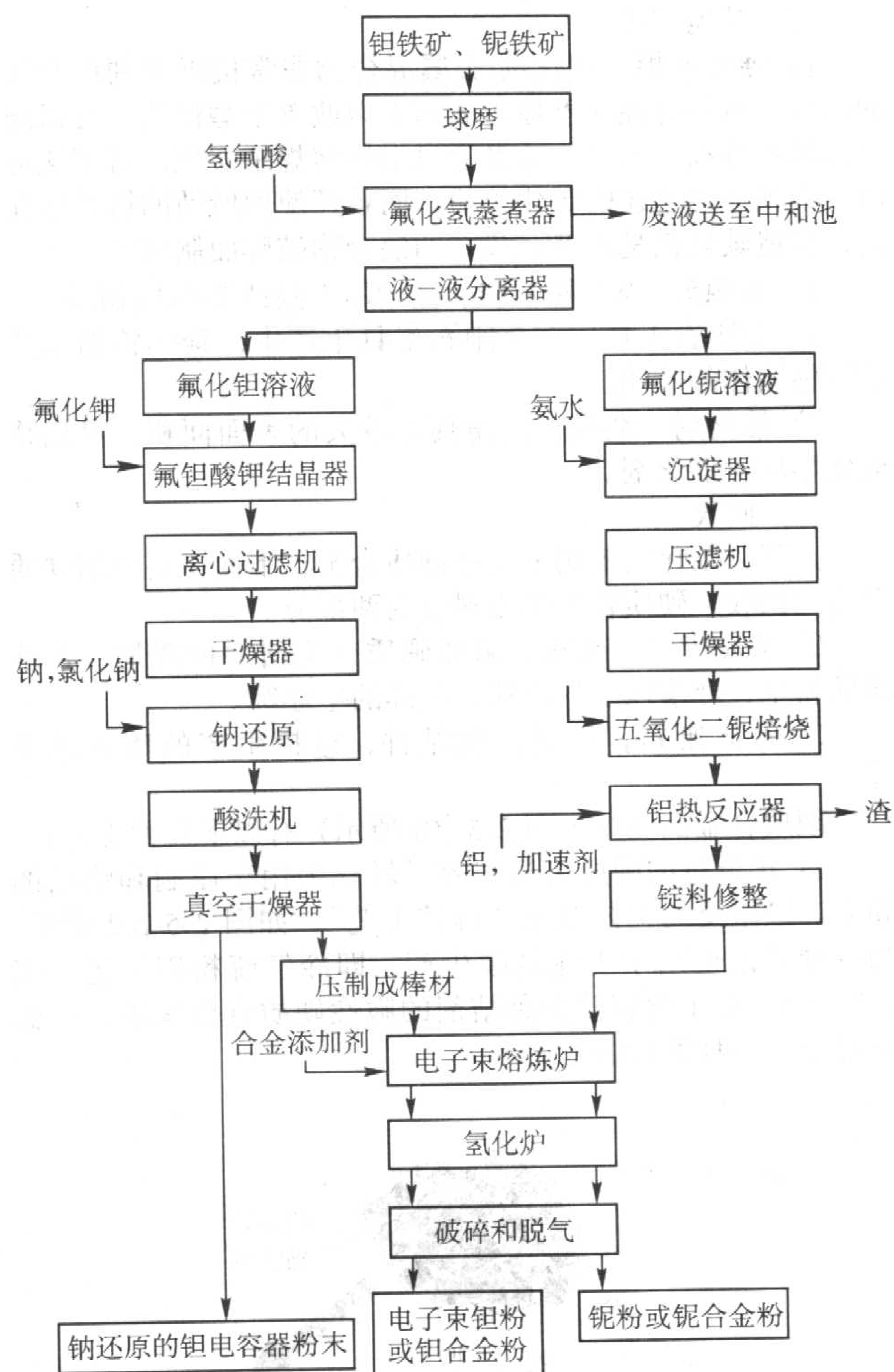


图 2.5-105　钽/铌生产工艺流程图

在加拿大和巴西开采的焦绿石[$(Na,Ca)_2(Nb,Ta,Ti)_2O_4(OH,F).H_2O$]矿石中也发现了在工业上有重要价值的铌矿床。这些矿石几乎都不含钽，采用破碎、浮选和浸出等一系列工序将之加工成含55%～60%五氧化二铌的精矿。将矿石进行高温氯化也是一种提取铌的有效方法。

(1) 钽

生产钽粉的原料通常是复式盐，即氟钽酸钾 (K_2TaF_7)，它是将氟化钾加入到钽的水溶液中沉淀而成。从氟钽酸钾提取金属钽的方法是，在一装有熔融氯化钠稀释剂的带搅拌器的蒸馏罐中，于惰性气氛下，使氟钽酸钾和熔融钠发生化学反应。冷却后，从罐中取出生成的盐块并破碎。然后，经充分水洗和酸洗，将嵌于盐中的钽粉分离出来。

如图2.5-106所示，粉末颗粒一般为球形，还原时倾向

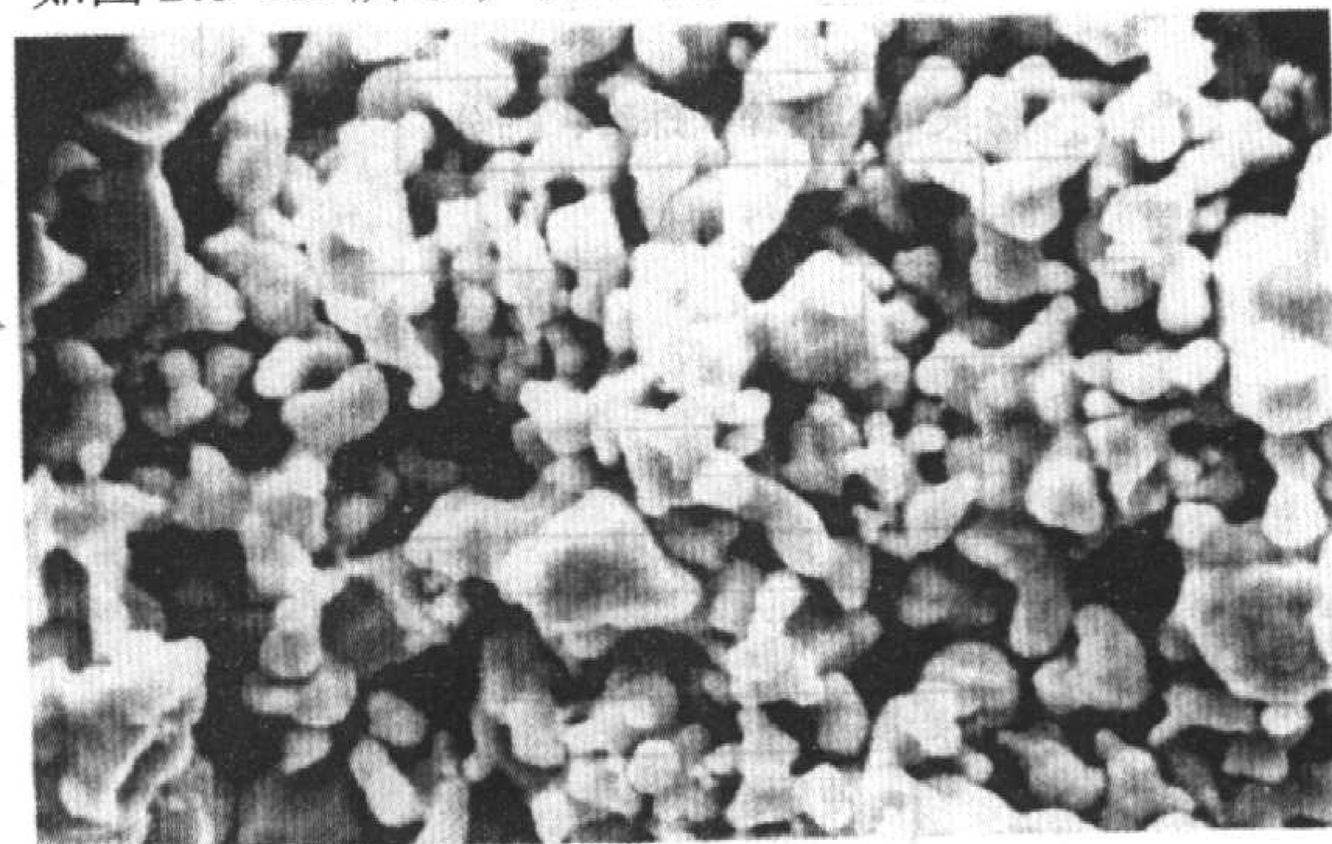


图 2.5-106　用钠还原氟钽酸钾生产的钽粉阳极的颗粒形状　2 600×

于形成葡萄状团粒。依据还原温度及搅拌和盐的纯度之类的还原变量的不同，这种团粒中单个颗粒的粒度为 1～10 μm。制造电子电容器用的钽粉一般要求粒度小，表面积大；而制造粉末冶金锻轧制品则需采用较易加工的粗颗粒钽粉。

在一种改进的制造工艺中，是将氟钽酸钾、氯化钠和金属钠混合成浆糊状，使之发生反应，而勿需预熔化。用这种方法可生产片状钽粉。片状颗粒的表面与体积之比比球形颗粒大，因此，它们适用于制造电容器。

也可用包括以电子束熔炼为提纯手段的工艺来生产纯钽粉。将钠还原的粉末压制成棒料，随后将棒料进行电子束熔炼。将制成的钽锭置于一洁净的真空炉中并通入氢气。钽在氢气中从 800℃缓慢冷却的过程中被完全氢化。将脆性的氢化物破碎，研磨和筛分，即制成粒度平均为 3～6 μm 的粉末。脱氢（脱气）后的钽粉颗粒为多角状，如图 2.5-107 所示。

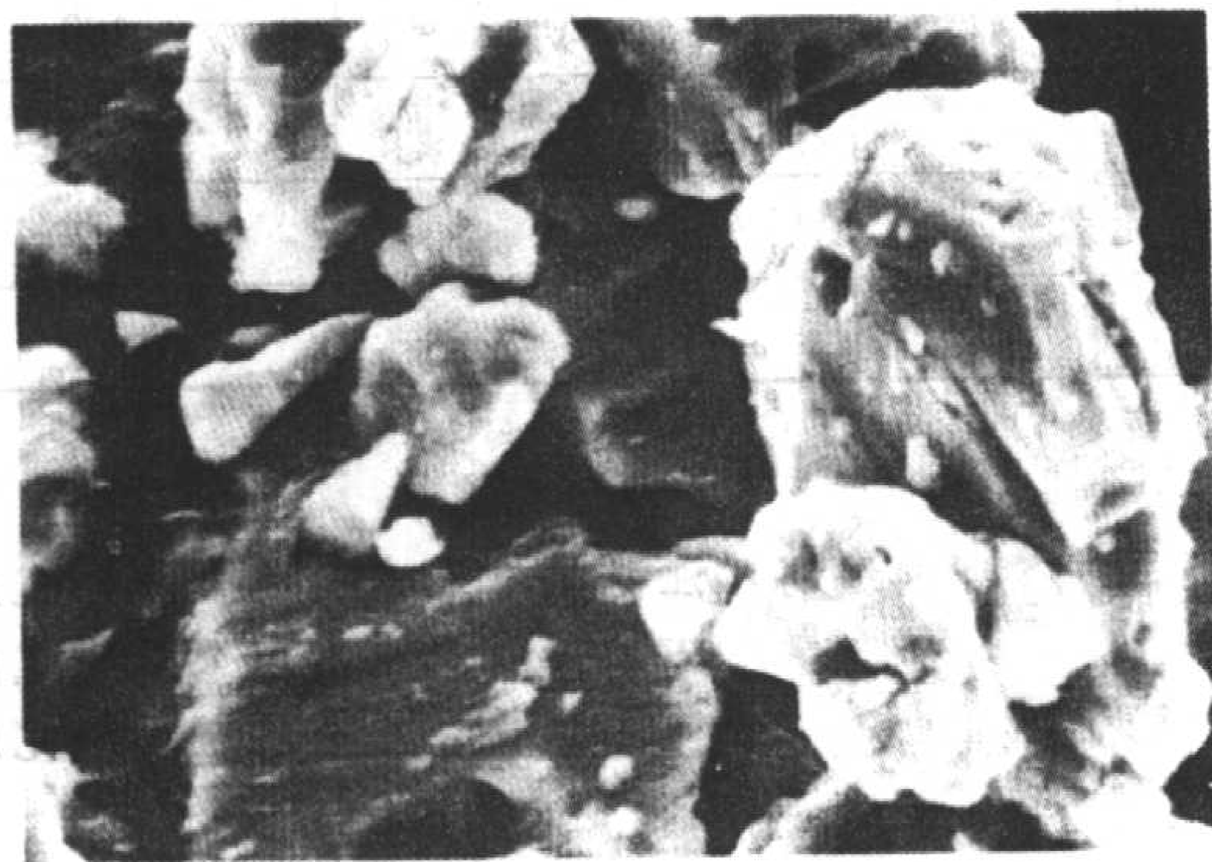


图 2.5-107 用电子束熔炼、氢化、破碎和脱气制取的钽粉颗粒形状 2 900×

制造电容器时，将细钽粉压制成形。希望由粉末压制的生坯密度尽可能低，同时还要保持足够高的强度以便运送。电容量与电解质能达到的钽的表面积成正比，所以，钽粉最好具有多孔性结构。一般说来，与电子束熔炼的，氢化脱氢粉相比，钠还原粉的压制密度较低。可是，电子束熔炼可将钽进行提纯，从而使电容器器件可在较高电压下工作。用于制造电容器时，这两种主要钽粉的优点如下。

1）钠还原粉

① 每克粉末具有较高的电容量。

② 压坯具有较高的生坯强度。

2）电子

① 纯度较高。

② 流动性较好。

③ 电容器器件的电压容量较高。

表 2.5-34 列出了钠还原粉和电子束熔炼粉的典型成份。

3）“氢化－破碎－脱氢”法 是一种回收金属钽废料和将它们制成粉末的方法。将脱氢后制成的塑性的纯钽粉进行球磨也可制成板状颗粒。

钽合金粉末现在还没有什么应用，但一种 Ta－7.5％W 粉已用作耐腐蚀弹性材料。这种粉末通常是用熔炼和氢化法生产的。钨是在电子束熔炼时加入的。然后将均质的合金锭进行氢化、破碎和脱氢。这种合金粉除了加有钨外，其化学成份与性能一般和氢化－脱氢的纯钽粉相同（表 2.5-34）

4）物理性能 在粉末材料中钽是一种特殊材料，其最重要的用途是制造电容器。要使电容器具有最佳性能，必须要求钽粉在烧结后具有很低的密度。低密度粉末压坯的强度至关重要，将粉末进行真空热团聚时，可生成一种“爆米花球状”结构，这可大大改进这两个特性。实际上，未经团聚的电容器粉末由于流动性和生坯强度差几乎不再使用。团聚的方法是将松散粉末在比烧结粉末所用温度稍低的温度下进行加热。然后，将轻微烧结的粉块再次破碎，并按预定的筛分析进行筛分。表 2.5-35 比较了热团聚的钠还原钽粉和氢化－脱氢钽粉的典型性能。

表 2.5-34 钠还原钽粉和电子束熔炼的氢化脱氢钽粉的典型成分

元素	组成/10^{-6}	
	钠还原粉	电子束熔炼、氢化脱氢粉末
铝	10	5
钙	10	5
碳	100	45
铬	25	5
钴	10	5
铜	10	5
氢	30	30
铁	50	30
铅	10	5
镁	10	5
锰	10	10
镍	50	5
铌	50	20
氧	2 400	1 650
氮	90	40
硅	25	10
钠	10	5
锡	10	5
钛	10	5
钨	25	25
钒	10	5
锆	10	5

表 2.5-35 热团聚的钠还原钽粉和电子束熔炼的氢化－脱氢钽粉的物理性能

性能	钠还原钽粉	电子束熔炼的氢化－脱氢钽粉
筛分析/%		
－35＋80	0～20	15～35
－80＋200	10～25	15～25
－200＋325	10～20	5～10
－325	45～70	45～60
物理性能		
Scott 松装密度/g·cm^{-3}	1.6～2.0	3.5～4.0
Fisher 亚筛析粒度/μm	2.5～3.5	6.5～8.5
Hall 流速① /s	130	50

① ASTM B 213。



（2）铌

目前，所有金属铌实际上都是用铝热还原氧化物进行提取和提纯的：

$$3Nb_2O_5 + 10Al \longrightarrow 6Nb + 5Al_2O_3$$

放热反应时，氧化物杂质形成熔渣并和熔融铌分离。用电子束熔炼将金属铌进一步提纯。随后，用氢化、破碎和脱氢将锭料制成粉末。粉末颗粒结构是角状的并同氢化脱氢的钽粉十分相似。铌粉的用途不要求表面积大，故铌粉的粒度

比钽粉粗。

合金粉末是在熔炼时加入合金添加剂制成的。难挥发性金属，如钨和钽，可在电子束熔炼时加入。较易挥发的合金添加剂，如钛、铪或锆，通常是在氢化－脱氢之前，电弧重熔电子束熔炼锭料时加入的。用这种方法制取的铌粉和 C－103 合金粉（Nb－10Hf－1Ti）典型成分见表 2.5-36。

表 2.5-36 氢化－脱氢法制取的铌粉和 C－103 铌合金粉末的典型成分

元 素	组成/10^{-6}		元 素	组成/10^{-6}	
	铌粉	C－103 铌合金粉		铌粉	C－103 铌合金粉
铌	99.7＋%	87.2＋%	硅	30	<20
氧	1 820	1 980	铜	<40	<40
钽	800	2 800	钴	<10	<10
铪	<20	9.8%	硼	<1	<10
锆	<20	1 800	氢	150	50
钛	20	0.91%	镍	<20	<20
碳	500	194	钼	<20	100
铁	100	200	钨	<50	1 100
铝	<20	<20	其他元素①	<20	<20
氮	197	62			

① 其他元素包括：镉、铬、镁、锰、铅、锡、钒和锌。

编写：汪礼敏（北京有色金属研究总院）
万新梁（北京有色金属研究总院）
夏志华（北京有色金属研究总院）

第 6 章　金属粉末特性

1　粉末的整体特性与表面特性

粉末的化学成分对压制、烧结以及最终的制品性能有着至关重要的影响。例如，铁粉中碳含量或氧含量的变化，直接影响铁粉的压缩性，从而影响零件密度及其它性能。粉末的化学成分决定烧结所需的温度和烧结气氛的类型。最终烧结材料的组织和性能主要取决于材料成分。

已有的许多分析方法可用来测定粉末的化学成分。与熔铸材料的显著区别是，粉末由大量的颗粒构成，表面积大大增加。因此，对于粉末化学成分的全面分析应包括粉末的总体化学成分分析、颗粒的微观化学成分分析以及颗粒表面的化学成分分析。表 2.6-1 归纳了这 3 种化学成分的常用分析技术。

表 2.6-1　粉末的化学分析技术

表面分析	微分析	总体分析
俄歇电子谱仪（AES）	扫描电镜的能量散射谱仪（EDS）	X 射线粉末衍射
X 射线光电子谱仪（XPS）		感应耦合等离子（ICP）- AES
二次离子质谱仪（SIMS）		原子吸收谱仪
离子散射谱仪	电子探针	可被氢还原氧 氢损值 酸不溶物 未合金化铁

表中的分析方法，除了可被氢还原氧、氢损值、酸不溶物和未合金化铁的测定是粉末冶金领域开发的专门分析方法以外，其余的都是通用的化学分析方法。

1.1　表面分析

表面元素分析的方法包括俄歇电子能谱仪（AES）、X 射线光电子谱仪（XPS）、离子散射谱仪和二次离子质谱仪（SIMS）。其中二次离子质谱仪（SIMS）可以达到很高的灵敏度，也可以应用于微分析。表面分析在解决润滑、吸附、腐蚀、磨损和断裂等方面的问题中有很多应用，而在这些方面的使用性能取决于固体表面成分。同样地，这些方法也适用于粉末表面特性分析。

表 6.5-2 归纳了这几种表面分析技术及其特点。下面对这些方法作简要介绍，以便于对粉末产品选择适当的表面分析方法。

表 2.6-2　表面分析技术

测试参数	俄歇电子能谱	X 射线光电子谱	二次离子质谱	离子散射谱
原理	俄歇电子能谱	光电发射	离子束引起的表面原子溅射	弹性离子背散射
探针	1 ~ 30 keV 电子	X 射线光子	1 ~ 3 keV 离子	0.5 ~ 3 keV 离子
信号	电子发射能量的偏差	电子电流与电子结合能	离子电流与质量	离子电流与能量
检测的元素	除 H 和 He 以外所有元素	除 H 以外所有元素	所有元素	除 H 和 He 以外所有元素
灵敏度，一般	可变	可变	可变	高
灵敏度，低原子序数	高	高	高	低
空间分辨率	高	低	高	低
化学键合引起的光谱移动	是	是	否	一般否
分子信息	中等有效	是	通常否	无效
定量分析	是	是	可能否	是
光束引起的损伤	是	否	轻微	轻微
研究的材料	非常适于金属，不适于聚合物	适于金属和聚合物	适于金属和聚合物	适于金属和聚合物
分析深度	< 2 nm	1 ~ 3 nm	单分子层	单分子层
深度—剖面分析与溅射	同时或顺序进行	通常顺序进行	通常顺序进行	通常顺序进行

1.1.1　俄歇电子谱仪（AES）

只要入射光子、电子、离子或中性原子与原子相互作用的能量超过使内层（K，L，M，…）电子从原子中迁移所需的能量时，就可以产生俄歇电子。这个相互作用或散射过程，使原子处于激发状态，即缺少内层电子。这些被激发的原子是不稳定的，并立即产生去激发。由此释放出的能量，或者以光子（X 射线）的形式发射，或者作用到另一个外层电子，如果能量足够大，则使外层电子激发（称为俄歇电子）。

在俄歇电子能谱仪（AES）中，待分析的样品受到电子的轰击。如果入射电子（图 2.6-1a）以足够的能量碰撞 K 层（中心能级）电子使其激发（图 2.6-1b），则原子处于具有中心能级电子空位的单电离状态。如果原子处于表面附近，则入射电子和中心能级电子以背散射电子的形式从样品中放射出来，其能量低于 25 eV。单电离原子经过电子重排，即外层电子填充中心能级空位，从而达到较稳定能量组态。

这种激发过程发生在距离表面 0 ~ 3 mm 的区域，因此可以对表面除氢和氦以外的所有元素进行成分分析。随着原子序数减小，俄歇发射的几率超过 X 射线发射。这也是俄歇分析在轻元素分析方面具有优势的一个原因。由于具有特征 X 射线发射，每种元素的俄歇电子能量是不同的。因此，俄歇能量分析产生化学强度的信息。另外，由于具有能量损失电子，当原子存在氧化、氮化等现象时，俄歇能级有时漂移，因此有时从俄歇分析中得到表面原子化学状态的信息。

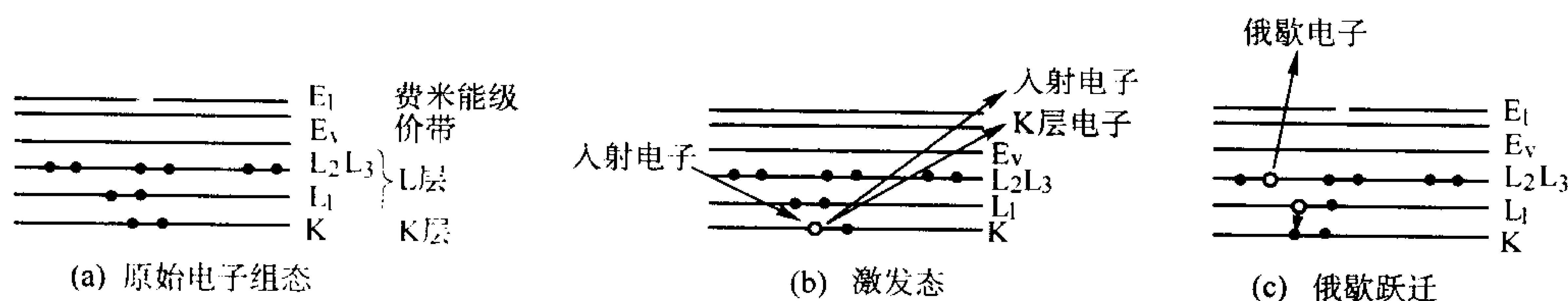


图 2.6-1 电子组态和俄歇跃迁示意图

AES 通常使用的仪器包括用于样品一次电子激发的电子枪、用于二次电子能量分析的电子能谱仪、用于二次电子成像的二次电子探头、操纵样品的样品台以及从样品表面溅射去除原子的离子枪。

电子能谱仪通常是 AES 系统的核心部分。已经使用的分析仪有多种类型，包括扇形分析仪、阻挡场分析仪、半球分析仪和圆筒反射镜分析仪。对于电子激发的 AES，圆筒反射镜分析仪一般具有高的信噪比性能，这与其高的点发射有关。因此，这是最普遍的能谱仪。

大多数元素（除氢和氦以外）的检测灵敏度为 0.1% ~ 1.0%（摩尔分数）。定量分析的精度，当使用文献中的元素灵敏度因子时，限制在元素的 ± 30%。使用更接近于样品的标准可以得到更准确的定量（± 10%）。

样品可以是蒸气压较低（室温下 < 1.3×10^{-6} Pa）的固体金属、陶瓷和有机物。蒸气压较高的材料可以通过样品冷却的方法处理。很多液体样品也可以通过样品冷却处理，或在导电基体上形成薄膜。

样品尺寸可以很小，如粒径 1 μm 的单个粉末颗粒。不同的仪器其最大样品尺寸不同。

俄歇谱，特别是不规则表面的俄歇谱，例如粉末或多孔材料，由于存在的变量多而造成解释困难。这些变量包括表面污染和粗糙度，由于入射电子束本身引起的化学物质分解效应（电子束破坏），不同化学物质溅射率的差异。这样，将峰高转换为原子浓度可能是不精确的。但是，作为定性或半定量的工具，俄歇电子能谱仪 - 扫描俄歇显微镜，在很多场合都是无法替代的。

1.1.2 XPS 表面分析

X 射线光电子能谱仪（XPS）使用 X 射线将电子从中心能级激发到费米（ls）能级。已知光子能量并用电子能谱仪测量动能，可以直接确定电子的键合能。电子键合能是惟一的，可用于鉴别不同的元素。由于电子的平均自由程非常小，因此仅能检测从表面原子层发射的电子。

XPS 对表面敏感，因此测量时需要一个惰性的环境，例如 10^{-8} Pa 超高真空。典型的 XPS 分析室包括 X 射线源、电子能量分析仪、电子倍增器、脉冲计数探头和计算机系统。使用离子枪进行溅射和成分深度成形。对于成形过程中高的分辨率，离子束，例如对于氩，必须在约 1 cm^2 的表面面积上散焦，因为在分析过程中，光电子是从几个平方毫米的表面面积上收集的。

XPS 的表面灵敏度与其它的表面分析技术相近。与其它表面分析技术相比，XPS 的数据采集慢，但不需要高分辨率或化学状态识别时，分析时间可以大大缩短。超高真空的状态可能需要在分析之前长时间抽真空。定性分析可以在 5 ~ 10 min 之间完成，而定量分析需要 1 小时到几小时（取决于所需的数据）。

1.1.3 SIMS 分析

在二次离子质谱仪（SIMS）中，聚焦离子的能量束放射到超高真空下的样品表面。动量从碰撞初级离子传递到样品表面，引起表面原子和分子的溅射。一些溅射的物质与正或负电荷一起弹出，这称为二次离子。接着，使用双聚焦质谱仪或能量过滤的四极质谱仪大量分析二次离子。SIMS 的原理表示在图 2.6-2 中。

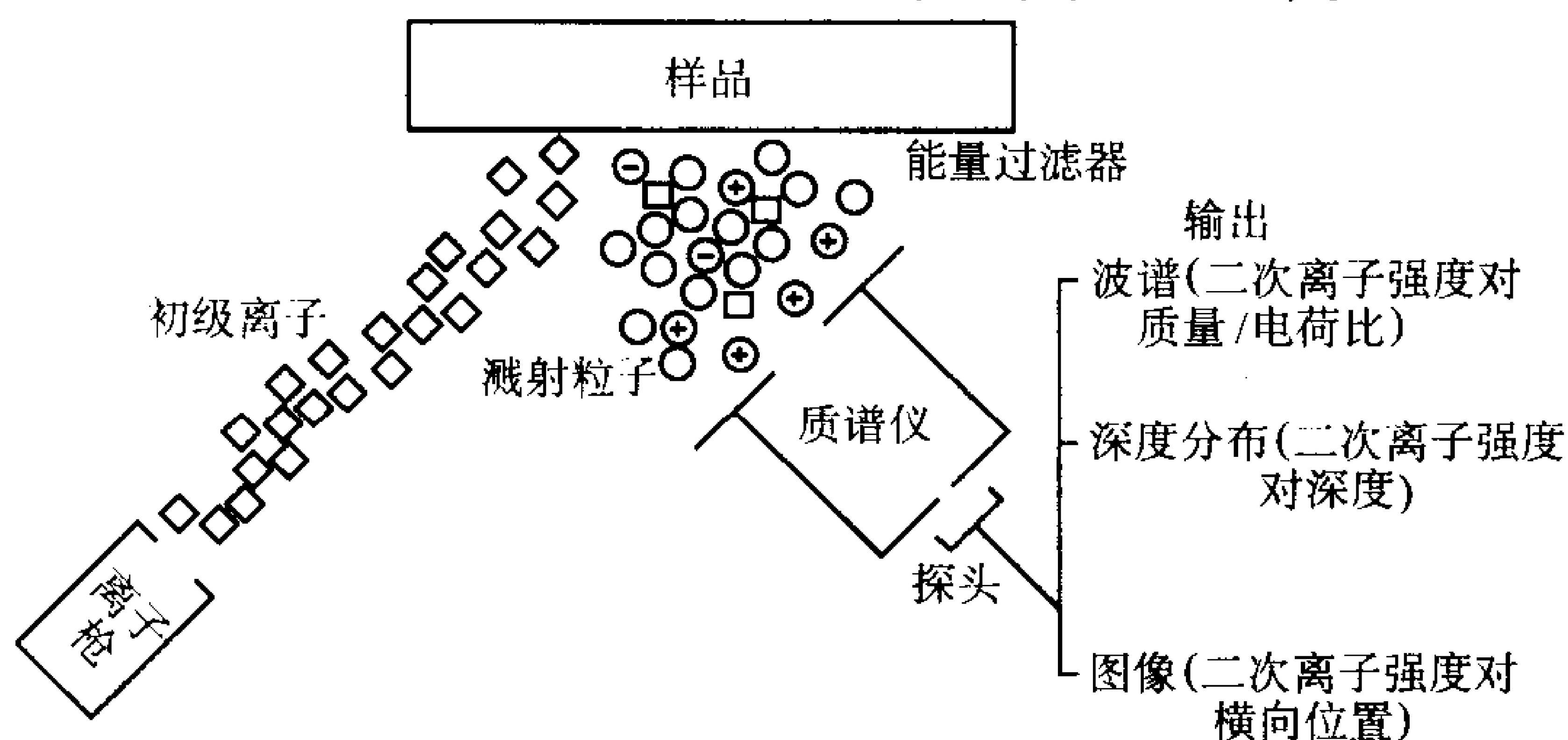


图 2.6-2 SIMS 原理示意图

根据仪器参数，这种方法可以用于获取样品表面、近表面或整体成分的多种信息。如果溅射率较低，则记录的完整质谱将提供至多 5 nm 的表面分析。这常称为静态 SIMS。尽管是一种有用的操作模式，但仍不是常规的分析技术。另外，在高的溅射率下，可以连接记录一个或多个峰的强度，用于提供近表面区域的浓度分布。在非常高的溅射率下，也可以分析样品中的痕量元素或杂质。最终可以得到表面的二次离子图像，提供固体表面、近表面或整体的清晰分析。下面着重介绍用于深度分布和整体夹杂分析的高溅射率动态 SIMS 的原理和应用。

一般地，二次离子质谱仪能以高空间分辨率和高深度分辨率提供固体样品的特征。质谱仪本身的灵敏度高，通常也可以在高的检测灵敏度下获得固体样品的特征。但实现上述能力的程度，特别是在定量方面，取决于试样的性质、仪器的设计、特殊仪器参数以及用于分析的方法。解释 SIMS 谱和深度分布比较困难，因此 SIMS 还不能用于未知物的化学分析。但 SIMS 在揭示配比和基体结构已经确定的试样的特殊问题方面具有独特的能力。

二次离子质谱仪已经应用于粉末冶金材料的分析中，但粉末材料的表面分析存在一个独特的问题。粉末试样的表面粗糙度产生的问题与深度分布的均匀溅射有关。粗糙度影响被激发的样品表面积以及到达探测器的二次离子的数量。

二次离子质谱仪在粉末冶金中的一个应用是检测粉末表面的吸附或化学吸附的物质。在这种情况下，可以辨别分子物质是完整地吸附，还是在表面上离解了。例如，二次离子质谱仪用于判断镍粉表面的一氧化碳是分子存在，还是离解

的一氧化碳。前一种形式产生 $NiCO^+$ 和 Ni_2CO^+，后一种形式产生 NiC^+ 和 NiO^+。

SIMS 的仪器设计有多种。二次离子质谱仪可以分成 3 大类，其中的区别在于多功能性、质量分辨、初级离子束特性，尤其是图像容量。

最简单的 SIMS 仪器，有时称为宏观或宽离子束仪器，主要用于表面分析和定性深度分布，很少用于元素定量分析、显微分析或成像。这种仪器常常作为俄歇或 X 射线光电子能谱仪中的一套组件。图 2.6-2 表示简单的 SIMS 系统。仪器中使用标准的电子轰击惰性离子轮，与样品清洁或俄歇溅射剥层中所用的溅射枪相同。质谱仪通常是四极类型，但选择宽能量分布的溅射二次离子的一部分，这需要能量预滤器。除了增加的能量预滤器外，四极质谱仪和离子探测器都是标准的。

复杂的 SIMS 仪器通常具有更强的、精细聚焦的初级离子束，适于探针成像。由于这种类型的仪器中不需要提供 AES 或 XPS 分析，因此可以优化样品取向和离子收集系统。

这些仪器，通常称为离子显微探针，主要用于定量深度分析和微分析，很少用于表面分析。典型的离子显微探针使用双等离子管离子源产生惰性的以及活性的初级离子束。大多数商品仪器使用能量过滤的四极质谱仪，但是从原理上也可以使用磁分析器。

直接成像 SIMS 仪器，通常称为离子显微镜，使用反射的二次离子形成二次离子束。在双聚焦静电－磁扇区中对二次离子束进行质量分析，接着对透过的二次离子计数或用于在微通道板上形成样品表面的直接图像。直接成像仪器主要用于显微结构分析和成像，定量深度分布以及痕量元素分析。它们不适于真正的表面分析，并且基于精确的离子收集光学，原位处理或操纵样品的能力基本丧失。

1.2 微分析

微分析是将结构和成分分析综合在一个操作中的方法。微分析在微观上提供与样品成分有关的信息，因此，微分析过程涉及化学分析和显微学。

微分析通常包括使用扫描电镜（SEM）提供表面微小面积的化学分析。以这种模式工作的扫描电镜也称为电子探针微分析仪。下面将介绍扫描电镜和电子探针 X 射线微分析。表 2.6-3 对比了这两种方法的基本功能和应用。

表 2.6-3 SEM 和电子探针微分析的基本功能和应用

方法	基本功能	应用
扫描电镜（SEM）	放大 10 到 100 000 倍的成像，分辨率为 3～100 nm，取决于样品装置 背散射探头时，可观察未浸蚀样品的晶界、铁磁材料的磁畴以及尺寸 2～10 μm 晶粒的晶体取向演化，当第二相具有不同的平均原子序数时成像未浸蚀表面上的第二相	评价金相制样的表面上某些特征的结晶取向，如单个晶粒、沉淀相和树枝晶 分析样品表面小到微米尺寸的某些特征的化学组成，例如夹杂物、沉淀相和磨屑 评价样品表面小到 1 μm 距离上的化学成分梯度
电子探针 X 射线微分析	原子序数 11（Na）以上的元素的定性和定量分析，检测极限约 100×10^{-6}，点阵空间分辨率为 1 μm 原子序数 5（B）到 10（Ne）之间的元素定性分析 大到毫米级尺寸区域的元素组成分布图，空间分辨率为 1 μm	在多相样品中对单个相的成分分析，例如钢中的夹杂 分析晶界的成分梯度 在显微尺度上确定单相材料中成分的均匀性或不均匀性 对于不均匀样品得到元素位置和浓度的成分分布图

1.2.1 扫描电镜

作为观察表面的工具，扫描电镜与光学显微镜相比具有以下两个重大改进：分辨率大大提高，从而使图像放大倍数从 1 000 到 2 000 倍提高到 30 000 到 60 000 倍；景深大大提高，大约提高 300 倍。商用的扫描透射电镜在 1973 年出现，亚微米分辨率的扫描俄歇显微镜出现在 20 世纪 70 年代后期。上述两种显微镜与扫描电镜有很多相同之处，下面将会对这 3 种显微镜进行比较。

扫描电镜的主要用途是生成样品表面高分辨率和景深的图像。其次，是用于微区的化学分析，这也是一个重要的应用。

目前可以得到三种类型的扫描电子束仪器：扫描电镜、扫描透射电镜和扫描俄歇显微镜。这些仪器的共同特征是通过电子束的扫描并对产生的各种信号进行分析，获得样品表面（或体积，对于扫描透射电镜）的信息。扫描透射电镜与常规的透射电镜很接近。扫描俄歇显微镜的设计是用于优化从俄歇电子中得到的信息。扫描电镜的主要探头由二次电子生成高分辨率的图像。一般地，扫描透射电镜和扫描俄歇显微镜使用二次电子探头，因此，它们也在 SEM 模式下工作。

SEM 分析用的样品可以是固体或蒸气压很低（小于 0.13 Pa）的液体。样品的尺寸视不同的扫描电镜而定，一般地最大可到 15～20 cm，但不经过重新定位能够检测的样品区域为 4～8 cm。

对于导电材料，扫描电镜的样品制备采用标准的金相样品制备过程即可。但对于不导电的材料，还要在样品表面喷一薄层碳或金。样品应当电气接地，并且对于细小样品，例如粉末，可以分散在导电的薄膜上，例如银漆等，然后经过充分干燥。样品不应该具有高的蒸气压，例如水、有机清洁液和残留的油基薄膜。

但对于金相抛光和浸蚀的样品，SEM 的图像质量在 300 倍以下一般不如光学显微镜。SEM 的分辨率尽管明显优于光学显微镜，但不如扫描透射电镜和透射电镜。

相关技术的特点总结如下。

X 射线衍射：提供整个样品的晶体学信息。

① 光学显微镜：快速、低价，在 300 倍以下对样品的金相表面提供高质量的图像；

② 扫描透射电镜和扫描俄歇显微镜：见下面的表 2.6-4；

③ 透射电镜：提供材料内部信息，例如位错图像，小角度晶界分布和空位。分辨率高，但需要薄膜样品。

④ 扫描电子束产生多种信号，每种信号都可用于产生扫描表面区域的图像。在扫描俄歇显微镜中，最多可使用 5 种不同信号产生图像。为了理解这些仪器的潜在应用，需要了解电子束与样品表面相互作用产生的信号的一些性质。

当电子束撞击固体表面时，从固体表面发射出电子和 X 射线。这些信号的能量分布定性地表示在图 2.6-3 中（也发射出比 X 射线能量低的电磁辐射，这称为阴极发光）。除了二次电子探头（也可用于探测背散射电子），多数扫描电镜还装备 X 射线探头，并且可以以比较低的价格安装特殊的背散射探头。所增加的 X 射线探头用于确定图 2.6-3 所示的特征 X 射线的能量。所用的 X 射线探头有两种类型：波长分散谱仪（WDS）和能量分散谱仪（EDS）。

由电子束产生的电子一般分为三种类型：二次电子、俄歇电子和背散射电子（图 2.6-4）。图 2.6-4 中的强度坐标已经被放大，用于揭示图 2.6-3 中没有表现出的细节。对比图 2.6-4a 和图 2.6-4b 可以看出，二次电子和俄歇电子的能量是固定的，而背散射电子的能量随着初级电子束能量的变化而变化。

表 2.6-4　装备二次电子和 X 射线探头的扫描电子束仪器的对比

仪器	优化的特征	最小区域		备　注
		表面图像	微化学分析	
扫描电镜 SEM	表面图像：抛光和浸蚀样品超过500倍，所有放大倍数下高景深表面；微化学分析的精确度和灵敏度	4～5 nm（传统SEM） 2～3 nm（SEM模式，透镜内）	1～2 μm（EDS和/或WDS）	可以装备WDS X射线探头，增大灵敏度和轻元素分析，WDS分析原子序数大于4的元素，而EDS为大于10
扫描透射电镜 STEM	薄膜的小区域微分析；小区域衍射	2～3 nm（SEM模式，透镜内）	5～30 nm（EDS）	样品必须减落；一般也作为透射电镜；允许对透射电镜观察到的颗粒进行化学分析
扫描俄歇显微镜 SAM	原位断裂表面的单层化学分析；以及原位离子刻蚀表面的低原子序数元素分析	约100 nm（俄歇） 10 nm（SEM）模式	约100 nm（俄歇） 1～3 μm（EDS）	需要UHV和仔细的表面制备；也能检测电子损失信号

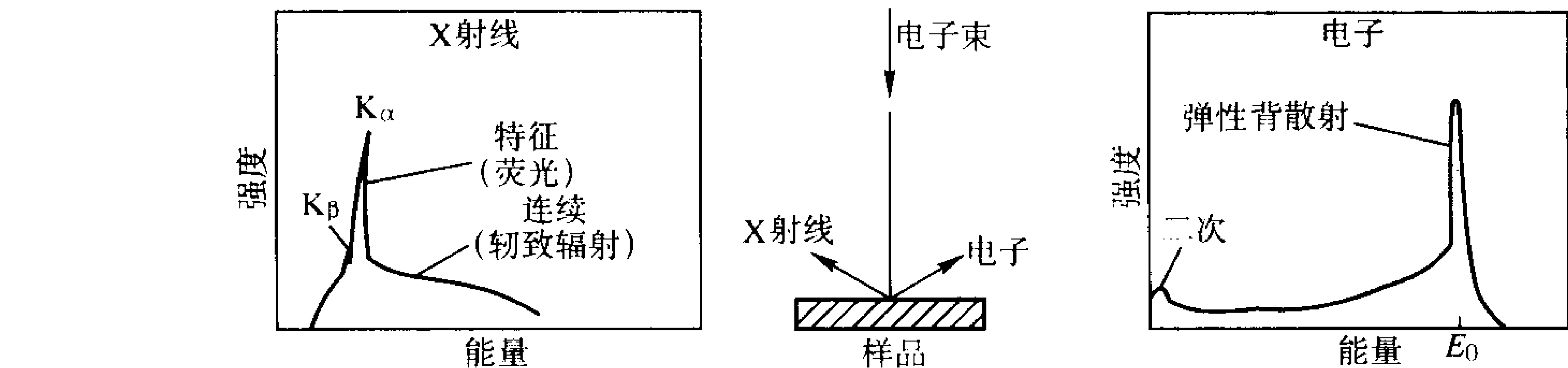


图 2.6-3　由电子束产生的信号的能量分布

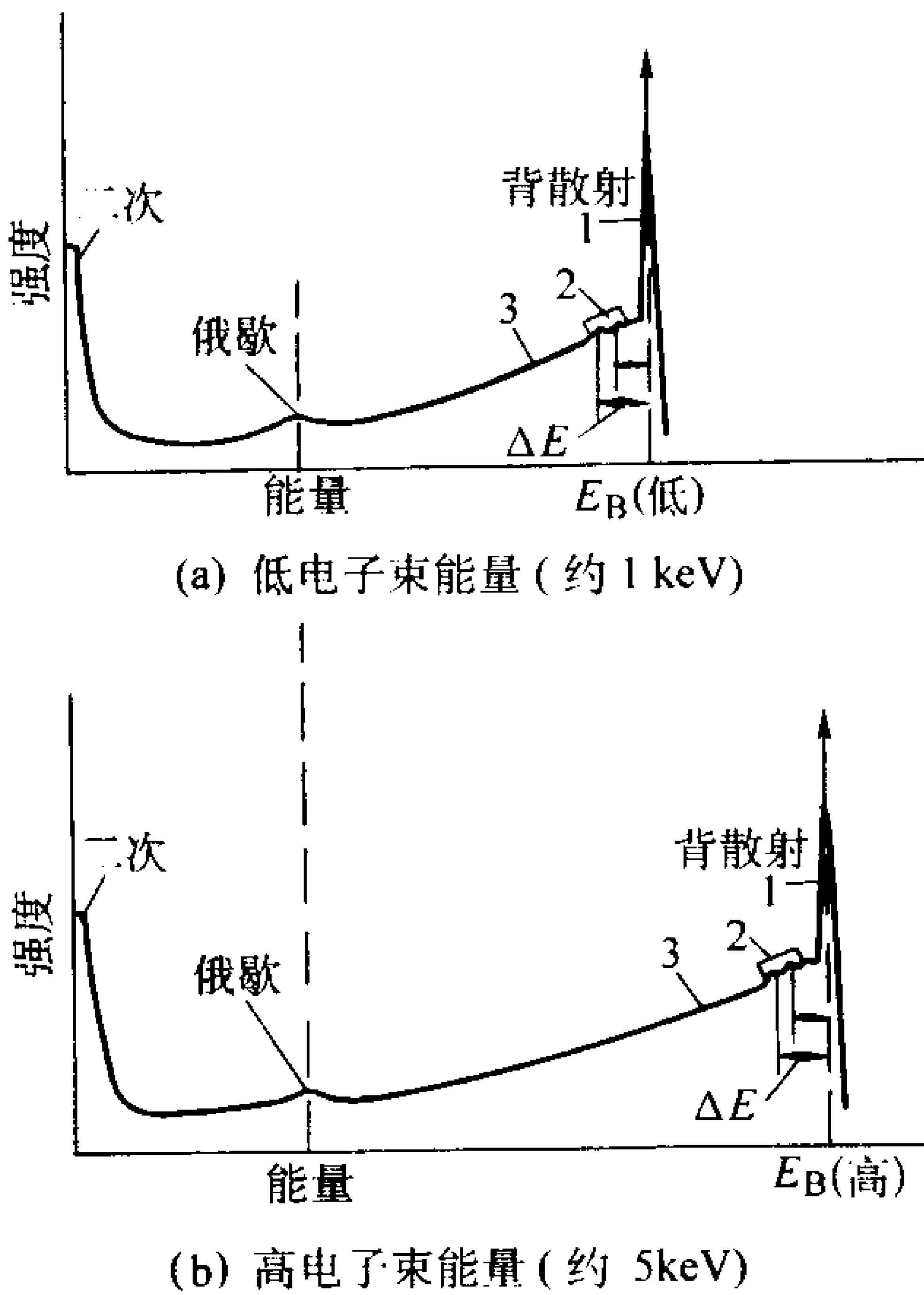


图 2.6-4　发射的电子的能量分布

1、2、3分别为3种仪器的信号

背散射电子还可进一步分成3种类型：①弹性散射电子；②等离子体振子和带间跃迁散射电子；③非弹性散射电子。弹性散射电子的能量本质上与电子束的能量相同。非弹性散射电子经过多次散射作用，具有比电子束能量低的能量谱。第2种类型的电子是通过样品材料中产生电子的等离子体振子振荡或者产生电子在不同能带间跃迁的相互作用散射的。

表2.6-4和表2.6-5分别概括了3种类型的扫描电子束仪器和所用的信号源。表2.6-4还在外层表面分析方面对比了扫描透射电镜和扫描俄歇显微镜。扫描透射电镜能穿过样品直接探测。对于扫描俄歇显微镜，通过离子溅射可以穿透表面薄膜。这些仪器一般都是多功能的。

为了正确掌握3种扫描电子束仪器中所用的各种信号的物理意义，必须了解表面下方发出信号的体积大小。一般使用电子探针微分析仪不可能对直径小于1到2 μm的颗粒进行定量分析，但这些颗粒在扫描电镜的屏幕上却显得很大。而X射线的样品体积和形状随电子束电压和样品原子序数的变化而改变。表2.6-6列出不同信号的样品体积。非弹性背散射电子是从散射电子范围的一半深度发出的。俄歇电子是从样品表面以下0.5到2 nm范围内收集的，这与其能量有关。俄歇电子的能量较低，仅有样品表面附近的电子没有经过额外的能量损失而逃逸出来。

表 2.6-5　扫描电子束仪器所用信号的对比

信号类型	类型	能量	信号源	应　用
X射线	特征（荧光）	离散值，每个元素不同，CuKα＝约8 000 eV，SiK$_\alpha$＝约1 800 eV	带间跃迁：L→K＝K$_\alpha$，M→K＝K$_\beta$；K$_\alpha$损失K电子，L→K，光子弹出	SEM、SAM和STEM中的微区化学分析
	连续	连续		无（背景噪声）
电子	俄歇	离散值，每个元素不同，范围100～1 500 eV；SiLMM：约100 eV，CuLMM：约900 eV	带间跃迁：LMM：损失L电子，M→L，M电子弹出	SAM中单层表面分析
	背散射（类型1）	完全等于电子束的能量	弹性碰撞后散射回来的电子束电子	SEM中的原子序数衬度，通道衬度。通道图案和磁性衬度

续表 2.6-5

信号类型	类型	能量	信号源	应用
电子	背散射（类型3）	低于电子束的能量	非弹性碰撞后散射回来的电子束电子	SEM中的原子序数衬度，通道衬度，通道图案和磁性衬度
	背散射（类型2）	比电子束的能量低1～1 000 eV	碰撞后散射回来的电子束电子产生等离子振子振荡或带间跃迁	SAM的表面分析；散射沿向前方向时的STEM轻元素分析
	二次	约5 eV	从表面散射的松散束缚电子	SEM中形成图像的主要信号

表 2.6-6 20 keV 电子束下铁中产生各种信号的体积

信号	大致的体积尺寸	
	直径	深度
X射线	1 μm	1 μm
背散射		
非弹性（类型3）	0.8 μm	0.5 μm
能量损失（类型2）	d_B	
弹性（类型1）	d_B	
俄歇电子	1.1 d_B	0.5～2 nm
二次电子	1.2 d_B	10 nm

1.2.2 电子探针X射线微分析

如前所述，对一些扫描电镜进行特殊设计，优化使用X射线探头的化学分析，这些仪器也常称为电子微探针。实际上，在商品扫描电镜之前已经有了商品的电子微探针。最近生产的型号，其结构分辨率接近低价的常规扫描电镜，在作为电子探针微分析仪方面具有高的性能。

电子探针微分析（EPMA）是基于特征X射线的测量，这些特征X射线是从加速电子撞击样品的一个显微局部发射出来的。加速的电子被聚焦成直径小于1 μm束斑，从而可以将电子束的作用限制在样品表面选定的微区内。

发射特征X射线的电离过程需要激发电子达到或超过一个最小能量，这个能量也是元素的特征值。所需的能量对使用的电子束能量设定了一个最小值。通常在10～20 keV之间。为了将交互作用区域限制在一个或几个微米内，电子束的能量不应超过20 keV。

样品中产生的X射线在达到样品表面的过程中发生衰减。当低能的X射线在EPMA中用于分析低原子序数（$Z<15$）的元素时，相应的信号损失以及伴随产生的精确度下降，仅能通过将电子束能量维持在上述范围的低值加以限制。

除氢以外的所有元素都能得到X射线谱。开始10个元素的发射包括低能区能带，由样品吸收造成的发射损失大。与原子间键合能有关的化学效应，能改变线的强度、位置和形状，使其应用于定量过程变得更加复杂。因此，这些元素，包括一些重要的元素，如氧、氮、碳，通常是采用差减或化学配比的方法获得。这些低原子序数元素的定量分析是一个非常专门化的领域。

微分析在显微尺度上提供与样品成分有关的信息，因此，微分析过程与化学分析和显微学都有关联。电子探针微分析（EPMA）产生与元素高度相关的信号，可以用于高精度的定量分析。此方法的灵敏度对于大多数元素达到百万分之几，但EPMA的灵敏度仅是中等的，在多数情况下明显低于二次离子质谱仪。EPMA的关键特征是样品表面小区域的局部分析。由于与元素相关的X射线是从电子束轰击点周围很小区域内发出的，与样品其余部分的成分无关，因此没有必要从样品中分离出微小的部分进行分析，并且这在大多数情况下是不切实际的。

EPMA检测所用的X射线光谱仪有两种类型：波长分散谱仪和能量分散谱仪。在波长分散谱（WDS）和能量分散谱（EDS）的检测过程中，利用光电效应进行检测。X射线光子被吸收后产生光电子，在检测仪器中产生电荷载流子。这些电荷载流子在EDS和WDS探头中利用方式不同。

波长分散谱仪的X射线检测灵敏度为100×10^{-6}，而能量分散谱仪的X射线检测灵敏度通常是$1\ 000\times10^{-6}$（0.1%质量分数）。分析重元素基体中的轻元素时灵敏度较差。

EPMA的横向和深度空间分辨率约为1 μm，是由样品中散射的电子决定的，而不是聚焦的电子束直径。定量分析局限于平的抛光样品。不常见的形状，例如断口表面、单个颗粒，以及基体上的薄膜，也可以分析，但准确性下降。

1.3 整体分析

很多分析方法都可以应用于粉末分析，表2.6-7总结了其中的一些常用方法。除了这些通用的分析方法外，还发展了专门用于粉末的分析方法，包括氢损测定、酸不溶物测定和合金化铁粉的污染测定。

表 2.6-7 粉末整体分析方法的对比

方法	样品	基本应用	局限性
X射线粉末衍射（XRPD）	结晶固体的粉末样品（通常1 mg）	鉴别未知样品中的晶体相 定量分析多相材料中晶体相的质量百分数，固态相变的特征	相鉴别必须是晶体，并且需要标准图谱
惰性气体熔化	≤2 g的固体、碎屑或粉末，取决于材料种类和预计的气体存在数量	黑色和有色金属中氧、氮和氢的定量分析	特别注意低沸点的金属 具有稳定氮化物和氧化物的材料需要额外的熔剂 方法对材料是破坏性的
高温燃烧	≤1 g的固体、碎屑或粉末，取决于材料种类	确定金属和有机物中的碳和硫	样品必须是均匀的 含有石墨的样品需要特殊处理 方法是破坏性的

续表 2.6-7

方　法	样　品	基本应用	局限性
感应耦合等离子原子发射谱（ICP—AES）	液体、气体和固体；液体最常用；样品数量：溶液 5～50 mL，固体 10～500 mg	同时多元素分析 70多种元素的定性和定量分析 确定多数、少数和痕量元素含量	检测极限为 ng/ml～μg/mL 之间 不能分析惰性气体 卤素和一些非金属需要真空分光计和光学器件 碱金属灵敏度差，特别是铷，不能分析铯
原子吸收谱（AAS）	固体、溶液和气体（汞）数量取决于所需技术，从毫克（固体，石墨炉原子吸收谱）到传统火焰操作的 10 mL 溶液	约70个元素的定量分析	检测极限为 ng/mL 到 μg/mL 之间 不能直接分析惰性气体、卤素、硫、碳或氮 难熔氧化物或碳的灵敏度较差 基本是单元素分析技术

对压制或烧结的制品进行化学分析，需要对制品进行车削、铣削或破碎得到代表性样品。如果制品中含有油，就需要使用溶剂去除油，或者在保护气氛下加热到 705℃ 到 815℃之间去除油。但是，上述加热的方法不能应用于诸如烧结铝一类的材料，因为这些材料在此温度范围会熔化。

1.3.1　X射线粉末衍射

X射线粉末衍射（XRPD）技术用于分析松散粉末或团聚体形式的样品。这些技术覆盖了多种研究，包括定性和定量的相鉴别与分析、晶体的确定、显微鉴别、晶格常数的确定、高温研究、薄膜表征以及某些情况下的晶体结构分析。X射线粉末衍射方法是最公认的相分析工具，因为化学成分相同而晶体结构不同的相产生不同的X射线衍射谱。尽管化学分析能够给出一个样品的经验分子式是 $FeTiO_3$，但不能确定是由 FeO 和 3 种不同晶体结构 TiO_2 中的一种所组成的混合物，还是单相的 $FeTiO_3$（钛铁矿）。XRPD 与其他分析方法相比，能更简单、方便和常规地进行这种鉴别，从而在很多领域都有重要的应用。

一般地，XRPD 的过程包括将粉末样品放在平行的单色束X射线下，将衍射图案记录在底片上或使用探头技术记录，接着分析X射线粉末衍射数据，用于解决表 2.6-7 中的问题。

在 XRPD 分析中，样品通常是细小的粉末（通常粒度小于 44 μm），或者能被制成粉末。样品中的颗粒包含一个或多个独立的衍射区域，对X射线束产生相干衍射。这些小的晶体区称为微晶。固体样品，例如陶瓷或金属样品，尽管样品表现出较大的粒度，但很可能用于衍射分析的粉末中含有足够小的微晶。这是因为一个晶粒或颗粒可能包括几个微晶（独立衍射区）。虽然有时大的晶粒尺寸会得到好的 XRPD 结果，但是对尺寸的限制相当重要，因为粉末衍射的大多数应用取决于统计样品的X射线信号。衍射的X射线束的角度位置 θ 取决于晶体中的晶面间距以及X射线的波长 λ：$n\lambda = 2d\sin\theta$。衍射线的强度取决于原子在晶面上的排列。

X射线粉末衍射技术通常需要一定的样品制备。这包括将样品粉碎倒入玻璃毛细管内部，滚成很细的棒状，应采用于 Debye-Scherrer 照相技术；在样品支架上铺成薄层，或者堆在一定尺寸的样品支架上用于其它的 XRPD 技术。在一些情况下，用于金相观察的样品也适用于粉末衍射仪，但有些样品的制备类型通常是必需的。样品的制备取决于所用的设备以及检测的性能。

衍射花样可以使用底片、模拟或数字的方法记录。无论是使用底片，还是使用模拟或数字的数据采集，最终数据将显示为强度与面间距 d 或衍射角 2θ 的关系图。很多现代的自动化粉末衍射仪还提供数据处理，包括定峰、峰强度与面间距的列表、检索－匹配软件以及其他的计算机功能。

单相材料的粉末衍射花样将在其单胞的尺寸和形状确定的位置上出现衍射峰，并且衍射峰的数量随着材料对称性的降低而增大。例如，立方晶系和小尺寸单胞的金属和简单化合物，衍射花样中的衍射峰比低对称性和大尺寸单胞的化合物的衍射峰少。多相材料的衍射花样是各个相衍射花样的叠加，最终在检测时得到一张复杂的衍射花样；特别是材料中相的数量超过3个，或者这些相具有低的对称性或具有较大的单胞尺寸时，衍射花样更加复杂。

利用 XRPD 鉴别相是根据每个晶体相产生的惟一的衍射花样。如同指纹对于每个人是惟一的一样，衍射花样也可以作为相的“指纹”。相的定性鉴别是通过衍射花样识别方法完成的，包括手工方法以及使用计算机的新方法，其中多数方法使用根据启发式算法的程序。所有这些方法都使用 JCPDS 衍射数据国际中心的数据库。

1.3.2　惰性气体熔化

惰性气体熔化用于确定黑色和有色金属中的气体含量。这些气体，例如氢、氮和氧，通过物理和化学吸附结合到材料中。沉积在基体材料上的表面金属物理吸附环境气体形成含金属的化合物。金属原子的类型以及在材料所处温度和压力下金属原子与一定类型和浓度的环境气体的相容性，决定所形成的金属化合物的类型。尽管键合在低温下不稳定，但随着温度升高，所形成的金属化合物更加稳定，并且物理吸附键变成化学吸附键。

随着基体材料熔化，吸附的气体化学吸附到熔体中。不稳定的化合物在熔化中减少，并重新结合形成更稳定的化合物。根据熔化过程不同温度下金属与每种气体的亲和力，金属元素将吸附环境中的气体。

随着材料开始冷却并加工，处理的材料再次吸附气体。拉拔、轧制、热处理或退火阶段都对环境气体的物理和化学吸附提供了有利条件。严格控制氢、氮和氧的含量可以将它们对材料强度的负面影响减小到最低程度。

氢引起的内部裂纹基本出现在诸如拉拔、轧制或锻造等工艺的冷却过程中。由于内部裂纹的存在，大断面的材料在高的或连续的应力作用下能发生断裂。氢气的吸附和扩散通常在材料加工过程中。吸附的氢基本在冷却或时效过程中扩散。在高温、高压和高氢环境中使用的材料由于氢脆能产生结构问题。

氮在某些材料中能提高强度。例如，氮加入奥氏体锰钢中增大屈服强度。材料经过氮化可以提高硬度，也可以降低韧性。

氧气对材料的影响是形成夹杂物和气孔，并且当与材料中的碳和氮结合时，随着时间延长会造成硬度增加。氧通常

是最难控制的，因为其来源有多种途径并且与很多金属反应。通过控制气体吸附和吸收的温度、压力和环境，熔炼和处理过程能调节进入材料的气体量。

通常使用惰性气体熔化定量检测进入材料的气体。惰性气体熔化将气体与材料间的物理和化学结合过程逆转，将气体分离并以惰性气体为载体将气体从熔化区带出。此过程是将样品放入纯石墨坩埚中，采用电阻或感应加热，使气体－金属间的结合分离。由于气体－金属间的结合是在很宽的温度范围内形成的，因此必须加热到气体－金属结合的最高温度以上才能破坏其结合。

1.3.3 感应耦合等离子原子发射谱

感应耦合等离子原子发射谱（ICP－AES）属于元素分析技术，其根据是原子光谱原理，检测浓度范围在大量到痕量之间。在理论上，此技术可应用于检测除氩以外的所有元素。样品可以是液体、气体或固体。实际上，约70种元素可以得到的满意的结果，并且大多数样品是液体，如水溶液。此技术在冶金、地质、环境、农业和生物领域得到广泛应用，是现代分析实验室的一项重要分析技术。

感应耦合等离子（ICP）是原子发射谱的激发源。这是一种在大气压下工作的氩气等离子体，并通过感应耦合保持在射频（RF）电磁场。氩气沿轴向流过石英管，石英管被连接到RF发生器的3～4圈感应线圈包围。工作的标准频率是27.12 MHz（不常用40.68 MHz）。输出的功率一般为1～5 kW。

高达100 A的高频电流从水冷铜线圈中流过，产生振荡磁场，其磁力线沿轴向穿过石英管内部并在石英管外部形成闭合的椭圆轨迹。如果管内存在自由电子，则感应磁场使气体中的电子在石英管内沿振荡的闭合环路流动。这个电子流称为涡流，并且电子被随时间改变的磁场加速，引起氩气的进一步电离并且电阻加热。产生等离子体的电场和磁场示于图2.6-5中。

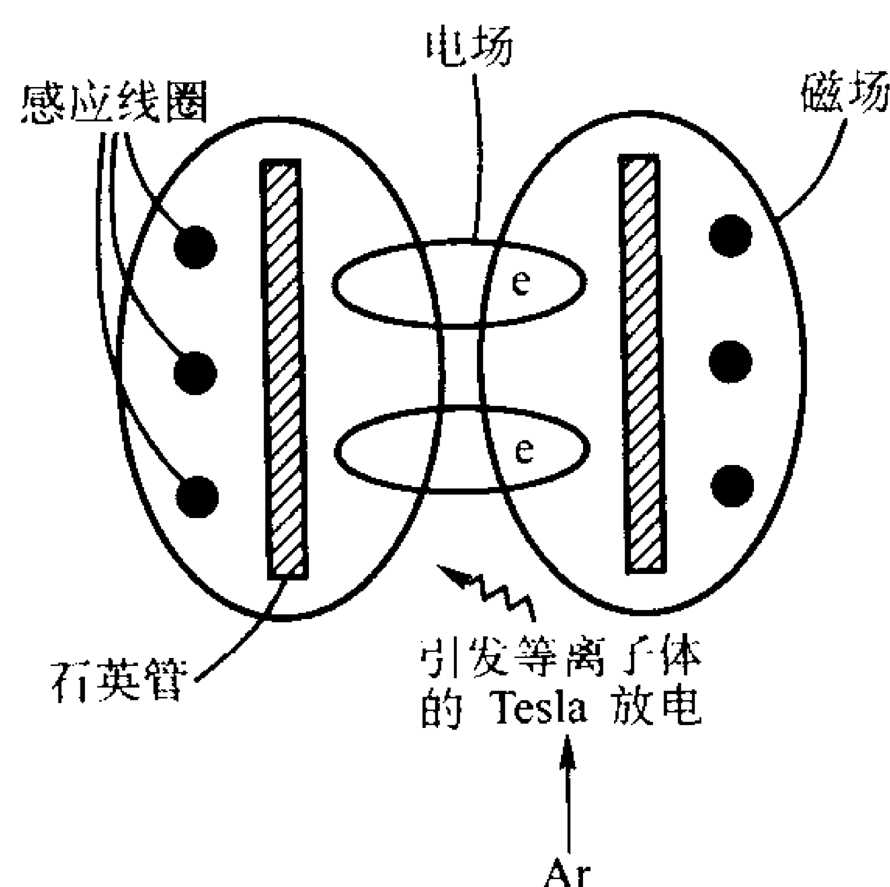


图2.6-5 感应耦合等离子的电场和磁场

等离子体中的能量传输与电子变压器类似，感应线圈是初级线圈，电离的气体是次级线圈。氩气开始是中性的，不导电，因此等离子体必须由种子电子引发，而种子电子通常是由短暂的Tesla放电产生的。当施加RF电源时，立即产生等离子体，并自维持。得到的等离子体是高度电离的气体，其温度高达10 000 K。

作为一项分析技术，ICP可以对多达60种元素在1～2分钟内同时进行多元素分析。它可以应用到周期表中的大多数元素，并且具有大的线性动态范围。这样，可以在一个单独的分析中确定痕量、少量和多量的元素组成。

对于大多数元素，检测极限在ng/mL的范围内时，精度和准确度为1%，不受化学干扰影响。ICP的检测极限是由首次建立的校准曲线（给定波长下的信号强度与一系列标准溶液浓度的曲线）确定的。检测极限是与重复测量空白的标准偏差（噪声）2倍（或3倍，根据定义的选择）相等的分析信号对应的浓度。此浓度是能确切测量的最小值。这些检测极限值是非常的极端情况，因为它们是在理想情况下测量的。实际的测量极限稍大一些。一些样品的准备过程，例如溶解和稀释，不可避免降低原始样品材料中能达到的元素检测极限。

ICP的精度确定通常是通过几个连续测量，并计算重复测量的标准偏差，以平均值的百分数表示。ICP中信号波动的主要原因是施加在等离子上RF电源的小变化以及喷雾过程的变化。通过仔细调节RF电源（大多数新仪器达到±0.1%），通过改善喷雾技术，或通过使用内标，精度能提高到小于1%。喷雾过程的稳定是通过使用质量流动控制器调节喷雾器气体流动，以及通过改进的喷雾器设计，例如高压交叉流喷雾器。ICP技术的准确度主要受精度和系统误差限制，例如干涉效应，但通常能达到精度的水平。

1.3.4 原子吸收谱

原子吸收谱（ASS）一般用于测量溶液样品中较低浓度的约70种金属或半金属元素。所用的主要试验设备与30年前的基本相同，但利用现代先进的电子技术、背底校正方案和多种类型的雾化器进行了改进。AAS在其基本应用的痕量金属分析中所占的主要地位，近些年在一定程度上被允许溶液分析的现代原子发射光谱化学法所取代。但是，其耐久性和相对低的成本仍使AAS具有竞争力。使用石墨管炉雾化器的原子吸收谱技术使该方法仍可用于超痕量水平的分析。

图2.6-6表示原子吸收谱的能级跃迁，图2.6-7表示火焰原子吸收谱仪的原理。在火焰原子吸收谱仪中包括3个重要部分，第1是包括喷雾器和火焰的样品输入/原子化系统。火焰将喷雾器产生的细小样品液滴去溶剂、汽化、并分裂成原子（分解成自由原子）。第2是单色器，将具有在所选分析元素外层电子的电子能级之间特殊量子化跃迁特征的光分离出来。第3是光强度与电信号的变换器，通常是光电倍增管（PMT）。最后，电子数据还原系统将电信号转换为正比于样品溶液中所分析元素浓度的分析数据。

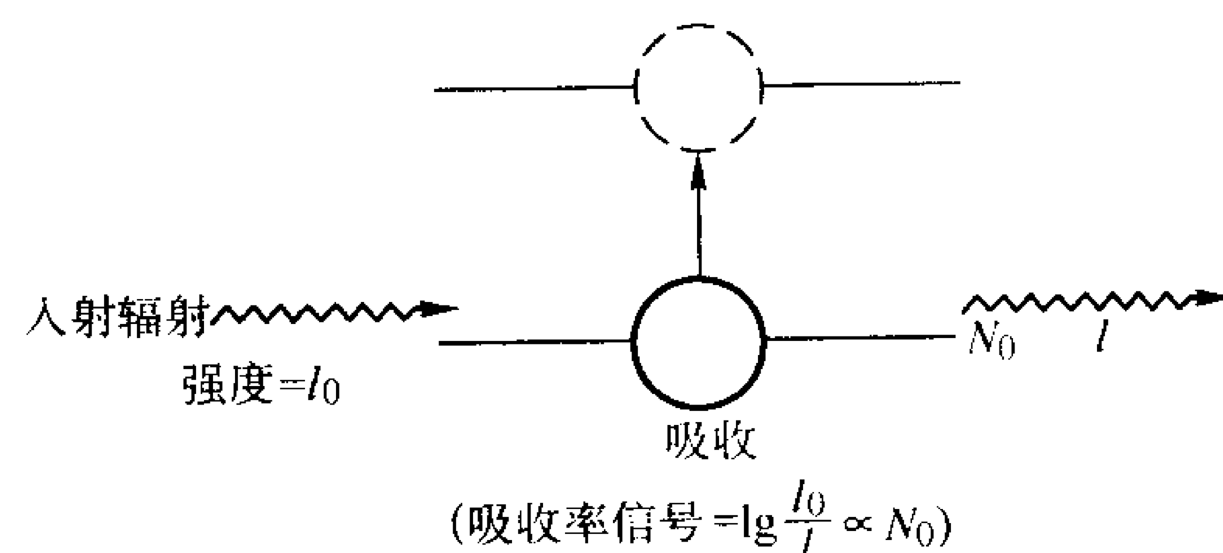


图2.6-6 原子吸收谱的能级跃迁

N^*—激发态的原子数；N_0—基态原子数；

I_0—没有分析物时的光强度；I—有分析物时的光强度

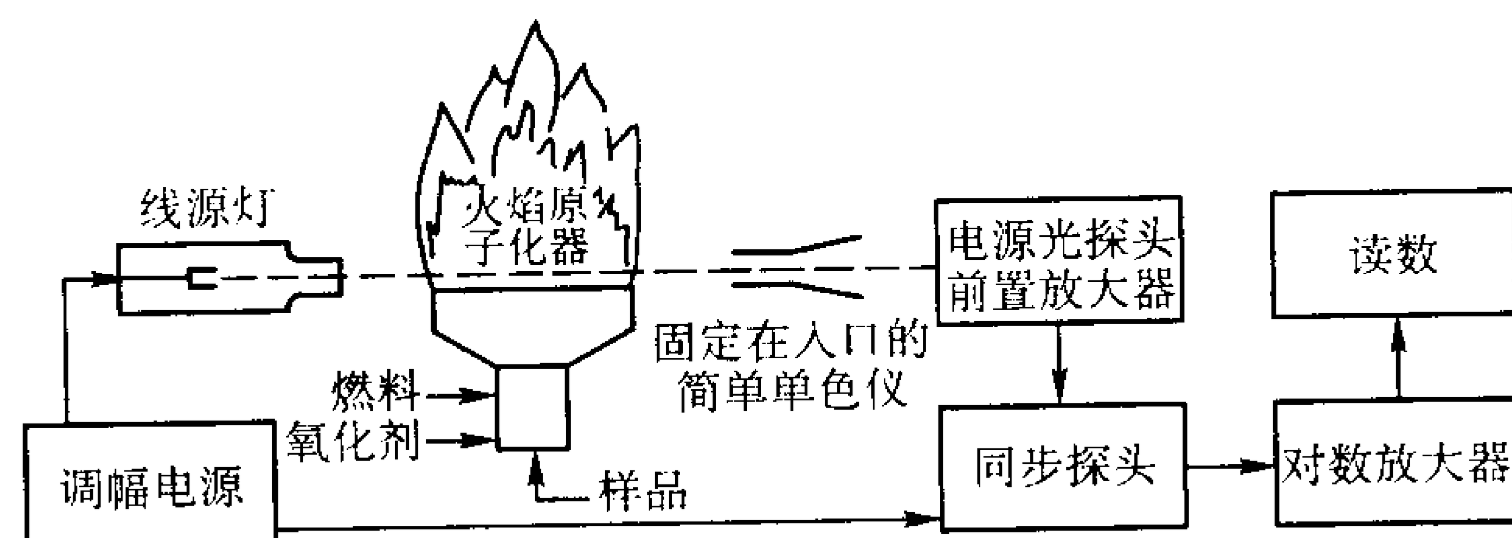


图2.6-7 火焰原子吸收谱仪的原理

需要注意的是，在大气压原子化器中，元素的吸收/发射线的固有宽度通常为0.002～0.008 nm。这些线宽与原子吸收谱仪中正常使用的600 nm宽的工作范围相比，说明约

有10^5个分辨单元能用于确定周期表中的100多个元素。可以分辨的元素数量与化学元素数量之间非常高的比例(1 000:1)，说明原子吸收谱技术相对于大多数其他分析技术的特殊性。

在原子吸收谱中，发射离散波长光的灯的辐射通过原子化器，其中离散波长光具有与被分析元素基态与激发态的能量差对应的能量。上述光是由低压电子放电灯产生的，灯中含有挥发形式的分析元素。原子化器内的自由分析物原子吸收波长在其吸收范围内的源灯光。吸收线的带宽约为低压源灯中相同元素发射线的两倍宽。

在原子化器中没有吸收的源光通过单色器到达光探头，光谱仪的数据还原－显示系统将与样品溶液中分析物浓度成正比的吸收率数据输出。吸收率是光路中没有分析物原子测量的光强度（I_0）与有分析物原子测量的光强度（I）之比的对数（以10为底）：吸收率 = lg（I_0/I）。实际上，源灯的强度在特定频率下调幅，使灯的交流信号与原子化器热激发的原子发射形成的直流光产生电子分离。直流光随着时间是不变的。

原子吸收谱仪的分析数据是与元素有关的，并不象原子发射谱仪对原子化器的温度那样敏感。另外，电子灯调制－信号解调系统使光谱仪不受外面光源影响。单色器仅用于从单元素源灯发射的光中分离出所需的分析线。因此，AAS需要的单色器不像一般用途的AES通常需要的单色器那样复杂。AAS中遇到的主要错误信号是原子化器中未离解的分子或颗粒物造成的源灯辐射的非选择性吸收或散射。

AAS是最广泛应用的痕量元素分析技术之一，对未知样品检测有高的可靠性。背底校正的原子吸收谱仪是最可靠的定量分析工具之一，所需的简单的单色器也使AAS的成本相对较低。AAS的检测灵敏度对于不同元素是不同的，它主要由光源和原子化器的特性决定。

1.3.5 氢损测定

氢损值是粉末氧含量的近似值。粉末的氧含量是个重要参数，因为较少量的溶解氧或由于含氧的化合物存在，可使许多金属硬化和变脆，导致粉末的压缩性变差。

铜粉、钨粉和铁粉的氢损测定标准参见GB/T 5158—1999、ASTM标准E194和MPIF标准02。这些标准也可以用于其他粉末。在氢损测定中，粉末试样于干燥、净化的氢气流中，在给定温度下加热给定的时间，然后测量处理前后粉末的重量损失。对于不同金属粉末，还原处理的温度和时间列于表2.6-8中。粉末颗粒表面的氧化物与氢气反应生成水被氢气流带走，从而导致重量减小。再由重量减小量计算粉末的原始氧含量。但如果金属粉末中含有如下物质，则计算值将产生误差：①不能还原的氧化物；②在测试温度下挥发的物质，诸如水分或金属（如锌、钙、铅）；③与氢形成挥发性化合物的元素，如硫或碳。

为了避免氢损测定过程中金属粉末中碳、硫或挥发性金属元素的影响，国际标准化组织（ISO）制定了一种改进的测定方法，即通过滴定检测氢气还原后气体中的水含量来测定可被氢还原氧含量，见ISO 4419－3。

为了测定金属粉末的总氧含量，包括不可还原氧化物中的氧，可以使用钢及其它合金中氧含量的标准测试方法。此方法是将粉末试样装在一个较小的、一次性使用的石墨坩埚中，并在流动的惰性气体中加热到2 000℃或更高温度。氧与来自坩埚的碳结合并以一氧化碳的形式释放出来，测量CO的数量，就能确定原始粉末中的总氧含量。

1.3.6 酸不溶物测定

铜粉和粉铁的酸不溶物试验用于检测粉末中的杂质含量。纯铜粉和纯铁粉完全溶于酸中，但实际粉末中可能含有不溶解的杂质。测定方法已标准化：GB/T 223.34—2000、ASTM标准E194和MPIF标准06。在一定条件下，将铜粉试样溶解于硝酸中，将铁粉试样溶解于盐酸中。将不溶解的物质过滤出，在炉中干燥并称重。这些不溶解的物质有二氧化硅、不溶解的硅酸盐、氧化铝、黏土和其他难溶物质。这些杂质或来源于原料中的杂质，或来自炉衬、燃料等等。铁粉中的酸不溶物可能还包括不溶解的碳化物。与氢损测定一样，酸不溶物含量的测定也是一种用来表征粉末质量的经验性测定方法。特别是铁粉，粉末中以杂质存在的酸不溶物不但影响由铁粉制造的零件的性能，还可能在粉末压制成形时，增大成形模具的磨损。

在一些金属粉末生产企业看来，特别是对于铁粉，酸不溶物测定对于确定难熔硅酸盐的数量是不充分的。因此，采用化学方法分析粉末中的硅来替代酸不溶物测定。

表2.6-8 氢损测定的标准条件

金属粉末	还原温度①/℃	还原时间/min	烧舟
钴	1 050	60	刚玉
铜	875	30	石英 锆英石 熔融氧化铝
铜－锡	775	30	石英
铅	550	30	刚玉
铅－锡	550	30	刚玉
铁	1 150	60	刚玉 熔融氧化铝 锆英石
镍	1 050	60	刚玉
锡	550	30	刚玉
钨	875	30	熔融氧化铝 石英 锆英石

① 温度的允许误差为±15℃。

1.3.7 合金化铁粉的污杂

与用压制和烧结制造传统结构零件所用的粉末相比，用于成形预成形坯随后锻造成全致密零件的合金化铁粉对杂质含量的要求更高。一种杂质来源是合金化铁粉中存在的不含合金成分的普通铁粉颗粒。当合金化铁粉和普通铁粉用同一粉末生产设备生产时可能会有纯铁粉颗粒混入合金化铁粉中。

全致密合金钢零件的生产过程是将合金化铁粉与石墨粉的混合粉进行成形和烧结，接着进行锻造和热处理。在这些零件中存在的普通铁粉颗粒，在组织中形成软点。测定合金化铁粉中普通铁粉含量的测定方法已经标准化，见ASTM B790。测定时用金相法检测锻造到全致密并经过热处理的样品，即，用适当的浸蚀剂浸蚀样品的抛光表面，显露出组织中的未合金化铁，定量测量组织中这些普通铁点的总面积即得到未合金化铁的含量。

2 粉末的粒度和粒度分布

粒度是指用适当方法测得的单个粉末颗粒的线性尺寸，也称为粒径。由于组成粉末的无数颗粒大小不一，因此用大小不同的颗粒占全部粉末颗粒的百分含量表征粉末颗粒大小的分布状况，称为粒度分布或粒度组成。粒度仅指单颗粒而

言，而粒度分布是指整个粉末体。但通常所说的粉末粒度包含有粉末平均粒度的意义，也就是粉末的某种统计性平均粒度。粉末的粒度和粒度分布对后续的压制与烧结过程以及最终产品的性能将产生很大影响。

粉末的粒度和粒度分布主要与粉末的制取方法和工艺条件有关。粒度，特别是粒度分布，取决于测量方法，例如显微镜观察、筛分、沉降分析等。因此，粉末的粒度和粒度分布数据应标明测量方法。

2.1　粒度

球形粉末的粒度用球的直径或投影圆的直径表示，二者大小相等，是粒度表示中最简单和最准确的一种情况。对于近球形、等轴状颗粒，用最大长度方向的尺寸代表粒度，其误差也不大。但大多数粉末，由于形状不对称，仅用一维几何尺寸不能准确表示颗粒的真正大小，所以最好用长、宽、高三维尺寸的某种平均值来度量，称为几何学粒度。由于颗粒几何尺寸的测量以及几何学平均径计算的繁琐，因此又有通过测定粉末的沉降速度、比表面积、光波衍射或散射等性质，用当量或名义直径表示粒度的方法。一般可以采用以下四种粒度为基准：

1）几何学粒径 d_g　用显微镜按投影几何学原理测得的粒径，称投影径。图 2.6-8 是几何形体的投影像。球的投影像是圆，故投影径与球直径一致。但是正四面体和正六面体的投影像则因投影的方向而异，这时由投影像决定投影径就不那么容易。因此，一般根据从垂直于颗粒最稳定平面的方向投影所得到的投影像来测量，然后取各种几何学平均径（l、b、t 分别表示长度、宽度和厚度）：

① 二轴平均径：$(l+b)/2$；

② 三轴平均径：$(l+b+t)/3$；

③ 加和（调和）平均径：$3/(1/l+1/b+1/t)$；

④ 几何平均径：$(2lb+2bt+2tl)^{1/2}/b$；

⑤ 体积平均径：$3lbt(lb+bt+tl)$。

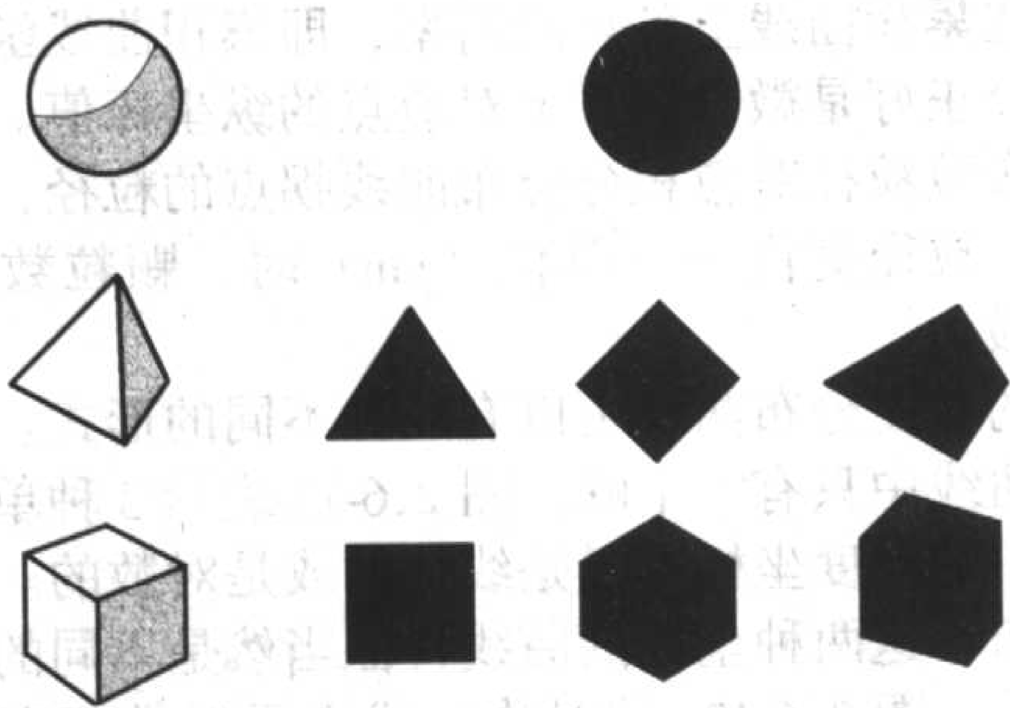


图 2.6-8　几种几何形体的投影像

还可以根据与颗粒最大投影面积 f 或颗粒体积 V 相同的矩形、正方体的边长，或圆、球的直径来确定颗粒的平均粒径，称名义粒径：

① 外接矩形名义径 $(lb)^{1/2}$；

② 圆名义径 $(4f/\pi)^{1/2}$；

③ 正方形名义径 $f^{1/2}$；

④ 圆柱体名义径 $(ft)^{1/3}$；

⑤ 立方体名义径 $V^{1/3}$；

⑥ 球体名义径 $(6/\pi V)^{1/3}$。

2）当量粒径 d_e　利用沉降法、离心法或水力学方法（风筛法、水簸法）测得的粉末粒度，称为当量粒径；当量粒径中有一种斯托克斯径，其物理意义是与被测粉末具有相同沉降速度且服从斯托克斯定律的同质球形粒子的直径。由于粉末的实际沉降速度还受颗粒形状和表面状态的影响，故形状复杂、表面粗糙的粉末，其斯托克斯径总是比按体积计算的几何学名义径小。

3）比表面粒径 d_{sp}　利用吸附法、透过法和润湿热法测定粉末的比表面，再换算成具有相同比表面值的均匀球形颗粒的直径表示，称为比表面积径。

因为球的表面积 $S=\pi d^2$，体积 $V=\pi d^3/6$，故体积比表面 $S_v=S/V=6/d$。因此，由比表面相同、大小相等的均匀球直径可以求得粉末的比表面积径 $d_{sp}=6/S_v$ 或 $d_{sp}=6/S_w\rho$，其中 S_w 为克比表面，ρ 为颗粒密度（一般可取比重瓶密度）。

4）衍射粒径 d_{sc}　对于粒度接近电磁波波长的粉末，基于光与电磁波（如 X 光等）的衍射现象所测得的粒径称为衍射粒径。X 光小角度衍射法测定极细粉末的粒度就属于这一类。

2.2　粒度分布

粉末粒度分布为不同粒径的颗粒在全体粉末总数量中所占的百分数，可以用某种统计分布曲线或统计分布函数描述。粒度的统计分布可以选择 4 种不同的基准：

1）个数基准分布　以每一粒径间隔内的颗粒数占全部颗粒总数 $\sum n$ 的百分数表示，又称频度分布；

2）长度基准分布　以每一粒径向隔内的颗粒总长度占全部颗粒的长度总和 $\sum nD$ 的百分数表示；

3）面积基准分布　以每一粒径间隔内的颗粒总表面占全部颗粒的表面积总和 $\sum nD^2$ 的百分数表示；

4）重量基准分布　以每一粒径间隔内的颗粒总重量占全部颗粒的重量总和 $\sum nD^3$ 的百分数表示。

4 种基准之间虽存在一定的换算关系，但实际应用的是频度分布和重量分布。下面以频度分布为例讨论粒度分布曲线的具体作法，而粒径和颗粒数是用显微镜方法测量和统计的。

先根据所测粉末试样的粒径分布的最大范围和显微镜的测量精度，将粒径变化幅度划分成若干个间隔，再统计各粒径区间的颗粒数量，再以各粒径级的颗粒数占所统计的颗粒总数的百分数（称颗粒频度）做纵坐标，以粒径（μm）为横坐标做成频度分布曲线。粒径级划分愈细，统计的颗粒总数愈多，则作出的分布曲线愈光滑、连续，但计算和绘制曲线所花费的时间也愈长。实际上，一般取粒径级 10～20 个，颗粒总数为 500～1 000 就足够了。

参看表 2.6-9，以 1 μm 为粒径级间隔，将粉末分为 10 个粒径级，统计各级的颗粒数为 n_i（$i=1$、2、3…10），颗粒总数 $N=1\,000$。各粒径级粉末的个数百分率 $f_i=(n_i/N)\times100\%$ 称为频度。图 2.6-9 是按颗粒度与颗粒频率对平均粒径 d_i 所作的粒度分布曲线，称为频度分布曲线。曲线峰值是颗粒出现最多（或最可能存在）的粒径，称为多数径。

如果用各粒径级的间隔 $\Delta\mu$（表 2.6-9 中为 1 μm）去除该粒径级的频度 $f_i\%$，则得到所谓相对频度 $f_i\%/\Delta\mu$，单位是%/μm。以相对频度对平均粒径作图又可得到相对频度分布曲线图 2.6-9。在本例中，因粒径级间隔取 1 μm，故相对频度在数值上与频度相等，两种分布曲线重合，但是纵坐标的单位与意义仍是不同的。

使用相对频度分布曲线比较直观和方便，可采用面积比较方法求得任意粒径范围的颗粒数百分含量。相对频度的含义是在任一粒径级内，粒径值每变化一个单位（μm）时，百分含量的平均变化率。如果粒径级取得足够多，则光滑曲线上每一点的纵坐标值就代表该粒径下百分含量的瞬时变化率，即曲线函数对粒径变量的微分，所以相对频度分布曲线又称微分分布曲线。该曲线与粒径坐标之间所围成的面积就是微分曲线对整个粒度范围的积分，应等于 1，也就是全部颗粒的总百分含量 100%。

表 2.6-9 频度分布统计计算表

级别	粒级间隔 /μm	平均粒径 d_i/μm	颗粒数 n_i/%	个数百分数（频度） f_i/%	累积百分数 /%
1	1.0～2.0	1.5	39	3.9	3.9
2	2.0～3.0	2.5	71	7.1	11.0
3	3.0～4.0	3.5	88	8.8	19.8
4	4.0～5.0	4.5	142	14.2	34.0
5	5.0～6.0	5.5	173	17.3	51.3
6	6.0～7.0	6.5	218	21.8	73.1
7	7.0～8.0	7.6	151	15.1	88.2
8	8.0～9.0	8.5	78	7.8	96.0
9	9.0～10.0	9.5	32	3.2	99.2
10	10.0～11.0	10.5	8	0.8	100
总计			N = 1 000		

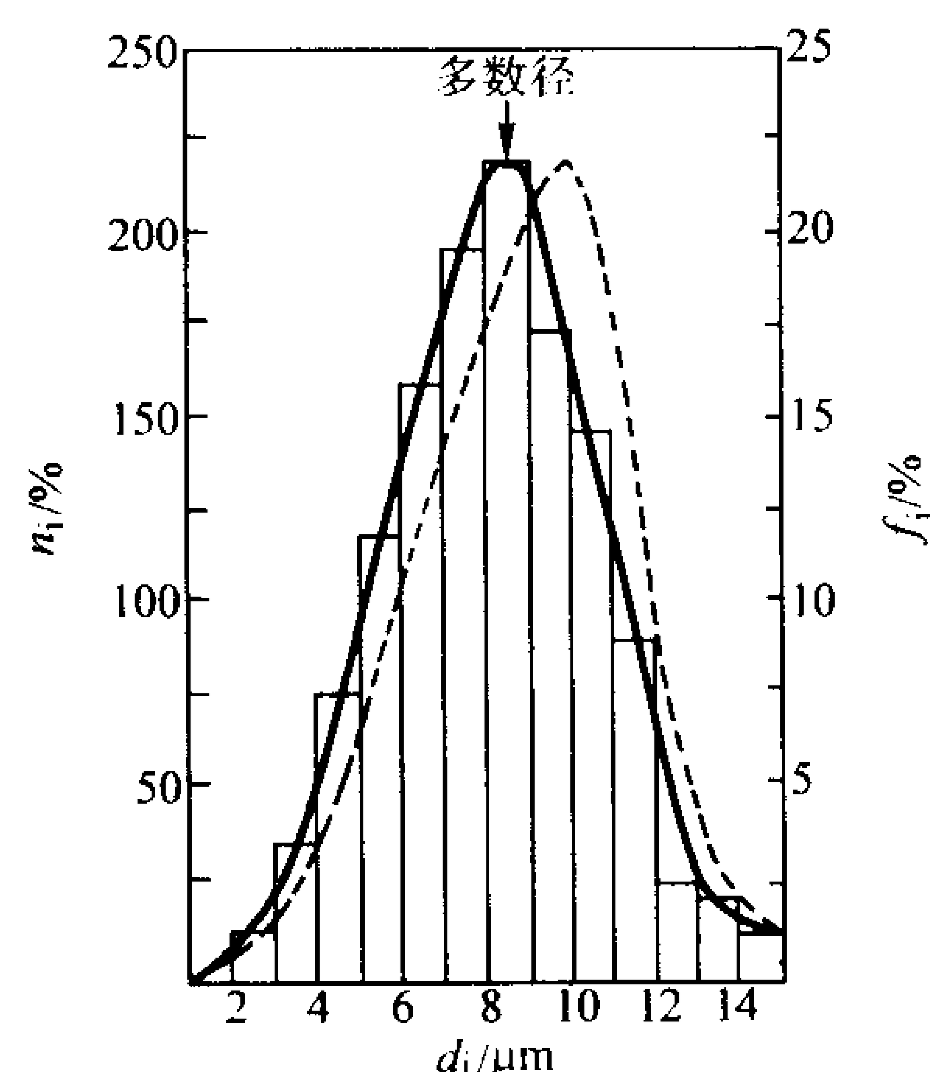


图 2.6-9 频度分布曲线

严格讲，无论是按平均粒度绘制的相对频度分布曲线或是按粒径级间隔绘制的柱形图，均不是真正的微分分布曲线，只有当粒径级取得无限多、间隔无限小和颗粒总数极大时，才接近理想的微分分布曲线。这时，可严格地用面积法求任意粒径范围的百分含量，即以曲线，横轴和任意两个粒径横坐标的垂直线之间所围成的面积代表该粒径区间的粉末百分含量。

粒度分布可以画成柱形图。在这两种情况下，柱的宽度对应粒度范围，柱的高度表示此范围的质量百分数频度，如图 2.6-10 所示的曲线。图中还示出了通过各个柱顶部宽度的中点的曲线。

粒度分布的另一种表达形式是累积分布曲线。累积分布曲线表示的是小于或大于某一粒度的粉末质量百分数与粒度的函数。累积百分数代表包括某一粒度在内的小于该粒度的颗粒百分含量，称为负累积分布曲线；累积百分数代表包括某一粒度在内的大于该粒度的颗粒百分含量，称为正累积分布曲线，如图 2.6-11 所示。在这个图中，粒度取的是对数坐标，但也可以使用线性坐标。粒度分布曲线上的数据可以用得到累积分布曲线。正态分布曲线的峰值对应于累积分布曲线上的拐点。从累积分布曲线上可以容易地直接读出将总重量分为相等两部分的、粒度分布的中位径，即，中位径是与曲线纵坐标上 50% 质量百分数相对应的粒度值。

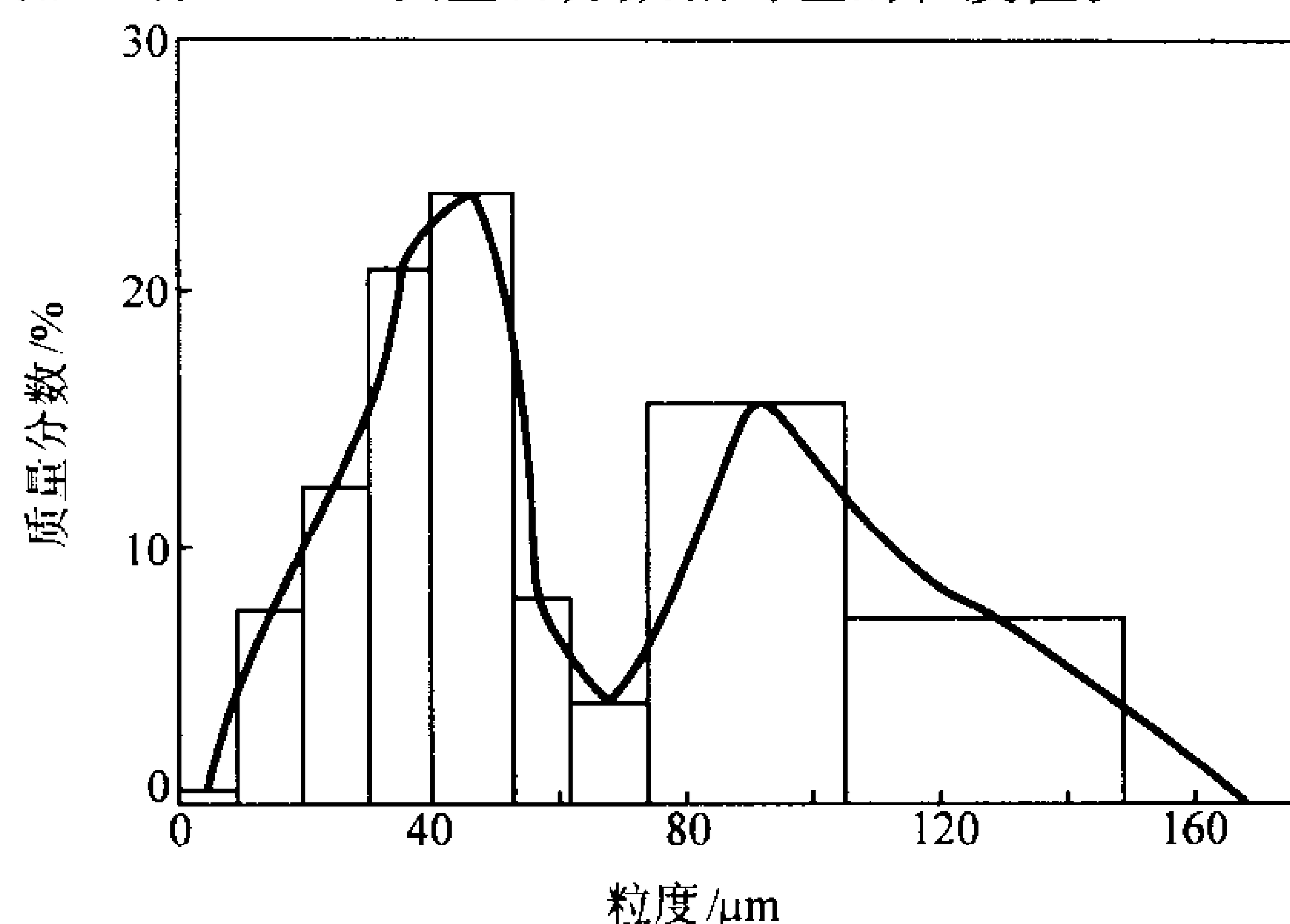


图 2.6-10 水雾化不锈钢粉末的粒度分布

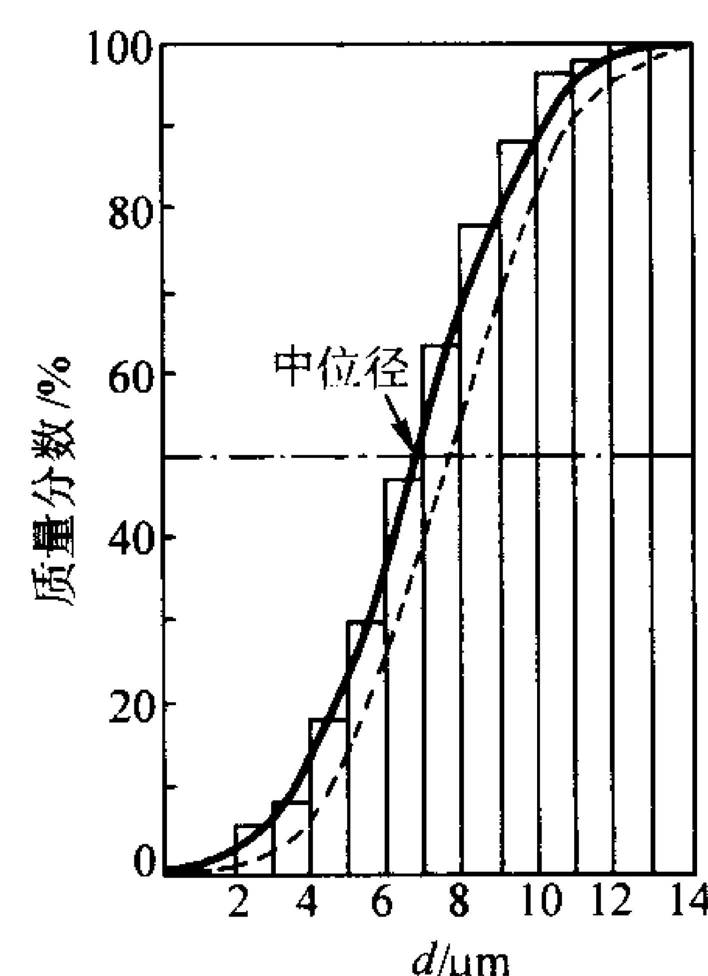


图 2.6-11 累积分布曲线

累积分布曲线在数学意义上是相对于微分分布曲线的积分曲线。在累积曲线上各点的斜率，即累积曲线函数对粒径变量的微分正好是微分曲线上对应点的纵坐标值。微分分布曲线上的多数粒径对应积分分布曲线拐点的粒径，表示在该粒径附近，粒径变化一个单位（μm）时，颗粒数百分含量的变化率最大。

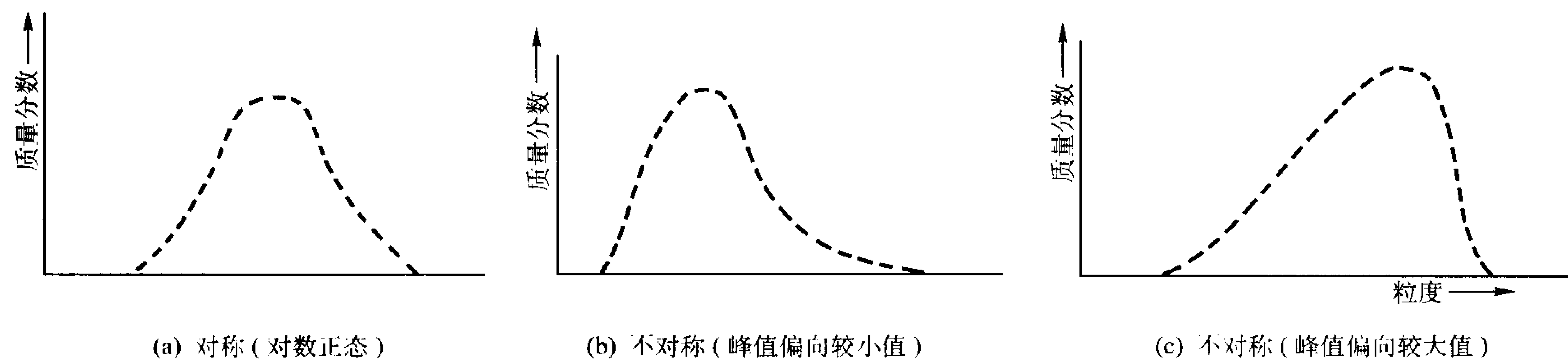
实测的粒度分布曲线可以有几种不同的形式。一种是单峰分布，曲线中只有一个峰。图 2.6-12 表示 3 种单峰分布曲线。图形中的粒度坐标可以是线性的或是对数的。对于给定的粒度分布，这两种坐标的曲线特征当然是不同的。对于对数坐标曲线，图 2.6-12a 的对称曲线表示对数正态分布，图 2.6-12b 和图 2.6-12c 的曲线是不对称的，粒度分布分别向较小和较大粒度方向偏移。

并不是所有粒度分布曲线都是单峰的，曲线中可以有两个或多个峰值，呈双峰或多峰分布，如图 2.6-13a 和图 2.6-13c。图 2.6-13a 所示的双峰分布的平均粒度可能是少数粉末的尺寸，如果用于描述粉末的粒度则会产生很大的误解。单峰分布或多峰分布中的峰顶部可以较宽，如图 2.6-13b 所示。粒度分布的曲线也可以是很不规则的，如图 2.6-13c，对于多种工业中使用的粉末，这种粉末粒度分布较普遍。

2.3 平均粒度

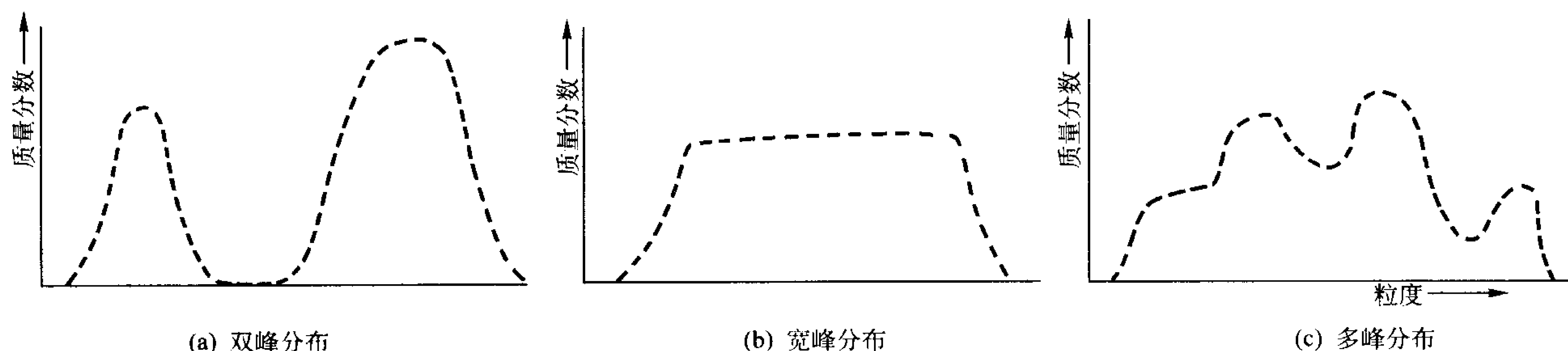
粉末粒度分布的表示比较麻烦，应用也不太方便，许多情况下只需要知道粉末的平均粒度就行了。由符合统计规律的粒度分布计算的平均粒度称为统计平均粒度，是表征整个粉末体的一种粒度参数。

计算平均粒度的公式，如表 2.6-10 所示。公式中的粒度可以按前述 4 种基准中的任一种统计。



(a) 对称（对数正态）　(b) 不对称（峰值偏向较小值）　(c) 不对称（峰值偏向较大值）

图 2.6-12　单峰粒度分布曲线



(a) 双峰分布　(b) 宽峰分布　(c) 多峰分布

图 2.6-13　粉末粒度分布曲线

表 2.6-10　粉末统计平均粒度的计算公式

平均粒度	计算公式
算术平均粒度	$d_a = \sum nd / \sum n$
长度平均粒度	$d_l = \sum nd^2 / \sum nd$
体积平均粒度	$d_v = \sqrt[3]{\sum nd^3 / \sum n}$
面积平均粒度	$d_s = \sqrt{\sum nd^2 / \sum n}$
体面积平均粒度	$d_{vs} = \sum nd^3 / \sum nd^2$
重量平均粒度	$d_w = \sum nd^4 / \sum nd^3$
比表面平均粒度	$d_{sp} = K / \rho S_w$

注：n 为粉末中具有某种粒度的颗粒数；d 为个数为 n 的颗粒粒度；ρ 为颗粒密度；S_w 为粉末克比表面；K 为颗粒的比形状因子。

不同的粒度测定方法，均有相应的最简便的计算平均粒径的公式。例如，用显微镜法测得颗粒数百分含量，计算算术平均径：

$$d_a = \sum f_i d_i = f_1 d_1 + f_2 d_2 + f_3 d_3 + \cdots + f_i d_i \cdots$$

式中，f_i 和 d_i 为表 2.6-9 中的个数百分数和平均粒径。

以体积或重量百分数表示粒度分布，如筛分析、沉降分析等，实际上计算的平均粒度是重量平均粒度。

比表面平均粒度是用吸附法和透过法来表示粒度的形式，它实质上就是表 2.6-10 中的体面积平均粒径。证明如下：克比表面 $S_w = \frac{K}{\rho} \sum nd^2 / \sum nd^3$，而 $\sum nd^2 / \sum nd^3 = 1/d_{vs}$，且 $d_{sp} = K/\rho S_w$，所以 $d_{sp} = d_{vs}$。

各种平均粒径之间遵循不等式：

$$d_a < d_s < d_v < d_e < d_{vs} < d_w$$

最大值与最小值可相差 3 倍以上。因此，究竟采用哪种平均粒度，要根据粉末的性质、用途以及粒度测试方法具体决定。

2.4　测量方法

表 2.6-11 总结了粒度和粒度分布的常用测量方法，详细的内容参见第 3 篇。

表 2.6-11　粒度和粒度分布的常用测量方法

测量原理	测量方法	测量范围/μm
机械振动	筛分析	45 ~ 800
超声振动	微孔筛分析	5 ~ 50
显微镜	可见光 扫描电子显微镜 透射电子显微镜	0.5 ~ 100 0.1 ~ 1 000 0.001 ~ 1
电阻	Coulter 计数计	0.5 ~ 800
斯托克斯定律	沉降 浊度计 淘析	2 ~ 300 0.5 ~ 500 5 ~ 50
光遮蔽	HIAC	1 ~ 9 000
光散射	Micortrac	2 ~ 100
透过性	费氏亚筛粒度仪	0.2 ~ 50
表面积	气体 BET 吸附	0.01 ~ 20

表中的测量方法，只有筛分析法和显微镜法是直接测量法，其他的方法都是间接测量法，即通过测定与粒度有关的物理量，再换算成粒度和粒度分布。

需要指出的是，由于大多数粉末都具有不规则的形状，其粒度和粒度分布通常是根据测量粉末颗粒的性能或其他性能，再换算出所谓的等效球形颗粒直径。而不同的分析方法一般仅对球形颗粒能得出相同或相似的分析结果。因此，不同分析方法得到的分析结果没有可比性。

尽管一种方法比另一种方法不能得到更精确的结果，但在给定的应用场合，它可能更适合，或者更具判断价值。例如，如果粉末投影面积重要，如颜料，则采用基于光遮蔽原理的粒度分析方法、就比以颗粒体积或其他颗粒特性为依据的方法更合适。

3 粉末的表面积、密度与孔隙度

与熔铸材料相比，粉末具有较大的表面积，与气体、液体和固体反应的倾向性很大。粉末的表面积大小通常以比表面来衡量。粉末的比表面是指单位重量粉末的表面积，一般表示为 m^2/g。有时也表示为单位体积的表面积，它等于单位重量的表面积乘以材料的密度。比表面大的细粉比粗粉具有更高的反应活性。细粉的比表面大使细粉具有大的表面能，而表面能的减小趋势是烧结过程的固有驱动力。

密度和孔隙度密切相关，它们能影响粉末冶金材料的性能。粉末材料的理论密度通常不能代表粉末颗粒的实际密度。因为颗粒中几乎总是有孔隙的。有的孔隙与颗粒表面相通，称为开孔；有的孔不与颗粒表面相通，称为闭孔。颗粒的体积是否计入这些孔隙的体积将得到不同的值，从而得出三种不同的颗粒密度：①真密度：颗粒质量与除去开孔和闭孔的颗粒体积相除的商值。真密度就是材料的理论密度；②似密度（有效密度）：颗粒质量与包括闭孔在内的颗粒体积相除的商值。用比重瓶法测定的密度接近这种密度值，因此又称比重瓶密度；③表观密度：颗粒质量与包括开孔和闭孔在内的颗粒体积相除的商值。

测定这些粉末性能有不同的方法。测定表面积、密度和孔隙度的方法不是专门用于金属粉末的，也可以用于测定其它的粉末材料。下面对主要表征方法予以说明，其中一些测试方法将在以后详细讨论，包括试验参数、规程和仪器。

气体吸附法：通过测量低温下样品表面吸附的气体量确定粉末样品的表面积。计算时，将吸附的气体量转换成单分子层吸附的气体分子数，再用已知的分子尺寸算出表面积。液氮温度的氮气是最常用的气体，液氮温度的氪用于表面积小于 1 m^2 的样品。气体吸附也用于测定大小在 0.1 ~ 20 nm范围内的孔隙体积和孔径分布。

透过法：测量流体流过压缩的粉末床的阻力。得出的数据用于确定粉末的相关性能，例如，粒度分布、比表面或平均粒度。

比重计法：通过测量样品比容和整体体积之差确定密度。此方法基于置换原理，使用粉末作为固体，用氦、水或汞作为置换介质。比重计法用于确定总孔隙体积或密度。但是，不能提供孔径或孔径分布的定量信息。

压汞法：测定进入粉末样品中孔隙的汞体积与施加在汞上的压力之间的关系。此方法给出的孔径及其分布的范围很宽，为 0.3 mm ~ 3 nm，取决于所用设备的能力（压力范围）。此方法基于汞对大多数材料的不润湿性。但是，某些金属，例如金或铜，能与汞反应，因此在分析这些样品之前，需要特别注意。

使用这些方法时，每个测试方法得出的结果与其他方法得出的结果不同。这仅仅部分是由于样品的不同。但是，每种测试方法都是以非常独特的方式检测这些性能。孔径，甚至表面积，都是不明确的参数。例如，理想圆柱形孔隙的尺寸可以由圆柱的半径或直径来定义。但实际孔隙不可能是圆柱形的，孔隙的几何形状使孔隙的尺寸难以定义。每种测量技术都是以其自身的方式进行测量并确定样品的平均孔径。孔径还取决于测量的是实际孔隙尺寸，还是入口尺寸或颈部尺寸。颈部尺寸是影响输送过程的限制因素。同样，明确定义表面积也是不可能的。光学显微镜可能观察不同裂纹和孔隙，而相同的样品在电镜下观察或通过气体吸附技术可以显示出表面粗糙度。因此计算出的表面积值将不同。

虽然粉末的表面积、密度和孔隙度是相关的，但对于给定的粉末样品，需要使用几种测试技术对这些性能进行全面分析，因为每种技术都多少对具体的样品敏感。下面具体介绍比表面、密度和孔隙度的测试方法。

3.1 气体吸附法

测量比表面的 BET 方法是基于测定粉末表面上单分子层吸附的气体量。由这种方法测定的比表面（m^2/g）包括颗粒的外表面以及内表面（开孔的表面）的表面积，而不包括闭孔的表面积。

3.1.1 BET 方法的原理

BET 模型是基于 Langmuir 在 1916 年首次描述的吸附过程动力学模型。Langmuir 将固体表面看作是一系列的吸附点，并且认为运动平衡状态是气体分子从气相吸附到未吸附点的速率等于气体分子从占据的吸附点离开的速率。1938 年，Brunauer、Emmett 和 Teller 将 Langmuir 的动力学单分子层吸附理论发展为多分子层吸附理论。下面的关系式用于计算单分子层的气体量 V_m：

$$\frac{V}{V_m}=\frac{C[1-(n+1)(p/p_0)^n+n(p/p_0)^{n+1}]}{[(p_0/p)-1][1+(C-1)(p/p_0)-C(p/p_0)^{n+1}]}$$

在实际实验中，测定气体吸附量 V 与气体压力 p 之间的关系。p_0 是在吸附温度下吸附气体的饱和蒸气压，p/p_0 常称为相对压力。参数 C 如下式：

$$C=\frac{\alpha_1 v_1}{\alpha_2 v_2}\exp\frac{q_1-q_c}{RT}-\exp\frac{q_1-q_c}{RT}$$

参数 α、v、q、R 和 T 分别是活度系数、振动频率、吸附热、气体常数和温度。参数 C 可以简单地用于衡量第一单分子层吸附热 q_1 比气体凝结热 q_c 的差，这对于第二层以及随后的吸附层也是有效的。参数 n 对应于表面上的最大吸附层数。仅当孔径非常小时才存在对层数的物理限制，并且必须考虑因子 n。通常假设 n 为无限大，从而得出线性关系的“标准”BET 方程：

$$\frac{p}{V(p-p_0)}=\frac{1}{V_m C}+\frac{C-1}{V_m C}\times\frac{p}{p_0}$$

在相对压力 $p/p_0=0.06\sim0.3$ 时，将 $p/[V(p-p_0)]$ 与 p/p_0 做图，一般得到一条直线。从直线的斜率与截距，可以得到单分子层吸附的气体量 V_m 以及 C 值。由于 1 mol 气体的体积为 22.4 L，分子个数为阿佛加德罗常数 N，利用吸附气体分子的横截面积 A_m，就可以算出粉末样品的总表面积为 $S=A_m V_m N/22.4$，除以样品质量 W 即得到比表面 $S_w=A_m V_m N/22.4\ W$。

通常，以氮气作为吸附气时 C 值相当大（> 100 或 200），在此条件下，BET 直线的截距可以认为是 0，上面的 BET 方程可以改写为：

$$\frac{p}{V(p-p_0)}=\frac{(C-1)p}{V_m C p_0}=\frac{p}{V_m p_0}$$

此时，使用单点 BET 方法，使用一个数据点可以直接计算单分子层吸附的气体量 V_m。

测定表面积时可以使用不同的气体。表 2.6-12 列出了不同吸附气体测量的结果。可以看出，使用修正后的分子横截面积，减小了不同吸附气体之间测定结果的差异，但尚不能完全消除。当 C 值非常大时，对表面积结果需要仔细评价。

C 值为几百时，强烈地表示存在微孔、表面上活性点的吸附或者甚至是化学吸附效应。

表 2.6-12 不同吸附气体测量的结果

被吸附物	吸附气体温度 /K	使用液体密度值的比表面 /$m^2\cdot g^{-1}$	使用修正值的比表面 /$m^2\cdot g^{-1}$	C 值
玻璃球 (7 μm)	N_2 (78)	0.434	0.434	150
	Kr (78)	0.322	0.441	32
	C_4H_{10} (195)	0.33	0.489	7
	$CHCl_2F$ (195)	0.315	0.479	106
钨粉	N_2 (78)	2.69	2.69	81
	Kr (78)	1.96	2.68	290
	C_4H_{10} (273)	1.67	2.43	26
	$CHCl_2F$ (273)	1.73	2.62	21
氧化锌	N_2 (78)	9.40	9.40	155
	Kr (78)	6.82	9.34	150
	C_4H_{10} (273)	6.93	10.1	52
	$CHCl_2F$ (273)	6.63	10.1	215
银箔（几何面积 1.56 m^2/g）	Kr (78)	1.56	2.14	19
	C_4H_{10} (195)	1.22	1.78	6
	$CHCl_2F$ (195)	1.13	1.72	11
蒙乃尔合金带（几何面积 1.56 m^2/g）	Kr (78)	0.456	0.622	13
	C_4H_{10} (195)	0.652	0.952	4
	$CHCl_2F$ (195)	0.577	0.878	7

3.1.2 BET 仪器

图 2.6-14 表示 Emmett 最初开发的吸附仪。现在的商品仪器完全是自动化的，并且不采用滴定管型的机构测量吸附的气体体积，而是采用非常精确的压力变送器，根据校准室的已知体积以及样品与校准室之间的阀打开时产生的压力降，计算吸附的气体量。有的仪器使用质量 - 流动控制器监测流入样品的气体量。在流过样品室时，吸附气体与载体（氦气，在特定条件下不发生吸附）一起流过样品，分析气体流过样品前后的组成，得到有关吸附气体总量的信息。其它的技术也是使用微量天平测量样品上的吸附气体后的质量变化。

等温吸附线通常是一点一点地建立起来的，在每一点上，通过使已知数量的气体流入和流出，并且停留足够的时间建立平衡。在吸附过程中产生少量的热，必须在平衡建立之前从样品中去除。吸附气体的数量对温度变化非常敏感。在确定等温吸附线之前，必须去除所有物理吸附的物质。需要获得“清洁”表面的准确条件取决于样品的性质。

为了通过氮气吸附测定表面积和孔径分布，需要抽气到 10^{-2} Pa。抽气的条件以及测定样品的抽气量是误差的主要来源（或至少是不同实验者之间出现差异的原因）。无机氧化物通常在 150℃抽气，而微孔炭和沸石需要较高温度 300℃。根据金属粉末的生产或其它的预先处理过程，应选用适当溶剂清洗样品，或在足够高的抽气温度下处理。

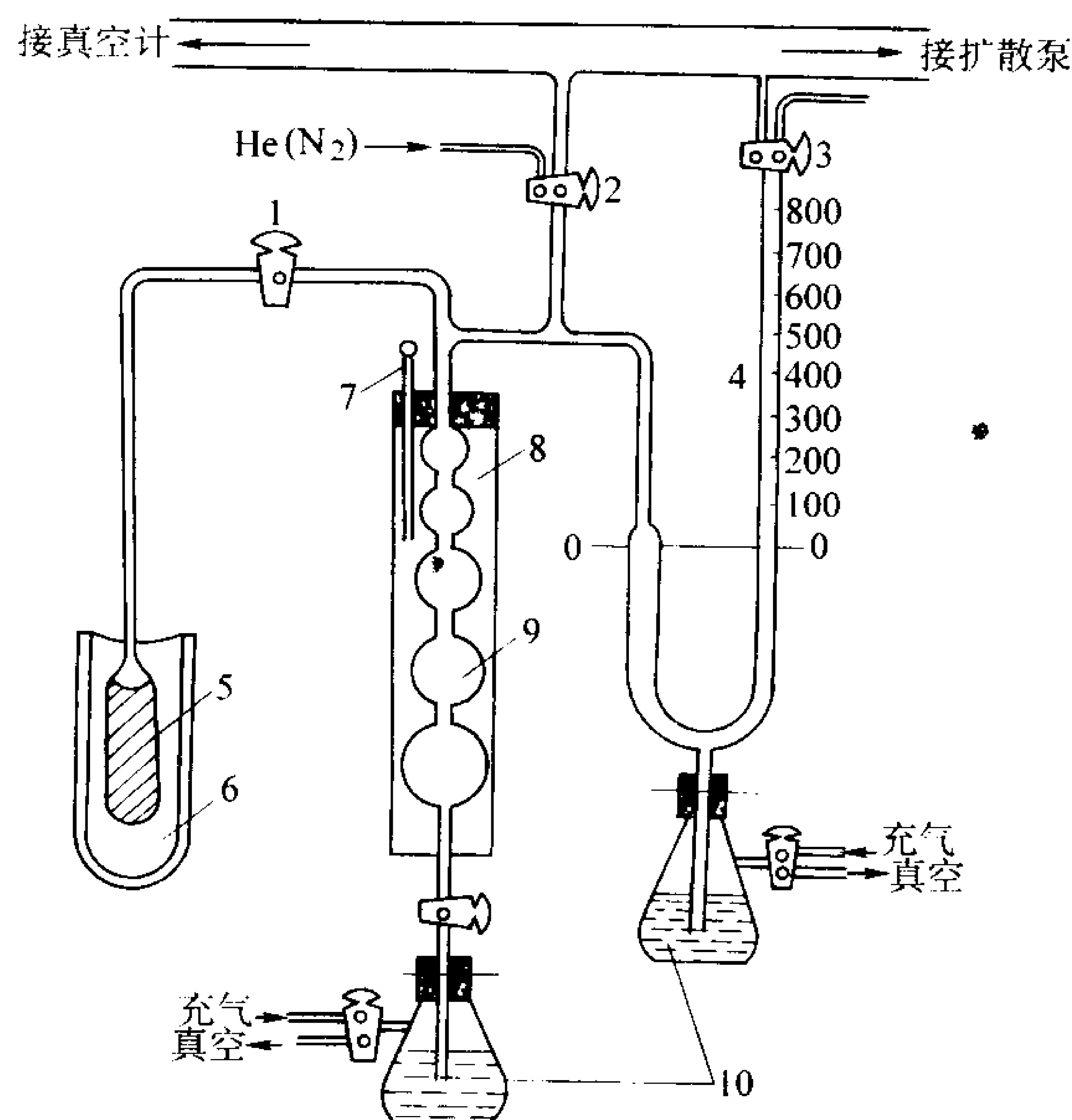


图 2.6-14 测定比表面的 BET 装置

1、2、3—玻璃阀；4—水银压力计；5—试样管；6—低温瓶；7—温度计；8—恒温水套；9—量气球；10—汞瓶

通常氮气是在液氮的温度下吸附，由此测定的 BET 表面积用作标准参考值。但是，在其它应用中，可能适合的或具有优势的是其他的吸附气体。例如，氮气吸附限于总表面积大于 1 m^2 的样品；而使用氪气作为吸附气体能更精确地测量较小的表面积，如一些商品仪器可以测量小到 50 cm^2 的样品总表面积。使用氪气测量时灵敏度的增大是由于在液氮温度下氪气的饱和蒸气压仅为 300 Pa。由于氪气饱和蒸气压低，其样品表面实际吸附的气体量与周围气相中残留的气体量之比，明显高于氮气等温吸附的相同数据，因此氪气吸附量的测定具有更高的精确度。

但是，液氮温度下的氪气存在其他问题。在此温度下，氪气可以呈固态或过冷液体状态存在，使氪气的饱和蒸气压不能明确地确定。从而大大限制了氪气分析的应用。液氮温度下的氩气和氙气也存在同样的问题。对于氩气，实验可以在不同温度下进行。液氧的温度 90 K，高于氩气的三相点温度（83.8 K）。但液氧有更多的问题需要处理，并且不如液氮常用。

3.1.3 孔径分析

气体吸附 - 解吸过程也可用于研究样品中的孔径分布，所测定孔隙的尺寸为 100 nm 或 200 nm。测量是基于毛细管冷凝效应，即，当气体陷于小孔中时，气体可以在饱和点以下凝结成液相。相对压力与孔径之间的基本关系由 Kelvin 方程给出：

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{2\gamma_{lv} V_l}{RTr}$$

式中，γ_{lv} 为是液气界面的界面张力；V_l 为液体气相的摩尔体积；R 为气体常数；T 为温度；r 为液气界面的曲率半径。

对于孔径分析已经发展了很多理论和模型。普遍被接受的理论是由 Barrett、Joyner 和 Halenda 提出的。通常，吸附—解吸等温吸附线表示出滞后、形状以及相对压力范围，其中滞后的出现提供了有关孔隙形状和孔径的信息。对于滞后效应的解释和分析也发展了几种理论，包括导出样品中孔隙系统的网络和连通性。

3.2 透过法

透过法按使用的介质不同分为液体透过法和气体透

过法。

透过法在发展初期使用的是液体。只要粉末颗粒的最小粒径不小于 5 μm，这种方法是非常简便的。对于粒径小于 5 μm的颗粒，由于沉积和离析、团聚以及很难除去气泡，液体透过法只适用于粗粉末或孔隙较大的多孔性固体（如金属过滤器），在粉末测试中很少使用。

粉末冶金测试采用气体透过法，将测量的粒度扩展到 0.2 μm。为了提高精度，在实际测试中将这个范围分成较小的区间，流体流经不同特性的粉末床时，其性状的变化相当大。

典型试样的体积约为 5 cm^3；根据密度不同，其质量为 5~20 g。在仪器测试的表面积范围内，数据的重复性为 ±1%，但精度因试样的类型而异。

透过法操作简便，重复性好，分析速度快和费用低廉。

3.2.1 原理

流体流过粉末床的透过率或受到的阻力与粉末的粗细或比表面的大小有关。粉末越细，比表面越大，对流体的阻力也就越大，单位时间内透过单位面积粉末床的流体量就越少。因此，根据流体的透过率或流量与粉末比表面的定量关系，可以通过测量流体的透过率或流量得到粉末的比表面。

D'Arcy 最早对流体流经压缩的颗粒进行了研究，并系统地阐述了透过性的基本原理，指出平均流速与压力梯度成正比，并与颗粒层的厚度成反比。

1927 年 Kozeny 首次推导出了关于孔隙度、透过性和颗粒表面积之间公式。Kozeny 把流体流经颗粒床的流动，等效地处理成流体流经一组体积相似的圆截面平行管通道的流动。这种简化的结果，确定了等效管道直径，用以表征通过粉末床的流速。

1938 年 Carman 和 Dallavalle 分别提出了用透过法测定粉末比表面积。1941 年 Carman 发表了有关的实验结果。基于下述考虑，他研制出了一种测定粗颗粒的表面积的液体流动技术：①透过性与颗粒床的可透过孔的数量相关；②孔或空隙体积是颗粒床总体积的一部分；③流经颗粒床的气体或液体的摩擦力；④固定液膜的吸附有效地减小了毛细管直径，从而使透过性减小和表观表面积增大。

下面列出的 Kozeny－Carman 公式，是最广泛使用的各个透过性变量间的基本关系式：

$$S=\sqrt{\frac{\Delta pgA\theta^3}{K_C Q_0 L\eta(1-\theta)^2}}$$

式中，S 为粉末单位质量的表面积；Δp 为粉末床两侧的压力差；θ 为粉末床的孔隙度；K_C 为 Kozeny 常数；g 为重力加速度；η 为流体的黏度；Q_0 为单位时间通过的流量；L 为粉末床的厚度；A 为粉末床的横截面积。

3.2.2 空气透过法

Lea 和 Nurse 研制了图 2.6-15 所示的测量透过性用的仪器。将粉末在试样管内压缩到指定的孔隙度。使空气流过粉末床，由第一个差压计测出压力降（h_1）；然后，使空气通过毛细管流量计，由第二个差压计测量流经毛细管流量计的压力降（h_2）。

毛细管使得系统可在恒压下进行操作。由流经流量计的体积流速，差压计测出的流经粉末床的压力降以及仪器常数，可求出比表面积（单位体积的表面积）。

Gooden 和 Smith 改进了 Lea 和 Nurse 的仪器，加了一个自行计算的图板，从而可直接读出比表面积。他们改进的这种工业用仪器，通称为 Fisher 亚筛粒度分析仪。由于 Fisher 亚筛粒度分析仪多用于测定平均粒度，其详细介绍参见第 3 篇第 1 章第 1 节。

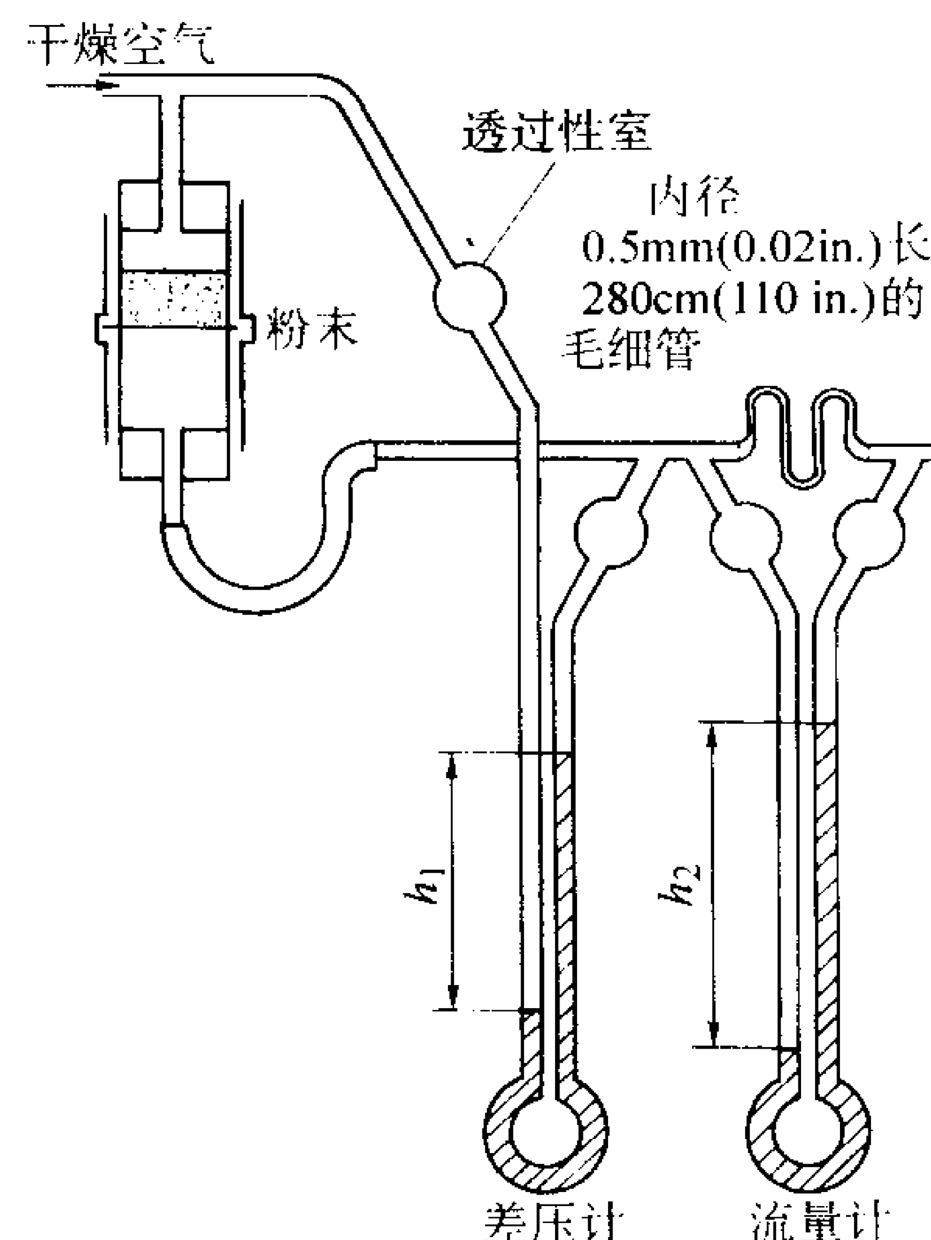


图 2.6-15 带差压计和流量计的 Lea 和 Nurse 透过仪

图 2.6-16 表示一种的简化型空气透过仪—— Blaine 透过仪。Blaine 透过仪是在变流条件下测定空气流过粉末床时，平均压力或流量达到某规定值时所需的时间。变流透过法计算比表面的公式为：

$$K_B^2 S^2=\frac{1}{\ln\left(\frac{H_i}{H_f}\right)}\times\frac{\theta^3}{(1-\theta)^2}\times\frac{t}{L}$$

式中，K_B 为由仪器结构决定的系数。

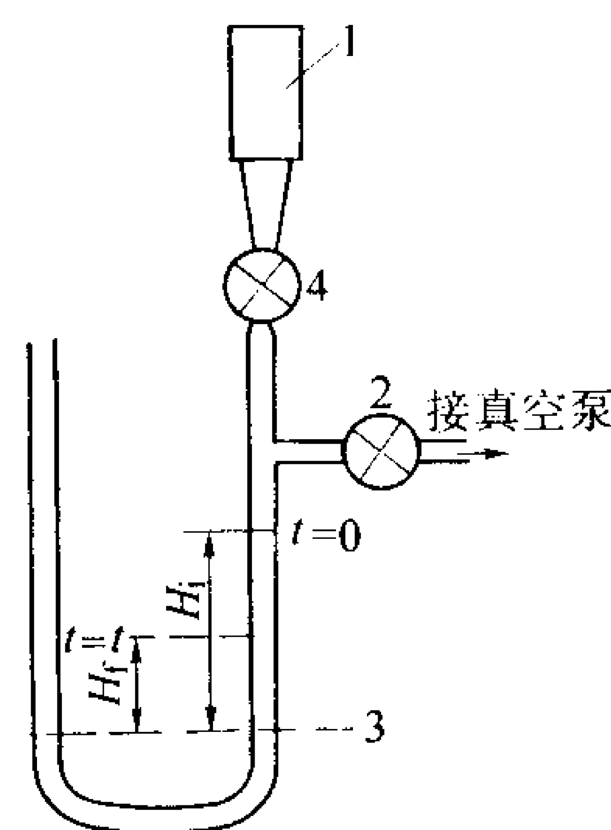


图 2.6-16 变流式 U 形管透过仪

1—样品管；2、4—阀；3—平衡线位置

样品管中粉末床的上端通大气，下端接至真空泵。空气经粉末床进入 U 形管，使管内液面 H_i 逐渐降低，记录液面降低到平衡位置 H_f 所需的时间 t。因为在测量时间 t 内，透过粉末床的空气压力降和流量均是变化的，因此也称为变流空气透过法。在实验过程中将 H_i、H_f、L 以及 θ 都固定，则 $S=K_{BI}\sqrt{t}$。由于 K_{BI} 为常数，因此实验中只要测定时间 t 就可得到比表面 S。

3.2.3 低压气体扩散法

对于很细的粉末，Kozeny-Carman 公式是不准确的，这是由于层流使这个基本假定不适用。在细粉压制的粉末床中，其通道宽度很小。如果这些通道的宽度可与气体分子的平均自由程的长度相比拟，层流条件就不再成立了。

在粉末很细或较粗但压力低时可能发生的是涉及分子流或扩散状态的 Knudsen 流。虽然根据分子流理论对 Kozeny-Carman 公式进行修正，使常压空气透过法也适用于超细粉末。但发现应用低压气体的分子流理论，设计成所谓气体扩散装置来测定比表面，就可适用于粒度小至 0.01 μm 的粉末。

气体扩散法分为静态和动态两类。前者与常压透过法相同，测得的是外比表面，而用动态法测定的才接近于全比表面。

（1）静态扩散装置

图 2.6-17 是 Knudsen 流动仪，它利用以下公式：

$$S = 0.481\frac{A\theta^2}{\rho q\sqrt{M(T+273)}}\times\frac{\Delta p}{L}\times\frac{760}{p}\times\frac{273+T}{273}$$

式中，P 为气体压力最高值；ρ 为粉末材料密度；q 为气体流速；T 为实验温度；M 为气体摩尔分子量。

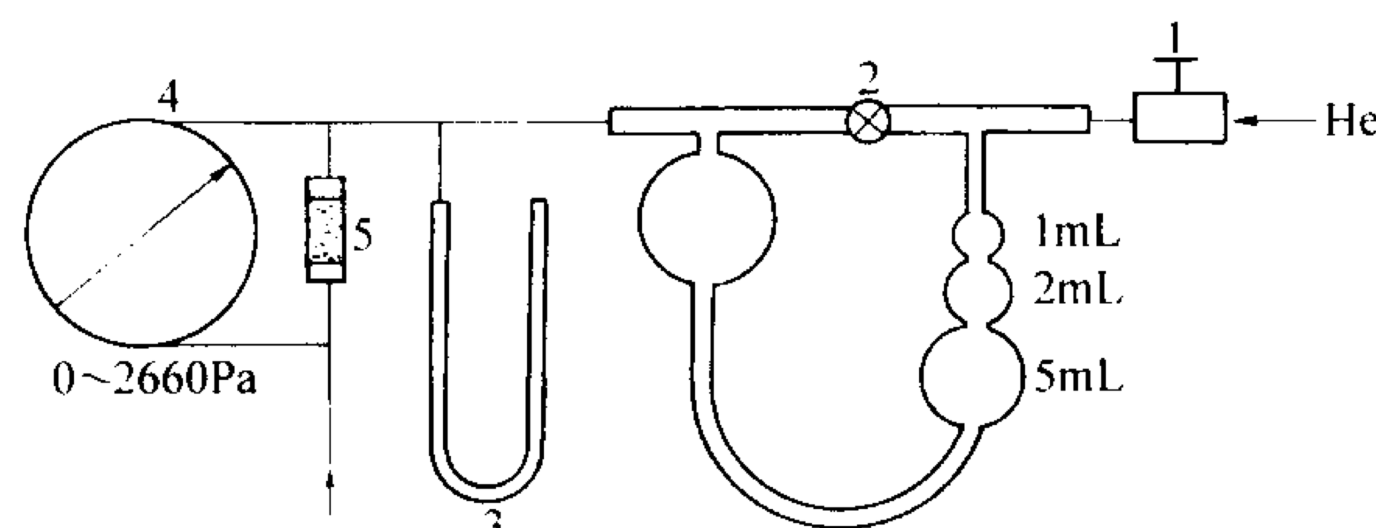


图 2.6-17　Knudsen 流动仪

1—压力调节器；2—流速计针形阀；3—压力计；
4—压差计；5—粉末试样管

静态扩散法能用于常压透过法不能测定的超细粉末，而且反映颗粒表面结构的真实比表面，接近于氮吸附比表面。但当颗粒内存在大量闭孔和微细裂隙时，静态法测得的真实比表面仍低于所谓的全比表面。

（2）动态扩散装置

Kranus 和 Ross 利用分子流原理，得到了测定全比表面的计算公式：

$$S = \frac{144}{13}\times\frac{\theta}{1-\theta}\times\frac{t}{L^2}\times\sqrt{\frac{2RT}{\pi M}}$$

式中，t 为滞后时间。

动态扩散装置如图 2.6-18 所示。储气瓶与试样管联接。用水银压力计测量气体进入试样管高压端的压力，用热电偶真空计测量从试样管下端扩散出来的气体压力。因为进气端压力大大高于出气端压力，所以两端压力梯度是恒定的。由瓶 2 内气体压力随时间的变化可得图 2.6-19 所示的扩散曲线。实验点的直线段代表静态扩散（压力较高），直线外延至零压可确定滞后时间 t。

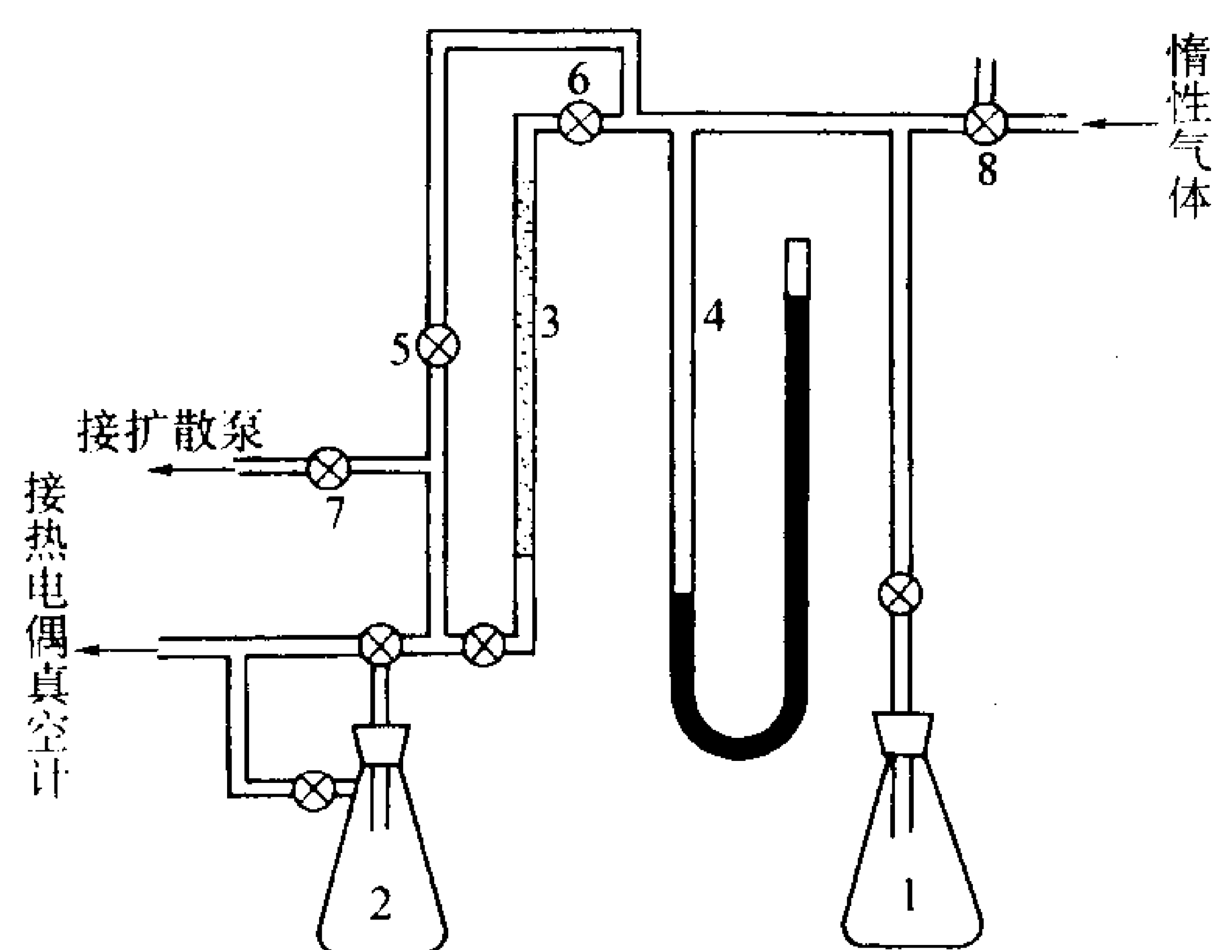


图 2.6-18　动态扩散实验装置

1、2—储气瓶；3—试样管；
4—水银压力计；5、6、7、8—阀

由上式可知，滞后时间越长，计算的比表面越大，说明滞后时间反映了气体在粉末床内扩散所受阻力的大小。由于动态扩散是在极低压力下发生的，扩散出的气体分子数极少，用压力计很难精确测量，因此要用静态扩散的直线段外延至零的方法间接测出滞后时间。

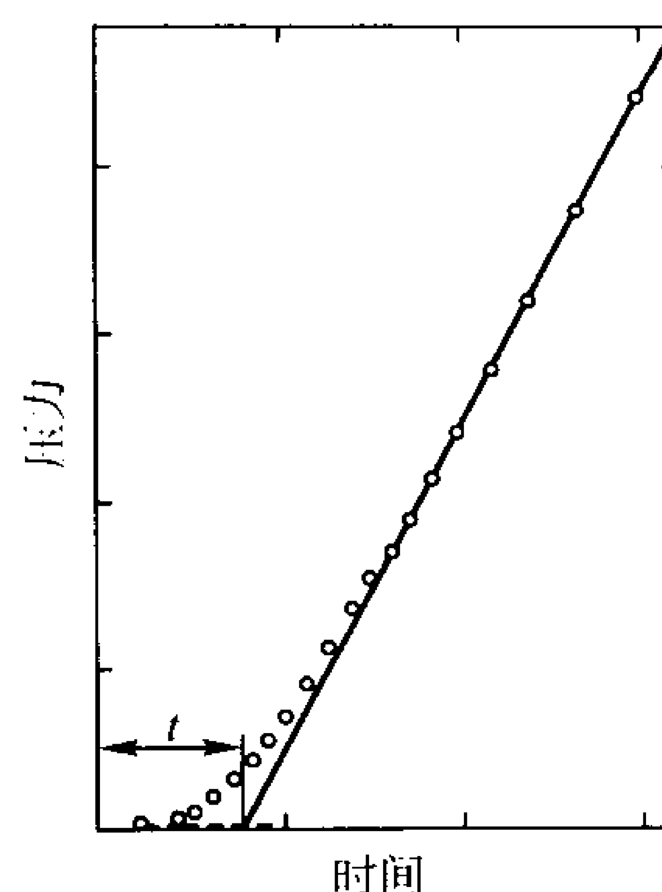


图 2.6-19　用氮气测定二氧化钛的扩散曲线

3.3　比重计法

密度是粉末冶金材料的最重要的性能之一。一些关键性的工艺参数，诸如可承载的力和压力，以及制成的粉末冶金制品的性能，像强度和硬度，通常都取决于材料的密度。标准的工业做法是，将粉末冶金制品的密度与相应致密材料的理论密度进行比较得到其相对密度。

用比重计测量密度，在粉末冶金应用中，主要用于测定粉末颗粒或粉末冶金零件或制品的有效密度。此外，还可用于辨别不同的结晶相或材料品级，不同的合金、复合材料等等。

用比重计法测定粉末冶金材料的有效密度是基于置换原理。比重计法实际上是一种测量复杂形状固体，诸如粉末试样，所占据的体积的一种方法。在测量粉末冶金材料的有效密度时，常常由于没有对应的致密材料的理论密度，使得相对密度的百分率不可靠。但用比重计测量的粉末的有效密度却是一个很好的参考值。

阿基米德最早发明了用置换原理测定有效密度的方法。近代，比重计法精巧地运用了置换原理，使用的置换介质或者是气体或者是液体。

3.3.1　液体比重瓶法

比重瓶法测定颗粒有效密度的装置如图 2.6-20 所示。一个带细颈的磨口玻璃小瓶，瓶塞中心有一个 0.5 mm 的毛细管，以排出瓶内多余的液体。当液面平齐塞子毛细管出口时，瓶内液体具有确定的体积，一般分为 5 mL、10 mL、15 mL、25 mL和50 mL等不同规格。

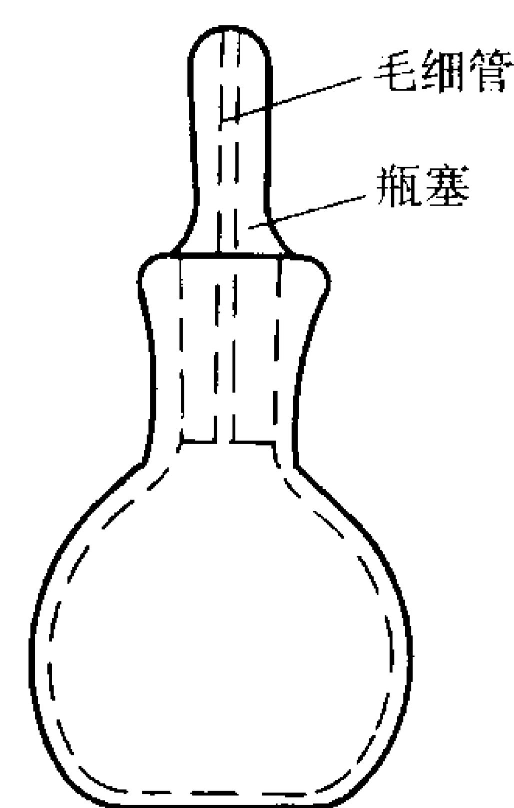


图 2.6-20　比重瓶

粉末试样预先干燥后再装入容积为 V 的比重瓶，约占瓶内容积的 1/3～1/2，连同瓶一起称重。然后再加入少量能润湿粉末的液体直至盖过粉末试样。经真空除气后，将液体充满，直至瓶塞的毛细孔溢出液体。擦净瓶外溢出的液体，再

一次称量比重瓶。按下式计算粉末的有效密度 ρ：

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V - \dfrac{m_3 - m_2}{\rho_1}}$$

式中，m_1 为比重瓶的质量；m_2 为比重瓶加粉末试样的质量；m_3 为比重瓶加粉末试样加液体的质量；ρ_1 为液体的密度。

液体要选用黏度和表面张力小，密度稳定，对粉末润湿性好，不与粉末起化学反应的有机介质，如乙醇、甲苯、二甲苯等。

3.3.2 气体比重计法

在气体比重计法中，置换体积不是直接测量的，而是根据受控条件下气体的压力－体积关系求出的。气体比重计法要求采用高纯、干燥、惰性、非吸附性气体，诸如干燥的氩气、氖气、氮气、氦气或干燥空气。在这些气体中，推荐使用氦气，因为：对大多数材料，它不被吸附；它能渗入到小至0.1 nm的孔隙中；其特性犹如理想气体。图2.6-21示使用气体比重计测量粉末有效密度的示意图。

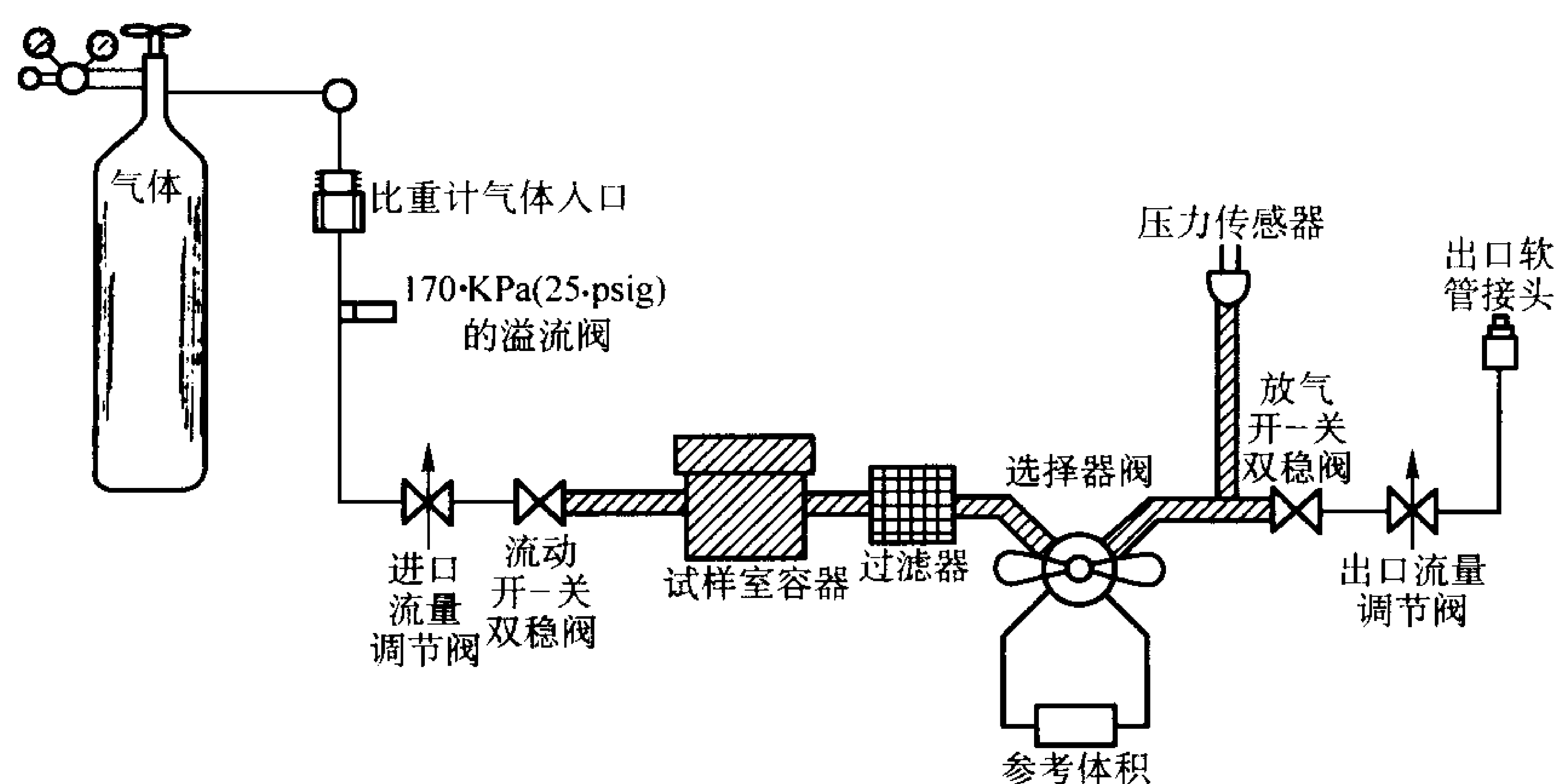


图 2.6-21 使用气体比重计测量粉末有效密度的示意图

对于气体比重计，典型的试样尺寸范围为 5～135 cm³。经适当制备的试样，在 15～20 min 内可分析完。使用比重计时，首先要将试样进行表面清理或脱气，以除去充填或包藏在孔隙和缝隙中的杂质，这些杂质会使表面特性发生变化。这是依靠系统排空，加热到高温，接着用像氦之类的惰性气体进行冲洗来完成的。

接着，将充氦的样品系统“调零”，即达到环境压力和温度。这时，用阀门将试样室和参考体积室彼此之间以及与系统的其余部分进行隔离。

于是，系统状态可以确定为：

试样室：$pV = nRT$

校准用参考小室：$pV_R = n_R RT$

其中，p 是环境压力，R 为气体常数，T 为环境温度，V 为密闭的空试样室的体积，V_R 为仔细校准的参考小室的体积，n 是压力为 P 时试样室中气体的摩尔数，n_R 是压力为 p 时参考小室中气体的摩尔数。

将体积为 V_s 的固体试样置于试样室中，此时有 $p(V - V_s) = n_1 RT$，n_1 是压力为 P 时占据试样室中其余体积的气体摩尔数。

将系统升压到 p_2，约高于环境压力 100 kPa，得到 $p_2(V - V_s) = n_2 RT$，n_2 是压力为 P_2 时占据试样室中其余体积的气体摩尔数。

将阀门打开，使试样室和校准参考体积相连通。这时，压力就降到系统平衡时的压力 p_3，得到 $p_3(V - V_s) + p_3 V_R = n_2 RT + n_R RT$。

将前两个状态方程代入后，则有：

$$p_3(V - V_s) + p_3 V_R = p_2(V - V_s) + pV_R$$

化简后得到：

$$(p_3 - p_2)(V - V_s) = (p - p_3)V_R$$

整理后得到：

$$V_s = V + V_R/[1 - (p_2 - p)/(p_3 - p)]$$

因为升压前，环境压力 p 是“零”，因此得到包括闭孔在内的颗粒体积为：

$$V_s = V + V_R/[1 - (p_2/p_3)]$$

近几年，系统采用了精确的压力变送器，对系统进行了更好的温度控制，并且分析过程采用计算机完成，大大改进了气体比重计系统，使精度可达到0.01%。

3.4 压汞法

很多工业领域中输送的流体都要使用多孔材料，或是让流体流经多孔材料，或是多孔材料中已经存在的一种流体置换为另一种流体。多孔材料中的孔隙结构在这些过程中起着关键作用。粉末压坯的质量也受孔径分布的影响。因此，压汞法在较早前就被用作表征孔隙结构的一项实验技术。

气体法和压汞法是互补的技术，压汞法测量的尺寸范围是 0.3 mm～3.5 nm，而气体测孔隙法测量的孔隙更小。压汞法是在逐渐升高的压力下将汞逐渐压入抽空的多孔性材料中，然后随着压力降低再将汞压出。最简单的孔隙模型建立在平行的圆筒形毛细管基础上，并且随着压力降低到零毛细管完全排空。这个模型没有考虑更多的多孔性材料的真空性质，实际上，这些多孔性材料中的孔隙是由互相连通的非圆筒形孔隙组成的网络。网络效应导致在压出过程中滞后和汞的残留。

3.4.1 概述

(1) 孔隙半径与压入压力的关系

压汞法基于毛细管上升现象，但不润湿的液体进入狭窄的毛细管需要额外的压力（图 2.6-22）。界面两侧压力差由 Yong 和 Laplace 方程给出。如果毛细管的截面为圆形，并且半径不太大，则弯月面接近半球形。弯月面的曲率与毛细管的半径相关，Yong-Laplace 方程简化为 Washburn 方程：

$$\Delta P = \gamma_{lv}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) = \frac{2\gamma_{lv}}{r_p}\cos\theta$$

式中，γ_{lv} 为液体的表面张力（例如，汞 0.485 N/m）；r_1、r_2 为表面区域上互相垂直的两个半径；r_p 为毛细管半径；θ 为液体与毛细管壁间的接触角（在液体一侧测量）。

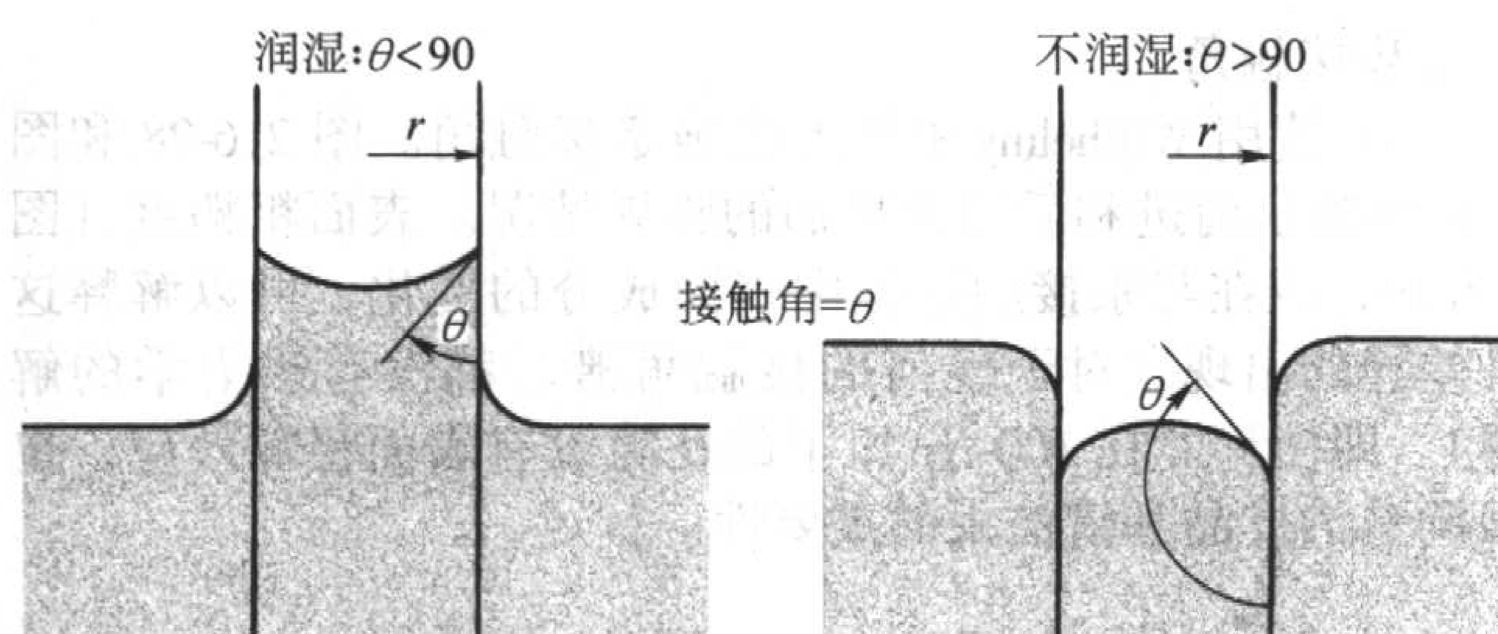


图 2.6-22　液体在毛细管中的接触角

(2) 仪器原理

试样放入透度计中，接着在设定的真空度下排空一段时间，然后充入汞。将空气放入低压室，增大的压力将汞压入试样中最大的孔隙。在每个压力（对应于孔径）下记录压入试样中汞的数量。第一次记录通常在 0.003 5 MPa 的压力下，但在 0.000 7 MPa 下记录也可以。接着将压力提高到 0.1 MPa，或者在某些仪器中实际提高到稍微过压（在某些情况下为 0.35 MPa）。在低压循环结束后，将透度计插入高压接口并用特殊等级的高压油包围，这是考虑到在高压条件下油的绝缘性和粘度而专门选用的。最终压力增大到 400 MPa。实际的测试仪器是在递增模式下或在连续模式下工作。在递增模式下，压力是一步一步增大的，在下一步之前使系统在每个压力点达到稳定。在连续模式中，压力按预定的速率连续增大。低压和高压系统分别表示在图 2.6-23 和图 2.6-24 中。

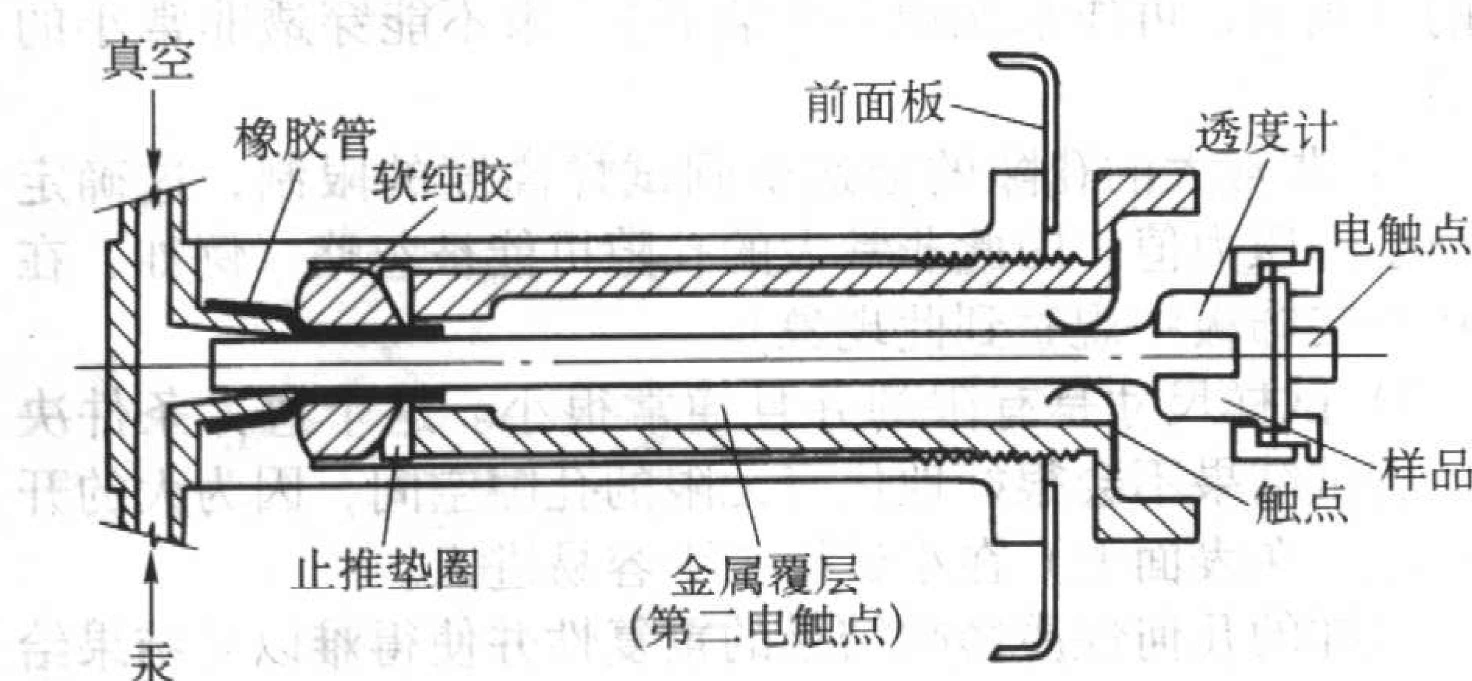


图 2.6-23　低压汞测孔仪

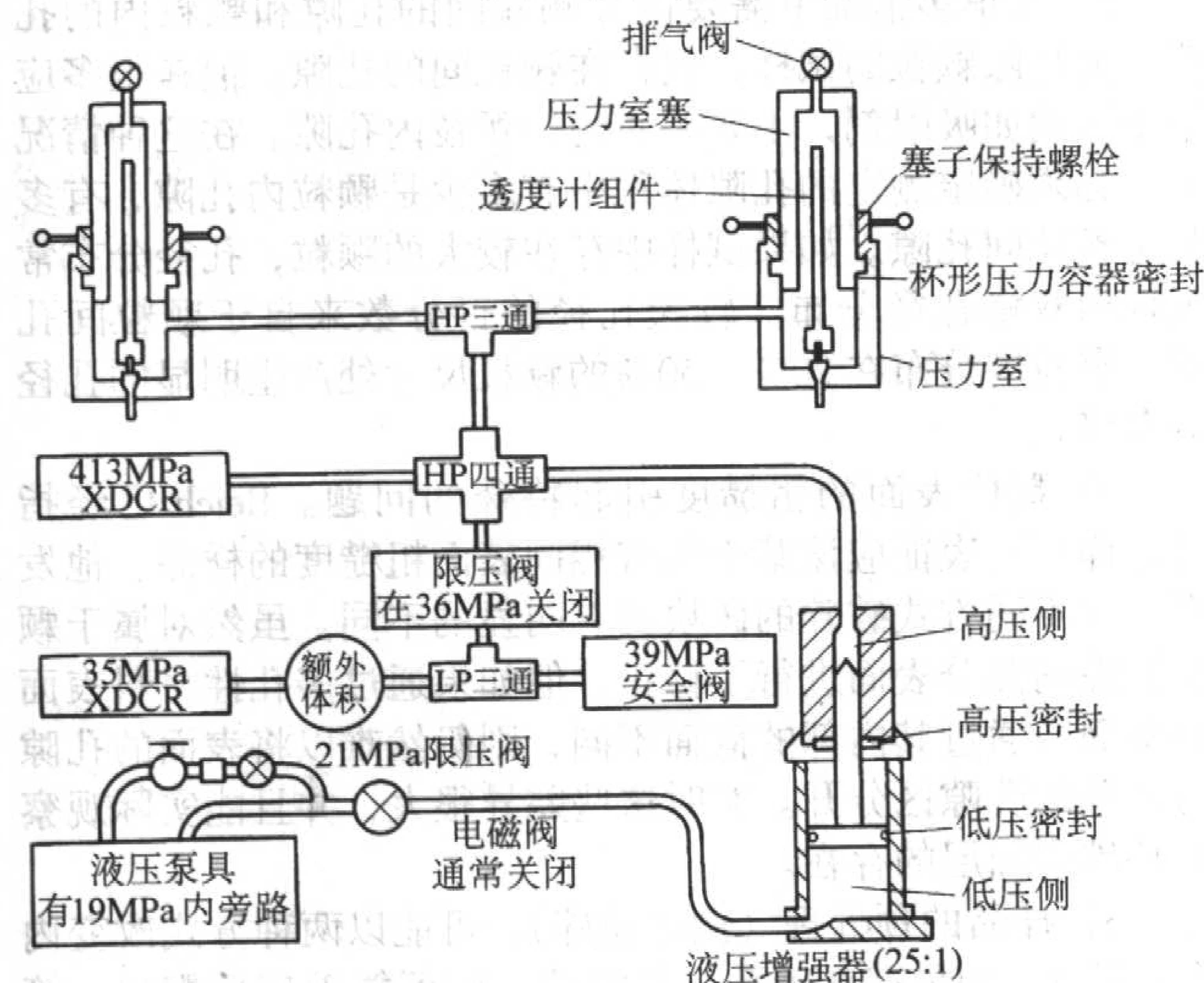


图 2.6-24　高压汞测孔仪

3.4.2　测试技术

(1) 测量置换体积（孔隙体积）

汞置换的体积可以直接由玻璃透度计管上的刻度读出汞的液位（图 2.6-25）。但是，市场销售的大多数仪器（不是所有的）使用如下的一种技术自动测量汞的体积：

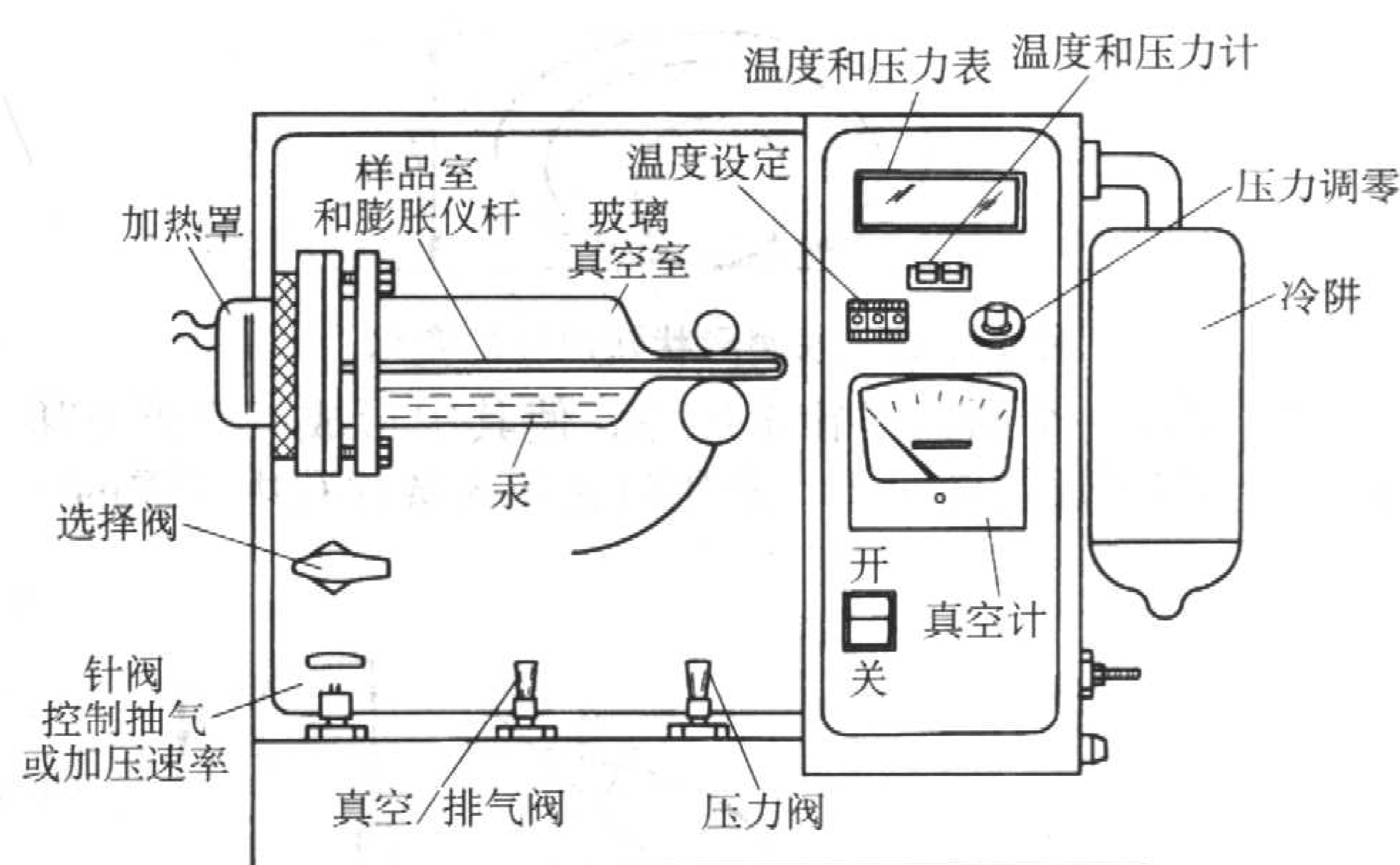


图 2.6-25　Quantachrome 填充机构和低压测孔系统

1) 精确电容桥　测量膨胀管内汞柱与包围汞柱的同心薄板之间的电容变化；

2) 机械变送器　移动一根接触线并测量管内汞界面位移，得到汞柱的高度变化；

3) 浸入的导线　测量与汞柱高度变化对应的电阻变化。

在实际操作时，需要调节试样数量（孔隙体积）与透度计管的体积，以使仪器工作在其最高分辨率下。一般地，优先选用较多的试样，因为这可以更好地代表所有样品。

(2) 压力

通常使用电子压力变送器，或者老式手动操作中使用的 Heise-Bourdon 压力计，测量汞填充孔隙系统的相应压力。一系列的压力变送器保证在从 0.000 7 MPa～0.4 MPa 整个范围内得到准确的数据。

从 Washburn 方程可以清楚看出，在由施加的压力计算孔径时有两个参数起到重要作用：接触角 θ 和表面张力 γ_{Hg}。

(3) 确定接触角

确定接触角的技术有多种。

1) 将一滴汞滴在样品的平表面上，直接观察接触角。但是，如图 2.6-26 所示，存在与“微观”和“宏观”接触角相关的问题。Barshforth 和 Adams 根据基体表面上一滴汞的形状（图 2.6-27）计算了液体接触角和表面张力。当达到最大的滴液高度 h_{max} 时可以使用简化的公式计算：

$$\cos\theta = 1 - \frac{\rho g h_{max}^2}{2\gamma_{lv}}$$

式中，ρ 为液体的密度；g 为重力加速度；γ_{lv} 为汞的表面张力。

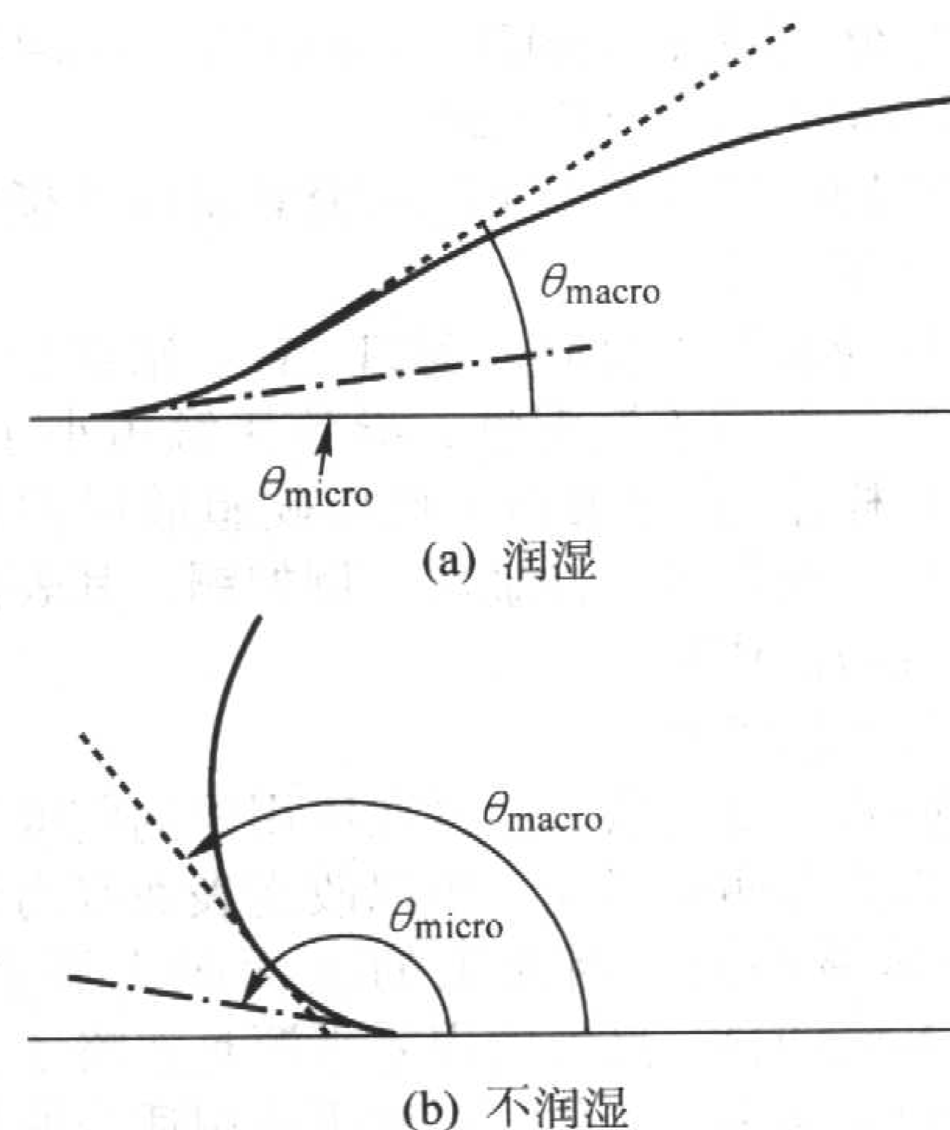


图 2.6-26　微观和宏观测量接触角的差异

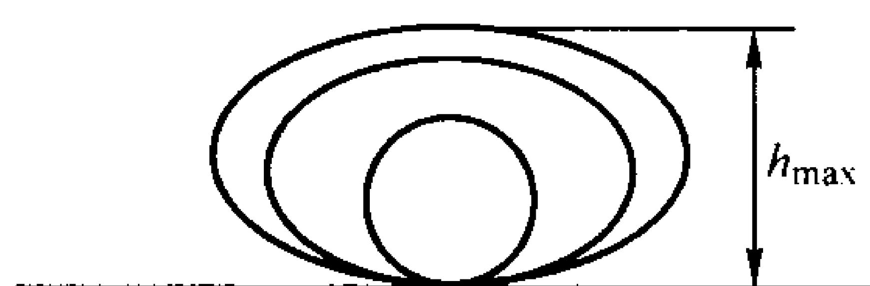


图 2.6-27　汞滴形状随尺寸的变化

2）压制一个圆盘形粉末压坏，使其中形成一个严格限定的孔。将汞放在圆盘上，利用将汞压入圆柱孔中所需的压力计算接触角。

3）使用 Willhelmy 平板方法确定接触角。图 2.6-28 和图 2.6-29 表示前进和后退汞界面的临界情况。表面粗糙度（图 2.6-29）或在与汞接触过程中表面成分的变化，可以解释这种差异的出现（对于任何的接触角滞后都没有热力学的解释）。即使尺寸在 100 nm 以下的孔隙没有表面粗糙效应，也强调清洁样品和清洁汞的重要性。

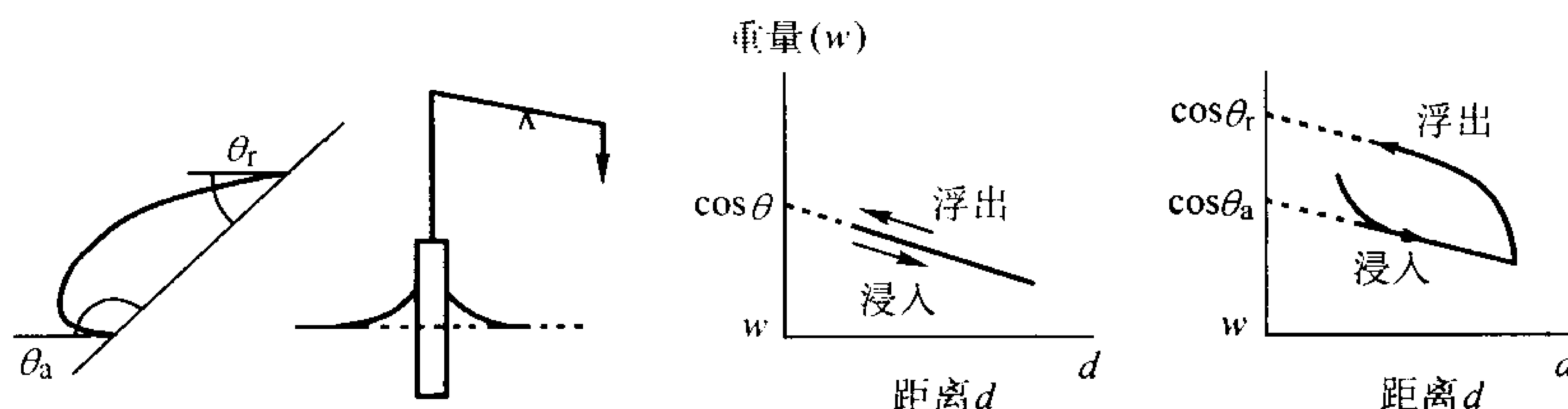


图 2.6-28　表示接触角滞后影响的 Wilhelmy 平板方法

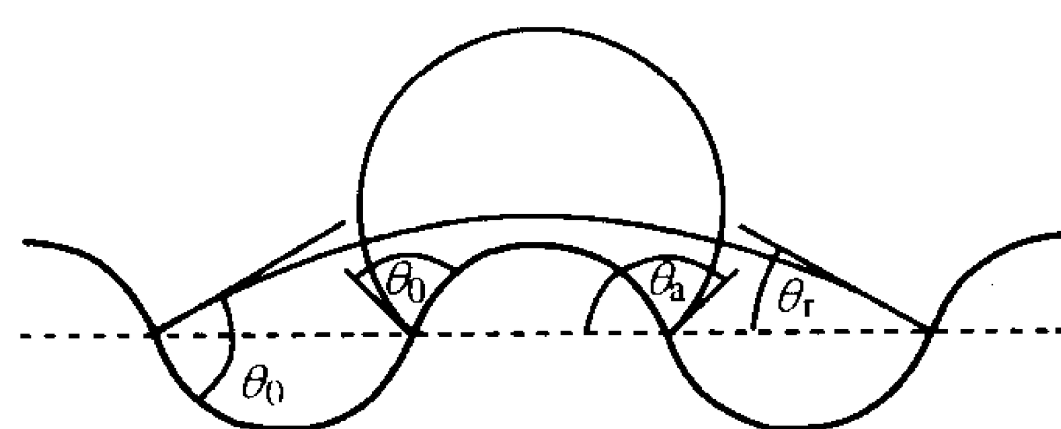


图 2.6-29　表面粗糙度对接触角的影响

汞和被测样品之间的接触角常常假定为 130°或 140°。这一假设可能是最大的误差源。不同材料的接触角有明显的差别，如表 2.6-13 所示。

表 2.6-13　汞与一些粉末冶金材料的接触角

粉末	接触角/（°）
铝	140
铜	116
玻璃	153
铁	115
锌	133
碳化钨	121
钨	135

Washburn 方程中，孔径与接触角余弦成正比。如果对于 θ 使用一个固定值 130°，则铁（$\theta = 115°$）和玻璃（$\theta = 153°$）的孔径误差分别为：$(\cos130° - \cos115°)/\cos115° = 52\%$、$(\cos153° - \cos130°)/\cos153° = 28\%$。

但即使是同一种材料，不同研究者得出的接触角数据之间也有较大差别。

有些材料与汞发生反应，例如，锌、银或铅。这将大大改善汞与这些材料的不润湿性，导致接触角小于 90°。在这种情况下，在样品/孔隙表面上使用硬脂酸保护膜，从而防止反应。但对于有些反应性金属，例如铜，其表面天然的氧化层足以形成防护作用。

（4）汞的表面张力

汞的表面张力受气氛、温度及所用汞的纯度影响。汞的纯度对表面张力有明显影响，可以改变表面张力达 0.1 N/m。温度的影响是最小的，因为汞的表面张力温度系数仅为 2.1×10^{-4}（N/m·℃）。另外的误差来源是忽略了半径非常小的表面弯曲的表面张力变化。对此可采用适当的修正。

（5）汞的压缩性

由于汞具有轻微的可压缩性，因此测量的多孔材料的孔隙体积大于其实际体积。一般地，与透度计中汞的数量相比，试样以及试样中的孔隙体积越大，压缩性引起的误差越小。一次空运行校正可用于校正压缩性的影响。但是，整个影响是系统中所有因素的综合，包括汞、高压油、玻璃透度计和试样。

3.4.3　局限性

压汞法得到的结果受 3 个方面的限制。

1）被汞填充的孔隙体积受最大压力的限制。这个问题与哪些孔隙被计算在内有关。这对于所有材料并不是显而易见的（例如，可作水泥原料的岩石）。汞不能穿透非常小的孔隙。

2）非常大的孔隙的穿透受到试样高度的限制，这确定了最小的压力值。因此非常大的孔隙可能被忽略（例如，在多孔镍装饰板中观察到此现象）。

3）试样尺寸是有限的并且通常很小。这个边界条件决定了测试结果不会很好地代表无限的孔隙空间，因为大的开口孔隙（在表面上）在小试样中更容易进入。

试样的几何性质影响结果的重复性并使得难以对结果给出一个明确的解释。

1）在很多情况下需要区分颗粒间的孔隙和颗粒内的孔隙。无孔隙颗粒的试样，仅存在颗粒间的孔隙。但在很多应用中，例如吸附剂，主要关心的是颗粒内孔隙。在这种情况下，必须确定测定的孔隙体积中有多少是颗粒内孔隙，有多少是颗粒间孔隙。如果试样中存在较大的颗粒，孔径分布常表现出双峰孔径分布。较大孔径的百分数来自于颗粒间孔隙。窄粒度分布在 20% ~ 50% 的颗粒尺寸处产生明显的孔径分布峰。

2）颗粒表面的粗糙度引起特殊的问题。Reich 已经指出，样品的表征应该基于具有相同表面粗糙度的样品。他发现，以不同方式破碎的砖块具有明显的不同。虽然对属于颗粒孔隙的部分表面进行了修正，但如果通过多孔性材料表面的截面与通过其内部的截面不同，则仍然难以将表面的孔隙与内部的孔隙区分开。有时这些差异很大，并且能实际观察到特殊表面层的存在。

3）样品的预处理（例如粉碎）。可能以两种方式改变内孔。第 1，如果存在闭孔，其中的一些可能破碎后露出。第 2，颗粒倾向于沿大孔隙破碎，因此大孔的相对体积减少。

4）相似的问题也出现在非颗粒材料中，例如纸。薄片状的材料应以受控的方式堆积，以消除片之间的人为孔隙。

上面提及的问题是此技术的基本局限。如果它们被忽略，将导致错误的解释。下面将详细给出影响结果准确性和可靠性的因素。

1）即使开始时汞是洁净的，但很快就会被试样表面吸

附的物质所污染。而杂质能够改变汞的表面张力多达 30%。

2）在汞进入膨胀计之前，试样先排气。试样抽空后能改变其接触角（与试样原始状态下的接触角相比）。需要指出的，如果必须测定最小的孔隙则必须进行强烈的抽气。但是，如果抽空不能达到低于 1 330 Pa，由残余空气的压缩引起的误差将变得很明显。

3）在分析过程中当试样被施加的压力机械地破坏时将产生严重的问题。易碎的多孔材料在加压过程可能产生孔隙的破坏，或者溶胶 – 凝胶材料在高压的汞测孔分析中常出现可逆或不可逆的压缩。被测材料的可压缩性和断裂强度可用于估计的压入是否在多孔材料变形或断裂之前。在其他情况下，粉末压坯可能在测试过程中进一步被压缩。例如，粉末在 10 MPa 下压制成压坯，但汞在 20 MPa 压力以下不会压入孔隙中。这样，试样在测试过程中经历了第二压制，因此测试的结果与 10 MPa 压力得到的压坯无关，而是 20 MPa 压力压制的压坯的结果。

4）必须对膨胀计和汞的可压缩性以及试样的压缩效应进行校正。由于汞和油的压缩，在施加高压时膨胀计的温度可能明显上升。据估计，温度上升可达 15℃。虽然偶然会提及使用冷却风扇，但这一点被明显忽略了。温度的变化引起汞和膨胀计体积的变化，引起人造孔体积效应。

5）所谓动力学滞后效应与汞流入孔隙所需时间相关。如果在平衡建立之前读体积数，则引起孔径分布向小值方向移动。

此外，对汞界面在水平圆柱毛细管中的前进速率进行了计算和实验验证。对于给定的试样尺寸和孔径，可以计算注射过程中达到平衡所需的时间。

对于水平圆柱毛细管，汞在 Laplace 方程给出的阈值压力下进入毛细管，但并不继续前进。前进的速率取决于超过阈值的压力（Δp），并且前进时距离与时间的关系符合如下方程：

$$t = \frac{4\eta l^2}{\Delta p r_p^2}$$

式中，t 为时间；l 为距离；η 为黏度。

汞在 5 个不同尺寸管中的距离与时间的关系如图 2.6-30 所示。总的作用压力为 110% 的注射压力，即 Δp 等于 Laplace 方程给出的注射压力的 10%。从图中可以看出，对于半径 0.5 μm 的管，前进 3 cm 需要的时间超过 100 s。

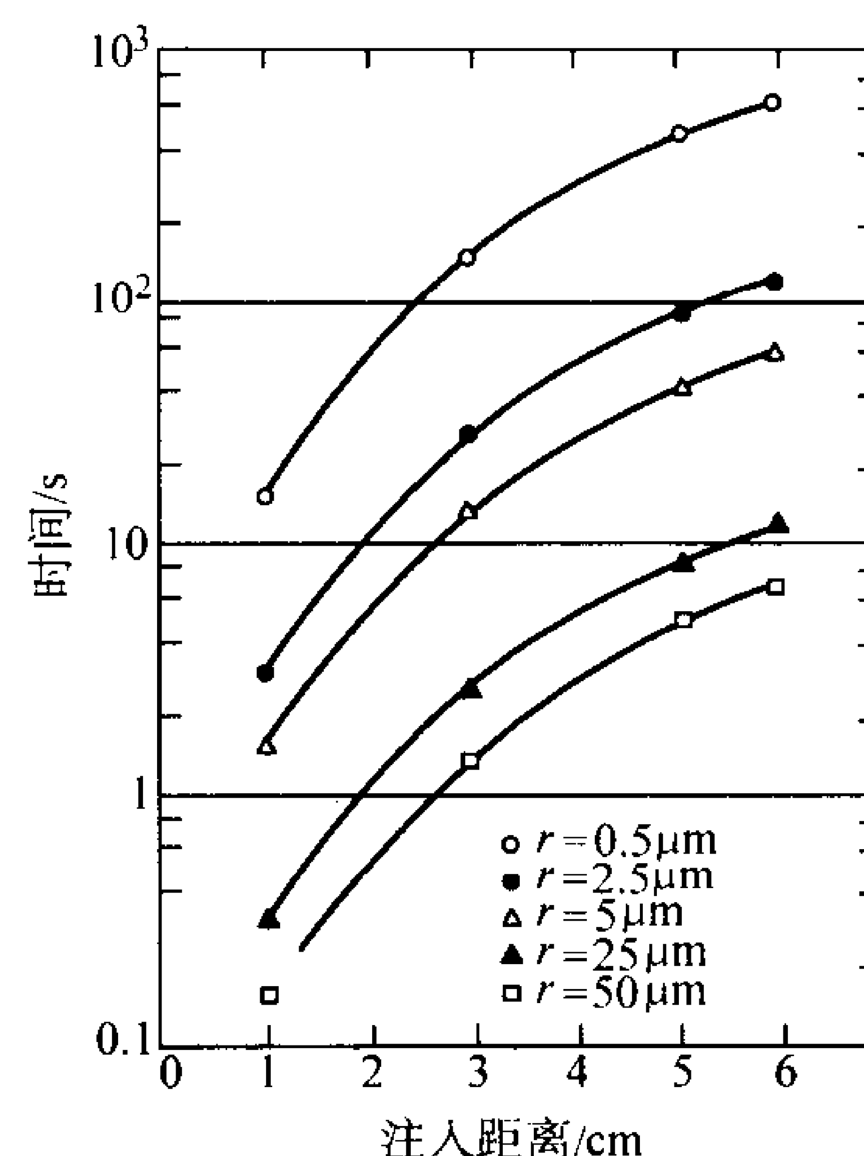
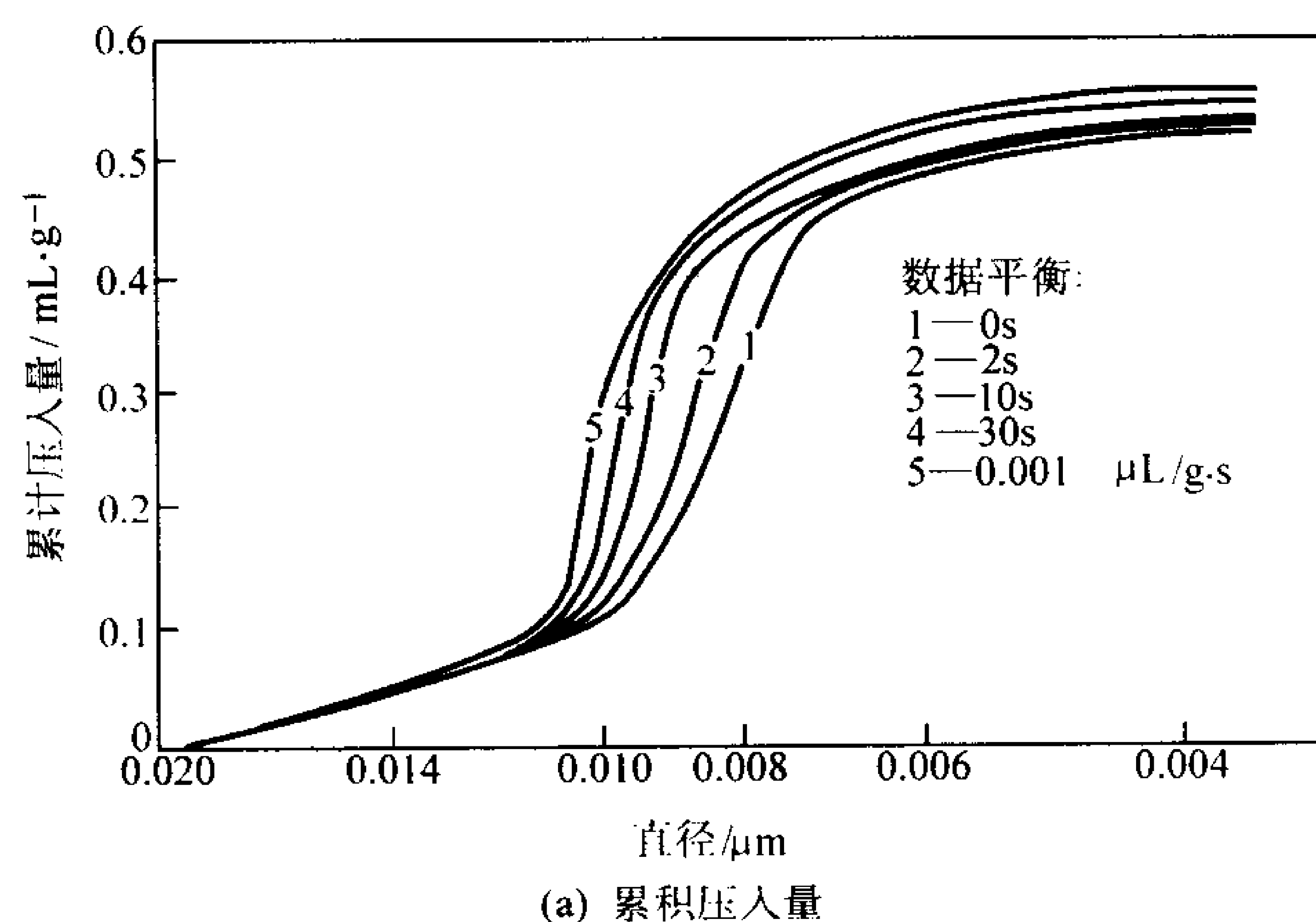


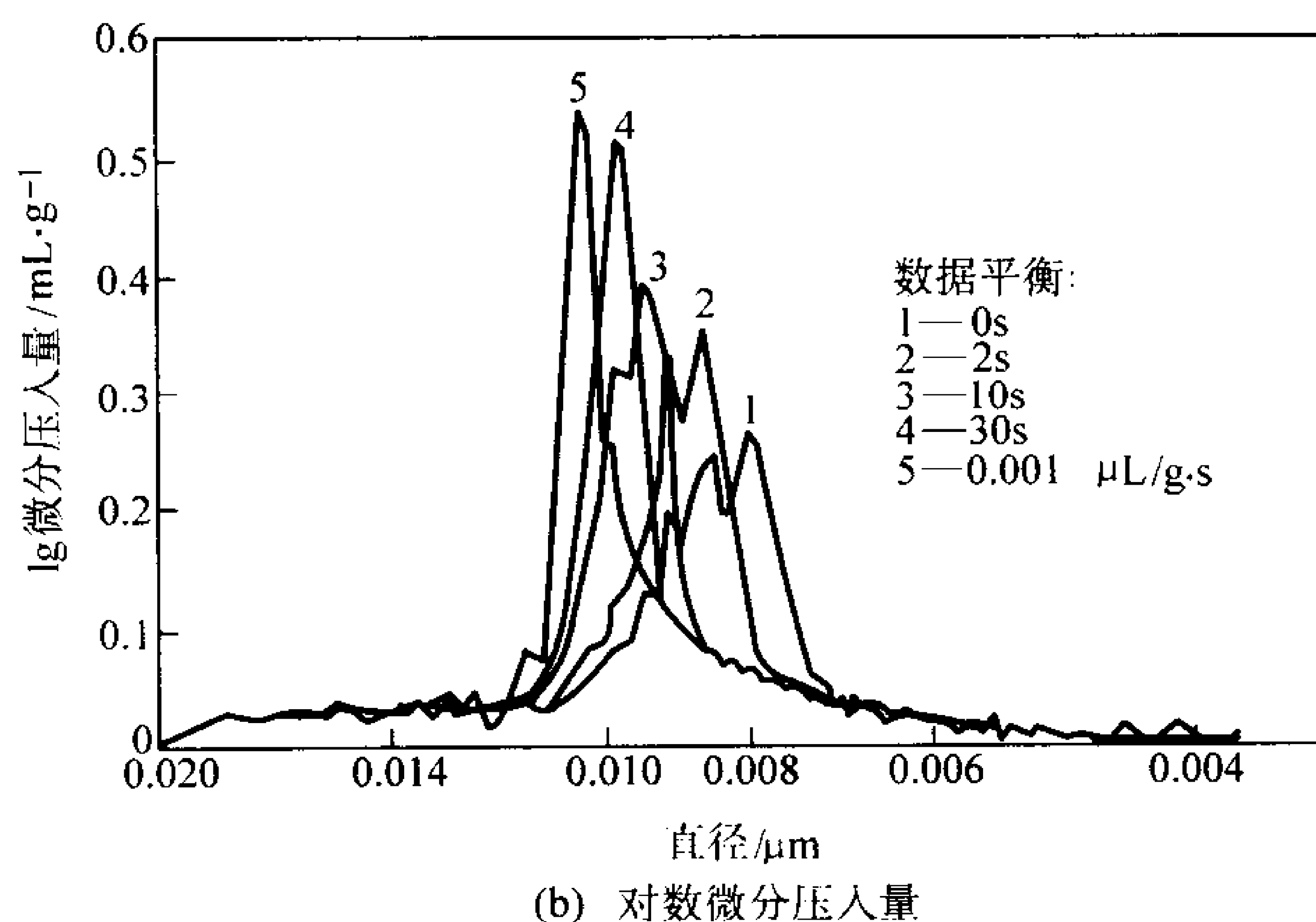
图 2.6-30　汞在不同半径（r）管中前进的距离与时间的关系

如果测试过程没有达到平衡状态，则测试数据是不可靠的。实际上，上述限制仅仅针对非常大的试样或极其小的孔隙。在实际测试时，1 min 到最长 5 min 的平衡时间对于所有试样都是足够的。

一般地，不同压入速率的影响并不是很严重。图 2.6-31 表示一个孔径和孔隙体积受到极大影响的一个例子。图中表示 5 个氧化铝挤压样品在不同平衡方案下分析的结果。曲线 1、2、3、4 分别表示平衡间隔为 0、2、10 和 30 s，曲线 5 是在 0.001 μL/g·s 的平衡速率下分析的结果。



(a) 累积压入量



(b) 对数微分压入量

图 2.6-31　氧化铝挤压样品的平衡方案对测量结果的影响

3.4.4　表面积测定

在对一个具体的孔隙的几何形状假定后，就可以由压汞法的结果计算试样的表面积。常用的是圆柱孔隙模型。

Rootare 和 Prenzlow 导出如下的方程：

$$S = -\int_0^V \frac{p\,dV}{\gamma_{lv}\cos\theta}$$

这个方程与圆柱孔隙模型等价。但其假设中没有涉及孔隙的几何形状，假设汞的半月面移动是可逆的。表 2.6-14 对比了由压汞法结果计算的比表面与氮吸附 BET 比表面。

比表面值常用于确定（调节）汞与一些材料的接触角，方法是修改接触角，直到由压汞法的测量结果计算的比表面与氮吸附测定的数值相等。对于不受可压缩性的严重影响或者孔径不小于 10 nm 的材料，这种方法是确定接触角的一种有效方法。

表 2.6-14　由压汞法结果计算的比表面与氮吸附 BET 比表面的对比

样品	比表面/$m^2 \cdot g^{-1}$	
	压汞法	氮吸附法
钨	0.11	0.10
铁	0.20	0.30
锌	0.34	0.32
铜	0.34	0.49
碘化银	0.48	0.53
铝	1.35	1.14
氟石	2.48	2.12
氧化铁	14.3	13.3
锐钛矿	15.1	10.3
石墨化的炭黑	15.7	12.3
氮化硼	19.6	20.0
羟基灰石	55.2	55.0
炭黑	107.8	110.0

3.4.5　小结

压汞法是一项非常有用的技术，特别是其测试的孔径范围很宽。虽然存在一定的局限性，但仔细设定实验条件和严格分析数据将得到有关样品的有用信息，详细实验过程参见 ASTM 标准 D4284 和 C493。

另外，还需要特别注意数据的正确表示及其意义。如果使用“错误”的坐标轴计算，孔径分布的微分曲线容易导致对测试结果的错误理解：

当使用孔径的对数坐标时，Δ 孔隙体积/Δlg（孔径）用于表示与累积分布等效的微分分布；而使用 Δ 孔隙体积/Δ 孔径将对小孔产生过高估计；孔隙体积与线性坐标轴的压力绘制的曲线可以确定和鉴别样品或泵的压缩性影响。

4　粉末的容积性能

4.1　粉末流动

本节讨论与粉末流动有关的基本因素，主要包括以下几个方面：粘聚强度、摩擦性能、松装密度和振实密度、流动性、偏聚倾向、自然坡度角。

金属粉末在料仓、漏斗、送料器、溜槽和输送机中的流动不总是可靠的或均匀的。这常常降低压机的工作循环次数，造成成分或松装密度的变化而产生废品，以及运行事故。粉末可以形成稳定的拱桥或空洞；颗粒可能偏聚，使供应到装粉靴的粉末的容积密度产生不可接受的变化，或者粉末的流出无法控制。

（1）容积性能

粉末流动问题如此突出的一个主要原因是缺少各种粉末容积性能的相关知识。相同名称不同等级和类型的粉末，流动性也常常存在很大差异。

对一般粉末名称没有包括的那些粉末，预测金属粉末和其它粉末材料的行为取决于以下四个容积性能中的一个或多个。但是，这些性能对工程师设计或规范料仓、漏斗、送料器、溜槽和输送机时很少能提供直接的帮助。

1）自然坡度角　测定自然坡度角比较容易，简单地将粉末材料堆成一堆并测量斜率。难的是如何处理数据。

对于大多数材料，根据堆的形成过程，自然坡度角的变化相当大。并且，堆形成的机理，与设计材料处理系统所需的料仓或漏斗中的拱桥或空洞形成、模具填充的均匀性、粉末的均匀性或者其他关键参数相比，仅有很少的类似之处。一般地，自然坡度角并不能准确衡量粉末的流动性。

2）流速　Hall 和 Carney 流速计在粉末冶金工业中广泛用于测定粉末的流动性。但是，这种方法主要有两个缺点：如果粉末不能从漏斗中流出，就不能确定其流动性的任何信息；即使粉末能顺利流出，得到的数值（单位 s/50 g）也不能用来预测极限压制速度、送料漏斗的极限流速或者其他限制速率的现象。

3）松装密度和振实密度　这些参数本身，以及它们的比例，都不能直接表示粉末的流动性。例如，它们不能用于帮助确定漏斗出口的尺寸以及计算漏斗的恰当角度。

4）自由流动与非自由流动　金属粉末是否被认为是自由流动，在很大程度上取决于粉末所填充模腔的形状和尺寸。例如，从 Hall 流速计流出的粉末被认为是自由流动的，但是同一种粉末可能难以完全填充一个薄壁零件的模腔。这样，这些术语仅是相对而不是绝对地表明粉末流动性能。

（2）流动方式的考虑

在料仓中可以形成两种流动方式：漏斗流动和整体流动，如图 2.6-32 所示。

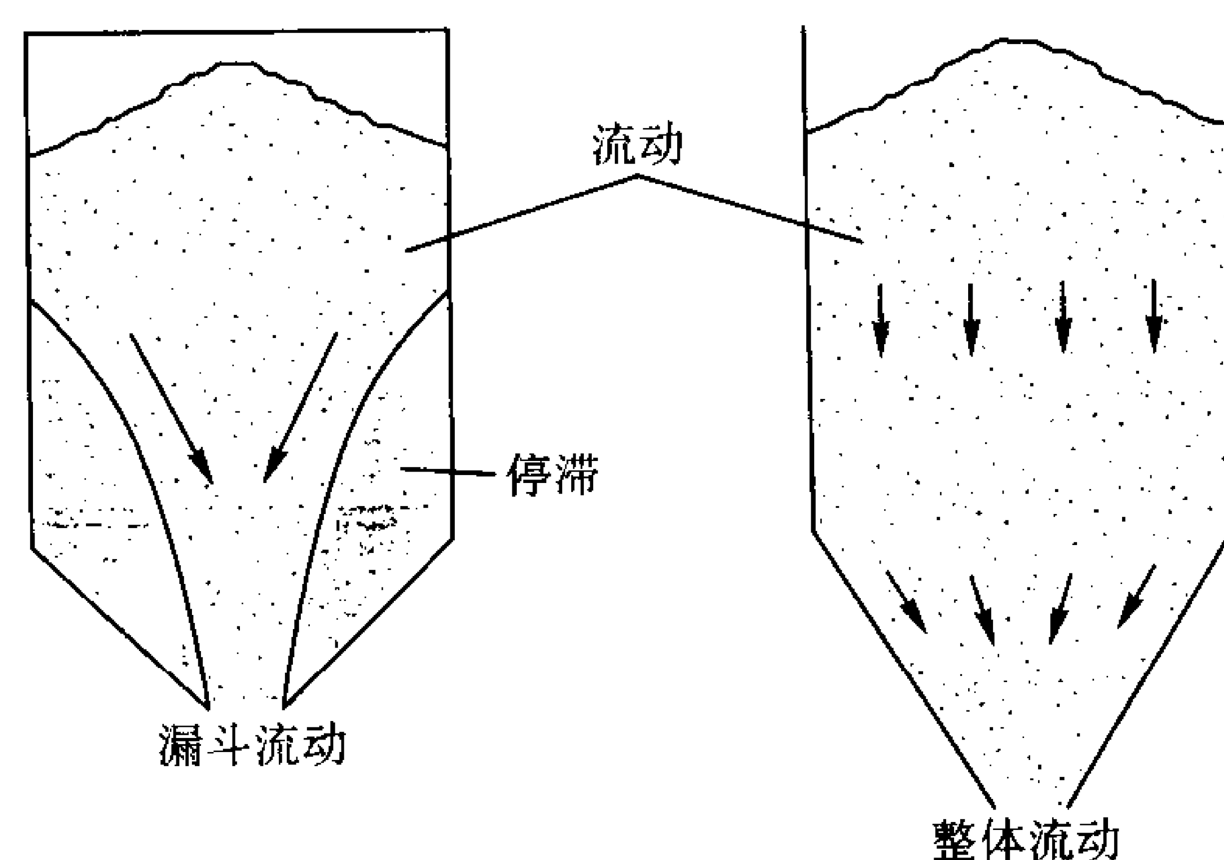


图 2.6-32　料仓中出现的两种流动方式

在漏斗流动中，在出口上方形成活动的流动通道，而不流动的粉末位于四周。随着料斗中粉末逐渐下降，不流动的粉末层可能或者不可能滑入流动通道，这能造成稳定空洞的形成。另外，漏斗流动可能导致产品结块，形成先进后出的流动顺序，增大流出粉末过筛偏聚的程度。

在整体流动中，无论何时从料斗中放出粉末，所有的粉末都处于运动状态。中心和四周的粉末都流向出口。整体流动形成先进先出的流动顺序，消除了停滞的粉末，减小了过筛偏聚，形成松装密度固定、流动均匀并且易于控制的稳定出料。达到整体流动的要求包括：出口尺寸足够大，防止成拱，保证料斗壁足够光滑和陡峭，促进沿壁流动。

（3）有用的粉末流动参数

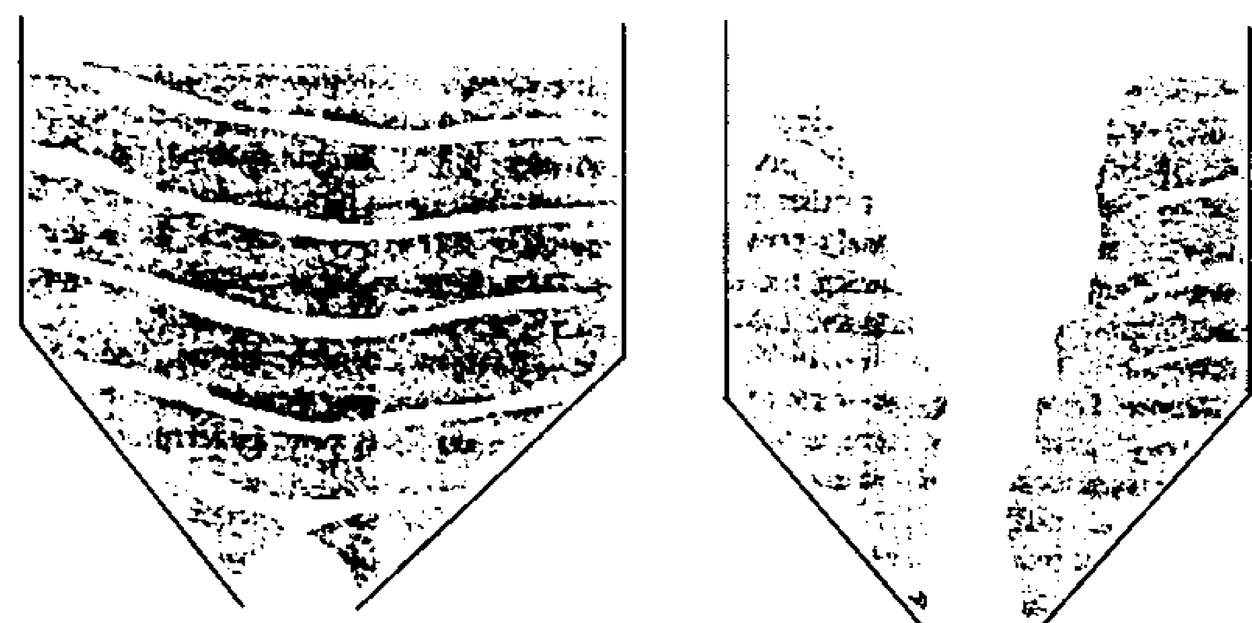
获得有关粉末容积性能的信息后，能对储存和处理设备的选择进行优化。同样的性能也用于改进已有的工艺，校正有关流动的问题。

下面讨论几个与预测流动行为有关的粉末处理性能。这些参数的直接应用，在过去 30 年中已经在大量装置中得到验证，这些装置用于处理粉末冶金工业使用的各种粉末，包括金属粉末、微细化学添加剂、聚合物和蜡、石墨/炭黑。

4.2　黏聚强度

很多金属粉末以及其他的粉末材料，当从一个盒中倒出时，像液体一样流动。在这些条件下，这样的材料没有黏聚强度。但是，当在手掌中挤压时，材料能获得足够的强度，在手掌打开后就能保持其形状。

料仓、漏斗和容器中存在相似的条件。在容器中，固结压力在表面为零，随着深度的增大达到很大的值。如果粉末由于作用在其上的压力获得黏聚强度，就可以形成拱桥或空洞，如图 2.6-33 所示。



(a) 料仓出口处的黏聚拱 (a) 料仓中形成的稳定空洞

图 2.6-33 不流动状态的例子（黑色区域代表料仓中的粉末）

拱桥是在储存容器最窄截面处（通常是出口）上方形成的稳定阻塞，支撑住料仓的其余粉末，使之不能流出。

空洞是在出口上方流空的稳定通道或垂直空腔。残留的粉末停滞在通常残存的位置处，直到使用外力使之清除。

黏聚强度（cohesive strength）可以表示为所施加的固结压力的函数。这个关系在分析流动时是最重要的，其过程如下：假设在壁处无摩擦的、截面积为 A 的圆柱形模具中装入一定量的金属粉末（图 2.6-34a），并用一个模冲施加压力（$p\times A$）进行固结。现在假定在没有任何干扰的情况下从模具中取出固结的粉末圆柱并放在台上，再对其施加压力（图 2.6-34b），压力从零逐渐增大直到圆柱破碎，记录此时的压力值（$f\times A$）。在几个不同压力 p 下重复实验，得到相应的几个压力 f。将实验点（p，f）作图，得到图 2.6-35。此关系称为粉末的流动函数（FF）。

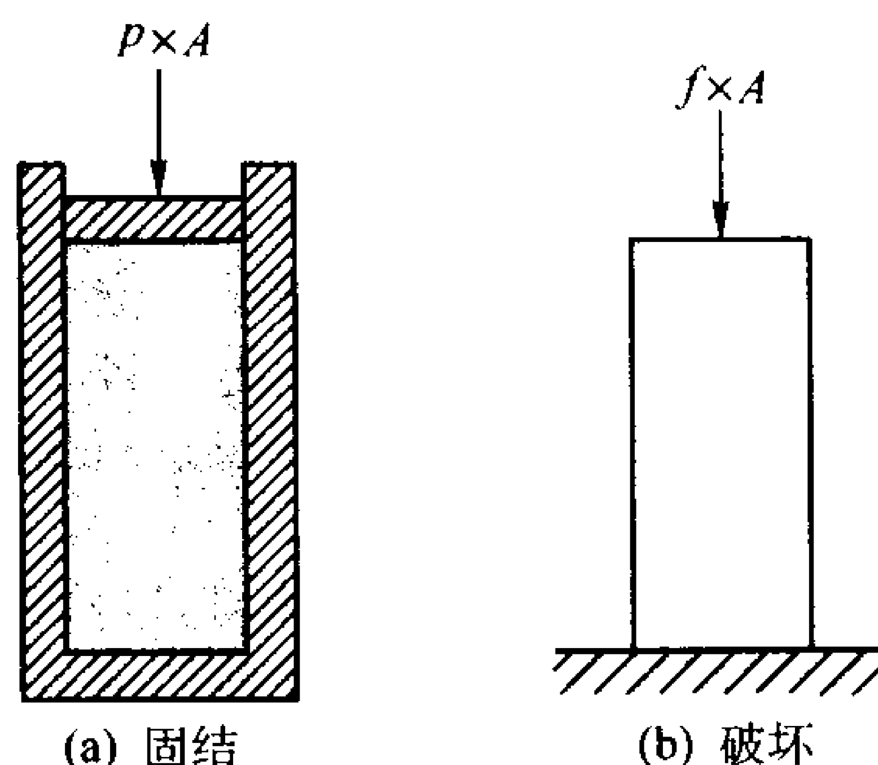


图 2.6-34 理想的流动函数测试

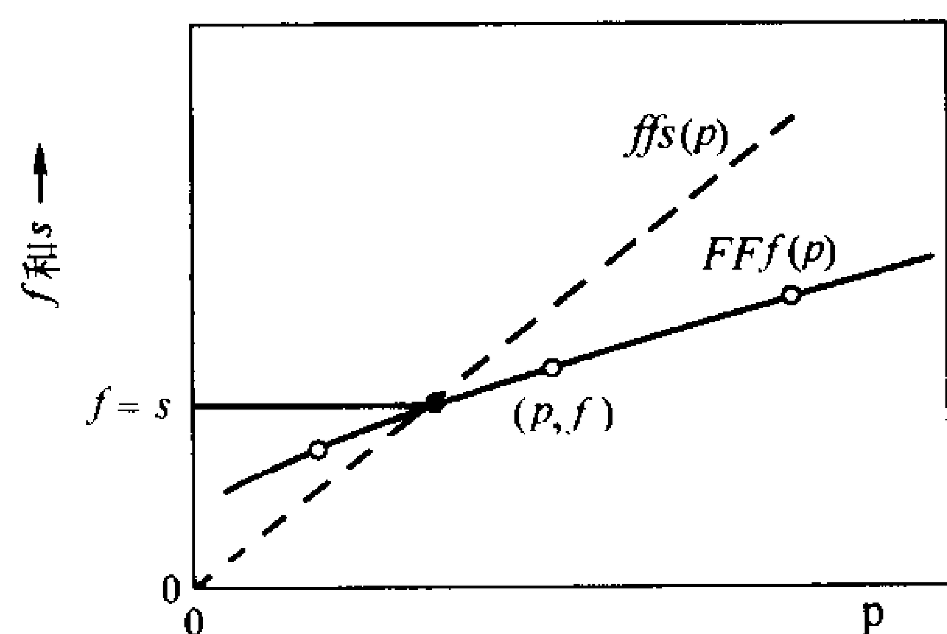


图 2.6-35 粉末流动函数（FF）和料斗流动因子（ff）

这个试验可以很好地解释概念，但是不实用，因为：模具不可能制成无摩擦的，并且对于较高的圆柱难以使粉末均匀固结。另外，大多数金属粉末的粘聚强度低，当压缩成圆柱的粉末从圆柱模具中脱出后即溃散。

更精确和可控的方法已形成标准 ASTM D 6128。在实验室中，将粉末样品放入 Jenike 剪切室（图 2.6-36），并同时施加压缩和剪切载荷，模拟容器中的流动状态。

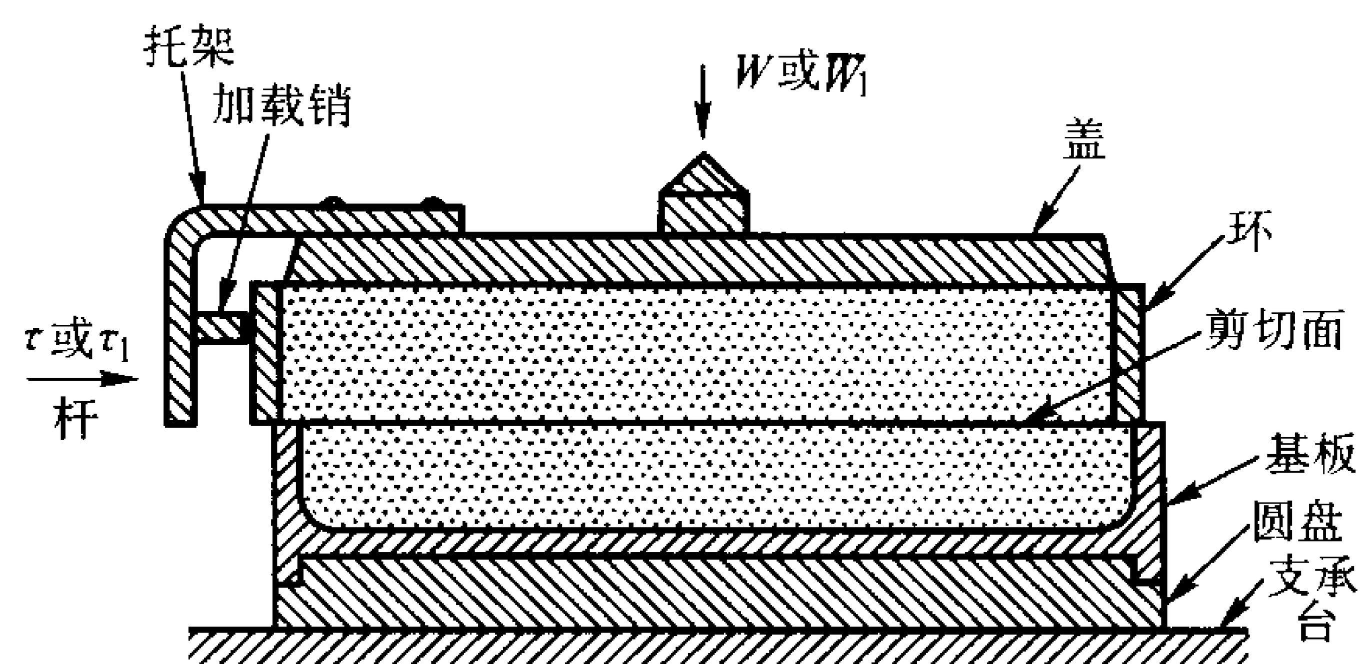


图 2.6-36 处于初始偏移剪切位置的 Jenike 剪切室

如图 2.6-36 所示，剪切室包括位于机器支架上的基板，位于基板顶上的环和盖。将盖的底部与基板的内部粗糙化，增大与测试粉末间的摩擦力。基板和环充满待测试的粉末，在盖上施加垂直载荷。水平剪切力是通过一根杆施加的，杆作用在盖上的一个托架上。作用在环与基板之间接触面上的剪切力，通过一个加载销从托架部分传递到环上。这保证剪切力在室中的分布十分均匀。标准剪切室的内径为 95 mm，但也常使用 65 mm 直径。

剪切测试仪包括剪切室、重力垂直加载系统以及电子剪切力施加器。Jenike 剪切测试仪的施加器的剪切速率是 2.64 mm/min。用记录仪连续记录保持应变速率必须的剪切力，从而得到每次测试的应力—应变关系。

剪切测试分为两个阶段：固结（也称为预剪切）和剪切。下面分别介绍这两个阶段。

（1）固结

固结在两个步骤中进行。第一步称为预固结，其目的是制备均匀的样品。先将盖从测试室上取下，将填充模具放在环的顶部，模具和环都放在基板上的偏心位置，如图 2.6-37 所示。接着将测试粉末的样品装入室中。装完一层后用手指轻压再装另一层，一直到模具的顶部。将模具顶部多余的粉末刮平后，在粉末的顶上放置一个扭转顶盖。利用一个重锤吊架在顶上施加垂直力，这个力在粉末中产生垂直压力 σ_1。通过一个特殊的搬手，将一定量的振动扭转作用在盖上。这个过程使粉末预固结并保证样品的均匀。

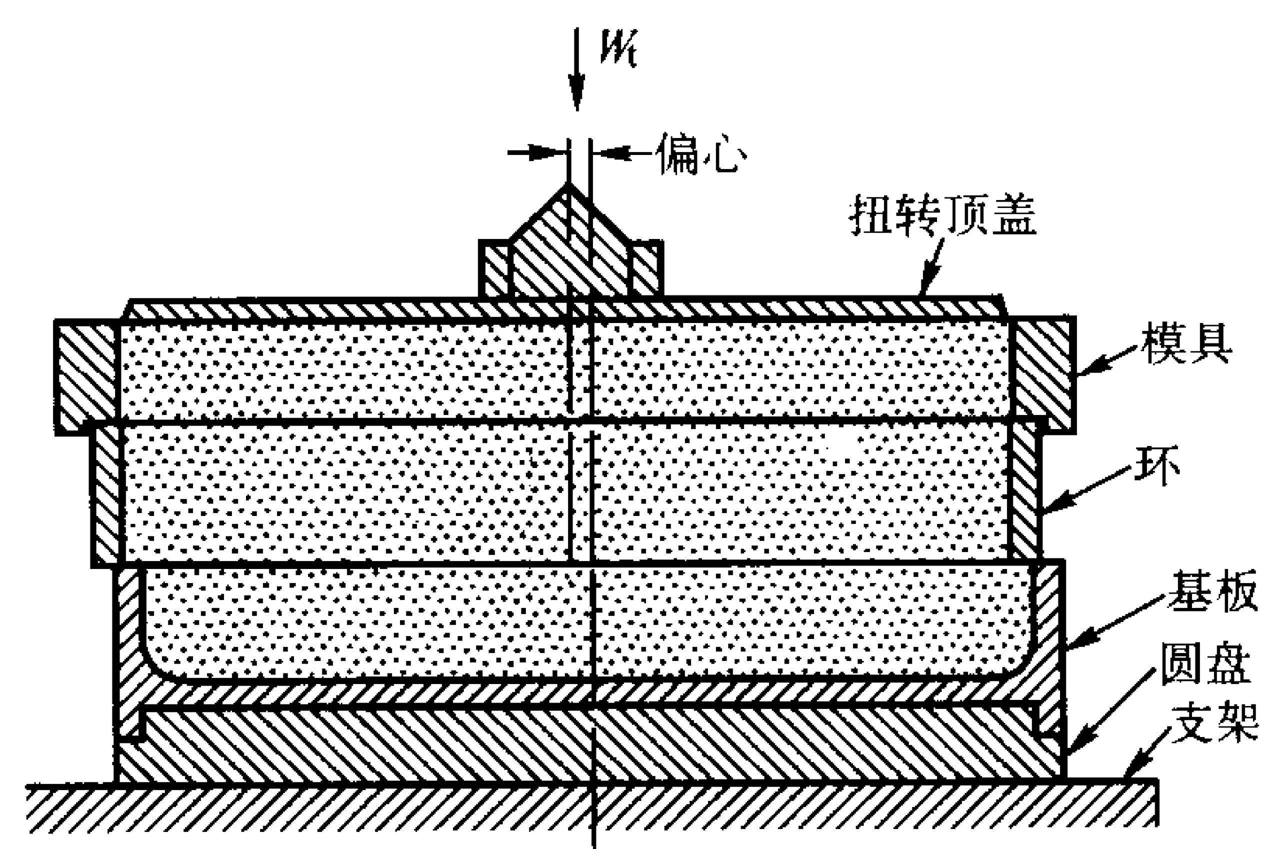


图 2.6-37 模具、环和盖组装在一起准备预固结的 Jenike 剪切室

第二步是固结完成，使样品在给定的应力下流动，直到达到稳定状态，或者非常接近稳定状态。这是通过以下的方式实现的：卸下扭转载荷，取下扭转顶盖和模具，将环顶部多余的粉末刮平，将盖放在粉末上。在盖上施加较小的载荷，剪切仪的杆向托架推进（图 2.6-36）。用较小载荷压缩样品到预剪切正应力 σ_p。

随着剪切进行，穿过整个样品的一层粉末发生流动变形：记录的剪切应力达到一个稳定值 τ_p。固结过程确定了点（σ_p，τ_p），如图 2.6-38。

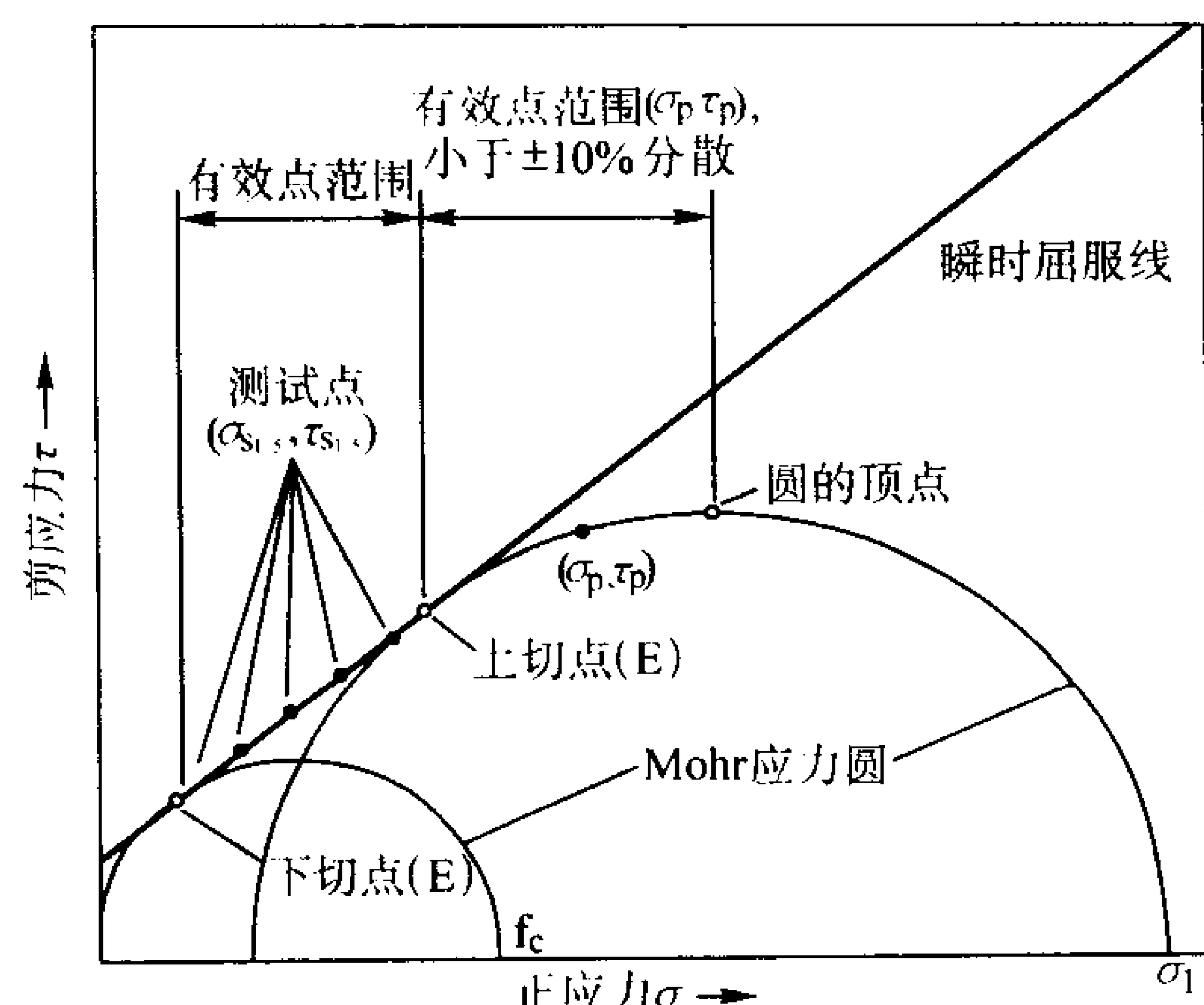


图 2.6-38　表示有效剪切测试点的屈服线

（2）剪切

当固结结束时，撤回施加剪切力的杆。预剪切正应力 σ_p 被较小的正应力 σ_s 取代，在屈服线上定位一个有用的点（σ_s，τ_s）。样品被剪切，直到出现一个失效面。这种失效状态由记录仪上记录的应力 τ_s 超过最大值指示出来。剪切后，检查样品的失效面。它应该与剪切室的剪切面大体一致。如果面偏离，则表明测量点（σ_s，τ_s）不在屈服线上，然后重复测试。

一条屈服线的形成需要测量 3 到 5 个点（σ_s，τ_s）$_1$、（σ_s，τ_s）$_2$、（σ_s，τ_s）$_3$…（图 2.6-38）。在每个点，试样先被固结，再进行剪切。剪切正应力 σ_s 的值通常为预剪切正应力 σ_p 的 25%到 80%。每次必须在相同的稳定固结剪切下得到这些点的数值。这是通过足够数量的测试完成的，并允许插入一个适当选择的 τ_p 值。

现在画出屈服线并向高 σ_p 值方向外推，并过点（σ_p，τ_p）画 Mohr 半圆与屈服轨迹相切。相切点（E）位于屈服线的终点。半圆与 σ 轴的交点确定了主固结应力 σ_1 的大小。再画出无侧限屈服强度 f_c 的 Mohr 半圆，f_c 的大小由半圆与 σ 轴的交点确定，如图 2.6-38 所示。

f_c 与 σ_1 的关系图即为测试的粒度、湿度和温度条件下的粉末流动函数。

为了模拟储存时间的影响，剪切测试仪使用具有六室的固结台。当测试对温度敏感的试样时，将固结台置于加热室中，控制并记录测试样品的温度。

粉末的流动函数可应用于多种工程分析，例如，用于计算防止粘聚拱桥和空洞形成所需的最小出口尺寸。

粉末的粘聚性与以下参数有关：

1）湿度　通常，黏聚性随湿度的增大而增大，但不是正比关系。吸湿性材料暴露在潮湿空气中表现出湿度明显增大。

2）颗粒形状和粒度　颗粒形状和粒度与黏聚性之间没有直接的关系。即便如此，在大多数情况下，随着粉末变细，黏聚性也是增大的，并且更难以处理。多角状或纤维状颗粒比圆滑的颗粒有较大的黏聚性。

3）温度　粉末的温度能影响其黏聚性。例如，很多热塑性混合物（如 PIM 使用的），随着温度升高变得更加难以处理。一些材料在恒定温度下具有较高的黏聚强度，而另外一些材料在加热或冷却过程中随温度变化获得黏聚强度。

4）静置时间　当粉末在料仓或漏斗中存放一段时间而不运动时，就变得更加黏聚并难以处理。这种黏聚可能是由于沉降和压缩、结晶、化学反应和黏聚造成的。

5）化学添加剂　在某些情况下，加入少量的化学添加剂，如硬脂酸钙、硬脂酸锂或硬脂酸锌，能使黏聚的粉末更容易流动。

4.3　摩擦性

金属粉末的内摩擦力和外摩擦力值对于表征其流动性能是重要的数据。内摩擦是颗粒向彼此流动造成的，可以用内摩擦角和有效内摩擦角表示。二者都可以在使用 Jenike 剪切室测量粘聚强度的过程中进行测定。

外摩擦表示为壁摩擦角或滑动摩擦系数。滑动摩擦系数越小，粉末沿其流动（整体流动）的料斗壁所需的倾斜度越小，并且装粉靴越容易到达阴模上方和从阴模退回，粉末流入模腔越均匀。

测量滑动摩擦系数，可以使用剪切测试仪，使粉末样品在静止壁表面上滑动，如图 2.6-39 所示。此时，壁材料的试样块放在填充器下，使试样块的顶面是测力杆的水平面。环和填充模具放在壁材料试样块上并充满粉末。测试装置的设计使所测的剪切应力（图中水平箭头所示）是由所施加的重量（图中垂直箭头所示）产生的。

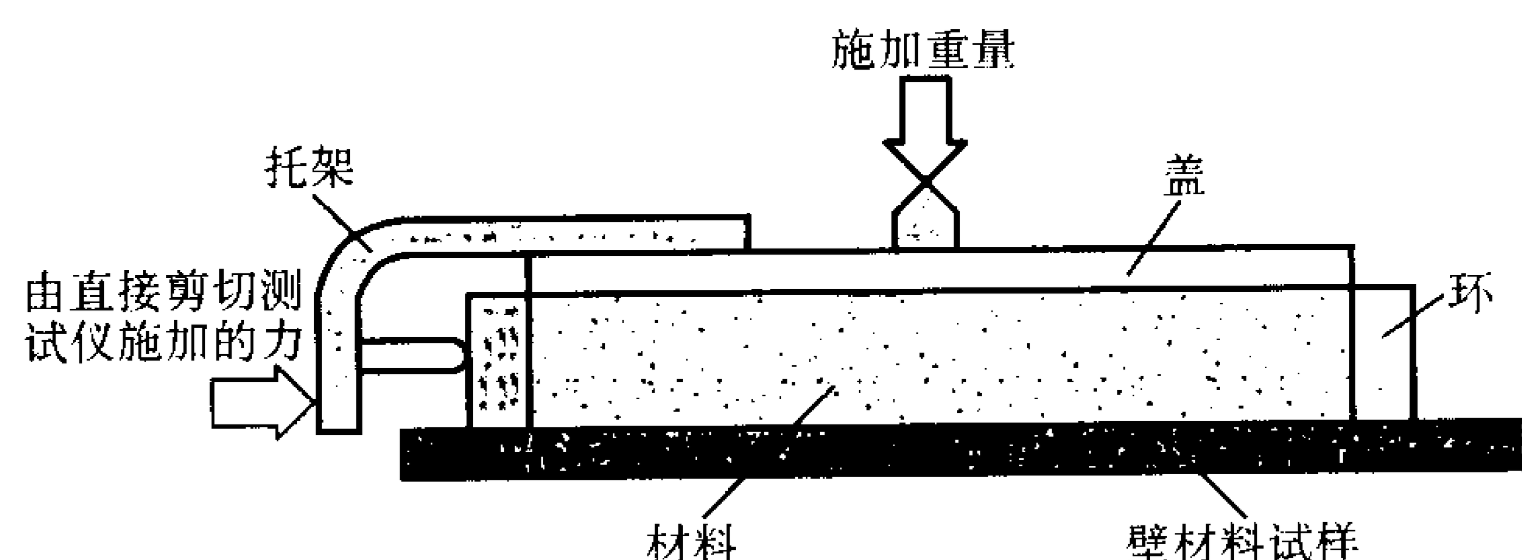


图 2.6-39　用于测量壁摩擦性能的剪切室

将模具顶面上多余的粉末刮平后，将扭转顶盖放在粉末上。通过重锤吊架对顶盖施加垂直力。这个力在粉末内产生垂直应力 σ_1。通过一个特殊搬手，将一定量的振动扭转作用在盖上。这个过程使粉末预固结并保证样品的均匀。

卸下扭转载荷，取下扭转顶和模具，刮平环顶部多余的粉末，将测试盖放在粉末上。在盖上施加较小的载荷，并且剪切测试仪的杆朝托架前进。所有测定滑动摩擦系数所需的试验都在不替换粉末的条件下进行。

在开始测试前，扭转环并手工抬起稍微离开壁材料试块，防止其在壁材料试块上拖动。在剪切室盖的上面直接放置几个（6 个）重块（0.45 kg 或 0.91 kg），达到所需的最大正压力 σ_w。杆前进，当记录下剪切应力 τ_w 后，取下一个重块。稍后再记录剪切应力 τ_w，取下一个重块，直到取下所有重块。对盖、环和所装的的粉末称重，这些重量加上重块的重量计算正压力 σ_w。

图 2.6-40 是根据记录仪记录的数据绘制的曲线。通常，过数据点连接的光滑曲线是向上凸的。滑动摩擦系数是引起滑动所需的剪切力与垂直作用在壁材料试块上的载荷之比。这个比值的反正切是壁的摩擦角 ϕ。

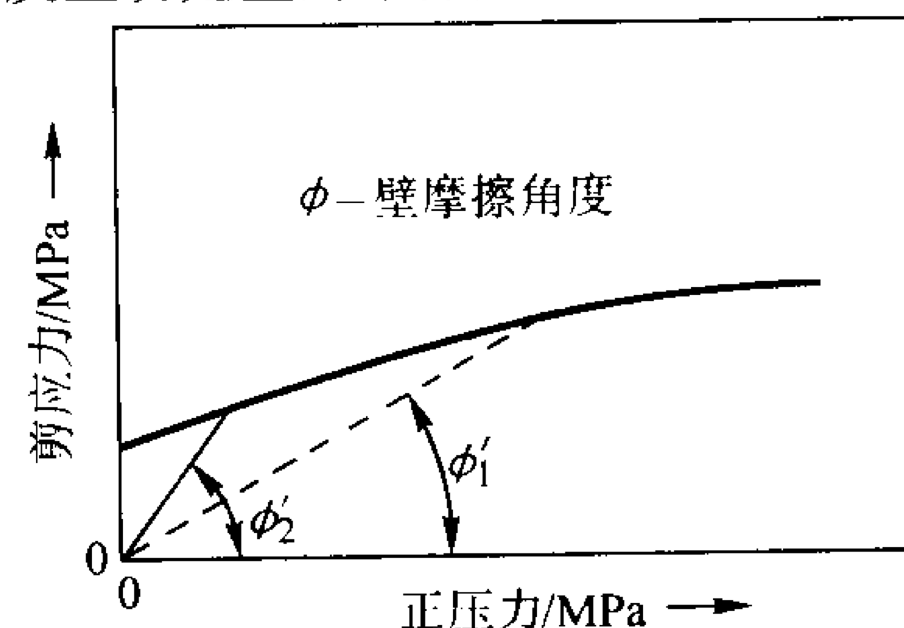


图 2.6-40　用图 2.6-39 所示装置测试的摩擦性结果

下面的变量能影响金属的内摩擦和外摩擦，与对黏聚性的影响类似：

1）压力 通常，固结压力增大，有效内摩擦角减小。同样，滑动摩擦系数通常随垂直板作用的压力的增大而减小。但是，内摩擦角是材料的固有性质，随作用在材料上的压力增大可以增大、减小或保持不变。

2）湿度 随着湿度增大，很多粉末摩擦增大。

3）颗粒形状和粒度 通常，细颗粒和粒度分布范围宽的粉末比粗颗粒和粒度分布窄的粉末摩擦大，因此前者的流动往往更容易出问题。颗粒形状的影响是，多角颗粒趋于互锁并且插入壁表面，从而增大摩擦。

4）温度 对于很多材料，温度越高，摩擦越大。

5）静置时间 如果附着在壁表面上，很多粉末表现出颗粒与壁表面间的摩擦增大。这种情况下，料仓壁需要更加陡峭。

6）壁表面 壁表面的初始状况对于粉末如何沿其表面滑动起主要作用。通常光滑的表面摩擦小，但这不是绝对的。而且随着碳钢容器的使用，腐蚀使壁变粗糙，摩擦增大。

摩擦数据的用途如下。

1）设计整体流动料斗 对于设计整体流动的料斗，壁摩擦角和有效内摩擦角这两个数据都是必需的。使用这些数据以及Jenike给出的设计图，就可以确定促进整体流动所需的、可允许的料仓角度。

2）预测溜槽上的滑动。溜槽在粉末处理系统中用于将粉末从一个位置输送到另一个位置。根据定义，溜槽的截面在任何时刻仅是部分充满，粉末的排出速率等于溜槽填充速率。

在冲击点以外，颗粒在溜槽中的加速与壁摩擦角和溜槽角度之差直接相关。只要溜槽角度大于壁摩擦角，颗粒将继续加速。否则颗粒将减速并最终阻塞溜槽。

4.4 松装密度

制造粉末冶金零件的最普通方法是在自动压机中将粉末压制成形。在压制过程中，粉末从装粉靴中流入模具型腔中将型腔充满。因此，在每一个压制循环中，粉末充填型腔的一致性和重复性是非常重要的。为此，粉末必须能自由地流入型腔中，同时充满型腔的粉末必须重量相同。这意味着必须同时控制粉末的松装密度与流动性。

粉末的松装密度是指粉末自然充满规定的容器时单位容积的粉末质量，即在不受除重力之外的其它任何作用力下松散粉末的密度。它等于粉末的质量除以粉末的总体积，粉末的总体积包括任何内孔以及黏聚颗粒之间的孔隙。因此，松装密度小于固态金属的真实密度。

4.4.1 测试方法

金属粉末松装密度的测定方法见GB/T 1479—1984、ASTM B 212及MPIF标准04。用于测定松装密度和流动性的装置为Hall流速计，如图2.6-41所示。

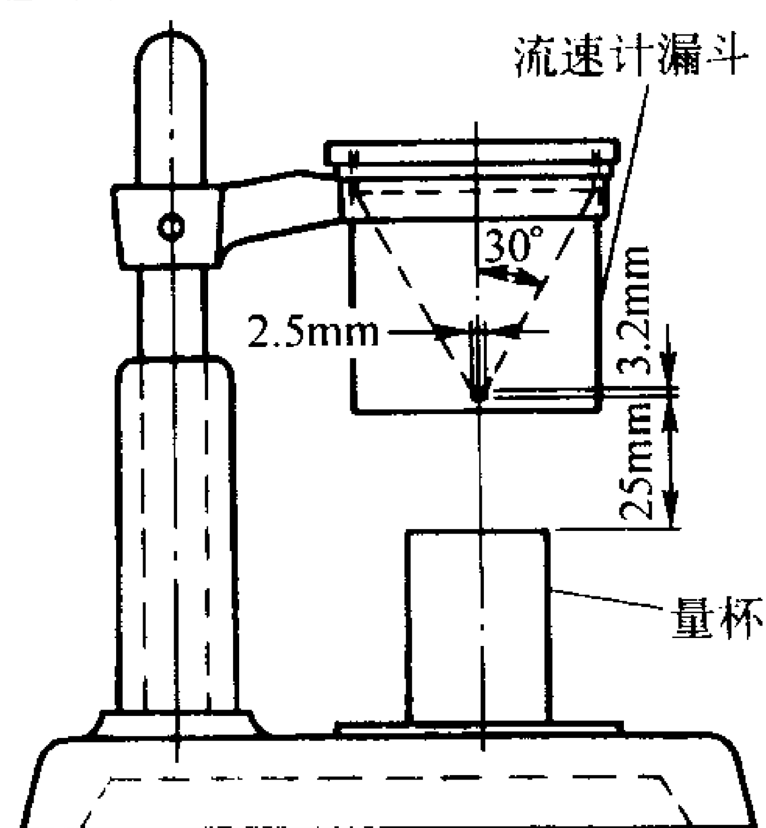


图2.6-41 测定粉末松装密度和流动性的Hall流速计

测定松装密度时，将一个量杯放在Hall漏斗正下方，量杯的容积为25 cm^3。然后将粉末倒入漏斗中，粉末从漏斗中流出自然充填量杯。当量杯充满后，将漏斗移开，用刮刀贴着量杯顶部将多出的粉末刮平。注意在粉末充填量杯和刮平粉末的过程中不要使量杯振动。用天平称出量杯中粉末的质量（g），除以25即得到粉末的松装密度，以g/cm^3表示。

使用标准Hall流速计测定松装密度有一些缺点。它仅适用于从Hall流速计中容易流出的粉末，而有些粉末不能从中流出，特别是混入润滑剂的粉末。这些粉末从装粉靴流入型腔是在装粉靴往复运动的帮助下完成的，能够很好地充填自动压机的型腔。克服这一困难的方法是使用所谓的Carney漏斗，它与Hall漏斗相似，但小孔的直径为5.08 mm。这种测定方法已标准化，见ASTM B 4217和MPIF标准28。这种方法适用于不能从Hall漏斗流出的粉末。根据这些标准，可用手拿一根金属丝从漏斗的小孔中将不能自由流出的粉末捅出，使粉末流出。

克服Hall流速计测定松装密度的缺点的另一种方法是使用Arnold测试仪。这种方法测定松装密度已标准化，见ASTM B 703和MPIF标准48。这种仪器的示意图见图2.6-42。一淬硬钢块中有一个容积为20 cm^3的圆孔，将其放在一张蜡光纸上。将一装满粉末的青铜套从孔上滑过，然后将孔中收集的粉末取出并称重。将粉末的质量除以孔的容积即得出松装密度。用粉末充满Arnold测试仪的方法与粉末冶金压机中装粉靴充填型腔的动作相同。因此，用Arnold测试仪测量的松装密度大于Hall流速计测量的松装密度，但和用于自动模具充填装置的混合粉末的密度很接近。

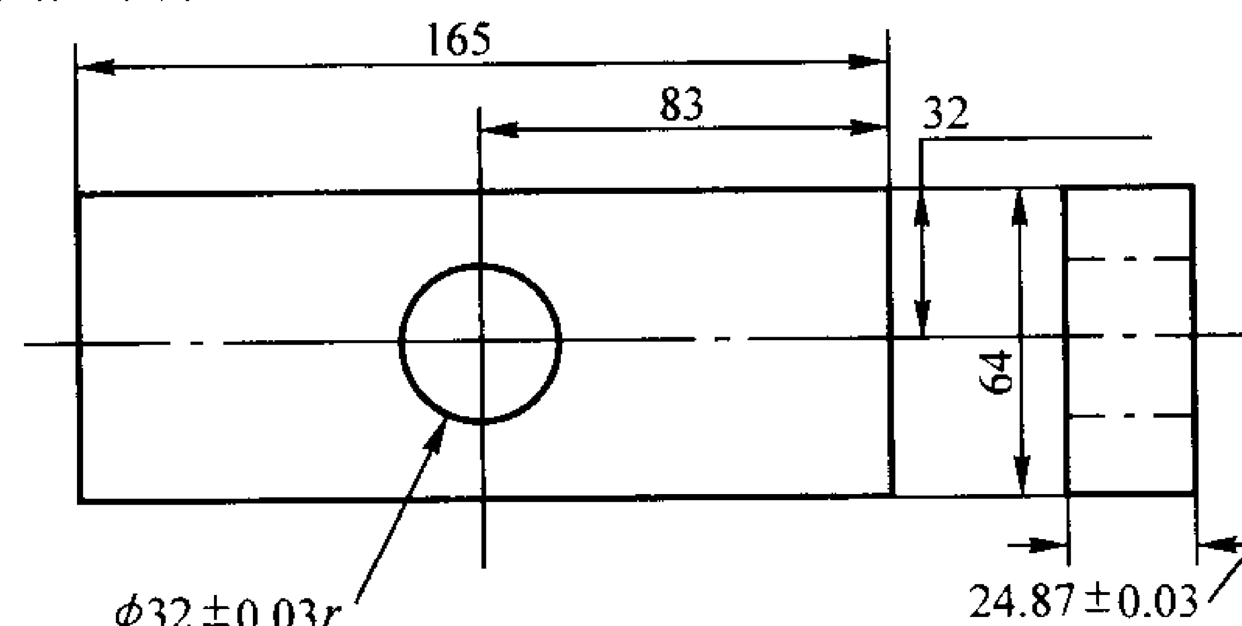


图2.6-42 测量粉末松装密度的Arnold测试仪的钢模尺寸

难熔金属粉末的松装密度，诸如钨粉和钼粉，通常用Scott容量计测量。使用这一仪器的测定方法已标准化，见GB/T 5060—1985、ASTM B 329。如图2.6-43所示，Scott容量计包括上漏斗、一系列玻璃挡板形成的挡板箱和下漏斗，容积为16.39 cm^3的方形量杯或25 cm^3的圆柱形量杯，以及适当的支架与底座。将适量的粉末倒入上漏斗中，使之通过其中的筛网、挡板箱和下漏斗流入量杯。粉末应完全装满量杯直到从量杯的边缘溢出。然后将漏斗和挡板从量杯上方移开，在不振动量杯的条件下用刮刀沿量杯顶部将粉末刮平。再将量杯轻轻振动，使粉末下沉，然后将粉末倒出称重。松装密度等于量杯中粉末的质量除以量杯的容积。

4.4.2 影响松装密度的因素

松装密度受颗粒与漏斗壁或量杯壁之间摩擦力的影响，这些摩擦力都限制颗粒的运动。影响松装密度的因素包括材料的密度、颗粒形状、颗粒的表面粗糙度、粒度、粒度分布以及比表面等。

1）粒度 减小粒度一般将减小松装密度。粉末粒度越小，比表面积越大，使粉末颗粒间的摩擦力增大，从而减小松装密度。由于近球形的颗粒的摩擦小，如气雾化的不锈钢粉末（球形），没有出现上述特性。减小粒度对松装密度的影响，对于粒度小于20 μm的粉末尤其明显。表2.6-15列出几种金属粉末的粒度变化对松装密度的影响。

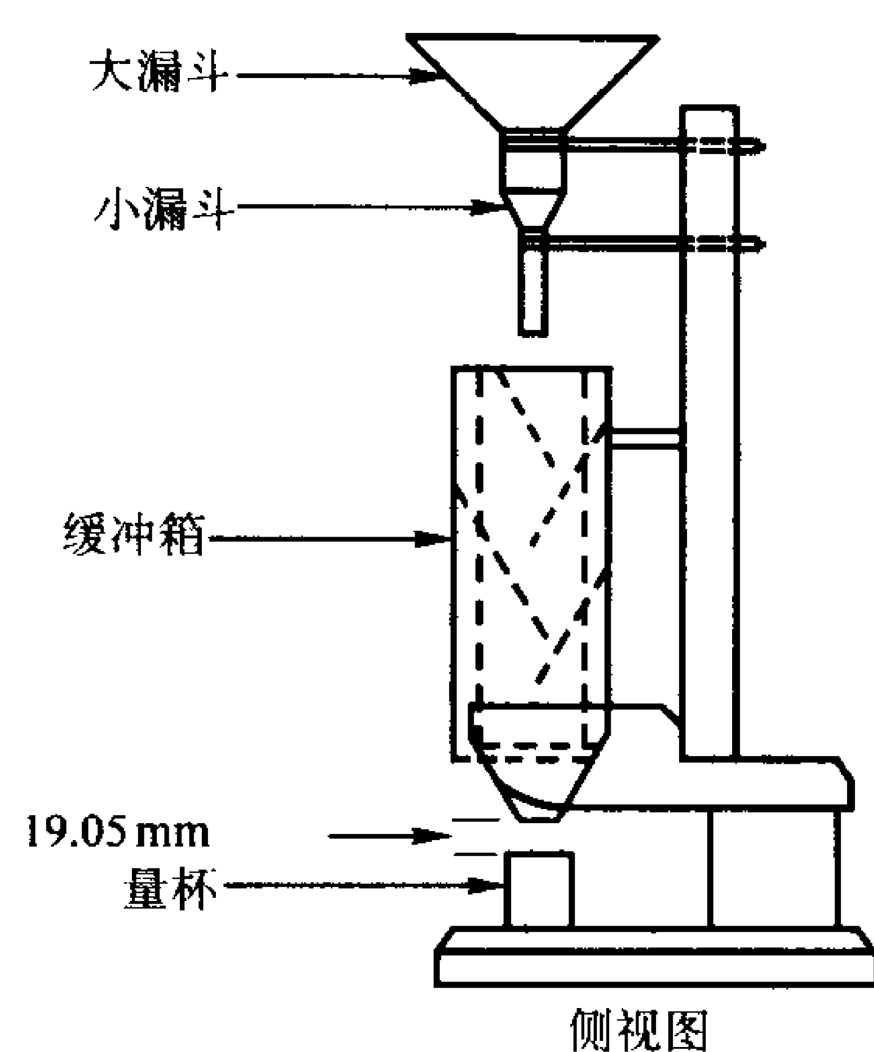


图 2.6-43　测定难熔金属粉末松装密度的 Scott 容量计

表 2.6-15　几种金属粉末的粒度变化对松装密度的影响

金属粉末	平均粒度/μm	松装密度/$g\cdot cm^{-3}$
铝粉		
雾化	5.8	0.62
	6.8	0.75
	15.5	0.98
	17.0	1.04
	18.0	1.09
	60% > 44	1.22
	75% > 44	1.25
铜粉		
电解	-325 目，最少 90%	1.5 ~ 1.75
湿法冶金	-325 目，81.9%	1.69
氧化物还原	-325 目，最少 95%	2.10 ~ 2.60
湿法冶金	-325 目，49.1%	2.42
氧化物还原	-325 目，50% ~ 65%	2.65 ~ 2.85
电解	+100 目，60% ~ 75%	4.0 ~ 5.0
雾化	-325 目，最少 70%	4.9 ~ 5.1
	-325 目，50% ~ 60%	4.9 ~ 5.5
镍粉		
羰基	3.2	0.61
沉淀	3.5	1.81
羰基	3.8	1.87
	4.1	2.10
沉淀	4.4	2.09
	8.0	2.60
	-40 + 325 目	3.60
钨粉		
氧化物还原	1.20	2.16
	2.47	2.62
	3.88	3.67
	6.85	4.40
	26.00	10.20
铁粉		
还原	6	0.97
还原	51	2.19
电解	53	2.05
	63	2.66
还原	68	3.03
电解	78	3.32

2）粒度分布　在理想的紧密堆积结构中，单一粒度球形颗粒的松装密度是固态物质密度的 74%。在这种堆积结构中，在一个平面上每个球周围有 6 个近邻球。每个平面与其上面和下面的平面错开，使每个球落在上、下平面中三个近邻球形成的凹坑中。而增大松装密度的有效方法就是将两种或多种不同粒度的粉末混合在一起，其中所选择的较小颗粒的尺寸和数量正好填充在较大颗粒形成的间隙中。表 2.6-16 表示两种粒度球形不锈钢粉末按不同比例混合后松装密度的变化，其中 40% 细粉和 60% 粗粉混合得到最大的松装密度。即使不是球形的颗粒，大小颗粒混合在一起的松装密度也能超过单一粒度较大颗粒的松装密度。表 2.6-17 表示电解铁粉 3 种粒度搭配对松装密度的影响。

表 2.6-16　两种粒度球形不锈钢粉末混合后的松装密度

粒度/目	含量/%					
-100 + 150	100	80	60	40	20	0
-325	0	20	40	60	80	
松装密度/$g\cdot cm^{-3}$	4.5	4.9	5.2	4.8	4.6	4.3

表 2.6-17　3 种粒度分布的电解铁粉的松装密度和流动性

粒度/目	含量/%		
	粉末 A	粉末 B	粉末 C
+100	4	3	15
-100 + 150	11	26	10
-150 + 200	18	18	30
-200 + 250	16	6	25
-250 + 325	18	16	5
-325	33	31	15
松装密度/$g\cdot cm^{-3}$	2.6 ~ 2.8	3.2 ~ 3.4	3.8 ~ 3.9
流动性/s·$(50\ g)^{-1}$	29	24	20

3）颗粒形状　粉末冶金中使用的大多数金属粉末具有不规则的颗粒形状，在堆积过程中，由于粉末颗粒摩擦表面的增大以及颗粒不均匀，其松装密度都比球形颗粒的低。球形颗粒一般是由雾化法生产的，通常具有较高的松装密度，约为熔铸金属密度的 50%。球形颗粒在堆积时难以形成拱桥产生空洞，并且表面较光滑，容易发生相对运动。另一种特殊的极端形状粉末是片状粉末，通常其松装密度不超过相应熔铸材料密度的 10%。这些粉末特别适于做涂料。

用于压制的粉末大多数是不规则形状，有的是等轴状，其松装密度在球形和片状粉末之间，约为相应熔铸材料密度的 25% ~ 35%。同种材料不同颗粒形状的粉末，一般其松装密度：片状 < 树枝状 < 不规则状 < 近球形 < 球形。

4）表面粗糙度　减小比表面以及减小表面粗糙度，趋于减小颗粒间的摩擦力，使颗粒间容易相对运动，填充空隙，消除拱桥，从而增大松装密度。

总之，随着粒度的减小、颗粒形状更加不规则以及表面粗糙度变差，松装密度一般减小。通过调节粒度分布可以控制松装密度。

4.5　振实密度

粉末的振实密度是指松散粉末经一定方式振动后的密度。经振动后粉末的密度增大（体积减小）。测定振实密度的仪器和操作方法见 GB/T 5601—1998、ASTM B 527、MPIF 标准 46 和 ISO 标准 3953。这种仪器的示意图如图 2.6-44 所示。

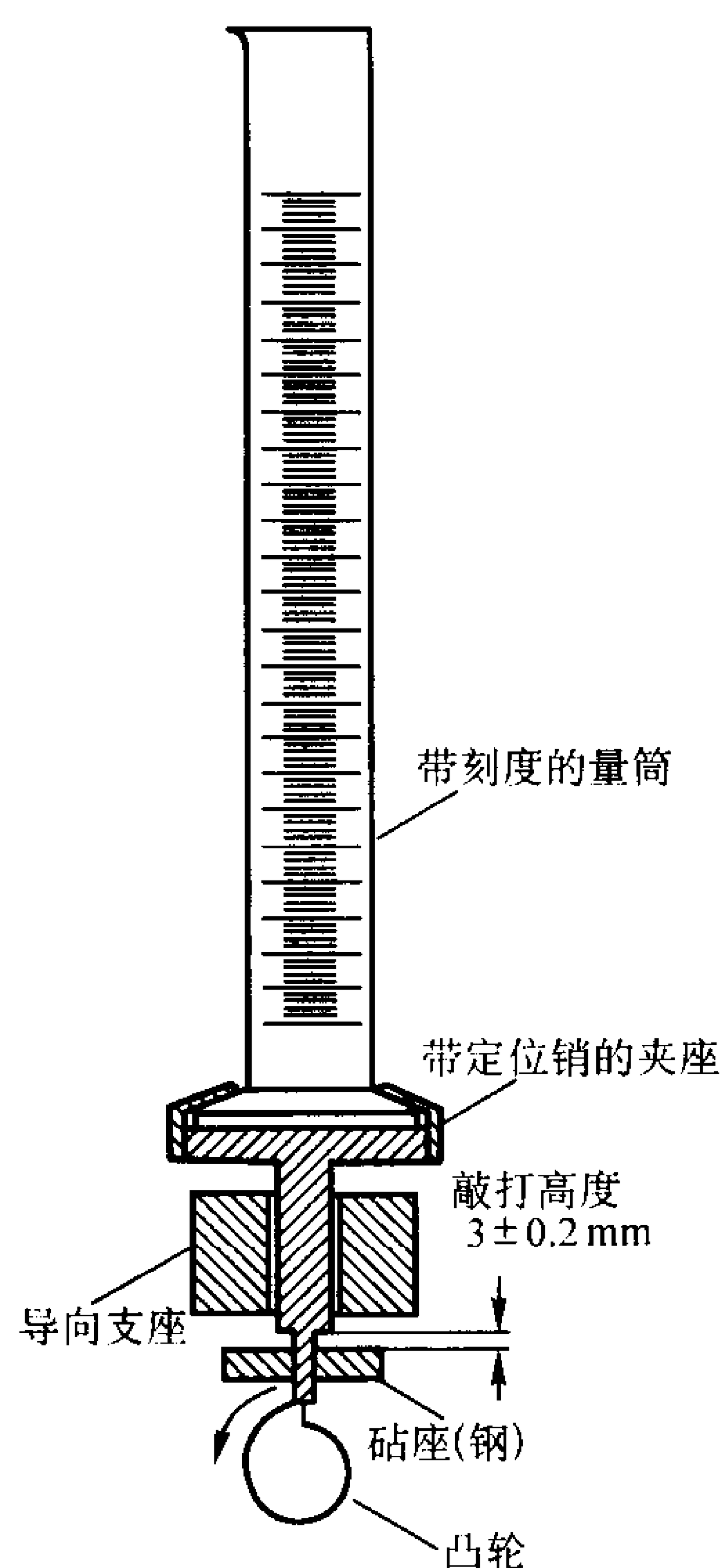


图 2.6-44　振实密度测定装置的示意图

表 2.6-18　不同粉末的松装密度和振实密度

粉末种类	松装密度 /g·cm⁻³	振实密度 /g·cm⁻³	增大幅度 /%
铜粉（粒度相同）			
球状	4.5	5.30	18
不规则状	2.3	3.14	35
片状	0.4	0.70	75
铝粉（雾化）	0.98	1.46	49
铁粉（－100＋200 目）			
电解	3.31	3.75	13
雾化	2.66	3.26	23
还原	2.29	2.73	19
还原（7 μm）	3.2	4.4	38
羰基（8 μm）	3.2	4.0	25
（7 μm）	2.7	3.5	30
（5 μm）	2.2	3.2	46
（3 μm）	1.2	2.2	83
镍粉（化学沉淀）	2.7	3.5	30
	2.0	2.6	30
	1.9	2.4	26
	1.8	2.3	28
还原钴粉（5.5 μm）	2.0	3.3	65
（5.0 μm）	1.8	3.0	67
（1.2 μm）	0.6	1.4	133

在测定振实密度时，是将标准质量的粉末倒入清洁、干燥、带刻度的玻璃量筒中，注意保持粉末上表面水平。通过机械或人工振动使粉末振实。如果使用机械振动，则将装有粉末的量筒安装在振动装置上进行振动，直到粉末的体积不再变小为止。如果采用人工振动，则在一块硬橡胶垫上垂直振动量筒，直到粉末体积不再变小为止。振动过程中必须小心，防止粉末试样的顶层松散。从带刻度的量筒上读出完全振实的粉末试样的体积，用粉末试样的质量除以读出的体积值即为振实密度。

表 2.6-18 中列出了振实后粉末密度的增大幅度。分析这些数据，可以得出松装密度与振实密度之间关系如下。

1）对于给定粉末，当松装密度减小时，振实密度也减小。

2）振实后密度增大的百分数随松装密度的减小而增大；对于松装密度较低的粉末，振实后密度增大的百分数可能相当大，通常为 20%～80%。

振实密度有时作为金属粉末的控制规范，或在其它工业应用中用作衡量容器中粉末充填程度的实际尺度。

4.6　流动性

流动性是指 50 克粉末从标准流速漏斗流出所需的时间，单位 s/50 g。流动性对于需要将粉末快速、均匀、前后一致地填充模腔的大批量生产是十分重要的粉末性能。流动性较差，使压机送料减慢并且不均匀，甚至难以保证充满模腔。

在使用粉末制造零件之前，必须掌握其流动性。一些压制模具需要自由流动的粉末，而有的压制模具可以使用流动性较差的粉末。如果设计的压制模具使用自由流动的粉末，则使用流动性差的粉末时必须修改设计。压机制造商提供修改后的料斗设计和装粉靴结构，以便适应更细的、流动性差的粉末，例如钨、钼或较轻的铝粉。

通过振动或改变填充装置的设计，可以促进粉末从装粉靴顺畅流入模腔。但是，在传统的流动性测量过程中没有考虑这些因素。

下面简要介绍流动性的测量方法以及影响流动性的因素。

4.6.1　Hall 流速计

Hall 流速计是测量流动性最常用的仪器，与上面测量松装密度的仪器相同，见图 2.6-41。流动性的测定方法见GB/T 1482—1984、ASTM B 213 及 MPIF 标准 03。测定流动性时，操作者用一个手指将漏斗底部的孔堵住，然后将干燥的 50 g 粉末倒入漏斗中。将手指移开时，粉末从漏斗中流出，与此同时启动秒表开始记时。当所有粉末从漏斗流出时停止秒表。粉末流出的这一段时间即为流动性。不能从小孔直径 2.6 mm 的 Hall 漏斗流出的粉末称为非自由流动粉末。

漏斗的小孔表面状态和尺寸的变化（如长时间使用使小孔磨损），小孔侧壁上黏附粉末或其他污垢，将破坏漏斗的标准性。Hall 漏斗校准时使用粒度 106 μm 的金刚砂作为标准样品，其流动性为 40 ± 0.5 s/50 g；或者使用粒度为 0.090～0.102 mm 和 0.065～0.090 mm 的 Ballotini 玻璃球，相应的流动性分别为 35.6 和 33.4 s/50 g。

自动填充模腔时，粉末的重量由模腔的容积确定。松装密度的变化将导致填充粉末重量的改变。基于容积的流动性测试仍在研究过程中，并没形成标准。表 2.6-19 表示金属粉末分别基于重量和容积的流动性。从表中数据可以看出，基于容积的流动性与基于重量的流动性有一定差别。但差别不大。

表 2.6-19　金属粉末分别基于重量和容积的流动性

粉　末	松装密度/g·cm⁻³	50 g粉末的流速/s·(50 g)⁻¹		25 cm³粉末的流速(Hall漏斗)/s	换算为50 g粉末的流速/s·(50 g)⁻¹
		Hall漏斗	Carney漏斗		
铁粉 MP-35HD，未加硬脂酸锌	2.81	25.77	4.62	37.74	26.86
+1.0%硬脂酸锌	3.00	27.57	4.59	40.55	27.21
铁粉 MH-100，未加硬脂酸锌	2.48	30.14	5.26	38.61	31.11
+10.%硬脂酸锌	2.87	30.42	5.12	42.20	29.59
铁粉 A-Met1000，未加硬脂酸锌	2.94	26.24	4.34	39.16	26.49
+1.0%硬脂酸锌	3.18	25.58	4.45	41.70	26.29
不锈钢 304L，未加硬脂酸锂	2.61	30.62	4.92	39.65	30.29
+1.0%硬脂酸锂	3.02	37.51	6.13	59.89	39.64
青铜 5099，未加硬脂酸	2.96	21.68	3.99	32.69	21.82
+1.0%硬脂酸	3.38	27.91	5.24	49.84	29.08
黄铜 B-126，未加硬脂酸锂	2.89	33.26	5.51	48.56	33.41
+0.5%硬脂酸锂	3.14	38.70	6.38	64.01	40.90
铝粉，未加润滑剂	1.19	66.43	—	39.23	65.97

4.6.2　影响流动性的因素

一般，以下因素将使流动性变差：低密度，低松装密度，高颗粒间摩擦系数，高比表面和高水分含量。

1）颗粒形状和粒度　颗粒形状越接近于规则的等轴状，流动性越好，其流动性将介于球形粉末（最好）与片状粉末（最差）之间。粉末中细粉含量增大，流动性变差。尤其是小于 44 μm 的亚筛级粉末，其流动性差。因此很细的粉末不能直接用于自动压机压制成形。

2）材料种类　主要因素是材料的密度，例如，低密度的铝粉，其流动性一般低于高密度的铁粉。此时，可以用松装密度衡量，松装密度越高，流动性越好。其他因素包括表面吸附和粘聚性以及磁或静电作用等。

3）颗粒表面状态　颗粒表面粗糙度变差，将增大颗粒间的摩擦，使流动性下降。颗粒表面的氧化膜也改变颗粒间的摩擦。表面氧化物含量低的粉末，其流动性比表面氧化物含量高的粉末差。粉末表面的润滑状态也是一个影响因素。金属粉末中加入微量润滑剂能改善流动性，但加入量过多将降低流动性。另外，粉末暴露在潮湿的空气中，颗粒表面将吸附水分，导致流动性变差。

其他一些因素也影响 Hall 流速计得到的结果，例如，操作者手指的潮湿，流速计放置位置的振动，粉末混合的均匀性，以及交替测试加润滑剂和不加润滑剂的粉末。测试加润滑剂的粉末后，在漏斗及小孔表面留下润滑膜，影响下一次不加润滑剂粉末的测试。另外，由于样品数量小（50 g），粒度分布的微小变化就对结果产生较大影响。

Hall 流速计存在一定局限性。如果粉末黏聚倾向大，不能从漏斗中流出，则不能得到粉末流动性的任何信息。据估计，粉末冶金工业中使用的粉末中有 40%～50%不能从 Hall 流速计中流出。

Carney 漏斗具有较大的小孔（5 mm），可以用于测量不能从 Hall 漏斗中自由流出的粉末。ASTM B 417 和 MPIF 28 对此作了描述，但这种方法没有标准校准程序。Garney 漏斗测试的不同种类粉末间的流动性具有可比性，但与 Hall 漏斗测试的数据没有可比性。

4.7　偏聚倾向

对于生产高质量的粉末冶金零件，提供可靠和均匀的混合粉是重要的。这不但需要恰当的混合方法，也需要对压制过程提供恰当的处理技术，保证将均匀混合的粉末装入模腔中。现在，粉末的储存、运输和送料越来越引起注意。

恰当的模具填充方法取决于具体使用的压制方法（例如，液压机压制、机械压机压制、旋转压机压制等），通常都使用装粉靴。在压制循环的开始，装粉靴移动到模腔上方的装粉位置，并将预定数量的粉末装入模腔（有时借助振动）。这是粉末运送过程中直接影响零件质量的最后的，也是最重要的环节。

这个环节已经引起了重视，以保证粉末的均匀填充。如果此环节或此环节的上游步骤已经出现了粉末偏聚，则压制成形的零件之间会出现波动。例如，润滑剂的变化将影响模壁摩擦以及相应的压制压力，从而影响压坯强度和压坯密度的变化。偏聚引起的粒度变化对压坯密度和压坯强度的影响更为显著。

考虑了所有影响压坯密度和压坯强度的其它因素（如压制压力、压制速率、温度、模壁表面变化等等）后，为了减小工艺复杂性以及保证高质量的零件，将混合好的最终混合粉恰当地运送到模具中显得尤为突出。

(1) 粉末偏聚的机理

有 5 种机理被确认为是造成颗粒材料中大多数偏聚问题的基本原因，其中有 4 种存在于粉末冶金领域中。下面描述这 4 种机理。

1）落下偏聚　这个常见的现象是在小颗粒通过一堆大颗粒时出现的。在典型的粉末冶金工艺中，最可能出现筛分偏聚的其中一种情况是容器的填充。例如，将粉末从混料机（或容器）中放入可搬运的容器（或颤动加料斗）时，细颗粒将在填充点的下方聚集，而粗颗粒滚动或滑动到料堆的四周。

粉末落下偏聚的倾向可以通过落下偏聚试验测定。如图 2.6-45 所示，首先，在规定条件下形成料堆。接着确定料堆的中心，在其中心（填充点下方）和外围收集代表性粉末样品。测定两个样品的粒度分布、化学成分以及其他相关性能，用以确定偏聚的程度。图 2.6-46 表示两个样品的粒度分布。图中的数据点表示用相应粒度的筛子将样品过筛后，筛子上剩余的粉末占原始粉末的百分数。

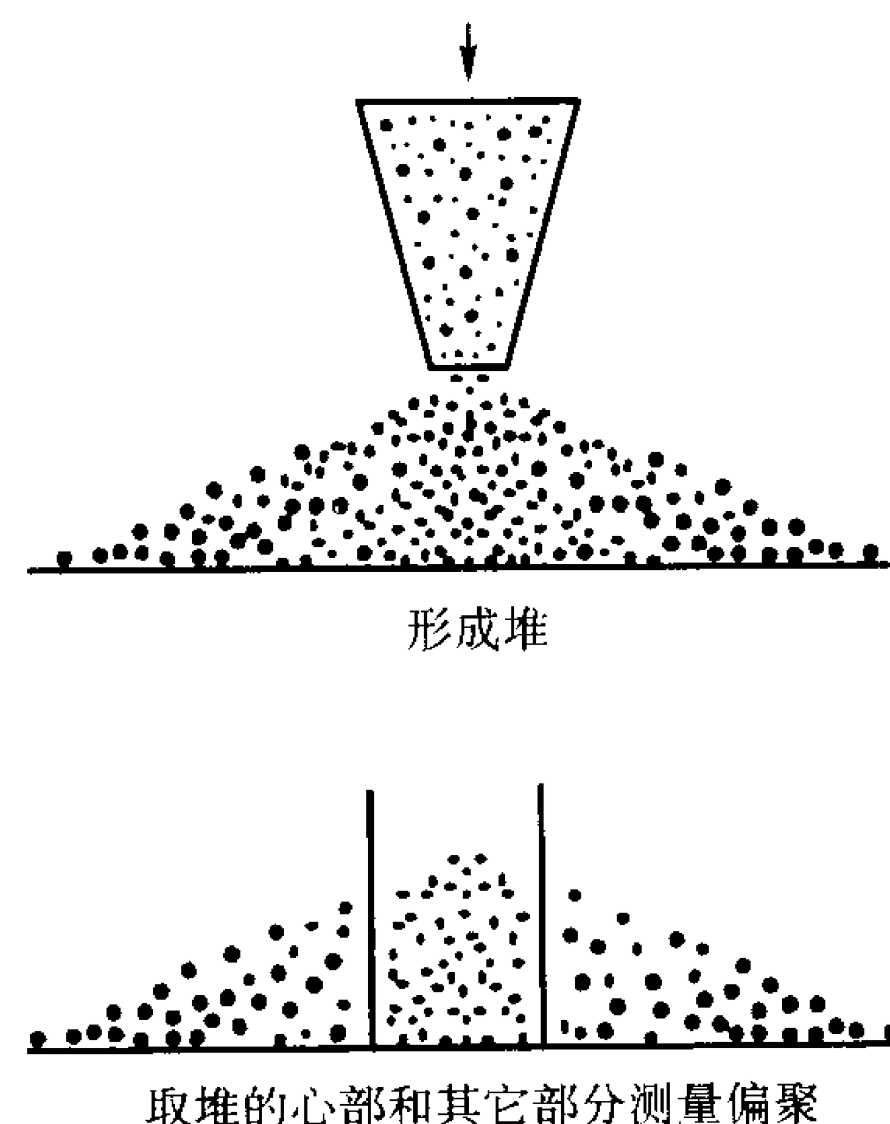


图 2.6-45　落下偏聚试验

2）表面上的颗粒速度　颗粒在料槽中运动的摩擦滞后，小颗粒一般大于大颗粒。这将导致大、小颗粒之间的速度差，和距离料槽末端的不同的颗粒轨迹线。位于料槽表面附

近的小颗粒滞后大，使小颗粒聚集在料槽末端附近，而大颗粒则在较远的距离处聚焦。

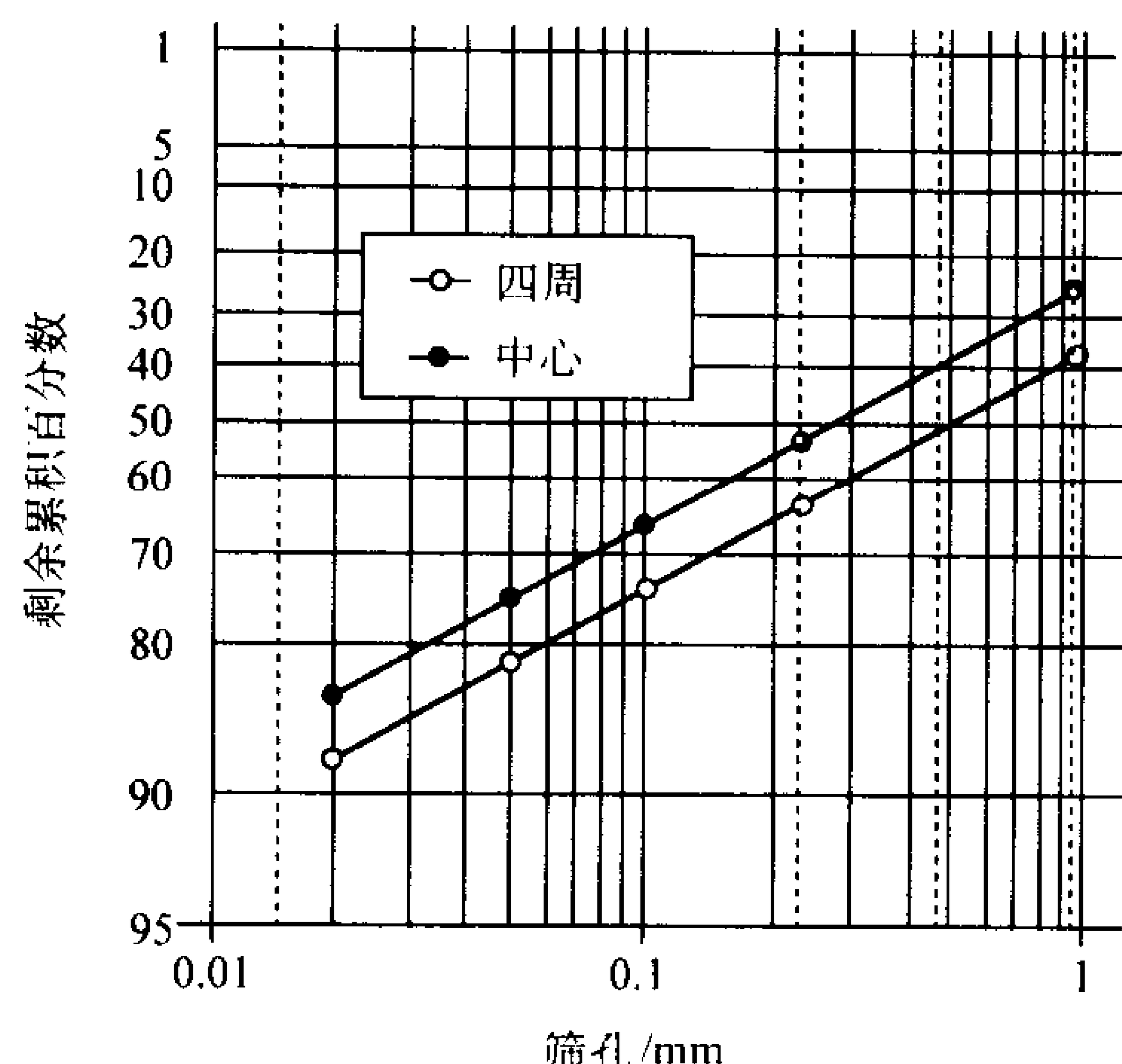


图 2.6-46　中心和外围样品的粒度分布

如果部分这样流动的粉末流入多模腔进口处，或者如果模腔为这种轨迹偏聚提供有足够的空间，就会对压制过程产生特别大的危害。

3）空气悬浮（流态化）　细或轻的颗粒一般比粗或重的颗粒透气性差。这使较细/较轻的颗粒保持在空气中的时间较长。当粗/重和细/轻颗粒的混合粉装入容器或料仓时，较细的颗粒在空气中停留时间较长，而粗颗粒首先沉降。粉末装填模腔时也可能出现这种情况。

为了测定流态化偏聚的影响，在较短时间内向装有粉末样品的长圆柱管中吹入空气（图 2.6-47）。停止吹入空气后，将圆柱分成几个部分进行分析。如果吹气过程粉末偏聚，则圆柱顶部是细粉，圆柱底部是粗粉。

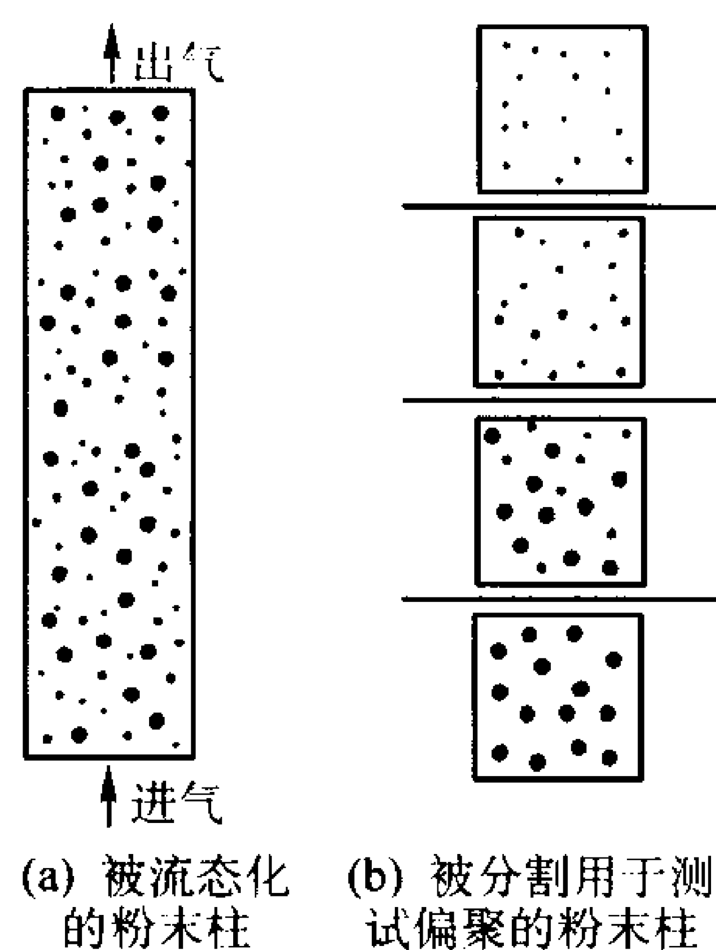


图 2.6-47　流态化偏聚试验

4）带走颗粒　细/轻的颗粒保持在空气中的时间比粗/重颗粒长。因此，气流可以将细/轻的颗粒从填充点带到料仓中其他位置，例如通风口或除尘器。

（2）影响颗粒偏聚的因素

1）颗粒形状和粒度分布　当粉末是在一个粒度范围内分布，并且操作过程中存在颗粒间的运动时，很容易出现落下偏聚。一般，大于 10 μm 的颗粒更容易产生落下偏聚。如果大多数颗粒小于 100 μm，偏聚更容易通过流态化或带走颗粒的方式出现。

2）黏聚性　黏聚性强的粉末不容易偏聚。因此，对于某些粉末，可以通过加入黏结剂，降低偏聚倾向。一般，这将减小粉末的自由流动性，和使细小颗粒黏结在粗颗粒上。但是，应该注意的是，添加剂能快速地将粉末从自由流动状态改变到不流动状态。

3）料仓流动方式　料仓流动方式能明显影响粉末的偏聚倾向。通常漏斗流动方式恶化从一侧到另一侧的偏聚（如同落下引起的偏聚），而整体流动方式趋于消除此问题。

4.8　自然坡度角

粉末的自然坡度角是指自由堆积的粉末堆表面与水平面的夹角，在松散粉末的各种物理性能中是最容易测定的。它与颗粒间的摩擦和粉末的流动性能之间密切相关。

粉末的自然坡度角常常不能很好地再现，因此在研究一种具有再现性的标准测量方法之前，必须确定其作为一种衡量粉末性能的方法的适用性。

虽然常使用自然坡度角来表征粉末的性能，但它的最终可靠性却取决于所使用的测量方法。因此，应该仔细地选择测量方法，特别是当用所测量的自然坡度角来确定其它性能时，以便能最好地反映被定量的性能。

4.8.1　测量方法

测量粉末自然坡度角的方法有多种。图 2.6-48 是 Train 使用的 4 种不同方法。

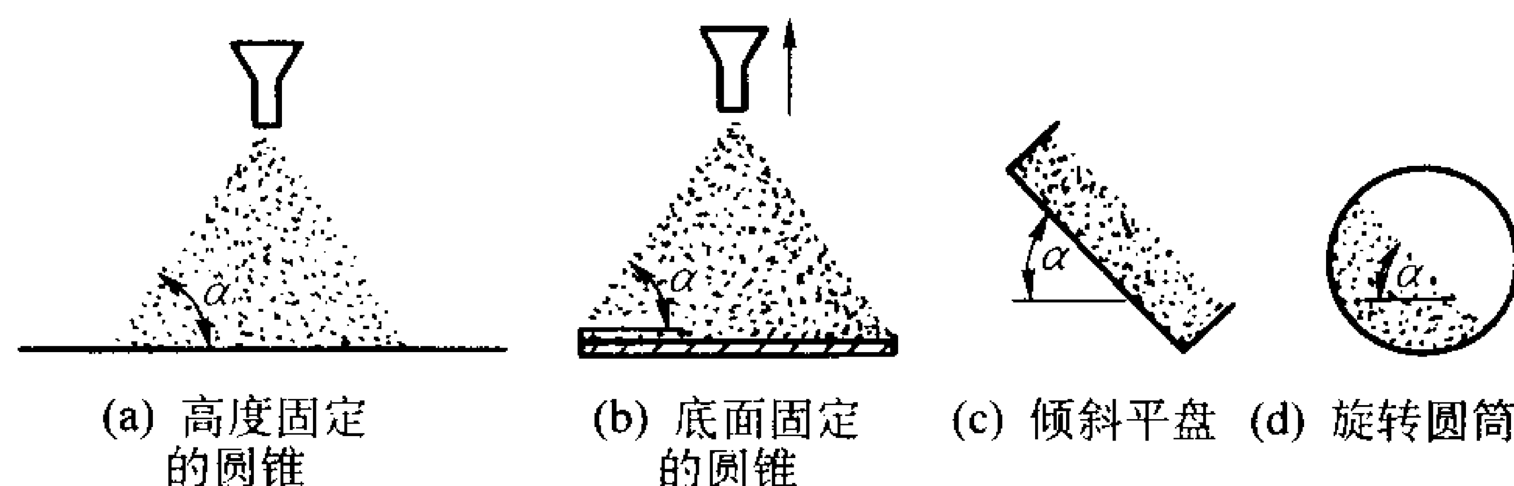


图 2.6-48　测量自然坡度角的 4 种方法

1）高度固定的圆锥　小心地使粉末从固定在一定高度的漏斗中流出，一直流到粉末堆的高度达到漏斗的末端。自然坡度角的正切等于圆锥高度除以底面的平均半径。

2）底面固定的圆锥　使粉末从漏斗流出，将漏斗垂直举起，直到粉末堆覆盖住尺寸固定的圆形底面。自然坡度角的计算与上述方法相同。

3）倾斜平盘　将装满粉末的矩形平盘倾斜，一直倾斜到盘内粉末开始下滑为止。平盘底面与水平面的夹角即为自然坡度角。

4）旋转圆筒　将密封的装有半筒粉末的圆筒旋转，一直旋转到粉末表面与水平面形成最大夹角。这个最大夹角即为自然坡度角。

Brown 报道过 3 种测量流出自然坡度角的方法（如图 2.6-49 所示）以及 1 种测量动态自然坡度角的方法。这些方法如下：

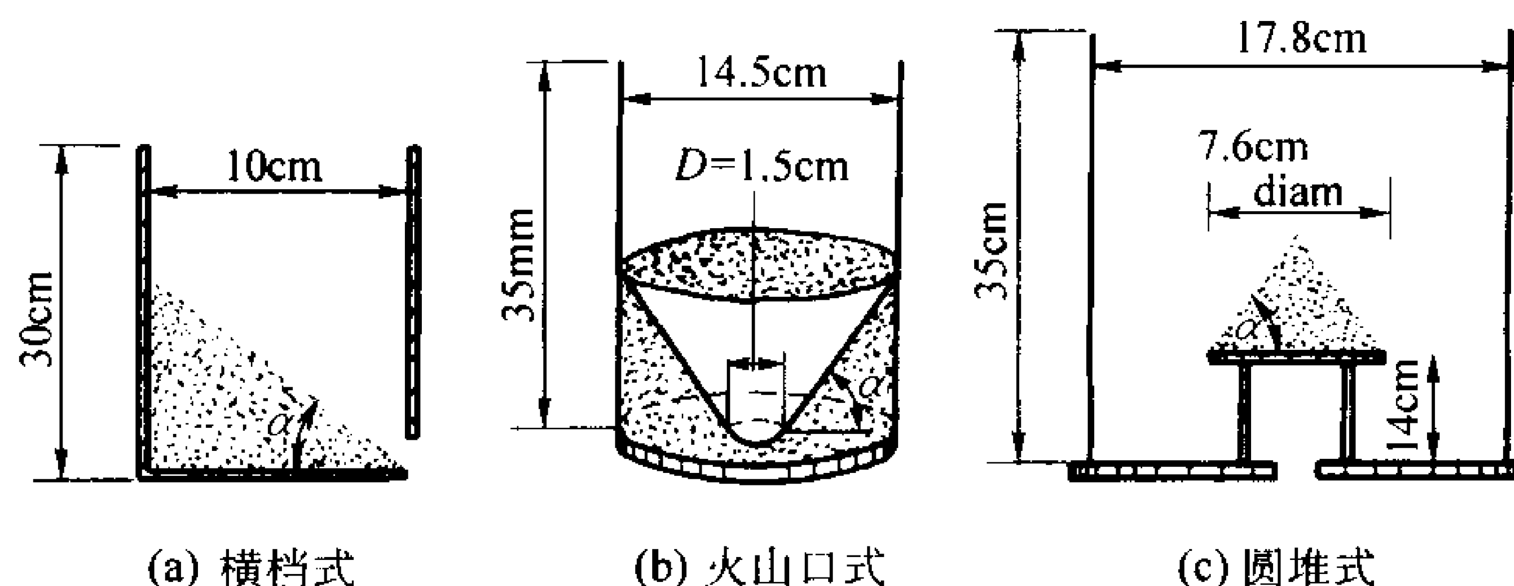


图 2.6-49　用来测量流出自然坡度角的装置

1）横档式　首先将粉末装入一个高 30 cm、底面 10 cm×10 cm的矩形有机玻璃盒内。盒底部有一个被挡板挡住的狭缝。将挡板移开后，粉末从狭缝中缓缓流出。流动停止后，测量剩余粉末的表面与水平面的夹角即为自然坡度角。

2）火山口式　将一个直径 14.5 cm 的有机玻璃管垂直

放在一个平的水平底板上，底板中心有一个直径 1.5 cm 的流出孔。粉末从流出孔流出后，在管圆周上八个等距离点处测量依附在管壁上的剩余粉末高度，从而确定自然坡度角。

3）圆堆式　在一个平底板的圆形孔上方，水平支承着一个直径 7.6 cm 的圆盘，在圆盘周围是一个直径 17.8 cm 并具有足够高度（35 cm）的圆管，以保证装满粉末时，圆盘上形成的任何粉末堆都完全被粉末所淹没。然后，使管内粉末从底面的孔缓缓地流出，从而在圆盘上形成一个粉末堆。测量圆锥的高度即可计算自然坡度角。

4）动态自然坡度角　在直径为 15 cm 或 30 cm、长度 10.2 cm，端面为有机玻璃的，内表面粗糙的圆筒内装半筒粉末，绕筒的水平轴缓慢地逆时针旋转。在某一转速范围内（通常 2.5～6 r/min），筒内粉末的表面大体是稳定的。测量不同速度下粉末表面相对于水平面的倾斜角，以确定自然坡度角。

表 2.6-20 列出上述方法测量的自然坡度角。

表 2.6-20　流出的自然坡度角 α　（相对水平面的度数）

材料	说明	圆堆式（±1.5°）	横档式（±1.5°）	火山口式（±2°）	动态
微玻璃珠	光滑球形	17.5	25	27	25.5
木薯淀粉	粗糙近球形	30	34	37.5	32
砂子	角状	37	37	39	36.5
木炭粉	角状	—	38	—	—
煤粉	角状	37.5	37	41	34
煤粉	含细颗粒	54	59～61	—	—

Henein 等人使用一种类似于 Brown 所用的方法，测定过一些材料的动态自然坡度角和下自然坡度角（剪切角）。直径为 40 cm 和 100 cm 的旋转圆筒中衬有碳化硅砂纸。每种圆筒的两个端面板中有一个是有机玻璃制造的，以便于对粉末床进行观察和照相。用长指针量角器测量塌落发生前粉末床的最大倾斜角度，并将这个角度称为上自然坡度角，或称为动态自然坡度角。将粉末床表面塌落部分与随圆筒壁运动的材料分开的剪切面相对水平面的角度称为下自然坡度角，或称剪切角，如图 2.6-50 所示。表 2.6-21 列出了一些材料的上、下自然坡度角。

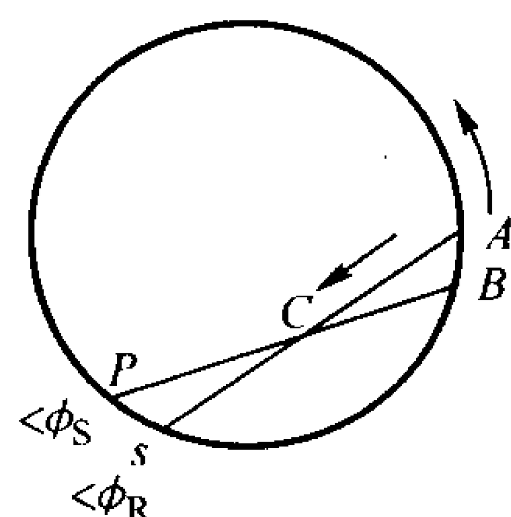


图 2.6-50　旋转圆筒内材料的动态自然坡度角和剪切角
B—剪切面；$\angle\phi_R$—上自然坡度角（动态自然坡度角）；$\angle\phi_S$—下自然坡度角（剪切角）

4.8.2　影响自然坡度角的因素

1）内在因素　内在因素是粉末本身的特性，包括：粒度、颗粒形状和黏聚性。一般，颗粒越大，自然坡度角越大。但是，很细的颗粒，由于静电作用，可能呈现出粘聚性，静电作用使自然坡度角增大。球形颗粒易于滚动，因此其自然坡度角通常比不规则颗粒的小。

2）外部因素　外部因素是由外界引入的，包括测量方法或其他的材料的存在（固体或液体）。从前面的内容可以清楚看出测量方法的影响。一般，测量方法产生的动量越大，自然坡度角越小。因此，流出的自然坡度角比堆集法得到的大。

表 2.6-21　一些材料的上、下自然坡度角

材料	平均粒度/mm	颗粒形状	颗粒密度/g·cm^{-3}	松装密度/g·cm^{-3}	振实密度/g·cm^{-3}	静态自然坡度角/(°)	动态自然坡度角/(°)	圆筒直径/m	剪切角/(°)
砂砾	3.0	角状	2.87	1.56	1.69	40.7	37.5	0.40	34.7
							37.0	1.06	34.4
氧化铁	11.6	球形	—	—	—	31.5	35.2	0.40	33.3
石灰石 B	4.3	不规则状	2.70	1.45	1.61	40.3	39.6	0.40	37.7
							35.6	1.06	34.5
石灰石 C	1.5	不规则状	2.69	1.52	1.60	37.8	36.0	0.40	33.6
								1.06	32.6
石灰石 D	0.58	不规则状	2.68	1.49	1.57	35.6	34.9	0.40	33.5
石灰石 F	8.1	角状	2.69	—	—	42.8	41.5	1.06	38.5
氧化镍	4.9	球形	—	0.87	0.90	32.5	30.2	0.40	29.9
砂子	0.50	瘤状	2.66	1.64	1.74	33.4	33.6	0.40	32.2

将松散粉末压实，以及将液体加入粉末中，都可增大松散堆积的干燥粉末的自然坡度角。图 2.6-51 表示出这些因素对自然坡度角的影响。

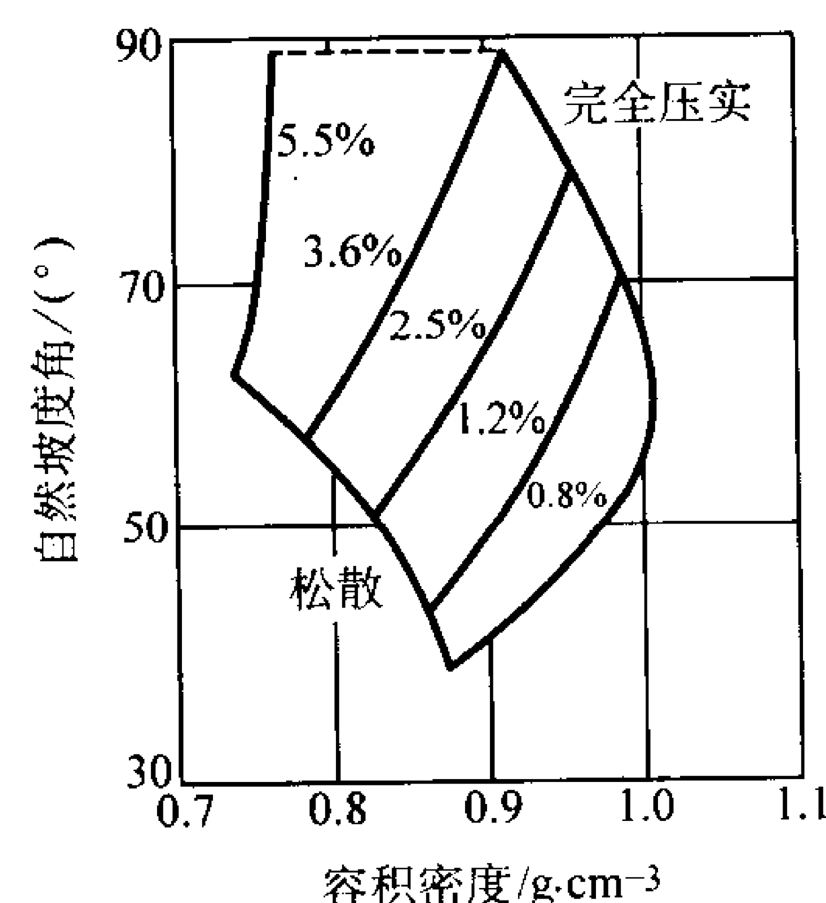


图 2.6-51　水分含量对松散和压实煤粉自然坡度角的影响

5　粉末的取样与分级

无论是分析粉末的物理性能还是化学组成，其测量的精确度均取决于从一批材料中抽取的试样是否具有代表性。可能是从数吨中抽取几毫克试样来进行测量，所以要考虑到所测量的试样不具有代表性的可能。因此，要获得具有代表性的分析用试样，必须确定取样的方式和方法。

此外，为了从粉末分布中除掉某些粉末粒度，或为了获得特定的粉末粒度分布，要采用分级方法。例如，可用筛分方法获得特定的粉末粒度分布，或获得粉末的窄范围的粒度分布。

本节简要地概括了粉末的取样、分级和筛分方法。金属粉末的性能实质上是统计性的。因此，试验的粉末应该是经适当合批或混合过的。一种理想的粉末混合粉，其所有的颗粒和组分皆应是均匀分布的。混合工艺只有通过正确的应用参数，诸如混料机的类型、金属粉末的容积、混料机的旋转转速及混合时间，才能达到这种理想的混合状态。

5.1　粉末取样

取样的目的是：了解从不能测量的到适用于所有的全部

特征。在任一缩分阶段，偏差都会对最终分析结果产生不良影响。原始粉末分布不均匀，就会引起问题。如果该批粉末是均匀的，或者为了使粉末均匀而在取样之前混合，取样就不会出现问题。往往不能对粉末进行混合，因此，为了获得有代表性的粉末，就必须制订取样的规则。

为了确定粉末的均匀性，必须从该批粉末中采样检测，这些试样可以是随机取的或按照预先规定的制度采取的。只要均匀一致，一个试样就能代表整批粉末。如果能表明各部分粉末或试样量值之间的变化率小到可忽略不记的程度，则说明粉末是均匀的。

总体取样的误差是由初次取样的误差、随后分样过程中的误差及分析本身的误差构成。当样品无偏差时，也就是说，取样的误差在理想平均值的范围内随机变化时，就说明取样是精确的。

可能出现两种类型的取样误差。因总体偏析引起的误差，取决于粉末以前的制备历程，但通过适当的混合和由大量的增量来组成试样可将误差减少到最小值。

统计误差是不可避免的。即使是理想的随机混合，在给定数量的试样中定量的分布也不是恒定的，而是随机波动的。这是发生在理想取样中的，惟一不能排除的取样误差。但这种误差可预先估计，而且可通过增加试样的数量来减小。

为了估计某些整体特性和建立该特性的可信度，应从整体中采样。该特性可能是粒度、成分或质量，也可能是需要测量的分布范围。目的是确定最终产品质量合格的范围，决定某批的特性是否符合预定的标准，或估计一批中或批次间的变化率。

如果材料取自容器，或可将其看作为独立单元。应估计不符合规范的单元的数量，估计的值主要决定于采用的取样方法。如果取样有偏差或不精确，则使用价值不大，并可能给予错误的信息。

通常不可能测量整批粉末的量值分布，因此必须从大批粉末中采样进行测量。这种试样往往太多，需进一步分样。从大批量缩分到测量试样的阶段是一批粉末或生产过程的物流（10^n kg），粗样（>kg），实验室试样（<kg），试验试样（g）及测量试样（mg）。

为了测定一批粉末或生产过程中物流在不同部位或时间的变化率而抽取一系列试样，粗样可以是其中之一，或由子试样组成作为整批的代表。以前是由人工抽取成批的试样，而现在在线自动取样已较普遍。

有时粗样太多，必须缩分后才能送到实验室。这种缩分的实验室试样必须能够完全代表粗样。当不需要进行缩分时，粗样即是实验室试样。

实验室试样需要进行许多试验，因此有时需要再分成试验试样。

试验试样可以全部或再分成测量试样和参照试样。

粉末可分成自由流动粉末或粘聚性粉末。运送和储存粉末时，自由流动粉末趋向于产生偏析，在不同点取的试样不具代表性；粘聚性粉末在运送时可保持它们的特性，若在生产和包装时产生偏析的话，这种偏析将依然存在。

由于这些原因，可能的话，建议依据下面的取样黄金律来进行：

1）粉末应在流动时取样。

2）最好采用多次短时间增量从整个粉流中取样，而不采用一次性从部分粉流中取样。

遵守这些法则，同时弄清楚偏析发生的方式，就能找到最好的取样方法。不遵从这些法则的方法都不是最佳方法，容易引起误差。最后，不要过分强调采样时需要精心和技巧。必须从各种各样的系统中抽取粗样，因此，不可能对所有情况都制定出须知。实质上，解决方法决定于粉末是静置的还是流动的，及粉末是黏聚的还是自由流动的。

通常假定储存的粉末都是混合过的。若这个假定不成立，则粉末的均匀性将取决于以前的生产历程。因此，在生产时产生偏析的静置的粉末，在混合之前仍然是偏析的；对于可自由流动的粉末，从混合器运送到储存容器中时，经常发生偏析。

（1）储存的非流动材料取样

非流动性粉末是指很细的黏聚性粉末、黏性材料、潮湿材料或纤维状固态材料。这些粉末可储存在小容器中，诸如圆桶或袋子，或大型容器中，诸如载重汽车或铁路车皮。由于比较简单，通常用勺子从表面进行取样；先决条件是，取样点的粉末能够代表该批粉末（即粉末在储存前已经混合过）。抽取一个以上试样时，精度也随之增高。这些试样应分别进行分析，如果试样的变化在要求的范围之内，在以后的分析中可以合并在一起进行。

1）取样器　从整批材料中采样，可提高采样的精确率，这可借助于取样器来完成。取样器有以下3种类型（如图2.6-52）：第1种是由末端封闭的和有纵向进料口的内管和外管组成，因此，取粉器的整个长度都是取样室，可取出一芯状粉样；第2种的取样室在取样器末端，可采取某一点的试样；第3种是沿着管的长度有几个隔开的取样室，可同时由几个点采样。通常用第2种取样器，在不同深度处采取几个试样，一般是在顶部、中间和底部，将这些试样进行混合，以获得一个综合试样。这种方法的前提是，容器内装的粉末均匀，只有这个假设被证实后才能采用这种方法（即，将3个试样分别分析足够多的次数，以确定统计可信度的合格水平）。

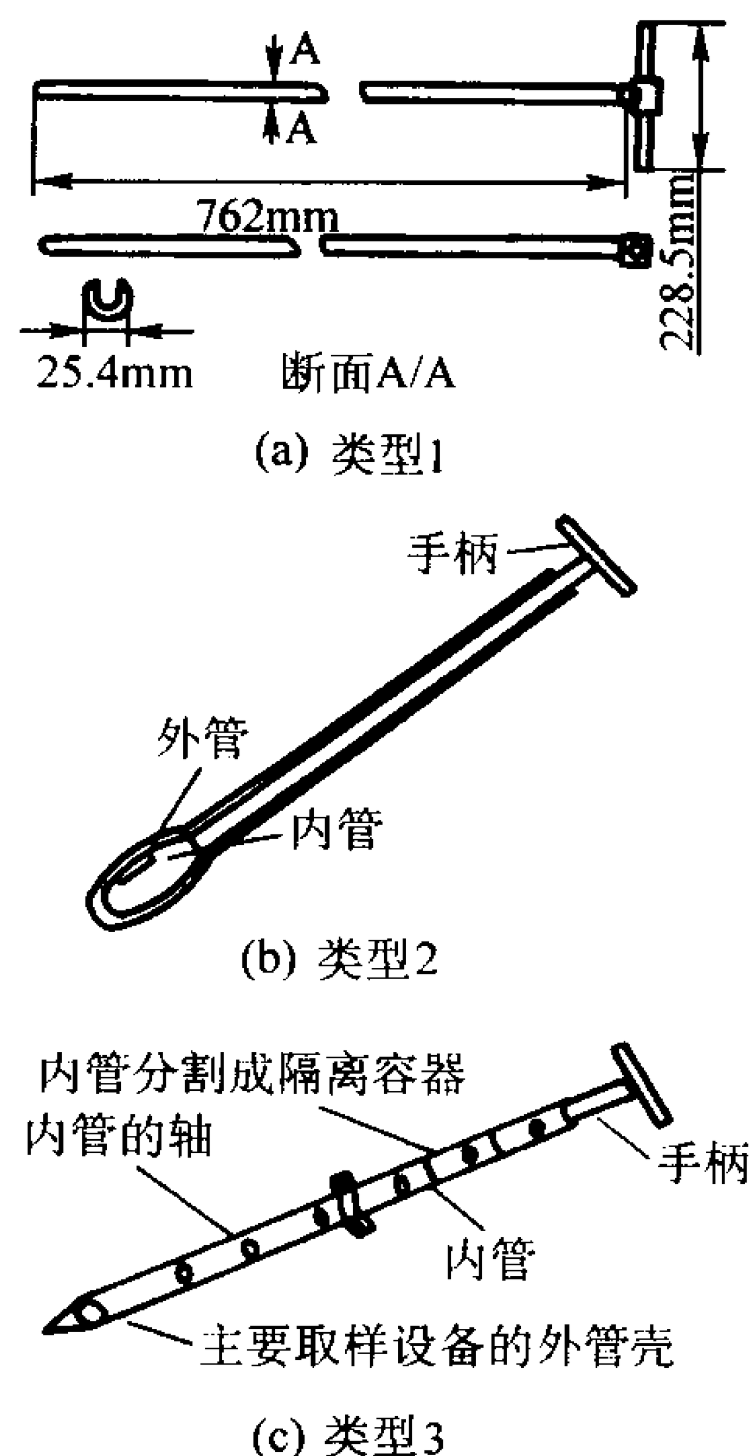


图 2.6-52　取样器

在内部取样室关闭的状态下将取样器插入粉末中，插入到位后，转动外管使粉末进入到内取样室。内取样室充满粉末后，将内管转到关闭的位置，抽出取样器。用第3种取样器可研究整个粉末床中可能发生的偏析；用第2种取样器可抽取取样点的试样；用第1种取样器可得到取样器长度的平均值。经常要振动取样器，以促进粉末充满取样室，但这会使一定量的非代表性细粉进入试样容积中。出现粗粉时，它们会积存在内管和外管之间，趋向于阻塞取粉室。

2）形成圆锥形与四分法　工业上普遍采用形成圆锥形与四分法将试样堆积成一小堆。粉末形成一圆锥形小堆后，首先把顶部刮平，然后用刃锋利的板或铲子将粉末分成四个

相等的部分，将各部分分开。通常，是将两个相对的四分之一部分重新合并，把其余的堆移到一边；重复这一操作，直到得到一足够小的试样。这种方法是基于假设粉堆是对称的，但这是很难做到的，所以抽取的试样通常没有代表性。

3）从载重汽车或铁路车皮中取样　承运粉末的取样，是由承运的一批粉末（即，一辆载货车或一车皮粉末）中抽取的。建议抽取 8 个试样。至少在低于表面 0.305 m 处才能采样，以避免由于振动在表面层发生的偏析（图 2.6-53）。必须小心操作，以防止由于表面粉末的移动使粉末滑落产生斜度。

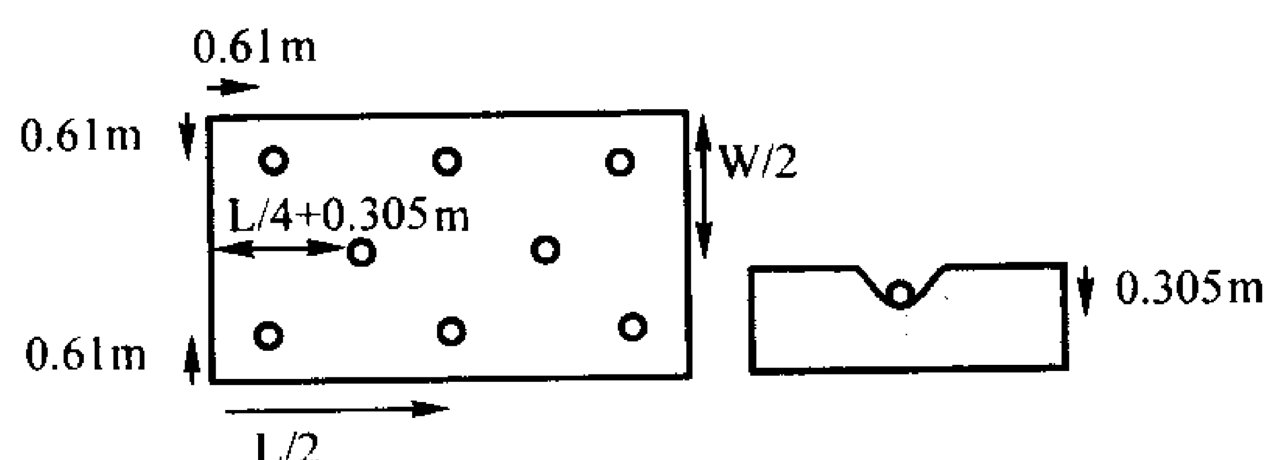


图 2.6-53　集装箱中的取样点

4）储存的自由流动粉末的取样　鉴于静置的自由流动粉末中几乎肯定发生偏析，因此不可能抽取到具有代表性的试样。对于这种粉末的取样，只有一个建议：不取样！没有办法的话，应该分别抽取几个试样，单独进行分析，以估计偏析的程度。

5）从容器中取样　如果需要对几大袋里或许多小型容器内包装的几吨材料进行分析。应系统地或最好是用一个随机数字的图表从中选取几个。建议的试样数目决定于容器的数量（如表 2.6-22）。每一代的粉末应由整个粉末流或用一个完全的 V 型分样器进行取样，因此遵守黄金律抽样法则。这是从每一袋粉末中获得具有代表性样品的惟一方法。在这种场合不能用取样器取样。最好是在将粉末装满容器或从容器中倒出时采样。

表 2.6-22　推荐的从一批包装容器中取样的数目

一批的容器数	抽样的容器数
1 ~ 5	全部
6 ~ 11	5
12 ~ 20	6
21 ~ 35	7
36 ~ 60	8
61 ~ 99	9
100 ~ 149	10
150 ~ 199	11
200 ~ 299	12
300 ~ 399	13

注：一批粉中每递增 100 个容器，采样的容器数加 1

资料来源：ISO 3954

（2）从流动物料中取样

大多数粉末系统在生产过程某些时后，会以流动粉流进行输送。通过螺旋送料器或传送带将料仓中粉末运出，用螺旋送料器或气力输送器将粉末输送到装袋作业处，许多固体颗粒都是通过管道输送的。取样的一般准则是，只要可能，粉末都应在流动中取样。在连续生产过程中，通常这是很容易进行的。对于批量取样，当将储存容器充满或出料时，这也是可行的。

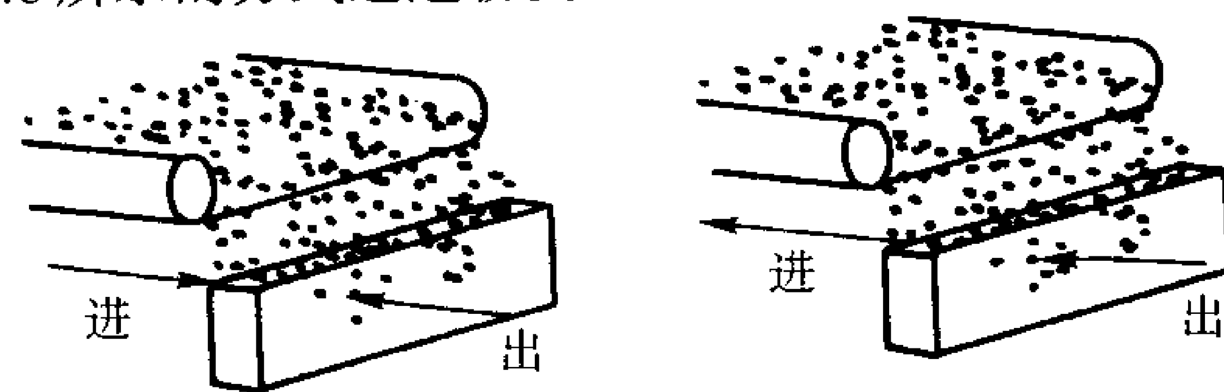
1）从输送带上取样　从输送带上采集试样时，最好是在输送带末端粉末流下处采样。如果不能在此处取样，就必须在输送带上采样。输送带边缘处的颗粒可能同中间的颗粒不相同，在输送带顶部的颗粒也可能同底部的颗粒不相同。如果输送带可以停止，可将取样器插入粉流中取样，取样器是由两块平行的板组成，其宽度与输送带相一致。将取样器的二块板之间的所有的粉末全部刮去，作为试样。可以用勺子杓取一个粉末增量，但如果输送带是运动的，这种操作是有危险的。

从一连续粉流中取样时，可以连续或间断取样。连续取样时，要将流动粉流的一部分分出，往往随后要进一步进行分样。间断取样时，在固定的时间间隔，采集若干个短时间增量的全部粉流。通常是这些增量进行混合后，分析用的试样即取自这个粗样。连续取样是一种不可取的方法，因为若在输送带上粉末有偏析，则抽取的试样可能不具有代表性。

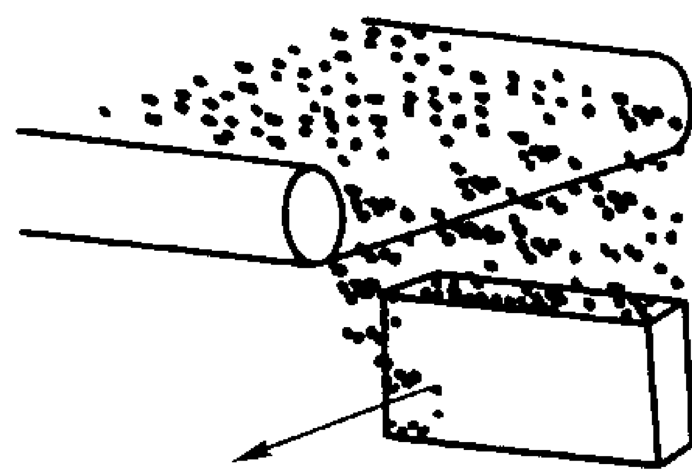
通常，从混料机中取样，要抽取三试样：第一个是在混料机倒出粉末几分钟后，从粉末中采样；第二个是从混料机中倒出一半混合料时，从粉末中采样；第三个是混料机几乎将全部混合料倒出时，从粉末中采样。要注意混料机中会有没有混合的存在于棱、边处的残余料首先从混料机流出。每一个试样都要从混料机卸出的粉流整个截面上采集。只有通过多次试样分析，对每一种产品确定了混合效率之后才能采用这种方法。

2）点取样器　可将一取样管插入粉流中取样，这个取样管有一管嘴或管口。粉末颗粒碰撞管子和充满打开的装粉室。不取样时，取样端应位于粉流的外部，Snorkel 型取样器可垂直或倾斜应用，并且可对取样频率预编程序。用这种装置不能抽取不均匀粉流中的试样。用螺旋送料式取样器，是将插入生产的粉流内的取样槽进行旋转，在生产的粉末流的横截面上采集，然后将这些粉末倒入试样容器中。如果粉流不均匀，该种装置收集的样品就不具有代表性，另外一个缺点是干扰粉末流动。

3）从落下流中取样　从连续落下的粉流中采样时，应该精心消除偏析的影响。应在短时间收集全部粉流，来获得每一增量。取样器放入和从粉末流中取出时都要小心操作。图 2.6-54 示这种方法的正确的和不正确的操作方法。同插入和抽出的取样器所用的时间相比较，接收器在其接收位置静置的时间不长，则图 2.6-54a 所示的方法将导致接受过多的粗粉颗粒。这是由于粗颗粒通常富集在粉流的表面区域，并且从表面比从其余部分取样的时间要长。图 2.6-54b 所示的方法没有这个缺点。如果由于某些阻塞而不能使用这种方法时，要使接收器的静置和移动时间之比尽量大一些。在许多情况下，不可能采集整个粉流，因为试样数量太大，不易搬运。在这种情况下，最好的方法是，使试样收集器以图 2.6-54c 所示的方式通过粉流。



(a) 取样方法不当　　(a) 取样方法恰当



(c) 适用于质量流速高的切合取样的方法

图 2.6-54　从落下粉流中取样

选择的接收器的宽度 b 应能接收合适重量的试样，但是宽度不能太窄，以至最大的颗粒难以进入接收器。撞击接收器边缘的颗粒可能会反弹出接收器和收集不到，因此有效的宽度为：$(b-d)$，式中 d 是颗粒直径。因此，有效宽度对于小颗粒比大颗粒大。为了减少接收粒度级的这种误差，应使接收器宽度对最大颗粒直径的比率尽量大，最小比值应为 3:1。深度 a 必须足够大，以保证接收器永远不会装满粉末。如果接收器在穿过粉末之前就已装满粉末，则将形成一楔型堆，其粉末粒度将是有选择性的。当较多的粉末落在粉堆顶部时，细颗粒将透过表面被保留下来，而粗颗粒将沿斜面滚下和丢失。接收器的长度 c，要足够长，以保证能采集到整个深度的粉末流。

4）粉末流取样勺　可用勺子从流动的粉流中人工抽取粉末试样，这种勺子有好几种，在市场上都可以买到。这种方法只是偶而应用，对于在线粉流自动取样，最好使用取样器取样。

5）横向截断取样器　对于吨数大的粉末，输送器上取样可代表大量粉末，但需要进一步缩分。取样器的操作运动方式如图 2.6-55a 和图 2.6-55b 所示时，抽取均一的粉末增量，可得到代表性的试样；但是如图 2.6-55c 操作时，如果取样器内和外的弧度差别大和在带上的粉末产生横向偏析，则取的试样就会有偏差。

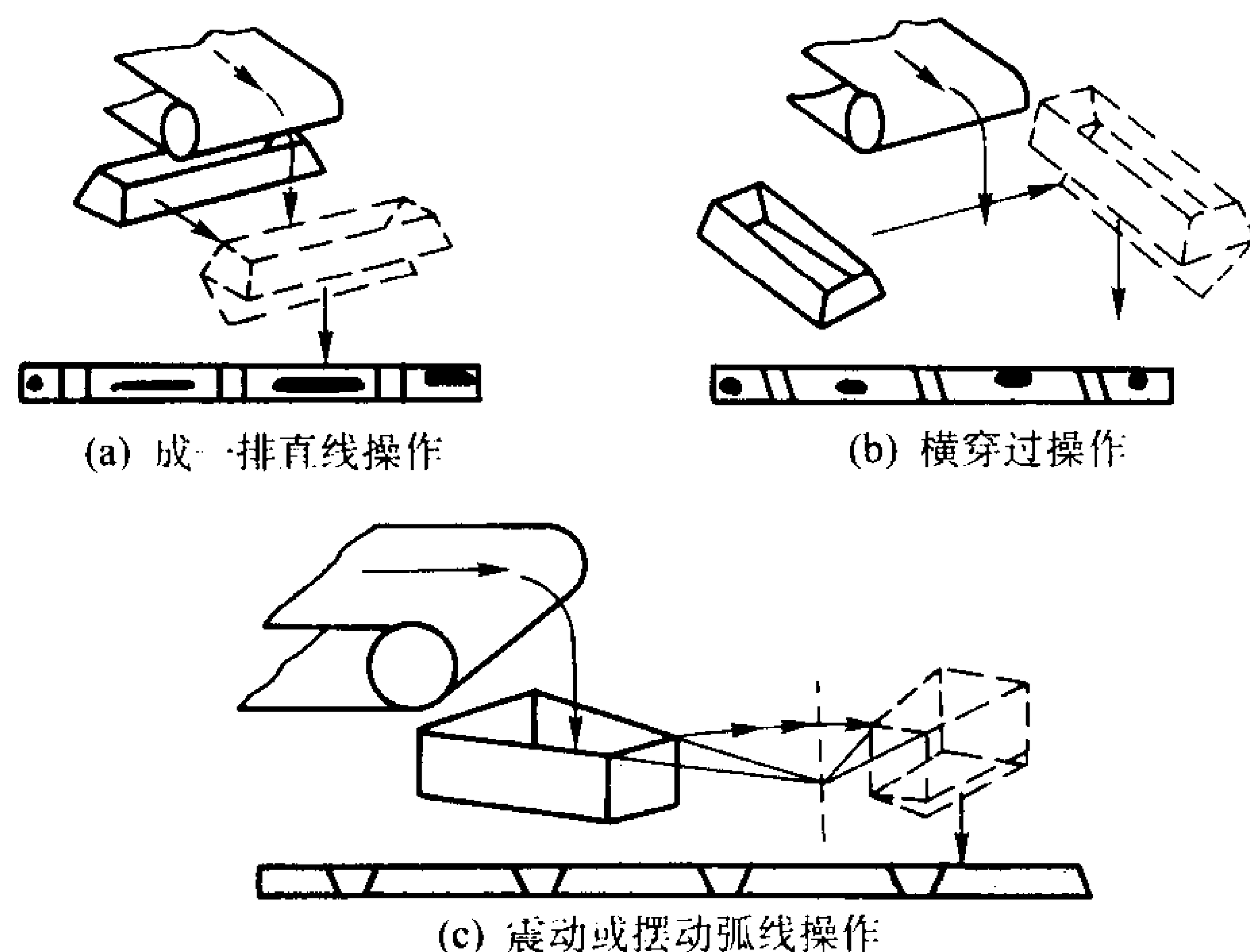


图 2.6-55　横向截断取样器

通常，横向截断取样器用作初始取样器，还要用二次取样装置将抽取的试样进一步缩分到适当数量。这个二次取样器必须遵守取样的黄金律。

横向截断取样器在许多应用中都是令人满意的，但因有局限性限制了其应用。

① 虽然横向截断取样器在一套新设备中比较容易设计采用，但由于它需要空间，使用于已有设备的翻新改造往往是困难的，也是昂贵的。

② 采取的试样的数量与粉末的流速成比例，当粉末的流速变化大时，可能是不适宜的。另一方面，一个必要条件是需要一台设备的日平均产量。

③ 当处理细粉含量高的粉末时，难以将取样器封闭到不使粉尘逸出所需要的程度。

6）细粉材料取样　图 2.6-56 所示为细粉材料取样设计的取样器，仅只在回程中进行取样。若将取样槽伸展到粉流的整个长度，但不能满出取样器。如图 2.6-57 所示的径向截断取样器或 Vezin 型取样器，适于进行试样缩分。这些试样可取样器的尺寸在从 15 cm 的实验室装置到 152 cm 的工业装置的范围内变化。

7）转向阀取样器　净空高度有限时，图 2.6-58 所示的转向阀取样器适合于在线间断取样。这种取样器也可以人工操作。

（3）样品缩分

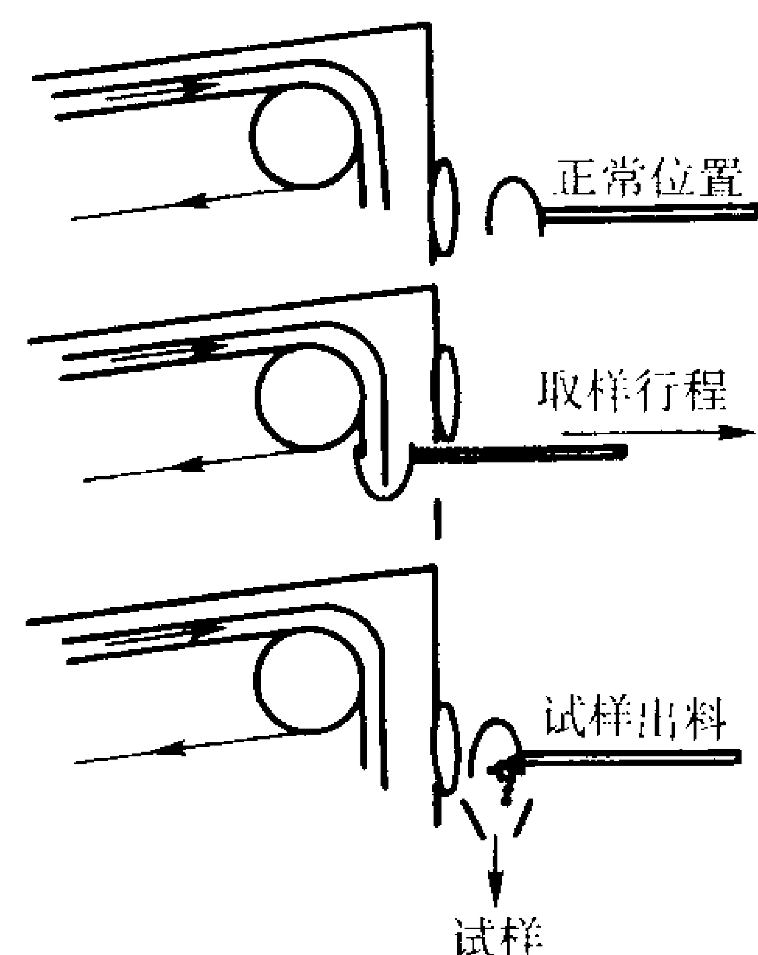


图 2.6-56　全粉流槽取样器

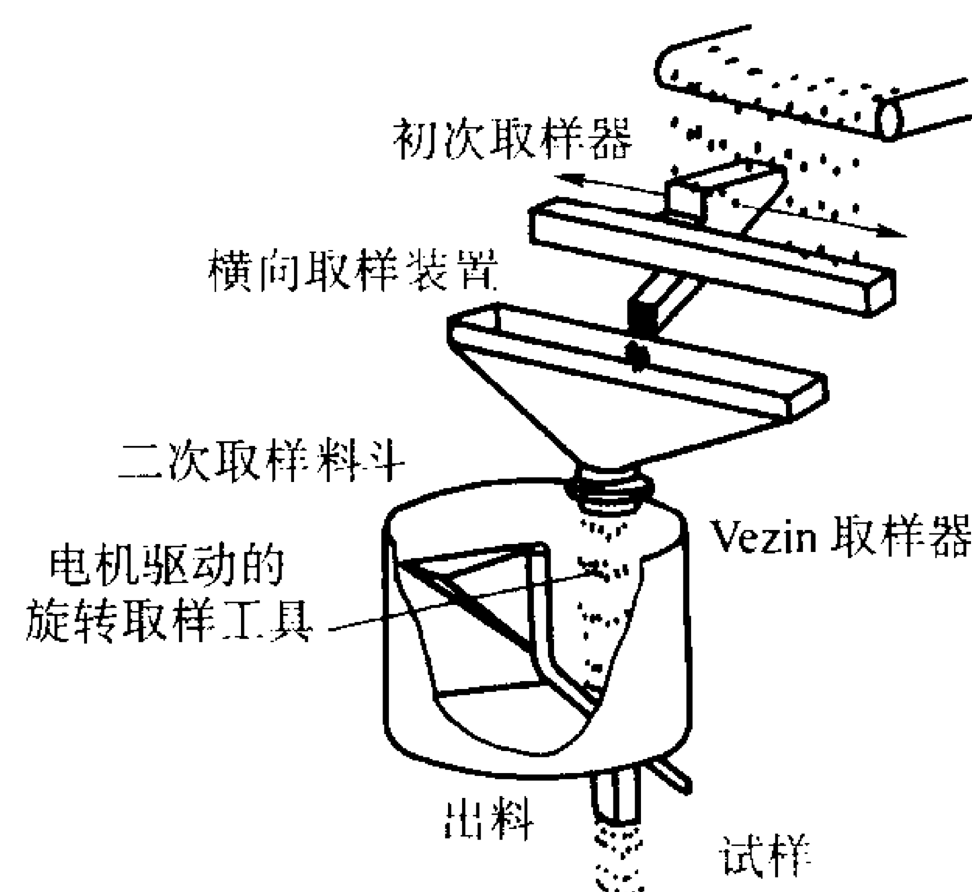


图 2.6-57　以 Denver 设备公司设计的 C 型和 Vezin 型取样器为基础的初次和二次系统的示意图

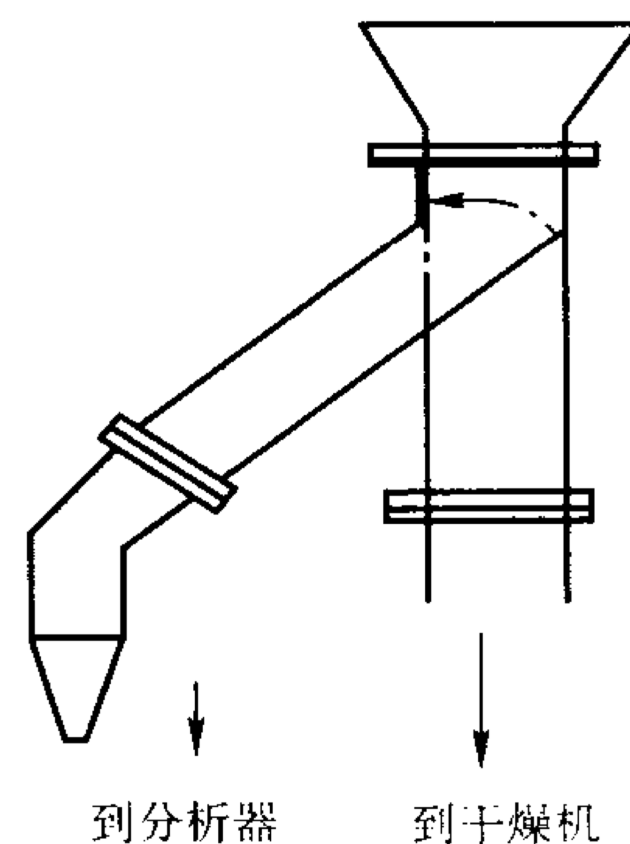


图 2.6-58　转向阀取样器

粗样往往太多，以致难以进行处理，因此必须缩分到较适合的重量。显然，使用的方法必须遵守上述的两条黄金律。处理的材料数量通常都很小，所以在动态下得到试样没有太大的困难。如果不需要从大批量粉末中取得代表性试样，因此，也就不需要用勺或刮刀将试样进行等分处理之类的操作方法了。不推荐在抽取一勺试样前，把粉末装于容器中，进行摇动，将其混合均匀。

为了获得最佳结果，应通过预混合将粉末尽量混合均匀。一般作法是，将粉末小心地倒入料斗中。从中央的进入口往料斗中装粉时，实质上是将粉末进行堆积，均匀偏析的粉末将是偏析的。在一个心部流动的料斗中，中心部（由于加料不正确，将富集细粉）先流空，接着是比较靠近壁处的粉末流下，但含有大量的粗粉颗粒。为确保粉末的流动，料斗壁应是陡斜的（≥70°），用不发生粒度偏析的方法将粉末装于料斗中。最好用粉末注入点周围移动的方法来装粉，以使粉末的表面或多或少是水平的。下面扼要讨论几种分样装置。

1）勺子取样　将勺子伸入粉末中，取出试样。这种方法易于产生误差，因为全部试样都未通过取样装置，并且试样是从不具质量代表性的表面取的。对于装在容器中的粉末，在取样之前先摇动试样，以使粉末很好的混合。可是摇动的方法能增大偏析。

2）形成圆锥与四分法　使倒出的粉末形成一堆，其径向对称，将粉锥顶部刮平并用十字型分割器分割，分成四个同样的试样。这种方法的准确性并不比用木勺或取样管取样高。虽简单易行，但预计误差大。故对于自由流动粉末，不用形成圆锥与四分法进行取样。

3）台面取样　在取样台中，将粉末倒在有一系列孔的斜面顶部。在粉流流过路径中，立有许多棱柱将粉流分成小的小股粉流。一些粉末落入孔洞中，被排除，而留在台面上的粉末通过下一排孔洞和棱柱，更多的粉末被排除等等。最后到达台面底部的粉末就是台面试样。这种装置的缺点是，依靠均匀分布的初始进料和依靠每一次缩分后完全混合，一般来说这些条件都没有达到。因为它是依靠依序排除粉流的一部分，所以在每一次分离时都会产生复合误差，因此试样的精度低。

4）斜槽分样　斜槽分样器由V形槽组成，沿槽底部两边有一系列斜槽，使倒入的试样交替进入装在槽两边的盘料中。将粉末试样反复减半直到获得所需量的试样。当十分小心地操作这种方法时，可以获得满意的试样缩分。但是操作特别容易产生误差，这些误差通过缩分的试样不相等就可发现。

上述的方法，由于取样器中没有活动的零件，而且价格便宜，都已普及。

5）旋转分样器　旋转分样器遵守取样的黄金律。这种装置之所以优先采用，是因为充填质量流过的料斗时，不发生偏析。然后，开动分样器工作和开放料斗出口，使粉末落入收集箱内。推荐采用振动供料器提供一个恒定的流速。这种装置有几种类型，在市场都可以买到，一些是专为流动粉末设计的，一些是专为细粉设计的，一些是专为粘聚粉末设计的。它们处理的数量从40 g减小到几克。

（4）取样的评定

在表2.6-23中用一个实例比较了取样技术的试验检测结果。用不同的实验室取样技术检测了粗砂与细砂（60:40比例）的二元混合物。在每一种情况下，对16个试样检验后得出标准偏差。可以推断，前3种取样方法的置信度很小，旋转分样器比其他方法占有优势，因此只要有可能应尽量使用。

表2.6-23　用粗砂与细砂按60:40比例的混合物测定选择取样方法的可靠性

取样技术	标准偏差/%
形成圆锥与四分法	6.81
勺子取样	5.14
台面取样	2.09
斜槽分样	1.01
旋转分样器	0.146
随机变动	0.075

5.2　粒度分级

用分级的方法可获得粉末的粒度分布或从分布中去除粉末的某些粒度。分离分散材料的一般方法，通常有“空气分级”或“流体分级”。粉末分级是基于在力的作用下，悬浮在不同点颗粒的运动。流体通常是水或空气，场的力可能有重力或离心力或复合向心力。其他重要的力有，由于颗粒和流动介质间的相对流动产生的拉力，和由于加速颗粒移动产生的惰性力。根据分级和筛分来定义分级方法。分级方法也包括诸如泡沫浮选之类的方法，是以化学性质不同和颗粒密度为基础进行分级的；筛分方法是，仅只依据颗粒尺寸不同来分级。

在一理想系统中，粒度级的定义是明确的，在细粉末部分内无粗粉颗粒，反之亦然。可是，实际上，总是有粒度交叉。粒度级可能是根据理论预期的，但是，由于很难准确预测系统内的流动情况，因此通常与实际粒度级不同，必须根据分级机过去的使用性能来预测。

5.2.1　基本变量

考虑单级分级机，和用 W、W_c、W_f 分别表示供料重量、粗颗粒流重量、细颗粒流重量；$F(x)$、$F_c(x)$、$F_f(x)$ 分别表示供料、粗颗粒流、细颗粒流的筛下部分的累积百分率，x 是粒度。则：

$$W = W_c + W_f \quad (2.6\text{-}1)$$

$$W[dF(x)/dx] = W_c[dF_c(x)/dx] + W_f[dF_f(x)/dx] \quad (2.6\text{-}2)$$

可将细颗粒的总效率定义为：

$$E_f = W_f/W \quad (2.6\text{-}3)$$

可将粗颗粒的总效率定义为：

$$E_c = W_c/W \quad (2.6\text{-}4)$$

所以，$E_f + E_c = 1$。在确定分级方法的可行性时，总效率没有意义，这是因为它仅仅确定两个出口流量的一个或另一个在出料结束时供料量是多少，并不能确定在正确的出口流量中所要求的材料是多少。为揭示这个值，假定分级机不超载，必须确定品级效率（与供料无关）：

粒度 x 的品级效率

=粒度 x 的产物中所要求的材料的数量/粒度 x 的供料中含有的所要求的材料的数量　(2.6-5a)

对于粒度 x：

粗粒度品级的效率 $G_c(x)$ = 粒度 x 的粗粒度产物的数量/粒度 x 的供料数量　(2.6-5b)

$$G_c(x) = W_C[dF_c(x)/dx] \div W[dF(x)/dx] \quad (2.6\text{-}5c)$$

$$G_c(x) = (W_c/W)(dF_c(x)/dF(x)) \quad (2.6\text{-}5d)$$

$$G_c(x) = E_c(dF_c(x)/dx) \quad (2.6\text{-}5e)$$

同样，可确定细颗粒品级效率如下：

$$G_f(x) = W_f dF_f(x)/W dF(x) \quad (2.6\text{-}6a)$$

$$G_f(x) = E_f dF_f(x)/dx \quad (2.6\text{-}6b)$$

由式（2.6-2）、式（2.6-5），可得出：

$$G_c(x) = 1 - G_f(x) \quad (2.6\text{-}7)$$

假定已知总效率和粗物流的与细物流的粒度分布，可用这些公式评估分级机的品级效率。通常将结果绘制成 $G_c(x)$ 或 $G_f(x)$ 对 x 的品级效率曲线。分级机是依据Stokes直径进行分级的，因此，最好在同一基础上确定粒度。

用绘制 $F_c(x)$ 对 $F(x)$ 的曲线和进行微分处理（图2.6-59a）可最佳地确定品级效率曲线，消除试验误差。在图2.6-59(b)中于 $F_c(x) = 100\%$ 的切线的斜率为 $dF_c(x)/dF(x) = 100:60$；因此，$E_c = 60:100$。因为这条切线同曲线在 $x = 58\ \mu m$ 处交汇，所有比58 μm粗的颗粒皆被收集在粗颗粒部分。在选择的 $F(x)$ 值处对这条曲线进行微分并乘以60就得出了 $G_c(x)$，由粒度分布的数据就可以确定相关直径。因为这个粒度的颗粒在粗和细颗粒流中的机会相等，在品级效率曲线上的50%粒度尺寸就被称为等概率粒度。图2.6-59(a)示供给的料是如何在粗和细颗粒之间进行分配的，即 $F_f(x) + F_c(x) = F(x)$。

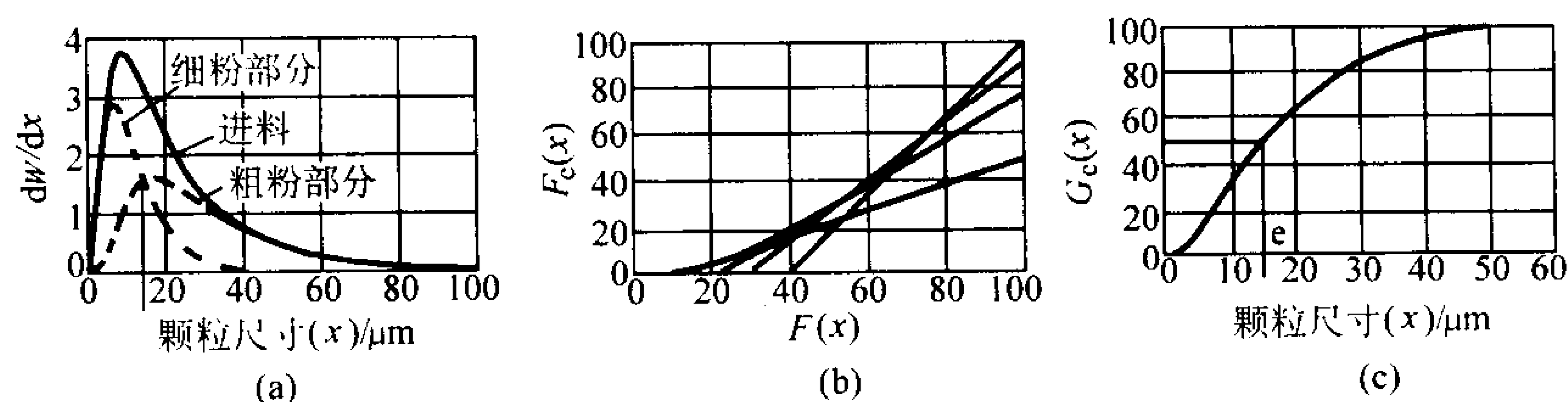


图 2.6-59　品级效率曲线的作图确定

往往用单个数字表示品级效率。将这个数字叫做锐度指数 ψ，是品级效率曲线的斜度的量度：

$$75\psi25 = x_{75}/x_{25} \qquad (2.6\text{-}8)$$

式中，x_{75} 和 x_{25} 分别是品级效率为 75%、25% 时的粒度。对于理想分级 $\Psi = 1$，而值大于 3 被认为分级差。另一方面，在使用 $10\psi90$。

对于确定粒度级的锐度，这些比率往往并不适宜。在许多场合下，在细颗粒中保有粗颗粒的数量或在粗颗粒中保有细颗粒的数量尽可能小是重要的。对于这些场合，通过下列粗颗粒获得率可得出分级方法的可行性度量：

ψ_c = 粗颗粒部分中比 e 粗的颗粒的重量/供料中比 e 粗的颗粒的重量。

5.2.2　粒度分级装置

可将分级装置分为两类：逆流平衡和正交流动分离。

在重力场或离心力场中都可能发生逆流，场力和拉力的作用方向相反，不同粒度的颗粒，依据其粒度在两个方向中的一个方向离开分离区。对位于“粒度级”的粒度，两个大小相等，方向相反的力作用于颗粒上，因此留在分离区的平衡位置上。在重力场中，这些颗粒仍保持在悬浮状态，而在离心力场，平衡的颗粒以一个固定的半径旋绕，这主要受材料从系统中抽出的速度的支配。因此，在一个连续操作的分级机中，如果材料没有由于随机混合过程而被分成粗颗粒和细颗粒部分，则材料将积累到很高的浓度。

在正交流动的分级机中，供给的材料在分级室内，以对流体流动方向的某一角度，于某一点进入流动介质，在场力、惯性力和拉力的作用下成扇形扩大。不同粒度的颗粒沿不同的轨迹运行，因此可根据粒度进行分离。

(1) 在重力场中的逆流平衡分级机

淘析器淘析是用流体（通常是空气或水）向上流动分离颗粒的一种方法。分级是在一个或一系列容器中进行的，容器壳体是圆柱形的，底部是倒锥形。通过改变体积流速和淘析室的横截面积来改变粒度级的粒度。流动介质通常是空气，有时也用水。

在空气淘析器中，颗粒中含有空气以预设流速通过系统除去。颗粒以比空气流速低的沉积速度随空气流进行移动，而较大的颗粒则仍留存在淘析室内。分离是很慢的，但是通过用锯齿形分级机可以加快分离速度，它相当于一个接一个的一系列淘析器。

(2) 锯齿形分级机

锯齿形分级机的几种类型（如图 2.6-60）都可以买到。可分为重力或离心力逆流分级机。一额定供料的蜗杆 (b) 将没有分级的材料 (c) 送入分级室。安装在分级机旋转子外表面的叶片 (d)，将材料流入的速度加快到恰能使它悬浮的转子的圆周，额外的空气是通过 (e) 进入的。含有颗粒的空气混合物被吸入到锯齿形旋子通道内，在这里进行分级，见图 2.6-61。细颗粒被吸入到分级机的中心 (g)，在这里通过旋风分离器排出。粗颗粒 (f) 用离心力排出。在卸料前，在周边充溢着输入的空气的重力分级机的工作范围为 1～100 μm，离心力分级机的工作范围为 0.1～6 μm。

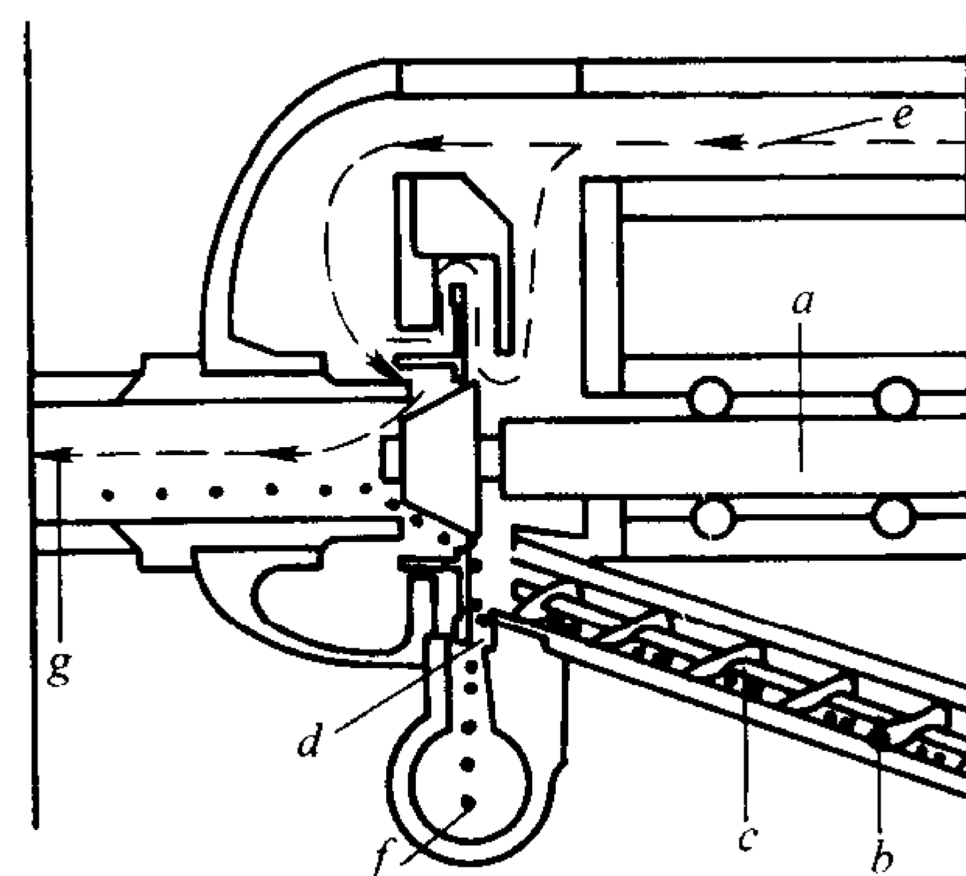


图 2.6-60　实验室用 Alpine 锯齿形离心力分级机

a、b、c、d、e、f、g 注解见正文

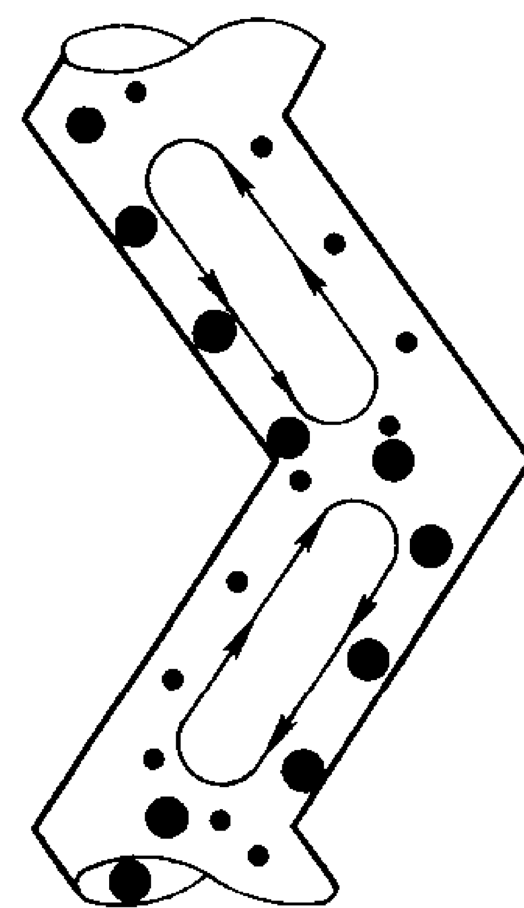


图 2.6-61　锯齿型分级机的作用图

小球表示细颗粒；大球表示粗颗粒，箭头表示材料的定向运动

(3) 正交流动重力分级

是用 Warmain Cyclosizer 进行的，这是一种液力旋流淘析器，见图 2.6-62。用倒置的旋流器作为分离器，用水作为流体介质，将 25～200 g 之间的试样（石英），缩分成 5 部分，其粒度级分别为 44 μm、33 μm、15 μm 及10 μm。将旋流器串联起来运转时，每个旋流器都是收集尺寸过大的颗粒和进行一定时间的淘析。在运转完结时，依次打开每个旋流器顶部的阀门，将收集的材料取出，然后进行洗涤，通过过滤和蒸发使固体颗粒恢复原状。

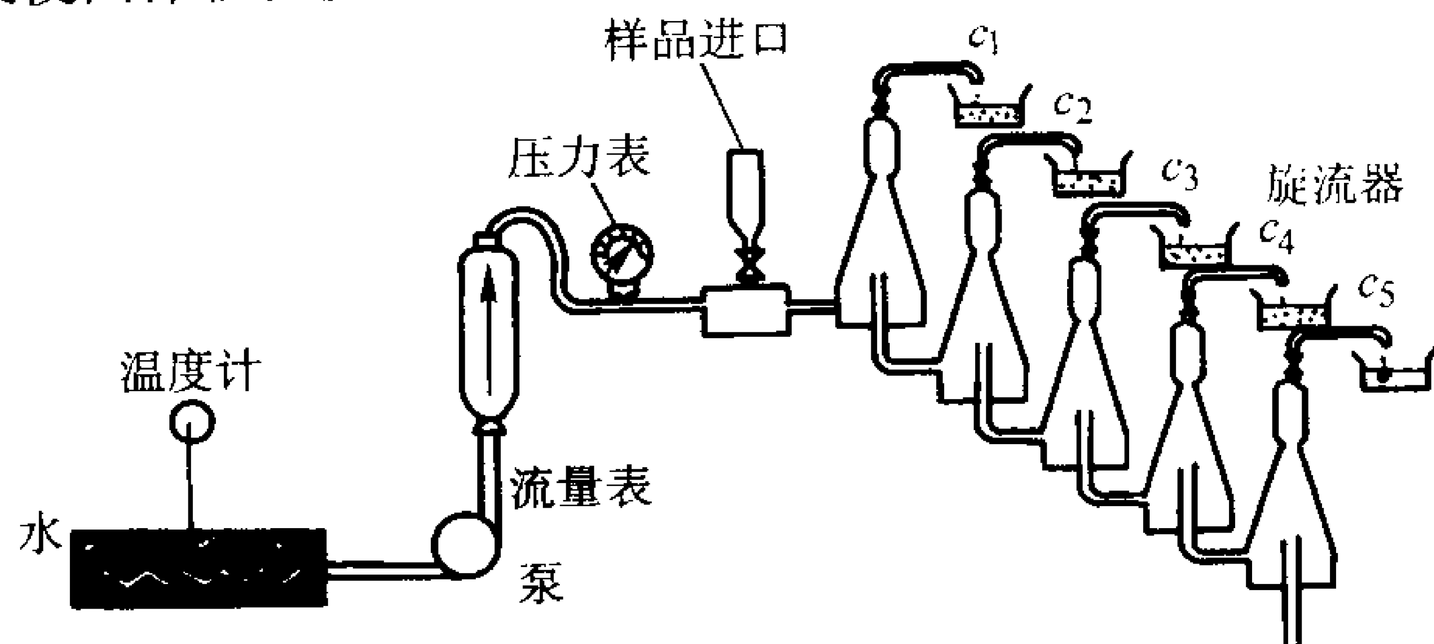


图 2.6-62　液力旋流淘析器的原理

(4) 逆向离心分级机

Bahco分级机是一种离心力淘析器，见图2.6-63。将试样加入以3 500 r/min旋转的中空盘产生的螺旋空气流中。通过与离心力方向相反的径向向心方向的空腔吸进空气与粉末。通过改变空气速度，将粉末分成不同的粒度级。用隔板改变空气入口的间隙可控制空气的速度。试样需要5~10 g的粉末，可在5~100 μm的范围内进行分级。

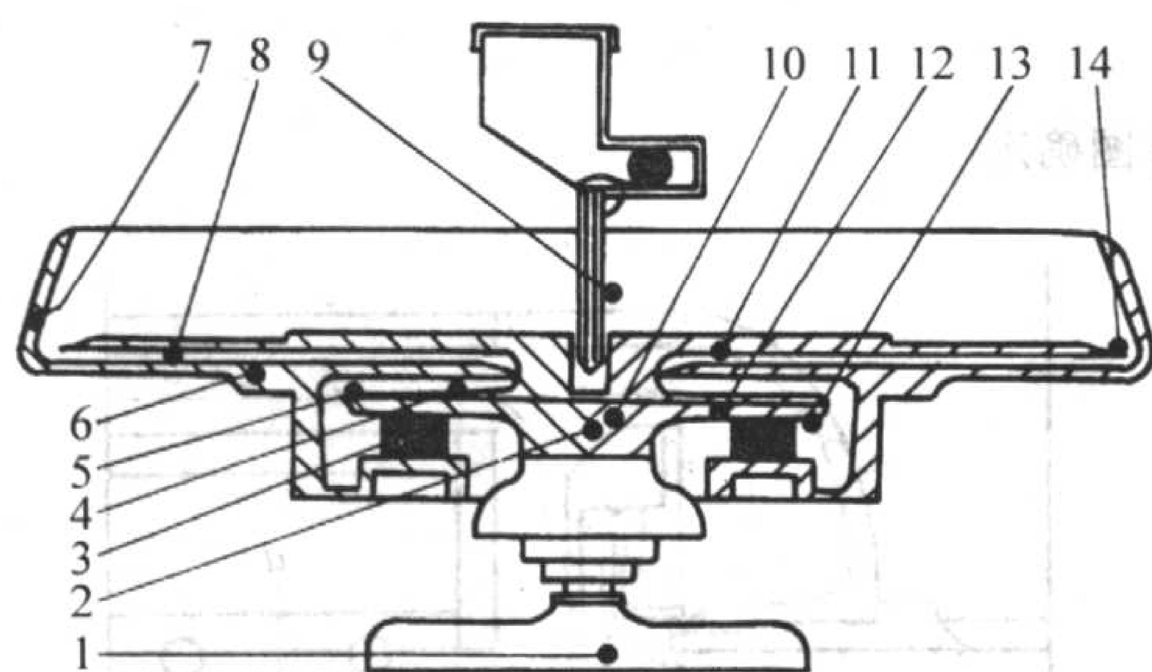


图2.6-63 Bahco微颗粒分级机的示意简图

1—电机；2—有螺纹的轴；3—平衡盘；4—淘汰室；5—容器；6—外壳；7—顶部边缘；8—径向叶片；9—进料点；10—进料孔；11—转子；12—旋转管道；13—进料槽；14—叶轮出口

(5) 正交流动离心分级机

其原理见图2.6-64。一带叶片的转子产生离心力场，与此同时空气被吸进转子中心。各处约吸入空气的5%，用排液泵感生分级机的向下液流，通过转子和定子形成的很窄的间隙进入分级区。这导致预分级区产生很高的紊流。材料与留存的5%的空气通过Venturi型喷嘴进入分级机。通过扩张径向横截面可使平面1与2之间的离心力对拉力之比，维持接近常量。这个区域是分级区。这些机器的分级范围是0.5~50 μm。

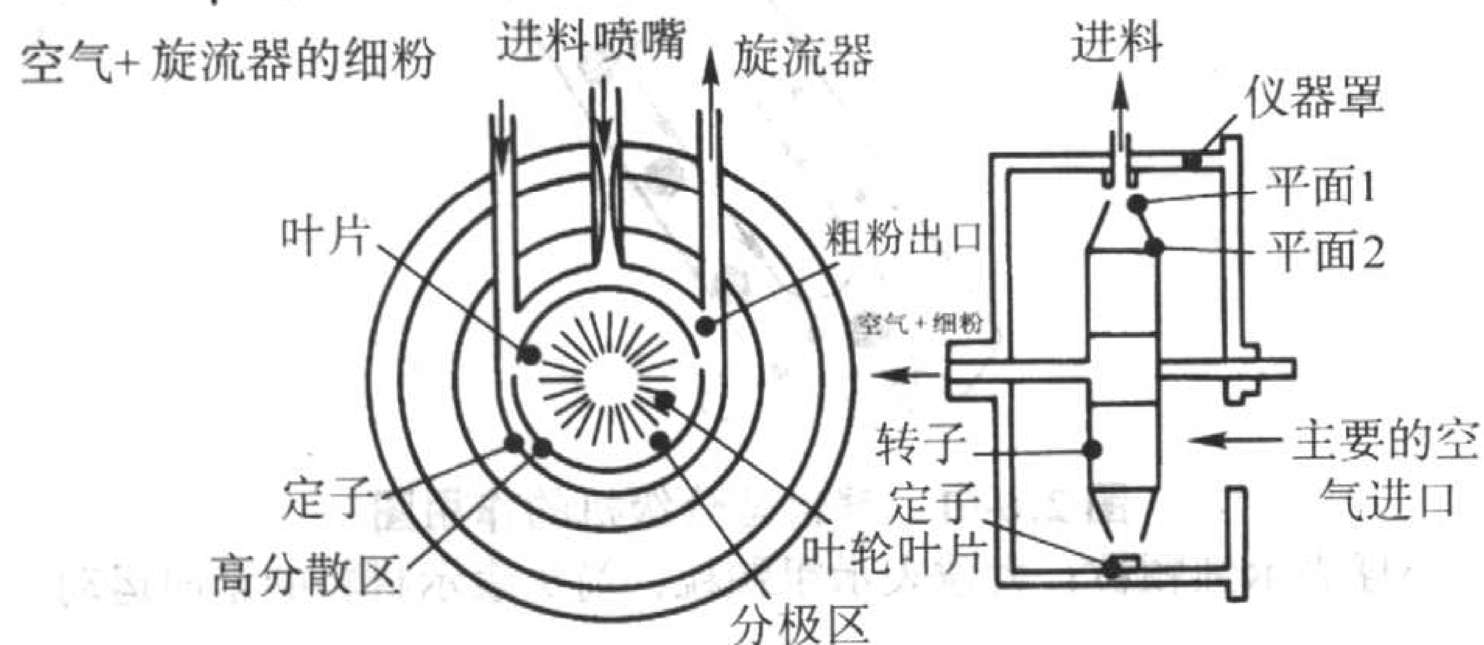


图2.6-64 实验室用正交流动离心分级机

(6) 正交流动急弯分级机

在正交流动空气分级机（图2.6-65）中，空气的主要部分是在 a_1 处和次级空气是在 a_2 处输入的。这两股空气流都弯向实心墙（b）附近，合成的空气流贴着墙绕过或形成涡流。所谓的附壁效应有助于空气流转过约90°的弯流动，同时借助吸力的作用可增强这种流动。

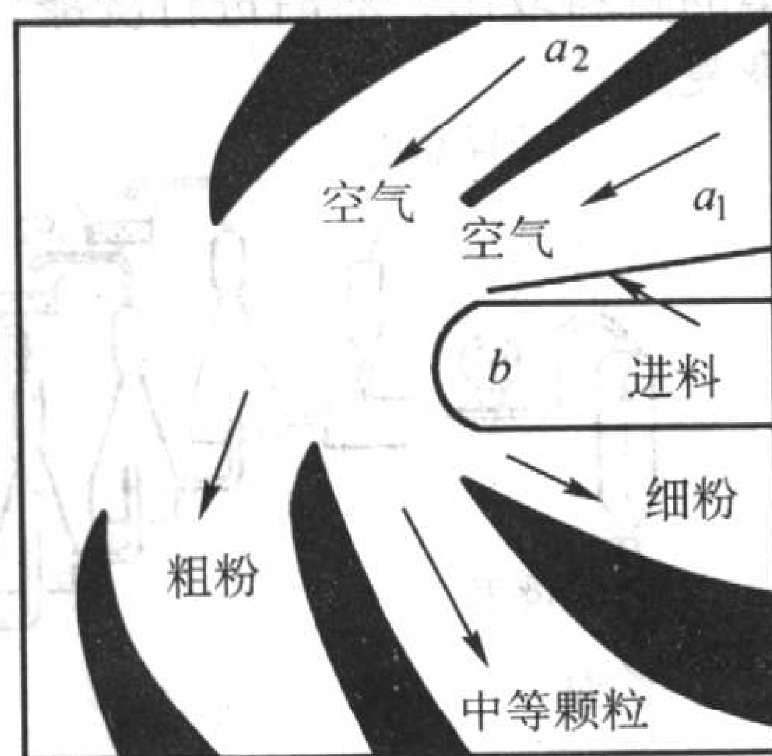


图2.6-65 正交流动急弯分级机的原理

a_1、a_2、b注解见正文

5.3 筛分方法

用筛分方法可获得粉末颗粒的分布或粒度范围窄的粉末。鉴于颗粒只能根据粒度分类，而和其他性能（密度、表面）无关，所以筛分是一种特别有用的方法。筛分可用于干粉或湿粉分级，筛分成窄的粒度部分。用微孔筛，可筛分出接近单一粉碎的粉末，其粒度范围为1~10 μm。

筛分是将粉末试样置于具有固定尺寸网孔的筛子上，摇动筛子，使颗粒通过筛子的网孔。为加速分析，将几个筛子相互的叠放，顶部放置网孔最大的粗筛子。将这一套筛子振动到每个筛子上剩余的颗粒只能通过上面的筛子而不能通过下面的筛子为止。

可买到各种筛孔大小的筛子。筛孔从20 μm到几微米的线编织的筛子，小至5 μm或更小的是电成形筛，大于1 mm的为冲制板筛。线编织的筛子通常有假方筛孔（即编制过程出现的三维的梯形孔），但是冲制的板筛和电成形筛的筛孔是圆形的和矩形的。也很容易做成其他形状的筛孔。

筛分析存在3个主要的困难：用线编织的筛，编织过程中产生的三维孔的公差相当大，特别是小网孔的编织筛；在使用中筛孔容易损坏；颗粒容易堵塞筛孔。

用筛分分级仅只是两维在起作用，最大的宽度和最大厚度，除非是颗粒过长，否则其长度不影响颗粒通过筛孔（如图2.6-66）。当筛子振动时，三维尺寸比筛孔小的颗粒将通过，而较大颗粒将存留在筛子上。对于线编织的筛，筛孔尺寸的定义是 d_A，颗粒能通过的最小方形孔。

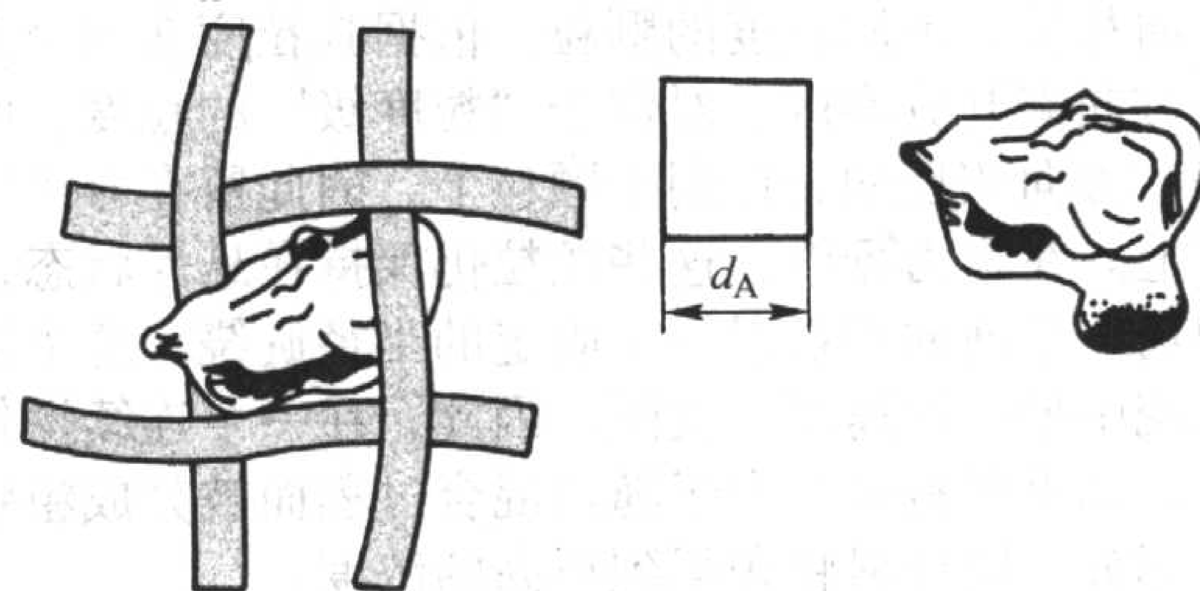


图2.6-66 不规则形状颗粒的筛孔尺寸

筛子表面由通过与不通过的栅栏组成：尺寸小得多的颗粒可快速通过，尺寸较大的颗粒通过较慢。鉴于这需要很长时间，通常在2 min的筛分作业中，通过的试样不大于最初试样重量的0.2%时，就认为筛分完结。

筛子一般用其网目数来表示，即每线性英寸长度内线的数目。美国材料试验标准学会的范围为635目（20 μm）到5目（125 mm）。400目的筛孔是37.5 μm，金属丝的丝径为26 μm，开孔的面积为35%。

即使是使用不同的套筛，筛分析也可以有高度的可重复性。虽然与筛分有关的大部分问题已经知晓很多年并提出了一些解决办法，但由于对这些问题没有认识，在实践中很难达到重复性。

5.3.1 筛子的种类

(1) 线编织筛和冲制的板筛

筛网是用线编织的，将筛网钎焊和夹紧在圆筒容器的底部。尽管筛孔是方形的，但由于编织的三维结构，筛孔都偏离了方形。重型筛子往往由冲制的多孔板组成，孔洞为圆形的。也有制成其它形状的，诸如筛分纤维的长方孔。细微孔筛通常都是用磷青铜线编织的，粗孔筛是用低碳钢线编织的。特殊用途的筛子也有用不锈钢线编织的，面粉业用的是用尼龙或丝编织的筛子。还有各种的电成形的筛子。

将圆筒形筛网容器（筛子）摞起来，一个装在另一个顶上紧密配合（如图2.6-67）。

当前使用各种不同的筛孔范围，它们可分为粗孔（4~100 mm）、中等孔（0.2~4 mm）及微细孔（小于0.2 mm）。

从微细孔范围到20 μm用线编织的筛网，到5 μm或更小用电成形的筛。

装料量50～100 kg的大型筛机，需要用粗孔的筛子。装料量为50～100 g的，用于中等筛孔范围的振筛机有各式各样的，通常将粉末筛分成5～6种粒度级。

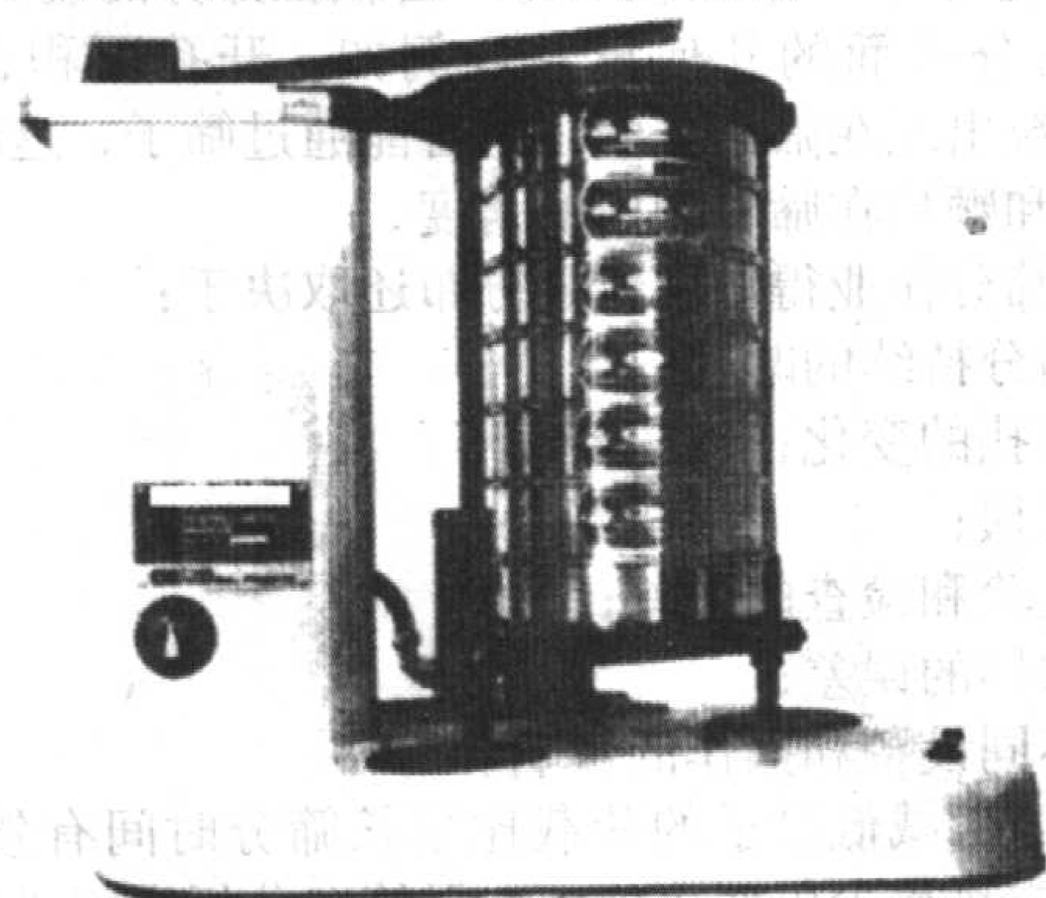


图2.6-67 具有旋转和敲打动作的振筛机上的成摞筛子

由于制造方法不同，线编织的筛子尺寸公差大，特别是筛孔小时。电成形筛的尺寸公差较小，同时，可延伸到较小的尺寸范围。

(2) 电成形的微孔筛

用光刻法制造的微孔筛，可制造各种各样大小与形状孔的筛子。

光刻法大体上如下。在一个完全脱脂金属薄片的两面涂覆以感光材料，并在薄片的两面用照相法摄制出要求的图像。接着，使薄片通过蚀刻机，将未曝光的金属部分腐蚀掉。最后，将感光的涂层除掉。用在涂有感光塑料的铜箔薄片二面，印刷粗线条图像制成支撑蓖条。将铜箔进行显影，并将线与线之间的材料腐蚀掉。将蓖条上的筛网拉紧，并在其上镀镍。该方法的精确度：对于300～500 μm的孔公差为2 μm，5～106 μm的孔的公差减小到1 μm。对于方形网目筛，在涂蜡玻璃板上规定图像为每一吋多达8 000条线，每一条线宽0.25 μm并蚀刻出凹槽和回填。成品筛的下限约为5 μm，但已在生产小到1 μm的筛孔。随着孔的尺寸减小，开孔占的面积百分率减小。开孔所占面积从5 μm孔筛的2.4%到40 μm孔筛的31.5%。当使用孔较小的筛时，需要大大延长筛分时间。

一些圆形孔筛的筛孔为截锥形，小圆朝上。这虽减少了堵塞，但也减小了开孔占的面积，从而延长了筛分时间。当要求用较坚固的较厚的筛子时，筛子的两面就需要进一步进行电镀，从而会产生双锥形筛孔。

微孔筛的尺寸公差比线编织的筛子小得多。除了筛孔较小的筛子外，可保证筛孔的公差的名义尺寸为±2 μm。每一类筛子都有优缺点：例如，开孔占百分率大的筛子结构上较脆弱，但可以减少筛分时间。

通过在不锈钢薄片上依次镀一镍层和铜层，随后通过腐蚀掉光刻面层附加的铜层与镍层，可提高筛子尺寸和形状的精确度。用电介质充满孔，然后将附加的镍除去，一直到铜层。

筛孔较粗的微孔筛往往能用于干筛分和用喷射空气或音波筛分，可加速干筛分和扩展到较小的极限尺寸。有时，通过干筛分或加入约1%的分散剂（如硬脂酸）可以减少颗粒的团聚。如果这样做不成功，就可能必须使用湿筛分法。

经常用超声波进行辅助筛分，或清理堵塞的筛子，在这些条件下，可能破坏精密的筛孔，这种破坏容易在低频率下发生。气蚀的速率在碳氢化合物中比在酒精中低，在水中比在酒精中约大5倍。用CO_2饱和的酒精可减小气蚀速率。推荐应用的上限为40 kHz，功率电平为40 W。更高的频率可减小腐蚀量。ASTM E 161－170建议在含有同样体积的异丙基或乙醇与水的混合物的，低功率的40 kHz的超声波槽中，将筛直立着进行清洗，一次清洗15～20 s。

(3) 标准筛

ASTM描述的美国标准筛系列，其范围为20 μm～127 mm。按照ASTM，名义尺寸为75 μm的筛子，其孔的中值尺寸在70～80 μm范围内，位于中间值到91～103 μm最大范围之内的孔不大于5%。这意味着在名义尺寸为75 μm的筛子上可能有103 μm的筛孔。很清楚，尺寸过大的筛孔比尺寸过小者更不好，这是因为后者仅只是无效，而前者容许尺寸过大的颗粒通过。随着筛孔名义尺寸减小，相对的尺寸公差增大，因此，导致采用未经校准过的不同组合的套筛进行分析时，重复性差。

大多数实验筛是按照ISO 9002标准生产并经过鉴定的。容易买到直径100 mm、200 mm、300 mm和400 mm的，筛孔大小为20～125 μm的线编织筛。薄板微孔筛可买到100和200 mm直径的。具有圆形或方形筛孔的，筛孔尺寸为1～125 μm。

可得到筛框直径为76.2 mm、203 mm和305 mm的以及定制的微孔电成形筛。也可买到筛孔为5～500 μm和其他尺寸筛孔的筛子。蚀刻筛的圆形筛孔的尺寸范围为500～1 200 μm。

5.3.2 工艺参数

(1) 筛分过程的终点

75 μm筛的标称线径为52 μm。因此，在筛分作业开始时，标称开孔面积占总面积的35%，即（75/127），筛孔的尺寸范围为42～108 μm，见图2.6-68。随着筛分进行，可通过较小筛孔的颗粒数量减少，可利用的开孔面积占的百分率也减小了。同时，有效的筛分尺寸增大了，如上面给出的例子，增大到了84 μm，然后增大到了94 μm，最后增大到筛网的最大筛孔。因此，可将筛分机理用中间的过渡区划分为两个区：初始区与比筛孔尺寸小得多的颗粒相关的第2个区，与接近筛孔尺寸的颗粒通过相关（图2.6-69）。

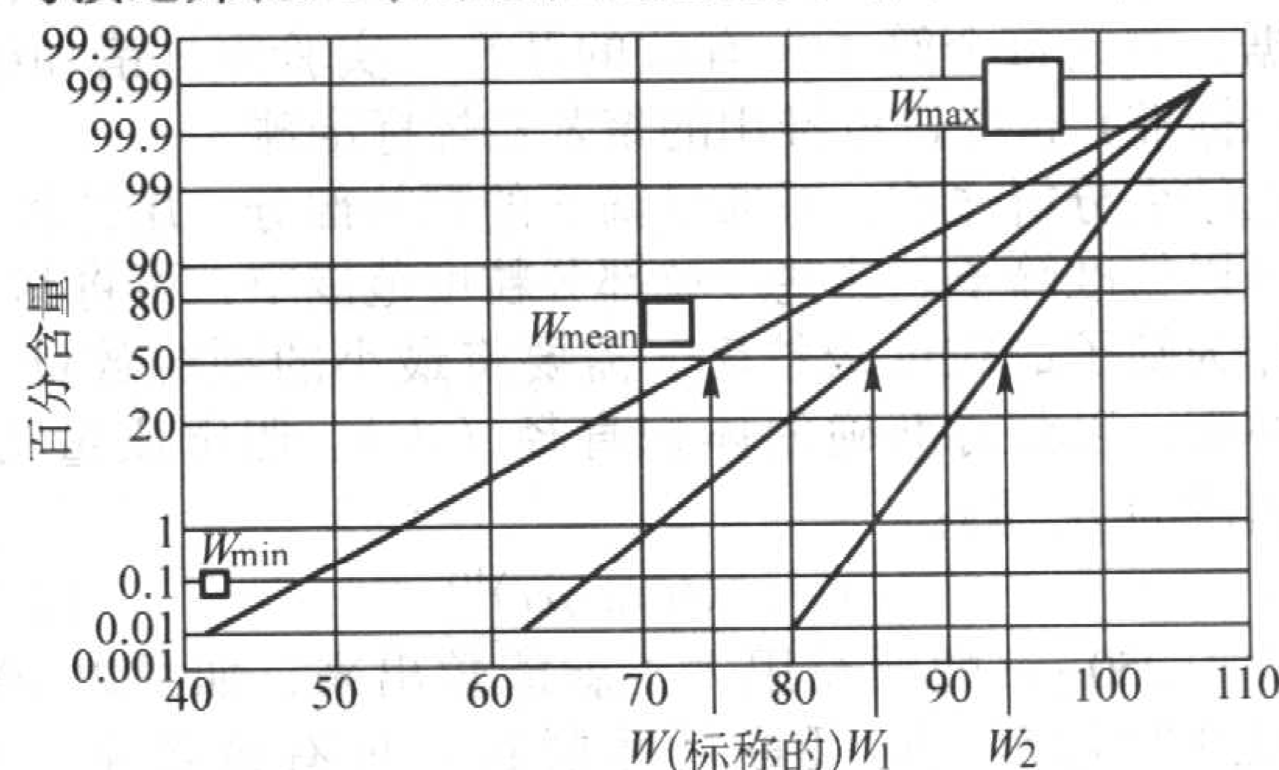


图2.6-68 随着筛分时间增长有效筛孔宽度的分布

应将筛分的终点选择在区2的起点。这可通过在log－概率记录纸上绘制时间－重量曲线和选择终点来实现。但实际上这样做是有困难的。另一种方法是用lg－lg坐标图将两个区的外推线的交点确定为终点（图2.6-69）。

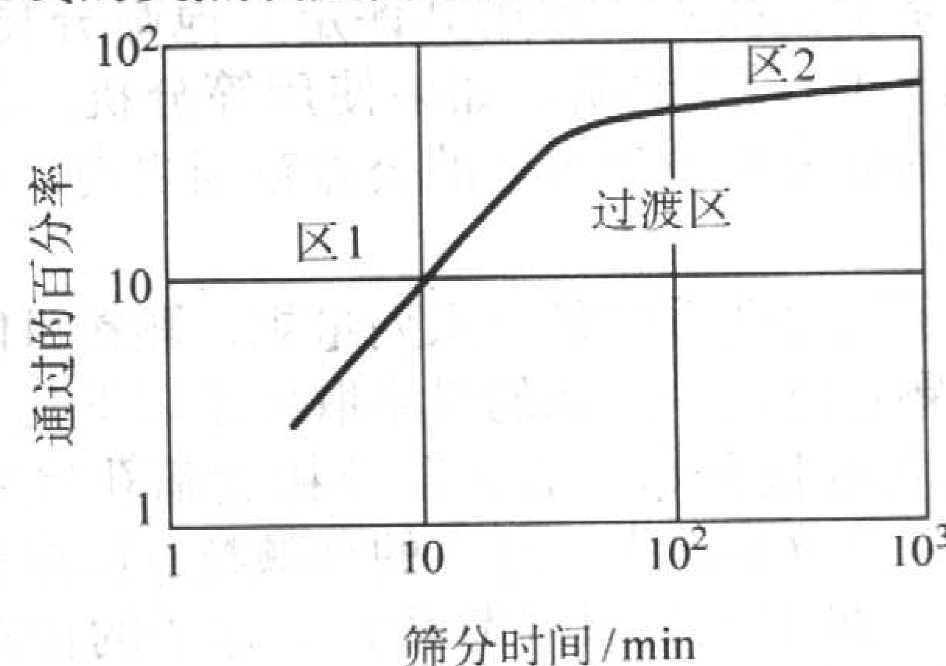


图2.6-69 颗粒通过筛的速率

采用常规速率试验时，筛分操作有时在区2终止。除非是过分地延长筛分时间，否则不可能使每一个颗粒都通过筛子，从而达到真正的终点。

速率法比时间法更精确，但用于实际操作时比较冗长。对于大多数常规用途，规定筛分时间是适当的。

对于脆性材料，不推荐使用传统的干筛分，这是因为筛分过程发生磨耗，并且难以确定终点。由于颗粒磨耗，颗粒不团聚或损坏筛子，随着筛分时间增长，颗粒通过的速率不会减小。

(2) 筛子的校准

远远没有认识到，用名义尺寸相同的的不同的筛子分析同样材料的试样，其差别可能相当大。这些差别可能是由于所选的试样没有代表性、筛分材料的时间不同、操作者的错误、湿度、筛分动作不同和筛子本身的不同而造成的。

最理想的是，筛孔具有相同的形状和尺寸。然而，由于制造的方法不同，线编织的筛子筛孔有一定范围，而且编织会影响三维尺寸。通用的和标准中规定的公差相当宽，即使这样，实际上，有时也达不到。为了使不同套筛间一致，必须对筛子进行校准，此后要进行监控以检测磨损的痕迹。

一套筛子的标准化方法之一是分析粉碎的产物。粉碎的产物通常是对数正态分布；因此，如果将分布绘制在一张对数-概率坐标纸上，应该是一条直线。通过将名义筛孔转换成有效筛孔，试验数据可拟合最佳直线。

测定编织筛筛孔的中值与范围的传统方法是，用显微镜测量随机选取的一套筛孔的尺寸。由于制造方法，经线与纬线的量度趋向于不同，通过用球形颗粒测定尺寸也可能受到限制。将球形颗粒装在筛子中，使筛子摇动，将过量的颗粒除去。许多球形颗粒将挤进筛网中，将这些颗粒取出，进行显微镜检测。

可用玻璃珠监控筛子，这种玻璃珠可由国家标准局买到。每几个月检查一次，检测筛孔是否变坏或变大。将全部试样倒在筛子上，然后和测量试样一样摇动筛子。测定存留在每一个筛子上的试样的百分率和根据该组玻璃珠提供的校准数据，测定每个筛子上有效的开孔。实验室（诸如Gilson与Duck标准）也提供校准用的聚苯乙烯标准球。

在结束分析之前，对通过筛子的颗粒部分，用计算和称重也可以校准筛子。这些颗粒部分粒度范围窄，可将其平均粒度作为筛子的粒度级粒度。需要将最小的颗粒数量（n）进行称重，以获得准确的体积直径（d_v）。假定质量为 m，颗粒密度为 ρ，则：

$$d_v = (6\ m/\rho n)^{1/3} \tag{2.6-9}$$

大于250 μm的颗粒用人工就能数出来，如果以100个为一批进行称重，则可重复性要到三位有效数字。对于100~250 μm之间的颗粒，要用放大器以1 000个为一批进行计算。对于比这更小的颗粒，可用Coulter原理获得已知悬浮液中的数量。然后将筛分析结果绘制成对体积直径而不是对名义筛孔直径的曲线。

(3) 筛分的误差

手筛分是基准技术，可用其评定其他筛分技术。例如，法国标准 NFX 11-57 说明：如果使用筛分机，则其制造与使用必须使筛分分析位于容许的公差范围之内，符合手筛分分析的结果。

可将筛子的筛孔看作是一系列量规，颗粒可能通过或不通过筛孔，颗粒进入一筛孔的概率取决于以下几个因素。

1) 粉末的粒度分布　有大部分接近筛孔尺寸的颗粒存在时，可减低筛分的效率。过多的细颗粒有同样的影响。

2) 筛子上的颗粒数量（荷载）　筛子的荷载越小，分析进行的越快。可是，荷载太低，会导致称量的误差和产生不能接受的百分率损失。

3) 颗粒的物理性能　这些包括粘附和其它表面现象。

4) 摇动筛子的方法　筛子的运动方式应该将堵塞孔的危险减低到最小限度，和最好包括一敲击动作使挤进筛孔的颗粒能够掉下来。

5) 颗粒形状　细长颗粒比致密颗粒筛分的慢。

6) 筛分表面的几何形状（例如，开孔面积占的百分率）　颗粒出现在筛分表面时是否能通过筛子，这取决于颗粒的尺寸和颗粒在筛分表面的角度。

通过筛分作业得出的粒度分布还取决于：

1) 筛分持续的时间；
2) 筛孔的变化；
3) 磨损；
4) 实验和检查的误差；
5) 取样的误差；
6) 不同设备和操作的影响。

很明显，减低筛子的荷载比延长筛分时间有效。因此，建议试样应尽量少以便于处理。尽管在分析之间必然会产生差异，将程序标准化比将筛分操作再重复一次要合适。对筛子校准，可进一步增高筛分作业的可重复性。

5.3.3 筛分方法

荷载50~100 kg粉末的大型筛分机皆用于最粗筛孔的范围。各种工业振筛机皆用于中等尺寸筛孔的筛子，其荷载为50~100 g，通常将粉末筛分成5种或6种粒度级。

干筛分用于粗颗粒分级，其他的筛分方法用于较细的和较粘聚的粉末。机械筛分时，是用筛孔从上到下依次减小的叠装的一摞筛子进行的，最高层的筛子筛孔最大，将粉末置于顶部的筛子中。最大的撞击作用是用 Pascal Inclyno 和 Tyler Ro-tap筛子实行的，它将旋转和震击结合了起来。但是在很多场合下，简单的振动作用可能是适用的。自动筛分机械都是用空气喷射来清理筛子或用超声波来使粉末通过筛孔。音波筛机将这两种动作方式（为垂直的空气震动柱和为反复的机械脉冲）结合了起来。湿筛分常常用于筛分粘聚性粉末。

(1) 所需试样的数量

在确定所用试样的数量时，必须考虑到材料的差别、其可筛分性及提供的粒度范围。必须符合两个对立的准则：为了称量精确必须采用足够大量的材料；要使筛分作业在合理的时间内完成，必须采用尽量少的试样。自然趋势是不使用重量太大的试样，实际上，在一定范围内，试样重量越小，数据的可重复性越高。

作为初步的准则，表2.6-24示对直径203 mm的筛子推荐的试样量。另一方面试样的重量可能要依据中位粒度径（表2.6-24），但是这没有考虑到粒度分布范围越窄，所需试样就越少。

表2.6-24　直径为203 mm的筛子所需要的试样量

项　目	所需试样量/g
颗粒密度/$g\cdot cm^{-3}$	
<1.5	25
1.5~3.0	50
>3.0	100
颗粒的质量中位径/mm	
>2	500
2~1	200
1~0.5	100
0.5~0.25	75
0.25~0.075	50
<0.075	25

(2) 手筛分

手筛分费时，但它是获得可靠的干筛分数据所必需的一种筛分方法。它可获得代表性试样和将全部试样进行分析。

优先采用的取样方法是用螺旋分样器或斜槽分样器。形成圆锥形与四分法取样产生偏析，不得用于自由流动的粉末。

将所用的筛孔最小的筛子装在底盘上，将称量的试样倒在筛网上，然后用盖密封好。使筛对水平面轻微的倾斜，用一个长 20 cm，直径为 3 cm 的圆柱形的木棒轻敲。木棒应缠以塑料带以免破裂。一些标准中推荐用手的侧面，若可用手敲打的话，也是可以接受的一种方法。敲打的速率 1 min 约为 150 下，每敲打 25 下，要使筛子旋转 1/8 圈。大约 10 min 后，将剩余的试样转移到筛孔最大的筛上，将筛子装在第二个底盘上，以便以后称重。在台面（约 60 cm 正方）上铺一白色布纹纸，以便回收偶然溅出的粉末。将筛分过程重复 5 min，一直循环到通过筛子的粉末少于初始装料量的 0.2%。如果没有发生过量堵塞，一般不用将粉末从筛子中倒出；将筛子与剩余的试样进行称重，确定剩余试样的重量。在筛分作业完结时，使筛子朝上放在一张白纸上，用软毛刷将黏附在筛上的细颗粒刷下来，加入到筛子的剩余粉末中。

用筛孔越来越小的筛子重复进行筛分，检验剩余的荷载。最后，用最细的筛子重复筛分，将细颗粒加到最初收集的细粉末中。鉴于可能损坏筛子，不推荐对筛孔小于 200 μm 的筛子用刷子刷。筛子在使用后应该清洗和干燥。用超声波除去堵塞在筛孔中的颗粒，或者，如果不会损坏筛子的话，可将这些粉末浸出。

最好使用校准筛，试验结果可用名义尺寸来表示。每分析 50 次后，应用一套基准筛子和筛分结果进行对比，以检测筛子的磨损。实质上，筛子荷载越小，筛分作业越快。但重量小时，称重会产生误差和百分率误差过大。

对于干筛分作业，推荐在筛分析之前将细颗粒除去。这通常是用手工操作，用后来分析中使用的筛孔最小的筛子，通过预先筛分完成的。否则，细颗粒将通过整套筛子，从而增长筛分作业的时间，和增大了粉末大量损失的危险。鉴于小颗粒往往会粘聚成大颗粒，因此，预筛分可用水（需要时加有润湿剂）或用某些其它的不溶解粉末的液体来进行。

筛分时间同筛分的荷载密切相关，减小荷载会使筛分时间缩短。机械筛分例行分析通常为 20 min。

如果需要得到较精确的数据，最好筛分 10 min 并称量筛上物。然后重复筛分 2 min，一直到通过任何给定筛子的粉末量小于初始荷载的 0.2% 为止。对于脆性材料，应该当心，不要使颗粒发生破碎。球形颗粒很可能堵塞筛孔，粒状颗粒比细长形颗粒通过筛子的速度快。

筛分时，某些材料容易形成团粒，可通过对颗粒进行涂覆以减小黏聚性来减小这种作用。例如，将掺有 1% 脂肪酸的粉末装在容器中摇动（经常使用硬脂酸）。另一种方法是将粉末进行湿筛分，为消除静电荷，可加入 0.1% 炭黑（虽然较脏）。

脆性粉末最好采用平缓的筛分动作，例如，用空气喷射筛或音波筛分机。

为了数据可靠，在筛孔最大的筛子上应剩有大约 5% 的试样，试样的 5% 应通过筛孔最细的筛子。除非粒度分布窄，才推荐使用其它筛子。

（3）机械筛分

其是将筛子摞在一起，筛孔尺寸由上到下逐渐减小，将粉末倒入顶部的筛子中。在一摞筛子的底部装一密闭的底盘用来收集细颗粒，在顶部加盖，以防止粉末损失。通常一摞筛子由 5~6 个筛子组成。将这摞筛子夹紧在试验用振筛机上，以振动固定的时间，然后测定每个筛上剩余粉的重量。筛分结果通常以名义筛孔尺寸的累积百分数表示。

机械筛分要求的三个要素是：为到达筛分终点，筛分动作有效；到达筛分终点的时间尽可能短；结果可重复。

对于例行试验，机械筛分通常为 20 min。在 ASTM 452 中，推荐初始的筛分时段为 20 min，在随后的 10 min 时段中，通过筛子的粉末量应小于总给料量的 0.5%。对于粗的团粒，当速率减小到每分钟 1% 以下（ASTM C 136）时，就认为筛分完成了。

一般推荐，如果筛分时粉末损失占总给料量的 0.5% 时，试验就应该废弃。为了除去细粉颗粒，应使用最细的筛子进行初步的手筛分；否则细粉颗粒将通过整摞筛子，大大延长筛分时间。而且细粉将透过筛子之间飞出，增大粉末的损失。

对一些工业生产的机械的筛分动作有高度怀疑，常常随后的手筛分时，筛分速率远大于机械筛分。对于振动的试验筛振筛机，为了有助于保持筛孔清洁和防止堵塞，需要快速进行垂直运动。ASTM B 214 建议，对于颗粒材料，每分钟的转数为 270~300，同时敲击 140~161 下，以减少筛孔的堵塞。筛子可能还需要封装以减小噪声级。

对于不能自由流动的、高度吸湿的、很易碎的、颗粒形状异常的或具有使筛分过程难以进行的其他性能的材料，可能需要改进筛分方法。例如，在 ASTM C 92 中，首先用最细的筛子进行清洗，将细粉除去，然后将剩余物干燥，在干燥状态下进行分析。

（4）手工湿筛分

用微孔筛进行湿筛分有几种方法。依次将支架上的微孔筛置于 80 kHz、40 W 的超声波浴槽中的烧杯中。初始荷载为 1 g，筛分间隔为2 min。筛分一直进行到再没有粉末通过筛子。

将粉末 0.5~1 g 分散在少量液体中，用适当液体将悬浮液通过筛子冲洗到一玻璃烧杯中。在装满相同液体的玻璃烧杯中，使筛子上下运动继续进行筛分，从而使液体通过筛子的流动方向不断换向。如果需要，可以用超声波。在标定的时间之后，用第二个装满新鲜筛分液体的烧杯，重复进行操作。当看不到有试样通过筛子时，就认为筛分完成。

（5）机械湿筛分

在大多数自动湿筛分法中，在一摞筛子中充满液体，将试样置于顶部的筛子中。通过冲洗、振动、往复运动、真空、超声波或这些动作的组合来完成筛分。可买到的工业设备是，将试样置于一摞筛子的顶部筛子中，在振动筛子的过程中用水进行喷射（如图 2.6-70）。

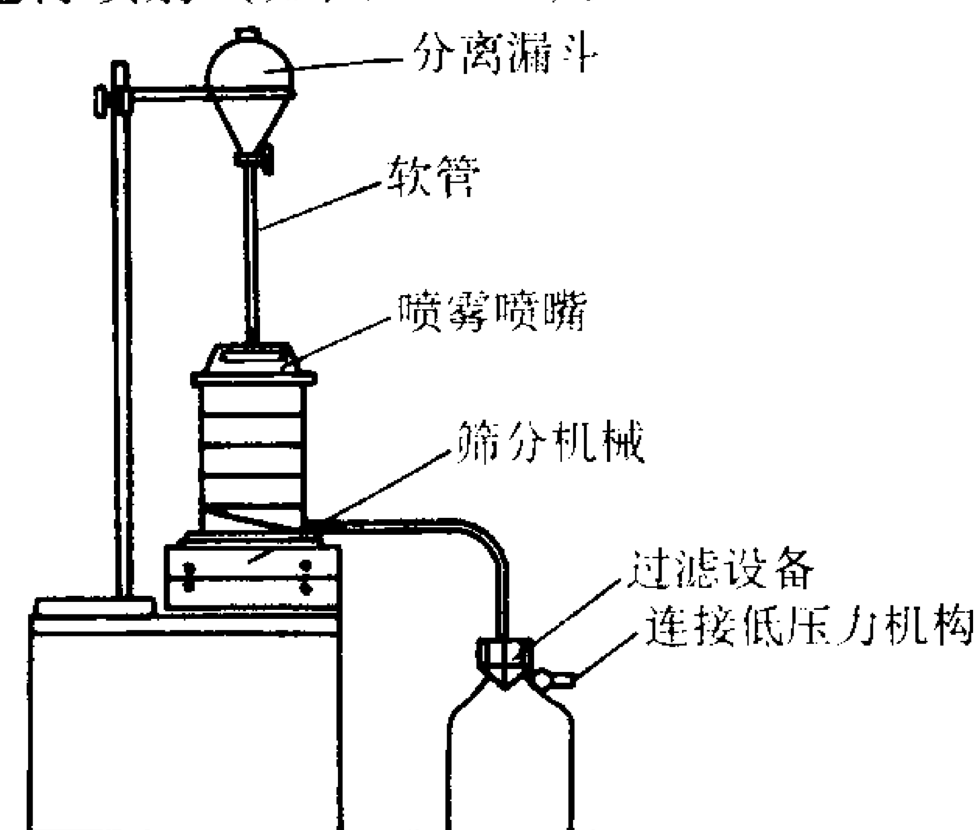


图 2.6-70 Retsch 湿筛分机械

可买到粒度范围为 10~100 μm 湿筛分设备，其中包括振幅可变的振动器（图 2.6-71）。

（6）空气喷射筛分

空气喷射筛的作业原理示于图 2.6-72。空气从旋转的缝口，通过筛子，抽向上部，从而使筛上的材料流态化。同时，对筛子底部作用以负压，其使细颗粒落入一个收集装置中（滤纸）。用这种技术，筛孔不容易阻塞，动作非常平缓，因此适合于筛分脆性的和易碎的粉末。也可以用于筛分粒度小到 10 μm 的某些粉末，但有成球现象产生。

这种筛分的可重复性比手或机械筛分要好得多。用一个

筛子可连续完成从除去细颗粒到粒度分布结束的粒度分析。

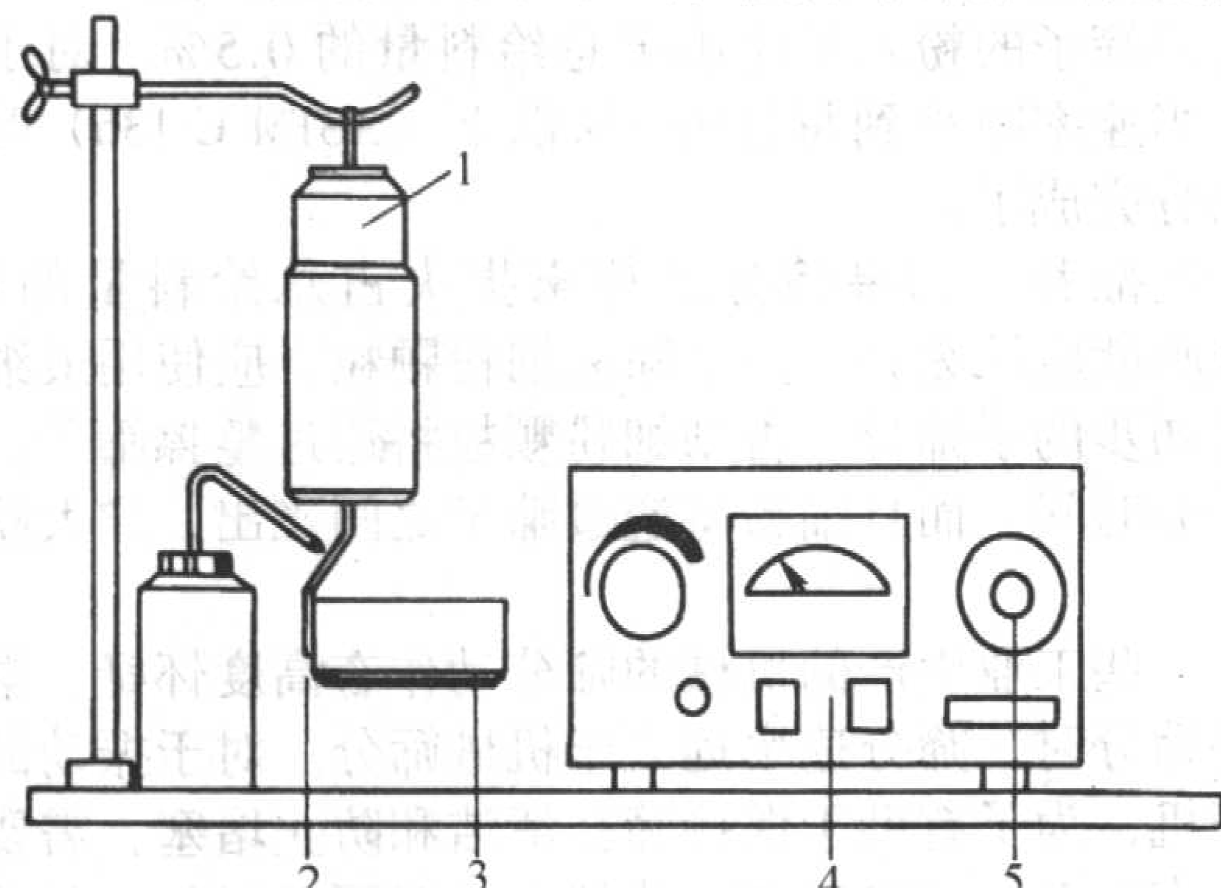


图 2.6-71 Alpine 湿筛分装置
1—振幅可变的振动器；2—支架；3—微孔筛；4—振幅调节器与电压表；5—计时器

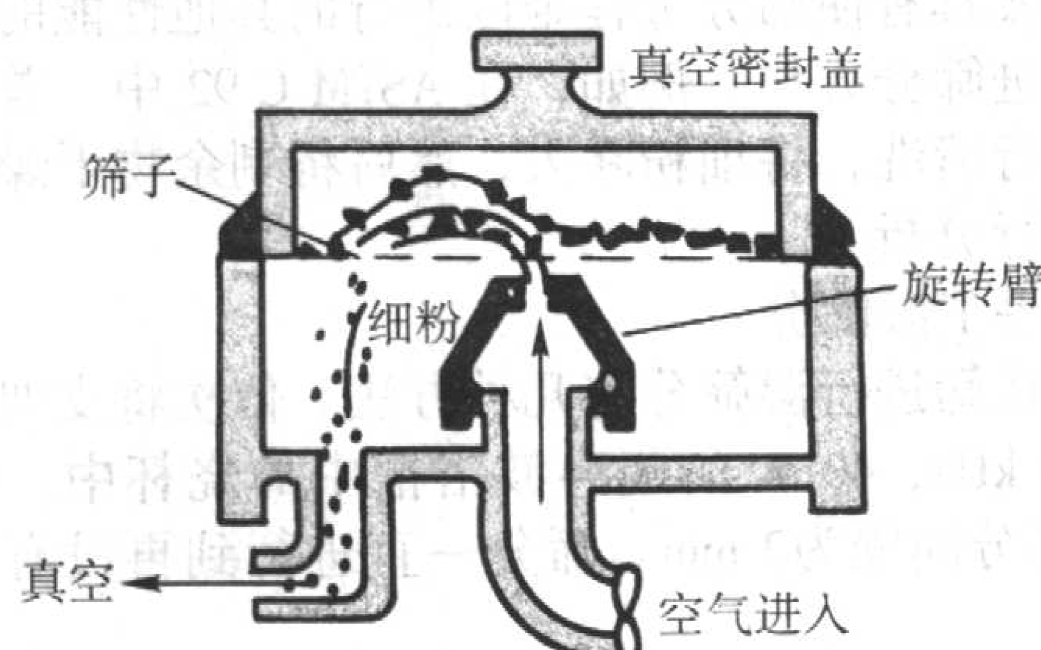


图 2.6-72 空气喷射筛的作用方式

可通过显微镜观察试样的清洁度，或者采用传统的干筛分的准则来确定筛分的终点。因为在任何时候，都是用一个筛子作业，尽管筛分比 30 μm 粗的颗粒作业时间少于 3 min，但完全分析可能会明显延长。用筛孔较细小的筛子筛分时，时间要延长较多；通常用直径 76 mm、筛孔 20 μm 的筛子，筛分 1 g 物料需要 20 min。

(7) 音波筛机

ATM 音波筛机分实验室型和工业型。据说对于大部分材料，可以将每 2 000 个颗粒筛分到粒度 20 μm，在一些场合，可将每 5 660 个颗粒筛分到粒度 5 μm。筛分机兼有两种运动来进行颗粒分离，垂直振动的空气柱和重复机械脉动。音波筛机使一摞筛子内的空气流动（图 2.6-73）。空气振动使试样周期性的垂直流动，这可减少筛孔的堵塞，粉碎团粒，此外摩擦力也小，因此可减小筛子的磨损和颗粒的破碎。

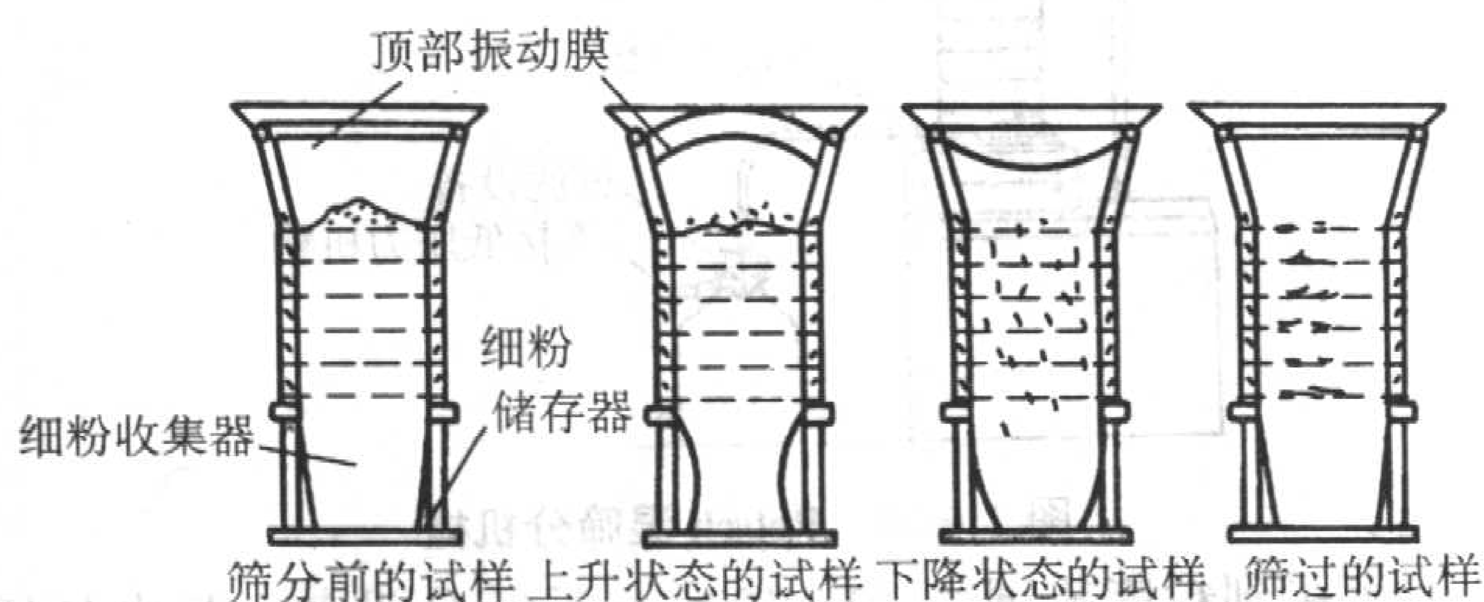


图 2.6-73 音波筛机的动作方式

6 金属粉末的爆炸性和自燃

在加工和处理金属粉末时，为了避免发生爆炸和着火，了解各种粉末在空气参与下如何发生反应是十分必要的。各种因素，诸如化学成分、粒度和粒度分布、颗粒形状、化学添加剂、表面涂层及气体环境的变化等，都对材料着火和爆炸的敏感性有直接影响。这一部分将讨论这些危险的性质，爆炸、自燃或自动着火反应的机理，金属粉末按照其爆炸限和易燃性的分类及安全防护。

6.1 金属粉末的爆炸性

通常，一堆金属粉末受到局部加热时会熔化，或者，在有足够的空气条件下，会发生局部燃烧。但是，若金属粉末在空气参与下活性极大的话，则可将燃烧速率充分加速，从而使金属颗粒悬浮在空气中，在燃烧表面前形成粉尘云。由于外界的扰动或在合适的气氛条件下，会使粉尘云发生着火和爆炸。

金属，或金属与其他材料的混合物都可能自行发生反应，或由外界火种（金属火花，局部的撞击能或火焰）引起着火。铝热剂类型的混合物，诸如铝加氧化铁，就是这种活性混合物的一个例子。组分间的反应可加速，并以极快的速度将易燃颗粒抛射到空气中。同时将未反应的混合物颗粒弥散在空气中，形成粉尘云，随之产生爆炸。

在加工和处理金属粉末时，通常都产生粉尘云。一旦粉尘云形成合适的混合物，并为来自金属粉末或外界火种的能量点燃时，则粉尘云即发生爆炸。可能发生连续爆炸，因为第一次爆炸期间会将该区域内聚集的粉尘抛射到空气中，一经点燃，就会引起第二次爆炸或燃烧，它们会造成更大的灾难性毁坏。图 2.6-74 汇总了粉尘爆炸和第二次爆炸或着火所需要的条件。

任何粉尘爆炸中，压力都显著增高，且爆炸时可持续较长时间（在限定的空间中压力可高达 1 380 kPa，可持续若干毫秒）。虽然，爆炸压力值（即使是在限定的空间里）并不特别高，但对建筑物结构材料的影响都可能是破坏性的，如使混凝土筒仓和颗粒物料提升机断裂和破坏。同样，金属粉尘云爆炸的潜在危险也是很大的。

6.1.1 影响爆炸性的因素

(1) 化学和物理因素

金属粉末或金属粉末混合物表面的化学成分和大的表面面积都可能引起对自燃的敏感性，或构成由外界火种扩展成爆炸的危险。

特种化学处理或形成保护性氧化物膜都可改变金属粉末的爆炸性。无保护性润滑剂涂层的很细的片状粉末对着火特别敏感。来源于粉末加工或燃烧反应的，并截留在金属粉末中的活性气体，由于粉末的自身发热和细粉的散热性能很差，可能达到很高的温度，这些易燃气体可能着火，从而点燃粉尘云。

上述的铝热反应影响金属混合物的爆炸性。铝热反应是指：用另一种更活泼的金属的粉末放热性还原金属氧化物。这种反应不需要由外界供给任何氧。因为氧是由金属氧化物供给的。一旦铝热反应将粉末引燃，并使未参与反应的粉尘散入周围空气中，就形成了粉尘云。粉尘－空气混合物混合的不均匀可减小发生重大爆炸的危害。但是，在空气或设备中积存的粉尘可能使情况变得严重和困难。例如，像粉碎机和锤磨机之类的加工设备，由于可产生很强的扰动和混合，使粉尘与空气生成相当均匀的混合物，为形成一种活性的粉尘云创造了适当的条件。

某些金属粉末在有水分存在的情况下，可产生极大的活性。钾、铷和铯一旦与水（作用同氧化剂一样）接触时，会迅猛燃烧。某些金属在有水分存在的情况下，会产生易燃性气体或蒸气（例如氢气），若有粉尘云存在时，就有爆炸的危险。像镁、铝和锌之类的金属粉末均能与水反应，并可能自行发热到足以引起局部燃烧。此外，一些金属粉末，如铝，有可能与卤代烃或其它化学物质发生无氧氧化－还原的剧烈反应。在空气存在的情况下的自燃性或自发的活性，也是金属粉末爆炸引燃的一个原因。

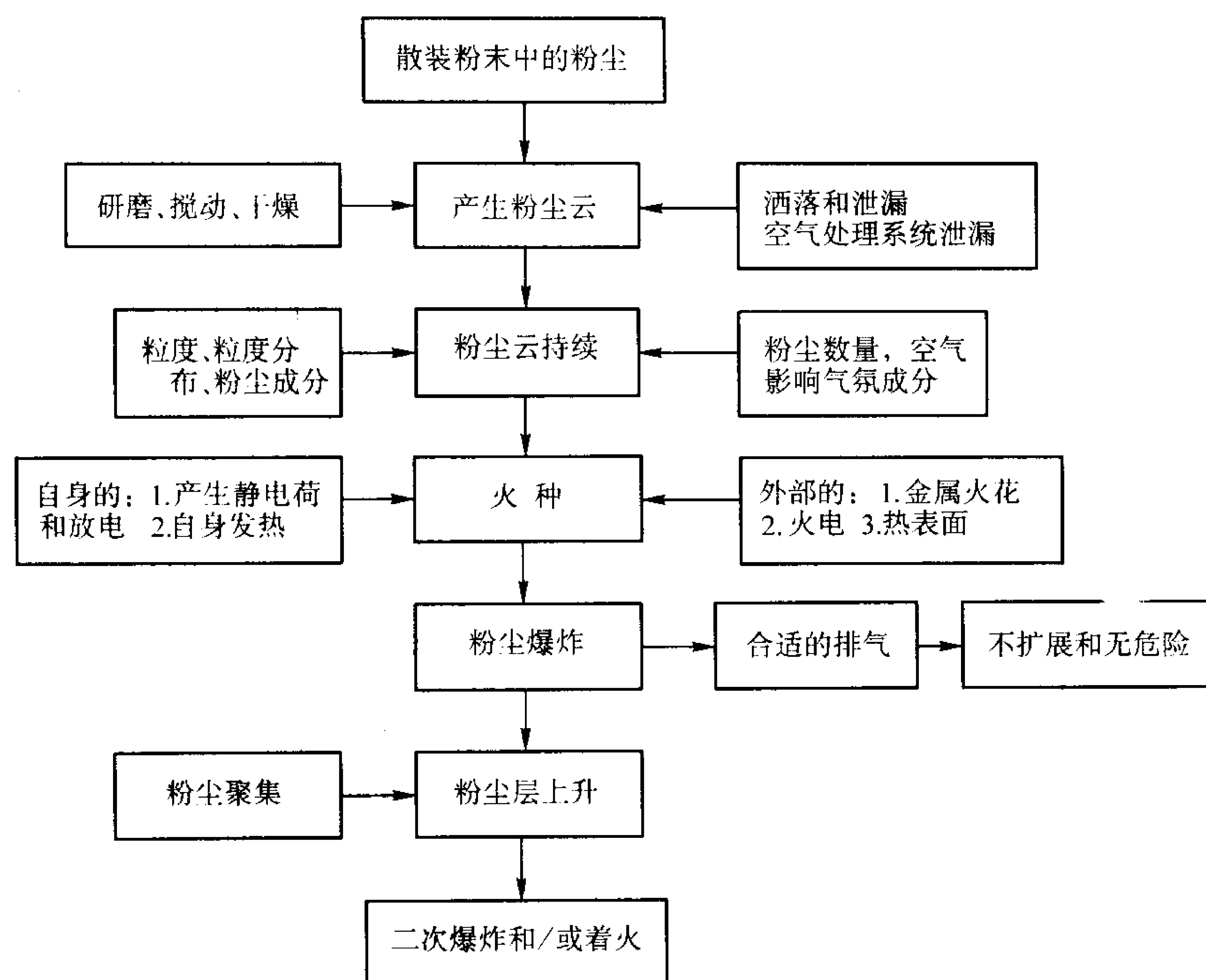


图 2.6-74 粉尘爆炸所需要的条件

许多物理性能，诸如粒度和表面积，都决定粉尘云是否会引燃，或一旦引燃是否会蔓延。粒度减小时，金属粉尘云变得较易引燃，同时反应速率较快。通常，当粒度减小到 149 μm（100 目）以下时，金属粉末较易引燃，爆炸时压力升高的速率较快。若金属粉末混合物中的较易爆炸组分是粒度较小者，那末，较大和较重的颗粒可能在形成的粉尘云中沉落下来，而留下的粉尘云，其爆炸性远比原来的粉末混合物大得多。

颗粒形状也可能影响爆炸性。例如，片状铝粉和镁粉的表面积对体积之比，比其他颗粒形状者大，比其他形状的雾化铝粉和镁粉容易燃烧得多。再者，片状铝粉和镁粉较易破碎成较细的颗粒，从而产生较强烈的二次效应。较脆的金属颗粒（粉末）多半会生成可形成粉尘云的较细颗粒和发生二次效应。

粉尘云中颗粒的浓度是爆炸的主要决定性因素。发生的爆炸扩展的条件是，粉末颗粒和空气必须形成比较均匀的混合物。同时，粉末颗粒必须悬浮在粉尘云（缓慢沉落）中。静电力也影响颗粒滞留于均匀悬浮体中的能力。依据材料的特性，在粉尘云上升时产生的静电力可能阻碍或有助于粉尘在空气中的弥散。颗粒表面的成分决定颗粒表面是有聚集静电荷，还是具有固有的自由离子。例如，在铝颗粒上涂覆的硬脂酸使其表面上生成自由离子，从而使他们在悬浮中相互排斥，并在气体区域寻找带相反电荷的离子。雾化铝粉在静电性上较趋于保持中性和沉落较快。

粉尘云中的扰动将加快爆炸的扩展速率和加剧其总的破坏程度。粉尘扰动可能起始于粉尘云内部的起爆，或是由外部，即给与颗粒较大能量使之保持悬浮的加工设备引起。一般说来，扰动增大时，爆炸压力和压力升高的速率都较高。

粉尘云外壳的状态（大小和形状）影响爆炸力。处于一较小容器中的粉尘云，由于压力输出波的多次反射（反射增强压力波的强度并加速反射），爆炸压力增高的速率较高。粉尘云的大小决定了爆炸可能扩展的范围，粉尘云的形状决定了爆炸扩展的主要方向。总之，粉末的化学和物理参数都影响它对引燃的敏感性、粉末上升和形成粉尘云的趋势以及粉末产生二次爆炸的可能性。

（2）气氛条件

粉尘上升所处的气氛大大影响粉尘的爆炸特性。氧含量可决定金属是否着火和爆炸或燃烧是否扩展；某些金属只需要很少的氧即可燃烧，而另外一些金属则只有氧含量高时才会燃烧。

在粉尘云中发生燃烧的一些金属粉末（如锂、镁和铪）是与气体（如二氧化碳），而不是与空气相反应。易燃性气体和蒸气的存在，通常由于可显著减低爆炸限，而强烈影响燃烧和爆炸的参数。

金属和水的相容性及周围空气的相对湿度，可能增强或抑制爆炸和燃烧的扩展。虽然，气氛的压力和温度在一定程度上会影响可燃性和爆炸烈度。但是，它们的影响不会像氧含量那样大。

（3）火种

火种的能量大小和能源的类型决定粉尘云是否燃烧，以及爆炸力有多强。通常的火种是热度、机械火花、电或静电放电火花及火焰。在粉尘云爆炸中，火种较强（着火能量较大）时，压力一般升高较高和较快。表 2.6-25 中汇总了影响金属粉末爆炸性的各种因素。

6.1.2 爆炸力的估计

最近，研究出了粉尘云的爆炸力和由实验室结果按比例增大的新方法。这些方法都是基于“立方”规律，其公式为：

$$K_{st} = (dp/dt)_{max}(V^{1/3})$$

式中，dp/dt 是在一特定容器中粉尘爆炸时，压力升高的最大速率，bar/s；V 是特定容器的容积，m^3；K_{st} 是 Barknecht 常数。用 Barknecht 常数来比较各种材料的爆炸性。

按照立方规律，根据实验室规模的实验数据，由下式可算出实际尺寸排气口的面积。

$$F_2 = F_1 V_2^{2/3} / V_1^{2/3}$$

式中，F_1 是为防止燃烧时压力超过给定值，实验容器上排气口的面积；F_2 是为防止燃烧时压力超过给定的同一值，实际尺寸外壳容器的排气口面积；V_1 是实验容器的容积，V_2 是实际尺寸外壳的容积。对于正确的设计外壳和排气口，还必须考虑到其他复杂的因素。设计排气口时，建议认真研究和严格遵守现行标准。

表 2.6-25 影响金属粉末爆炸性的因素

因素	所影响的爆炸特性					
	燃烧	粉尘上升	粉尘云的持久性	扩展	压力峰值	压力升高速率 dp/dt①
化学因素						
氧化物层	×②			×		×
化学涂层	×			×		×
气体透过性	×			×	×	×
化学添加剂	×			×	×	×
物理因素						
温度	×			×	×	×
粒度	×	×	×			×
颗粒形状		×	×			×
脆性	×			×	×	
材料的混合物	×	×	×	×	×	×
粒度分布	×	×	×	×	×	×
颗粒密度		×	×			
水分含量	×	×	×	×	×	×
粉尘云						
浓度	×			×	×	×
扰动		×	×	×	×	×
静电力		×	×			
浓度的均匀性				×	×	×
外壳的大小和形状		×	×	×	×	×
气氛						
氧含量	×			×	×	×
湿度	×			×	×	×
挥发性气体含量	×			×	×	×
惰性气体含量	×			×	×	×
气体的温度和压力	×			×	×	×

① 在特制容器中粉尘云爆炸时，压力升高的速率；

② ×表示有影响。

6.1.3 金属粉末的分类

美国矿务局经广泛研究，制定出金属粉末的分类。利用 Hartmann 爆炸试验容器，试验测定了最小引燃能量、爆炸限、相对易燃性、气氛的极限氧含量、最大的压力增高和压力升高速率。

后来，很多研究者发现 Hartmann 粉尘容器对于爆炸力和所需排气口按比例增大并不能提供实际数据。再者，根据粉尘云的分布和容器尺寸，发现易燃烧下限（爆炸的最低浓度）太高。最近，用较大的球形和近球形容器进行的试验，发现粉尘爆炸的最低浓度比以前记录的低得多。因此，爆炸性的等级和过去相比有了很大改变。金属粉末的实际加工和处理条件对危险程度影响很大，必须十分谨慎。

（1）粉尘爆炸性严重的金属粉末

属于这一类的都是所需氧含量很小（小于 3%）和引燃温度低（低于 600℃），以及爆炸限很低（20～50 g/m³）的金属粉末。此外，粉尘爆炸力大的粉末也属于这一类。像锆、镁和铝之类的金属粉末和它们的混合物都具有这些特性，因此具有很高的粉尘爆炸性。锆粉的粉尘云特别危险，在弥散粉尘云中产生的静电荷可能将材料引燃。

（2）粉尘爆炸性中等的金属粉末

属于这一类的是为加速粉尘爆炸，所需最低氧含量为 10%或更高一些，引燃温度为 300～800℃，爆炸限较低，为 100～500 g/m³ 的金属粉末。像锡、锌、铁和铜之类的金属粉末皆属于这一类。

（3）粉尘爆炸性小的金属粉末

属于这一类的是引燃温度高于 700℃和电火花或强起燃火种不能引燃的金属粉末。当粉末浓度很高时，只能用强起燃火种引燃的金属粉末也属于这一类。钼、钴和铅都是这类金属粉末的例子。

可将一些金属粉末的相对爆炸顺序概括如下：

高爆炸性：锆、镁、铝、锂、钠。

中等爆炸：锡、锌、铁、锰、铜。

低爆炸性：钼、钴、铅。

6.1.4 金属粉末的防爆

（1）材料试验

了解金属粉末的爆炸特性，对于防止和处理粉尘爆炸是第一步。金属粉末的爆炸特性取决于许多因素，诸如粒度、颗粒形状、成份和表面积等。早期试验的大量数据和实验方法资料都是以 Hartmann 容器为基础的。后来发现用球形容器可得到较符合实际的数据。爆炸试验用的球形容器，其容积为 0.02～1 m³。研制出一种新型的大型 Hartmann 容器，其长径比为 1.0，用这种容器得到的压力和压力升高速率的数据更切合实际。

用于 Hartmann 容器的火种是高压电弧。其他容器采用的是电导火线和电爆管。在 Hartmann 容器和矿务局的小型（0.0078 m³）容器中是使用燃料蒸气/空气火焰引燃。

精细的测试方法，可获得关于爆炸性下限（或爆炸的最低浓度）、爆炸所需输入的最小能量、压力峰值及压力升高速率的数据。

测定粉尘云的引燃温度有多种方法。其中一种方法是采用 Godbert-Greenwald 炉，它是将材料置于炉中，并加热到一定温度，将粉尘抛射到空气中，当炉口下面出现火焰时就表示引燃了。

用下列方法也可测定粉尘云的引燃温度：将金属粉末单独置于容器中（带空气），然后检验放在扫描差示量热器或热重力分析仪中的试样。用这种方法测定的引燃温度是失控反应的开始温度。必须慎重，以保证用这种取样方法能模拟粉末空气分解的实际动力学。

如同上述，按照 Bartknecht 的研究结果，可将收集的材料爆炸力的数据按比例放大到实际加工条件。Bartknecht 认为，要为这种外推法提供令人满意的数据，试验容器必须大于 0.02 m³。

再者，必须慎重的是，不能将试验室试验直接理解成为实际情况的精确模拟。在处理大量的挥发性材料时，为了能提供足够的排气要考虑可能产生的误差。此外，根据火种的强度和实验室试验装置中扰动的程度，实验室试验的 K_{st} 值变化很大。

（2）工厂作业危险的评估

防爆的第二步是现场评定，以发现危险。评定应集中在：

1）火种；

2）产生粉尘云的设备装置；

3）粉尘的泄漏和聚积；

4）局部气体气氛的成分。

图 2.6-75 汇总了将评定与实验室对金属粉末爆炸性的认识相结合的分类研究法。特种处理包括干燥、经受高温处理或与另一种金属相结合，都有必要在实验室中进行进一步实验，例如自身加热实验或铝热反应试验。

设备产生的危险有，在供暖、排气和空调设备附近粉尘

的聚集，在这些地方易产生高温；产生粉尘云的设备过于靠近生产过程的其他设备，有利于爆炸扩展；粉尘收集系统中（特别是管道系统）粉尘浓度易达到危险的程度。可将设备进行密封以防止泄漏，并按装备用的粉尘收集器来排除这些危险。设备的清理和保养计划应足以防止粉尘聚集。

即使采用这些防护措施后不会发生更多危险，但是，一定要设计粉尘收集系统，以便安全地处理特殊金属粉末。例如，在铝粉生产过程中，不得使水气和水积在收集的铝粉尘中，否则在集尘室中可能发生自燃。另外，不得用压缩空气喷嘴清除聚集的粉末，因为这只会产生更多的粉尘云。因此，只能用防爆空气流通系统来进行清理作业。

在评定生产过程的危险性中，火种是一个很重要的问题。明显火种，诸如点燃的烟头，明火和易发火花的材料等，都应远离潜在的多粉尘区。要使用焊接设备和焊炬进行维修工作时，只能在将所有的粉尘层和粉尘云彻底清除后才可进行。生产中的旋转设备（过热轴承）和机械撞击会构成 2 次火种。

第 3 类火种是化学反应（自生发热）和静电放电。如果粉末层厚到足以引起失控反应，则化学分解可能引起发热和热量聚集。锆、镁和铝之类的金属都很容易被静电放电引燃。在处理这些金属粉末时，任何设备都必须充分接地。

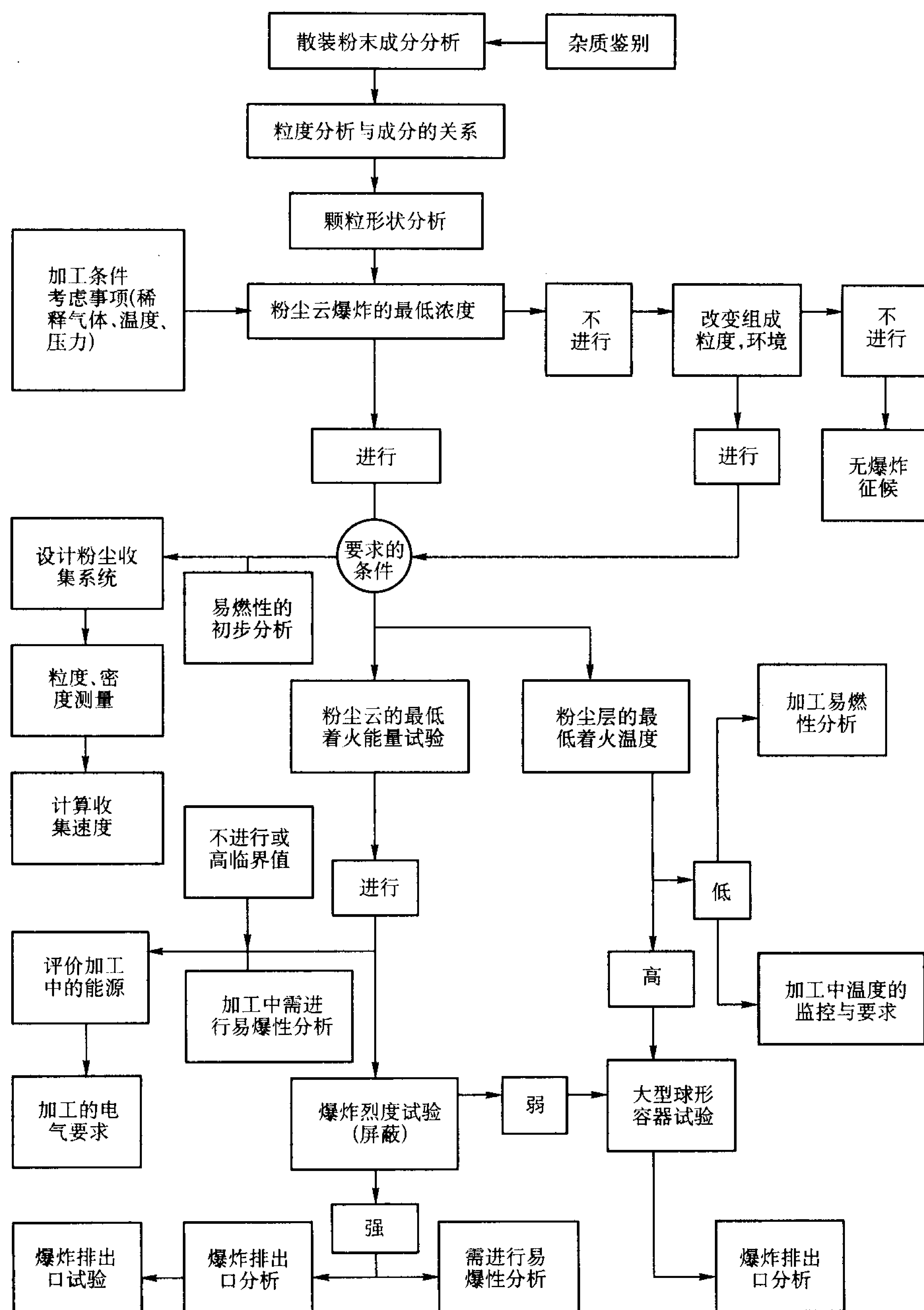


图 2.6-75　金属粉末粉尘爆炸性分类研究法

在特别危险的金属粉末作业中，还应采取一些辅助防护措施。首先，可在作业中通惰性气体，将氧含量减低到最低可燃限以下。第二，可将不易燃和非爆炸性粉末组分（如碳酸钙或碳酸氢钠）加入粉末中。但是，必须注意防止由于扰动重新分离出组分，从而使粉尘产生爆炸。对于每一种具体情况，都必须试验确定任一种熄火粉末组成的可行性。

（3）爆炸的抑制

倘若在足够的时间内能探测出起始反应，则可用爆炸抑

制系统来防止粉尘爆炸的扩展。但是，这时还必须注意，由于抑制局部粉尘爆炸可能会形成二次粉尘云，随之引燃和爆炸。反应速率高时，就可能阻碍发生或有效的抑制，对于铝粉，情况就是这样。爆炸抑制系统的成败，决定于粉尘云开始爆炸时压力升高的速率。

在粉尘云爆炸概率很大的地方，应装有排气系统。排气可使内部压力减小，防止压力达到峰值。排气口必须能很快被打开，使粉尘云爆炸反应的气体被排除。如同上述，对于排气口的设计，不能完全成比例地放大实验室的试验数据，估算应该裕量大一些。另外，爆炸排气的同时可能将聚集的粉尘层抛射到高处，从而产生二次爆炸的危险。因此，必须细心调整排气口的大小、形状和方向。

在金属粉末的加工或处理过程中着火时，应尽量不用水来灭火，因为水可能和金属粉末发生剧烈反应，或者可能将金属粉末抛射成粉尘云。通常，对于熄灭金属粉末的着火，推荐使用速度特低的D类干粉灭火剂。倘若小心地不将粉末弥散成粉尘云时，也可用喷撒砂子、滑石粉和其他惰性物质来抑制着火。

金属粉末燃烧的强度一般比非金属粉末高，因此，扑灭这类着火也困难得多。在很多场合下，对于这种着火都不应急于扑灭，因为这会产生人身危险，并且可能使情况变得更糟。而应立即向地区的消防队报告着火的性质，并询问有关粉末着火的最好灭火办法。建议在灭火之前要慎重考虑和计划。为了保证能采取各种预防措施来防止粉尘爆炸和金属粉末发生反应，应了解关于金属粉末工厂作业（诸如铝粉、镁粉和青铜粉生产）的各种规范。

6.2　金属粉末的自燃性

在存在空气的条件下，金属粉末在常温下发生反应和着火时，即认为它们产生自燃。但是，必须弄清自燃和自动着火的区别。后者指的是，在空气中加热金属粉末时，开始燃烧并持续的最低温度。

通常没有保护性氧化物膜的细粉末，当其表面面积超过临界值时，即发生自燃着火。当金属粉末暴露于空气中时，它是否自燃直接受控于氧化物层的生成热。自燃性强弱直接取决于粒度、粒度分布和表面面积。例如，粒度为3 μm左右的锆粉，在空气中极易自燃，而粒度为12 μm的锆粉，甚至加热到红热时也不会着火。

铀粉的粒度比锆粉大得多时都会自燃。铁粉、镍粉和铜粉的粒度为锆粉发生自燃反应的粒度的百分之一时，才发生自燃。新研磨的很细的铝粉，当粒度小于0.03μm时，也会自燃。此外，依据粉末的粒度，铝粉在微热温度75～95℃下，可能自动着火。多孔性粉末当粒度大得多时也可能自燃。例如，由相应的氧化物于低温下还原的铁粉、镍粉和铜粉都是多孔性的或海绵状的颗粒。即使这类粉末的粒度为100 μm或更大，但用气体吸附法（BET）测定，粉末的比表面积可达1 m^2/g；因此，这类粉末也可能自燃。

在下列情况下，粉末的自燃特性成为主要关心的问题。

1）粉末在生产过程中与空气接触。

2）在空气存在的条件下，粉末偶然被磨细。

3）空气偶然进入研磨设备中。

倘若将化学保护涂层，如铝粉表面上的硬脂酸，突然从金属粉末表面上除去，则可能发生自燃反应。

倘若自燃反应可将金属粉尘抛射到空气中，并发生粉尘爆炸，则可能产生很大的炽烈火球，局部的急剧发热，或者发生剧烈的二次爆炸。金属粉末的自燃和/或自动着火特性也可归因于长期储存时自发反应的潜能。金属粉末的表面氧化物趋向于减轻自燃特性。可是，这些氧化物可能破裂，溶解于熔融金属中，或与其它化学物质相反应，从而丧失其效能。

水汽的存在通常趋向于增强金属粉末自燃的潜能。在某些场合下，与水反应时产生的氢可降低金属粉末的着火温度，从而使之发生自燃反应。储存在容器中的镁粉和锆粉上聚集的水分曾引起过多起事故。金属自发着火和内部产生过量气体自身发热时，会从装粉容器向四面八方喷发出大量燃烧着的热颗粒。

6.2.1　反应参数

虽然金属粉末自燃和自动着火的机理还不完全清楚，但是，基本规律是：金属粉末的粒度减小时，其自燃的可能性增大。通常，当粒度减小时，材料的着火温度减低。根据当前的科学发展，自燃反应是否发生，受控于氧化物层的生成热和散热的有效速率。如果反应热超过了氧化物生成热，则将加速反应发生，并有助于在空气中发生自燃反应。例如，在约750～900℃的温度下，用氢还原三氧化钨制备的金属钨粉是不自燃的，若用在600～650℃之间缓慢还原制取时，则制得的钨粉极易自燃。在这样低的温度下制取的粉末，一从氢焰中取出就自发着火。

表面的脆性也影响自燃效应的发生。自燃和/或自动着火反应的程度与气体的氧含量相关，并在一定程度上，与材料中可能吸入的氢有关。虽然迄今对这些效应还不十分清楚，但认为表面层的状态对自燃的趋向可能有重要影响。如果金属粉末表面的化学沉积物和氧化物层，由于剥落或溶解，而很快地被除去的话，则自燃性就可能骤然增大。

一般说来，自燃反应具有常规燃烧的特点，材料分解产生的过量氧化热不可能很快散失。结果，将金属加热到熔化温度，并且表面上可能发生气化，开始发生与液体蒸气燃烧相似的燃烧反应。氢（来自与水的反应）对这种机理的作用也可能是加速反应。此外，散装粉末的热性能在散热方面具有重要作用，特别是金属粉末大量储存时。

6.2.2　自燃反应的预防

许多金属粉末的自燃和自动着火的机理尚未完全弄清楚，因此，必须针对特定粉末的工艺过程、化学处理及输送特性加以评定。还应该研究杂质、化学物质和气体环境变化的影响。在一种新工艺开始运作之前，为了避免产生有利于自燃或自动着火的条件，就应该研究放热反应的化学动力学。美国材料试验学会（ASTM）的自身发热试验有助于测定金属粉末的自燃特性。过去推荐使用的预防措施是，采用尽可能大的粒度和保护涂层。也可将包覆流体层（如碳氢化合物、酒精和干燥惰性气体）的措施引入工艺过程中。

已知能发生自燃的金属有：铝、钙、铈、铯、铬、钴、铪、铱、铁、铅、锂、镁、镍、钯、铂、钚、钾、铷、钠、钽、钍、钛、铀、锆。

某些纯金属在空气和其他气体存在的条件下可能自燃，因此，在采用金属粉末加工工艺之前应适当地进行研究。锂是这些金属的一个例子，它不仅在空气而且在氮气存在的条件下都会发生反应。

金属粉末着火时，应极其小心地进行处置，并且不要搅动，以防止燃烧的物质喷出或发生小规模爆炸。大多数金属粉末着火不能用水来救火。对于某些正在燃烧的粉末，诸如铁粉和镍粉，可用惰性气体覆盖法来灭火，但是这种气体覆盖层必须能原封不动地保持足够长的时间，以使过量的热量散失掉。在对燃烧金属的反应特性还不十分清楚的场合，消防队应暂停清除着火区，而先设法将着火限制在一定范围内。无论甚么时候，只要加工的材料具有自燃或爆炸趋向，就应将各个工序的作业隔离开；这样，发生着火或小规模爆炸时，它们就不会扩展。

7 金属粉末的毒性

毒性是一种物质在人体中产生有害作用的能力，它取决于材料的生化特性、进入人体的途径及其剂量。为了保障接触金属粉末人员的健康，了解金属粉末的毒性效应是十分必要的。

人受毒性物质作用的途径与毒性物质作用（有害作用）的部位，吸收的程度和在人体的各种细胞组织中的浓度有关。例如，当作用途径是通过皮肤而不是通过口腔时，血液吸收的有毒物质的数量可能要少些；可是，伤害皮肤的有害效应则可能增大了。

金属粉末进入人体最重要的途径是吸入，因为粉末多半是以在工作场所随着所吸的空气进入人体的。可将空气中的颗粒分为粉尘、烟尘、烟雾、雾或烟。粉尘是在破碎大块物质的作业中（诸如粉碎和研磨）中产生的。烟尘是有机材料燃烧的产物，它由小于 0.05 μm 的颗粒所组成，不易沉落。轻雾或雾由凝结成微小颗粒的水雾组成。烟由光－氧化剂的产物所组成，是由碳氢化合物和大气中的其他组分，特别是臭氧，相互作用而生成的。

7.1 颗粒性状

颗粒除它们本身的毒性外，还可能改变它们所吸收的其它物质或吸收它们的物质的毒性。例如，氯化钠颗粒趋向于吸收甲醛，从而可较深地侵入到肺脏中并保持较长时间。同样的，在二氧化硫存在的条件下，碳颗粒可以侵入的较深。

各种颗粒都有一些影响它们在大气中的性状的共同的物理特性。这些特性都与颗粒的浓度、颗粒的凝结或颗粒与其他颗粒的撞击有关。沉降，即在重力作用下颗粒趋向于降落，是颗粒的第二个重要的物理特性。空气的扰动可阻止颗粒降落。此外，起因于空气或气体分子碰撞动能的布朗运动或电荷，可促进颗粒产生扩散。

颗粒的大小和密度也影响颗粒的性状，颗粒的大小和密度有时用空气动力学直径或平均质量直径表示。例如，密度为 1 g/cm^3，直径为 1 μm 的颗粒，其平均质量直径为 1。颗粒的密度和直径控制着它们对气管、肺脏和呼吸系统较深部位的侵入。较粗的颗粒（大于 12 μm）大部分是在上呼吸道冲撞，而较细的颗粒则趋向于侵入到肺脏的气泡部位。

并不是所有吸入到肺中的颗粒都滞留在肺中。其中一些悬浮在空气中并被呼出。撞在覆盖呼吸系统纤毛表皮细胞黏液膜上的颗粒通过呼吸系统进行移动，并可经咳嗽排出或者被吸收，同时或者在肠胃系统中再次被吸收或者随粪便排出。

落在纤毛区以外的颗粒，可能沿气泡的流体表面转移到纤毛区，或者被溶解并被转移到血液中，或者被粘在肺脏的细胞组织中。这些颗粒也可能被隔绝在肺脏的细胞组织中，或者被吞噬细胞吞噬，吞噬细胞是摄取或摧毁外来颗粒（如细菌）的血液细胞。颗粒的吞噬可能会杀死吞噬细胞，或者使颗粒移动至纤毛区、淋巴结，或通过气泡壁进入间质细胞组织。这些反应对肺部的清除有多方面的作用。上呼吸系统在较短时间内即可清除。滞留在这个区域内的物质半衰期为 24 h。可是，深深地沉积在肺部系统的低溶性颗粒清除的速度慢，其半衰期皆以月或年计。

存在于呼吸系统的粉尘，依据刺激性物质的毒性可能引起：①过敏反应；②由于细胞毒性而引起的纤维反应；③析出组胺的免疫作用；④恶性瘤疾患。颗粒也可能被吸收和转移到其他器官，或将它们排出体外。

7.2 管理机构和标准

美国职业安全与健康署(OSHA)规定了工作场所悬浮于空气中的杂质的浓度。现行的OSHA标准（1983）或允许接触极限(PEL)是以 1968 年美国政府和工业卫生学家会议(ACGIH)提出的阈限值(TLV)为依据的。现行的 ACGIH 阈限值是 1982 年修订过的，并且增加了一些关于新物质的 TLV 标准。这些阈限值，除非是为将联邦和/或州的法规所引用，否则在法律上无效；它们都是推荐值，应该把它们看作有效的实际作业的指南。

OSHA的允许接触极限和ACGIH的阈限值都是在一个 8 h 的工作日中悬浮于空气中的杂质浓度的时间加权平均值。最近，在某些场合，ACGIH对各种物质采用了短时间接触极限(STEL)。将短时间接触极限定义为 15 min 时间加权平均值，在一个工作日中于任何时间都不得超过此值。这些极限值是专家们关于悬浮于空气中杂质浓度的意见，工人短时间地在其中连续工作时，不会受到刺激，不会产生慢性的或不可恢复的病变，或不会受到相当严重的麻醉从而增多意外的伤害，减弱自救能力，或显著降低工作效率。只有当一日 8 h 的阈限值未超过时，短时间接触极限对于控制毒性才是有效的。

7.3 铍

绿柱石是铍的主要矿石，是一种铍和铝的硅酸盐($3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)。铍广泛地应用于 X 射线、核和航天工业，同时是电气和电子工业用铍铜和铍镍合金的合金元素。

已经完全确证铍的化合物对皮肤和呼吸系统具有严重毒性，同时只有水溶解性的萃取中间体（诸如硫酸铍、氯化铍和氟化铍）才有严重毒性。

仅仅与固态金属铍、铍合金或陶瓷材料相接触并不会产生有害反应。只有当铍颗粒沉积在皮下细胞组织中时，如为破碎荧光灯管割破或刺破的伤口，才会发生肉芽肿皮肤损伤，有时会形成溃疡，这种溃疡经刮除才能完全愈合。因此，1950 年，灯泡工业就不再用氯化铍作为萤光灯管的内部涂层。

慢性铍病（铍中毒）的特征是肉芽肿间质性肺炎（在肺的细胞组织中发生炎症和肉芽肿）。是由过敏反应造成的。无论什么时候对铍的化合物进行熔化、粉碎或抛光加工时，都会产生细小的分散颗粒，若没有合适的排气系统，就必须把铍中毒看作是一种潜在危险。铍工厂附近居民中的患者都是由于氧化铍和铍粉尘造成的。工作人员应该发给工作服，并在工厂现场洗涤。

慢性铍病感染后可能潜伏 5～10 年。与一般的肺尘病，诸如硅肺和石棉沉着病不同，只要过量接触几天或几周就会感染上铍病。但是，铍病的选择性很强，在接触的人中受感染者只有 1%～2%。铍中毒的先决条件是易患此病，过敏及抗铍感染力极低。

慢性铍病的迹象和症状，如呼吸困难、胸骨下灼痛和长期咳嗽，也见诸其它多种间质性肺病。上述症状也可能指的是胸部 X 光照片上显出的小结节状暗斑，肺活量和扩压量减小，甚至有机体的组织发生变化。肺活组织切片检查（在可疑的场合，最常使用的方法）实际上没有什么鉴别症状的价值，因为发现所有从事铍的工作者，他们的有机组合皆相似，肺组织的含铍量皆高于本底值（0.02 μg/g 肺组织）。已经证实完全正常的肺中含铍量不低。因此，含铍量高只能表明受到了铍作用，但不能认为是疾病。

一些细胞组织免疫学实验室，根据淋巴细胞对铍的敏感性，进行的原始淋巴细胞转变试验，是惟一有价值的鉴定症状的方法。每当根据接触史和临床症状怀疑为与铍有关的疾病时，以及在必须排除由不同原因引起的类似疾病的场合，才建议使用这种方法。类肉瘤是一种比慢性铍中毒更为流行的间质性肺部疾病。如果原始淋巴细胞转变试验不是阴性，

这种病就特别难判别了。

慢性铍病在开始显露以后，肺脏的损害部位趋向于变成结疤组织，结果使肺活量和呼吸裕量减小。这种损坏发展的程度从极轻到严重变化非常大。用甾族化合物治疗将起不到治疗作用，但可略微减轻呼吸的减弱和减轻病人的痛苦。

发现铍的化合物对几种动物是致癌的。用吸入或注射到气管内的方法使老鼠接受绿柱石矿、氟化铍和硫酸铍及氢氧化铍和氧化铍的作用时，老鼠体内产生肿块。在兔的静脉中注射纯铍、碳酸盐、氧化物、磷酸盐、硅酸盐和硅酸锌后，兔产生骨质树屑样颗粒。在猴子的支气管内注入或吸入氧化铍或硫酸铍后，猴子产生肺肿瘤。

铍对人有致癌作用的流行性病学证据至今没有证实。一些研究对人类受铍作用可能导致肺癌提出了有限的证据，但这些研究都没有提供精确的吸烟史，从而是混乱的。这些材料大部分来自铍生产厂和铍患者的记录。

在动物的试验研究中，发现老鼠和兔子发生骨质损害、骨硬化，在幼鼠中发生软骨症以及贫血症，但是好像没有发现人有这些现象。

接触极限　尽管在1975年关于将允许接触极限（PEL）降至1 $\mu g/m^3$的提案经过冗长的讨论，但是现行的限制工人受铍作用的OSHA标准仍然是时间加权8 h平均值2 $\mu g/m^3$，30 min的上限为25 $\mu g/m^3$。提出的上限为5 $\mu g/m^3$，但未被采纳。OSHA采用这个标准并不是由于癌的征兆。虽然ACGIH的阈限值为2 $\mu g/m^3$，但将铍归入对人类拟似有致癌可能性的工业物质一类。

7.4 镍

镍广泛地分布于自然界，但一般都不是呈纯金属状态，它在地壳中的浓度为80 mg/m^3。镍存在于硫化物、砷化镍和锑化镍、硅酸盐及其他矿物，诸如碧矾、镍华和翠镍矿中。镍主要用于电镀、电子技术、造币、电池、食品加工，用作合金和不锈钢的合金元素，及制造镍合金和高温合金。镍还用作油脂和油类氢化的催化剂。镍粉的最重要用途是制造耐蚀和耐热合金制的特种零件。为了提高强度和硬度，在多孔性粉末冶金制品的预混合粉中也添加少量的镍。

人通常每天摄取镍300～600 μg。一般，人体中所含镍的总量（人体积载量）小于10 mg，但因地区不同有所差异。将食品中的某些镍都看作是来自加工过程的杂质，同时蔬菜、豆类和谷物中都含有较大量的镍。虽然在试验动物中尚未证实缺镍会引起异常，但镍对于动物的营养是重要的。人摄取的镍大部分在粪便中排出，少量的被吸收，并可在尿、胆汁和汗中排出。正如许多重要元素一样，这可能与限制肠吸收的机理有关系。此外，许多镍盐都具有收敛剂或刺激物的性质，这些性质都限制肠吸收。因此，大多数动物口服镍或镍盐时，毒性都较低。但是注射镍盐，则产生中毒症状，其中包括高血糖及对肠胃和中枢神经系统的影响。

城市空气中，由于煅烧、汽车和工业排出的废气都含有镍。除羰基镍外，关于研究动物吸入镍化合物的影响的报道极少。在试验动物时，吸入或注射少许含镍物质（其中包括镍粉尘、硫化亚镍、氧化镍、羰基镍和双环戊二烯镍）后都会致癌。对镍冶炼厂和精炼厂进行的流行性病研究表明：工人中的肺癌和鼻腔癌增多。这种增加显然和硫化亚镍及氧化镍相关。

皮炎（镍痒）是受镍作用时最常见的反应。与含镍的金属（包括镍币和装饰用合金制品）直接接触时可能会产生这种情况。估计湿疹中5%是由镍和镍的化合物引起的。这类皮炎是一种过敏反应，在某些场合，可能会侵袭呼吸道和皮肤。

在镍的化合物中羰基镍的毒性最大。它是一种挥发性液体，在精炼镍的Mond工艺中用作中间体。羰基镍是在一氧化碳通过加热的镍时生成的。它还在电子工业中用于镀镍，在石油和橡胶工业中用作催化剂。

疲劳、恶心、眩晕和头痛都是直接症状，特别是，患者接受新鲜空气时，约半数患者的这些症状消失。过12～36 h后发生迟延症状，它们包括呼吸困难、吸气时感到疼痛、干咳、筋肉无力和疼痛、发冷及胸口痛。用X光可发现间质性肺炎；可能出现发烧、发绀和心跳过速等现象。也可能引起肝病。

可能由于呼吸衰竭，脑水肿或溢血而死亡。功能恢复一般可能需要2～3个月，但是镍中毒的影响（例如肺的纤维变性）可能会持续数年。

现在，治疗羰基镍中毒都使用螯合剂，如二乙基二硫代氨基甲酸钠。用皮质甾进行辅助治疗。

接触极限　现行的OSHA对于镍（金属和根据镍含量算出的可溶性化合物）规定的允许接触极限为1 mg/m^3。羰基镍的PEL为0.007 mg/m^3，ACGIH规定的镍的TLV为0.35 mg/m^3。他们对纯镍和可溶性盐规定的TLV分别为1和0.1 mg/m^3。此外，ACGIH提议将可溶性盐的短时间接触极限(15 min)规定为0.3 mg/m^3，ACGIH还分别对硫化镍、焙烧、烟尘和粉尘进行了评定。他们指出这些物质都与工业生产的过程相关，并认为这些物质都有致癌或辅致癌的可能性。ACGIH提出的镍的TLV为1 mg/m^3。

7.5 铁

铁是地壳中储量丰富的金属。最常见的铁矿是赤铁矿（Fe_2O_3），铁是由赤铁矿用碳还原制成的。工业用的其它铁矿有磁铁矿（Fe_3O_4）和铁燧岩。后者是由来源于硅酸亚铁的含铁燧石组成的一种铁矿石。工业上很少使用纯铁。铁通常与其他金属和矿物组成合金。

铁是炼钢的基本材料。铁碳合金用于制造各种机械零件，同时，这种合金可进行切削加工、铸造、成形和焊接。铁粉是粉末冶金工业中生产结构零件的最重要的原料。元素铁和铁的化合物都用于使食品富铁。也用铁的化合物从工业区废液中沉淀其他金属和不合乎需要的无机物。

人体的每一细胞组织都含有铁。在正常浓度下，人体的积载量约为4 g，它们大部分以血红素集中在红血球中。总铁量的67%存在于血红素中，当铁的摄取量过多时，27%的铁将以铁朊或含铁血黄素状被储存起来（主要在肝脏中）。

铁的口服吸收在生理上受到控制。限制吸收铁的主要部位是肠黏膜。在这种体内平衡机理中，铁以三价状被吸收到胃肠黏膜中，然后被转变成二价状并附在铁朊上。铁朊进入血液，然后又被转换或转变成三价铁或被输送到肝脏或脾脏，以铁朊或含铁血黄素储存起来。胃肠系统对铁的吸收可能取决于肝和脾的分泌液。但是，人体中储存适量铁似乎是控制胃肠系统吸收铁的主要因素。呕吐可能是胃肠系统发炎的最初症状。

长期吸入铁，特别是氧化铁，将导致肺脏产生斑点或铁工病。这种情况被认为属于良性肺尘病，通常不会产生严重的生理损害。据报道在某些地区赤铁矿工高达70%的较高死亡率是由肺癌引起的。有人认为至少其中一部分是由于矿区的放射性所致。可注射的有机铁比无机铁毒性大得多，因为它们不受控制吸收的生理机理的限制。

接触极限　现行的OSHA规定的铁氧化物烟尘的允许接触极限为10 mg/m^3。ACGIH对铁氧化物规定的TLV为5 mg/m^3，对可溶性铁盐规定的TLV为1 mg/m^3。

7.6 镁

镁的主要矿石是菱镁矿（$MgCO_3$）和白云石$CaMg(CO_3)_2$。

从盐水井和沉积盐中也可制取镁。镁在地壳中的浓度约为21 000 mg/m³，镁合金用于需要轻质材料的场合。此外，无线电中使用的丝材和带材都含有镁。在粉末冶金工业中，镁主要用于闪光和引火器件，以及用作铝合金的合金元素。

镁是一种必不可少的营养素。柠檬酸镁、氧化镁、硫酸镁、氢氧化镁和碳酸镁都广泛用作抗酸剂，或者以较大的剂量用作泻剂。镁的正常摄入量很高（500 mg），大部分来自食物。坚果、谷类、海味及肉类都含有相当大量的镁。人体的平均载量为20 000 mg。经肾脏排泄是调整人体内镁含量的主要生理机理。

若肾脏没有疾病，高剂量的镁盐除了引起腹泻外，很少会导致中毒。镁中毒的迹象是血压急剧下降，以及由于中枢神经压抑引起呼吸无力。

职业性受镁、镁合金和镁盐作用而致病的危险较小。虽然焊接镁－锌合金时，受所产生的氧化锌烟尘的作用，常常会引起金属烟尘发烧，但是氧化镁烟尘也会引起这种症状。开始受到氧化镁烟尘作用时，可能会产生发冷；反复经受作用时，则不发生反应。在最严重的情况下，由这种类似神经过敏反应完全恢复正常通常需要24~48 h。一些研究者曾报导过，在镁工厂消化性病症的发病率高。穿透皮肤的镁碎片可能引起析氢损伤。在镁的处理中，研磨作业危险性最大，这时镁的细碎片在高温下会着火和燃烧。

接触极限　OSHA规定的氧化镁烟尘的允许接触极限为15 mg/m³。ACGIH规定的阈限值为10 mg/m³。另外，ACGIH规定镁砂（碳酸镁）的TLV为10 mg/m³，还提议将镁砂的STEL规定为20 mg/m³。

7.7 钴

钴主要是作为铜和镍的副产品制取的。钴在地壳中的浓度为25 mg/m³。钴主要是从砷钴矿或钴黄渣（FeCoNi）As_2，辉钴矿（CoAsS）和钴华〔$Co_3(AsO_4)\cdot 8H_2O$〕中萃取的。钴用于制造高温合金和永磁体。在粉末冶金中，钴的重要用途是制造等离子喷涂用钴基合金粉末和作为硬质合金的粘结剂。钴盐用于涂料、颜料及用作催化剂。

钴盐在口服后一般地可完全由小肠吸收。鱼、可可粉和软体动物的含钴量都较高。人体的日平均摄取量为0.3 mg。因为钴经肝脏内的通道迅速排出，主要是随尿（80%），其次是随粪便排出。因此，人体的积载量比较恒定，约为1 mg。

摄取过量钴时，大多数哺乳动物（包括人）的特征反应是红细胞增多症，即红血球增加。此外，流行性病学研究提出在水和土壤中含钴量较高的地区，甲状腺肿的发病率增高。摄入过量的钴，特别是通过啤酒，会引起心肌病。为了增强起泡沫性，啤酒中都加入有钴盐。

在冶金工业中，职业性的受钴作用，会使哮喘病和慢性支气管炎的危险增大，同时换气能力减小。浮于空气中的硫酸钴浓度为0.1 mg/m³时，在这种环境中工人患哮喘病的危险约增加5倍，同时，痰增多和哮喘加剧。

接触极限　现行的OSHA规定的允许接触极限和ACGIH规定的阈限值都是0.1 mg/m³。但是，ACGIH将烃化钴和羰基钴的TLV规定为0.1 mg/m³。对于钴粉尘和钴烟尘，规定8 h时间加权平均值为0.05 mg/m³，短时间接触极限值为0.1 mg/m³。这些政策反映硬质合金工业中的呼吸指标较高，为12 mg/m³左右。

7.8 钼

辉钼矿（MoS_2）是钼的最重要矿石。钼的工业用途有制取催化剂、润滑剂、染料和用于制造压力容器零件、涡轮机和喷气飞机发动机的耐热合金钢。在粉末冶金工业中，钼广泛地以合金元素状用于预混合粉末中，因为烧结时钼易被还原。

钼广泛分布在自然界中，在地壳中的含量约为1 mg/m³，是一种主要元素。人体的总积载量平均约为9 mg，日摄取量约为0.35 mg。甲壳类动物和植物制食品的钼含量较高。对化合价不同的钼的作用还不完全清楚。口服后，六价的钼可完全吸收，使肝脏中钼的浓度增大。钼可较快地随尿排出。

牛和羊吃含钼量高（20~100 mg/m³）的饲料时，可能发生贫血症、发育不良和腹泻。连续喂食钼含量高的饲料可能引起关节畸形。在饲料中加入大量的铜可防止这种情况发生。

曾报道过按照8 h时间加权平均值，受空气中浓度为9.5 mg/m³的可溶性钼盐作用时，血清血浆铜蓝蛋白和血清尿酸增多。这些变化大概是由于钼和铜相互作用以及钼与黄嘌呤氧化物、促使尿酸新陈代谢的酶相作用。血清尿酸含量高一般会引起痛风。摄取量明显高（特别是在采矿作业中）时，可能发生与痛风相似的关节症状。

接触极限　现行的OSHA规定的关于钼的允许接触极限考虑到了溶解度不同的化合物的可能危害。可溶性钼的化合物允许含量为5 mg/m³，而不溶性化合物允许含量为15 mg/m³。ACGIH的推荐值也是15 mg/m³；但是，他们推荐的可溶性和不溶性化合物的STEL值分别为10 mg/m³或20 mg/m³。

7.9 铜

在自然界中，铜和银、金、汞一样都以单体金属状存在（不和其他物质相化合）。除单体金属状态外，铜还有几种氧化物，并以碳酸盐和硫化物矿状存在。作为一种氧化物，它以少量的赤铜矿（Cu_2O）和土黑铜矿（CuO）状态存在。孔雀石和蓝铜矿中的铜都呈碳酸盐和氢氧化物状。但是，铜的最重要资源是硫化物矿，如黄铁铜矿（$CuFeS_2$）和斑铜矿（Cu_3FeS_3）。

地壳中的铜的平均浓度为45 mg/m³。铜由于电导性和延展性优异而广泛地用于工业中。各种铜盐一直用作农药和染料。铜是多种合金的基本金属。在需要韧性和高拉伸性能的场合采用的铍铜合金。其它铜合金有各种青铜、黄铜、炮铜（锡锌青铜）和锌白铜（德银）。在粉末冶金工业中，纯铜粉用作青铜轴承、摩擦材料、碳刷和铁基结构零件的组分。铜合金粉有各种青铜粉、黄铜粉的锌白铜粉。

铜是多种酶组分的基本元素，饮食缺铜会引起多种失调，其中有贫血症、发育不良、新生儿运动失调和损害生殖功能。起氧化酶作用的血浆铜蓝蛋白是人体中的一种主要铜化合物，对于植物的生长也是一种重要物质。因此，大多数食物中都含有一些铜。甲壳类动物的含铜量特别高。体重70 kg的人，人体的正常含铜量约为100 mg。

铜可明显地防止因口服钼和锌高而诱发的毒性。口服铜盐的剂量大时，会诱发全身中毒；而肝是主要的目标器官。口服的大部分铜盐仅只引起肠胃炎，同时发生呕吐和肠炎。

铜中毒是非积累性的或非全身性的，因为铜银快地就被排泄出去。但是，在某些情况下，可能发生具有严重胃肠症状的急性硫酸铜中毒。曾经报导过因急性中毒和其后的肝坏疽引起的死亡。

工业上受铜的作用可能引起“黄铜发冷”，这是金属烟尘发热病的另一种形式。但是，这种情况可能是其他因素引起的，诸如受到氧化锌作用。一般认为铜作业工人肺癌的发病率较高，并不能充分证明铜有致癌的可能。炼铜厂的工人患肺癌的危险较大，这可能是矿物中析出的三氧化砷所致。

接触极限　现行的ACGIH关于铜粉和轻雾规定的阈限值分别为0.2 mg/m³和1 mg/m³。规定的短时间接触极限为

2 mg/m³。OSHA关于铜烟尘规定的允许接触极限为0.1 mg/m³，关于铜粉尘与轻雾规定的允许接触极限都是1 mg/m³。鉴于以前提出的铜烟尘的数据并不像所认为的那样危险，所以1973年ACGIH将铜烟尘的阀限制从0.1 mg/m³提高到了0.2 mg/m³。但是，OSHA规定的允许接触极限是法律上强制的。

7.10 银

银少量地分布在许多地域。银在地壳中的平均浓度为1 mg/m³。银的主要矿石是辉银矿(Ag_2S)。银也是以铜、铅和其他金属熔炼过程中副产品制得的。银由于电导率高而用于电气工业中。银在工业中的最大用途是以卤化银用于摄影。银也用于制造餐具和装饰品。银粉用于制造复合材料电触头。

由于硝酸银具有腐蚀作用，口服大剂量硝酸银将会引起胃肠发炎。职业性的长期受银作用可能引起银中毒。局部银中毒的特征是皮肤上或眼睛里生成或出现蓝灰色斑点。这种病的一般症状是在面部广布蓝色素淀积，最后从面部扩展到人体的大部分外露部分。银和光相互作用会使皮肤颜色发生这种变化。在某些情况下，皮肤可能变得稍黑和近于金属光泽。可能从眼损伤到妨碍眼球晶状体和视力。胸部的X射线透视可显露出射线透不过的病变，但这些病变都是良性的。一旦银沉积后，目前还没有办法从细胞组织中排除沉积的银，同时作用是积累性的。

接触极限　OSHA规定的允许接触极限为0.01 mg/m³。ACGIH关于可溶性银化合物的阈限值也是0.01 mg/m³，但是，将纯银的阈限值增高到了0.1 mg/m³。

7.11 金

金少量地存在于自然界，但是，大部分有经济开采价值的矿床都是和冲积砾石一样地存在于石英矿脉中的单体金属。它是用某种水选的方法由冲积矿床中分出后，再用混汞法制成的。金在工业应用中，仅用于对其优异的电导性和热导性、展性和延性的要求胜过对其价格要求的场所。金也用于装饰品、补牙齿合金和钎料。

金与其盐的毒性与其在治疗学和医学上的应用相关，与其工业用途无关。例如，用于治疗关节炎的金的有机盐毒性就很大。皮炎是最常见的毒性反应。偶尔，也会引起肾脏损害。

曾报道，南非的金矿矿工患支气管炎和呼吸无力。可是，硅肺病已为许多文献所确证，但是过高的温度、湿度和海拔所起的作用还不清楚。

接触极限　关于金还没有条例或容许的标准，这大概是因为回收金的价值远高于控制它的费用所致。

7.12 铝

铝是一种银白色金属。铝在地壳中的储量十分丰富(8.1%)，但在自然界未发现过单体金属。铝的主要矿石是铝土矿，它是一种水合氧化铝（$Al_2O_3 \cdot 2H_2O$）。氧化铝是从溶解于熔融冰晶石中的铝土矿提取的。铝是电解这种熔融体制取的。

铝轻、可展、可延、热导性和电导性高，并且无磁性。铝可进行切削加工或铸造。铝虽然活性很大，但是，铝表面都生成一层保护性氧化物，在许多场合下，这可防止腐蚀。

铝是包覆线材工业中使用的主要基本金属之一。此外，铝的铸件广泛用于汽车工业。锻轧合金，诸如2XXX和7XXX合金系，广泛用于航空和航天工业。锻轧铝合金也用于建筑结构工业。铝粉的最重要用途是用于烟火工业，即用作火箭燃料。铝和铝合金粉都用于制造粉末冶金结构零件。

铝普遍用于制作炊具，但是，关于饮食和饮用水中的低浓度铝，一般为10～100 mg和直到人体中的积载量为50～150 mg，未见过关于对人体有不良作用的报道。据报道口服大剂量的铝是有毒的，因为铝妨碍磷酸盐吸收和引起胃肠发炎。

认为shaver病是人患的惟一的铝诱发的工业性疾病。这种病是由铝土矿烟尘和由于使用含氧化铝的砂轮引起的。受铝烟尘作用会发生无力、疲劳和呼吸困难。在这种并发症中硅石可能起着作用。然而，在试验动物中，用气管注人可重现类似的病变。皮肤和可溶性盐反复接触，会由于水解生成的酸而引起发炎。此外，长时间和硫酸铝接触时，可能产生手指麻木的症状。铝钎焊的烟尘可能引起慢性哮喘病。

接触极限　OSHA对铝或铝的化合物没有规定具体的接触极限，因此，从管理的观点看，可将这些物质看作是惰性烟尘（允许总含量为15 mg/m³，能够呼吸的含量为5 mg/m³）。目前，ACGIH规定有4个阈限值：对于铝及其氧化物为10 mg/m³；对于烟火制造用铝粉为5 mg/m³；对于焊接烟尘为5 mg/m³；对于可溶性盐为2 mg/m³。此外，ACGIH提议将烷基铝的阈限值定为2 mg/m³。

7.13 钨

钨在地壳中的浓度为70 mg/m³。黑钨矿（Fe，Mn）WO_4和白钨矿$CaWO_4$是储量最大的钨矿。钨粉用于制造硬质合金和电触头，并用作高速工具钢的合金元素。其他还用于焊条、X射线管、电灯泡、颜料和防水织物等。虽然不是动物细胞组织的正常补充物，但胃肠系统可吸收一定数量的钨，同时钨主要残留在骨骼中和少量地残留在脾、肝和肾脏中。钨化合物口服后的毒性因个别盐而异。虽然试验动物口服后，由于呼吸无力而发生神经衰弱、昏迷和死亡，但这种作用方法对人是无关重要的。另外，在试验中曾注意到，钨与两种其他金属（硒和钼）相作用，这可减小钼在老鼠肝脏内的沉积和减小硒对肝的毒性。

钨粉尘和碳化钨都基本上不溶于人体的流质中，注人气管内后，沉积在联通的细胞组织和淋巴结中。但是细胞组织的反应极微，并且未出现纤维化反应。工业经验暗示钨的吸入可能是“硬质金属病”的一部分。这种综合症的特征是轻微咳嗽，呼吸困难和哮喘，类似哮喘的一种反应，同时X射线照片上变化较弱。

接触极限　1969年，ACGIH对于可溶性化合物规定的TLV为5 mg/m³。最近，他们提议对于不溶性和可溶性化合物的短时间接触极限分别规定为10 mg/m³和3 mg/m³。OSHA对于钨及其任一化合物都没有制订过允许接触极限。

7.14 锡

地壳中锡的平均浓度约为3 mg/m³。锡几乎全部都是由锡石（SnO_2）制取的。锡的主要用途是用于生产马口铁。其它用途是用于食品包装、补牙齿合金、钎料、青铜和黄铜。氯化亚锡用做牙膏的抗蛀孔剂。这种作用与锡离子无关。在粉末冶金工业中，锡的最重要用途是制造自润滑青铜轴承。

锡的日摄人量为3.5～40 mg，锡大部分来自饮食。这主要是因为在加工的罐头食品中受包装作用含锡量较高。这使人体中的积载量达到30 mg，大部分位于胃肠系统，而小部分是由于吸入城市空气中的锡化合物所致。摄入的锡的无机盐只有很少一部分被吸收。尽管锡的有机化合物摄入时较容易吸收，同时由于影响中枢神经系统而可能致死，但是志愿试验者口服锡的无机盐4 mg/kg时只引起恶心和腹泻，这大概是由于局部的肠胃发炎所致。

吸入粉尘或烟尘状氧化锡会引起良性肺尘病。在医学文献中，许多患者的记录都附有肺部变化较小的X射线照片，有人报导没有坏疽或异体反应。

接触极限 锡及其无机盐（不包括氧化锡）的TLV为 2 mg/m³，这和OSHA规定的允许接触极限相同。推荐的STEL为4 mg/m³。对于锡的有机化合物规定的TLV为0.1 mg/m³，这说明这些物质的危害性较大。

7.15 钛

钛被认为是地壳中储量最多的第四种金属。金红石（TiO_2）和钛铁矿（$FeTiO_2$）是主要矿石。钛的工业用途有耐蚀合金中的脱氧剂、焊条、航空和航天用零件、电极及灯丝。二氧化钛药膏用于治疗烧伤。再者，以二氧化钛形式生产的约百分之五十钛用于制造涂料、油漆和印刷调墨油用的颜料。造纸工业使用大量的钛，因为钛能提高纸的亮度和清晰度。在粉末冶金工业中，钛粉用于制造结构零件；钛基粉末和含钛的合金粉皆用于高温场合。

在一些食物中（奶油、玉米油、虾和莴苣）都检测出了钛。吸入城市的空气，人体的钛平均积载量（1.5 mg）大部分积存于肺中。约90%的钛微粒来自煤的燃烧。钛的口服毒性极微；只有约3%被吸收。

据报道，受到吸入的二氧化钛（工业上主要化合物）作用后，肺部的细胞组织轻微纤维化。另一种重要的工业化合物钛酸是一种刺激品。

接触极限 1970年以前，ACGIH规定的氧化钛粉尘的阈限值为15 mg/m³；当时，将“惰性”颗粒的TLV值减少到了10 mg/m³。OSHA没有那样做；他们只规定15 mg/m³作为可验收的PEL。总之，除了某些钛有机化合物外，钛及其化合物在生理上对人体几乎都是惰性的。

7.16 钽

地壳中钽的浓度小于1 mg/m³。钽及其盐类口服吸收量很小。常常发现铌和钽共存于钽铁矿$(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$或铌铁矿中$(Fe,Mn)Ta_2O_6$。钽的最重要应用是用于电解电容器。钽也以带材、片材、管材和线材状使用；鉴于钽的耐蚀性，也将钽制成化学工业用的型材，钽在电子工业中用做电子管中的发射极及高温加热元件和辐射屏蔽。在医学上，因为钽无刺激作用，所以用于制作疝气的修补支撑网，以及烧伤的药膏和制造假体附件。

接触极限 一些动物试验暗示，钽对肺部有轻微的，良性的和非纤维化影响。因工业上受钽作用而产生的有害影响极小。现行的OSHA规定的允许接触极限为5 mg/m³，这和ACGIH规定的阈限值相同。此外，ACGIH建议将STEL规定为10 mg/m³。

7.17 锆

锆英石（$ZrSiO_4$）是含锆的主要矿石。铪和锆因为化学性质相同，所以通常共生。在核工业的应用中，由于铪的中子吸收特性高，所以必须将铪从锆中除去。在大多数其他工业应用中，其中包括染料、陶瓷上的颜料和磨料，情况就不是这样。锆的日口服量约为1～6 mg。人体的平均积载量，对于人体重70 kg的人估计为250 mg。肉类、粮食和奶制品都是锆的主要来源。植物从土壤中吸收锆。

连续吸入锆60天时，狗的血红蛋白和红血球数略有下降，老鼠和豚鼠的死亡率增高。没有证据证实工业性疾病和受锆作用有关。口服锆的毒性很低。一直认为过敏性上皮肉芽肿主要是由于将乳酸锆钠用于除臭剂所致。除掉这种敏化的锆化合物时，则疾患消失。

接触极限 对于锆化合物ACGIH规定的阈限值和OSHA规定的允许接触极限均为5 mg/m³。

7.18 铂族金属

将铂、钯、铑、钌、铱和锇6种元素称作铂族金属。它们在地壳中的浓度都很低。其中钯的储量最高，其浓度也仅为0.01 mg/m³。

铂在自然界中都存在于冲积矿床中，同时是作为副产品从镍－铜矿中萃取的。钯在自然界存在于天然铂中，少量地存在于含铜的黄铁矿中，特别是含硫化镍和硫化铁的黄铜矿。

铑主要是作为从铜－镍精炼残渣中萃取铂时的副产品制得的。铱是从电解铜和镍的精炼残渣萃取铂时制取的。锇在自然界存在于天然铂中，并与铱组成锇铱合金。铱通常是由锇铱合金制取的。

由于它们的抗氧化性和其他性能，这些金属与化合物非常适于用作化学和石油工业中的催化剂，用作电工业的导体，及用于制造补牙齿合金、医学用假体和珠宝饰品。一般，铂和钯常用作催化剂、合金化添加剂，以及用于电气与高温方面。铑也用于高温和需要耐腐蚀的地方。已发现铂的有机络合物有某种抗肿瘤作用。四氧化锇一直被用作有机体组织的着色剂。

这些铂族金属基本上都无毒性。目前，在职业上受到这些金属作用者仅仅局限于铂精炼厂和合成贵金属催化剂工厂中的雇员。当不再继续受到这些金属作用时，哮喘病或皮肤过敏症（铂中毒）即行消失。可溶于离子水的铂盐会引起这些反应。

接触极限 ACGIH对于铂和可溶性铂盐规定的TLV分别为1 mg/m³和0.002 mg/m³。金属铑的TLV为1 mg/m³。曾提议将可溶性铑盐的TLV和STHL分别规定为0.001 mg/m³和0.003 mg/m³。四氧化锇的TLV为0.02 mg/m³和STEL为0.006 mg/m³。OSHA曾规定四氧化锇的PEL为0.002 mg/m³。铑烟尘和粉尘的PEL都是0.01 mg/m³；可溶性铑盐的PEL为0.001 mg/m³。可溶性铂盐的PEL为0.002 g/m³。

7.19 铅

铅矿通常含铅3%～10%，大多为硫化物矿。最常见的矿石是方铅矿（PbS）。地壳中铅的总浓度为15 mL/m³。在美国，所用铅的约三分之二是铅冶炼厂生产的。也有的用回收废铅料，主要是汽车的蓄电池，来生产铅；铅主要用于制造蓄电池。铅用作汽油防爆的应用正在减少。铅也用于制造钎料、电缆和导管、弹药、减振、放射线屏蔽和涂料的颜料。铅粉用于制造复合摩擦材料和钎料。

铅的毒性是早已证实了的。希腊人认识到铅疝痛致腹绞痛，并注意到了苍白、便秘、麻痹和受铅作用的关系。认为罗马帝国的衰落，至少部分是由于食物容器和酒导致的慢性铅中毒所致。中世纪的流行性病是由于饮用了含铅釉料的陶器装的酸性饮料或由于用铅改进劣质酒的味道所致。

按日摄入铅量0.3 mg计，正常人体的铅积载量为120 mg。吸入的铅约40%被吸收，而摄入的铅90%被排出。血液中吸收的铅约占人体积载量的4%，同时其半衰期约为30天。存在于软组织中者约占人体积载量的2%，同时其半衰期约为35天。人体积载的铅大部分存在于骨骼中，其半衰期为10 000天。

铅是积累性中毒。因此，空气、食物或水中含铅过高时，可能使铅聚集在人体中，从而导致铅中毒。铅中毒是由于干扰酶化过程所致，这会损害造血、肾功能、生殖机能及损伤神经系统。当受铅作用致使血中铅浓度大60 μg/mL时，将导致铅中毒或慢性铅中毒。铅中毒的症状有神经衰弱、慢性肾病、贫血和各种胃肠疾病。

血液中的铅浓度长时间保持在30～60 μg/100 mL时，对儿童和生殖机能都会产生不良影响。

汽车排出的废气是环境污染的主要来源，随着无铅汽油用量的增加，这种污染正在减少。铅污染的主要工业来

源有：

1）矿山的粉尘；

2）矿山排出的污水和径流；

3）在熔炼作业中（特别是从烧结机和鼓风炉）排放出的铅颗粒；

4）来自熔炼作业的废水。

在某些作业邻近，环境的含铅量可增高到这样的程度，以至在附近放牧的农场牲畜都会产生铅中毒的典型症状。

接触极限　1978年，OSHA根据铅的烈性和慢性毒性，对于无机铅与其化合物规定了十分安全的标准。磷酸铅和乙酸铅，这两种化合物在试验动物中已证明有致癌作用。而且，OSHA标准还规定了砷酸铅的标准。最近，OSHA对于铅的限度正进行重审，并且可能会有些变动。

规定空气中铅的PEL值为50 μg/m³。OSHA标准的其他规定皆受控于按8 h时间加权平均值实测的作用含量30 μg/m³，这些规定包括所需要的对人的防护装备、工艺和作业的控制及医学监视和医学排铅的措施。OSHA标准要求对高血铅含量进行生物监控。必须将血铅超过50 μg/100 mL的工人调到低铅地区（30 μg/m³以下）工作，一直到他们的血铅降到40 μg以下为止。含铅量超过PEL的地区必须规定通知信号。在这些地区禁止抽烟和饮食。当含铅量超过PEL时，必须有更衣室和淋浴室，以限制工人们的衣服和皮肤上可能附带的铅的数量。

有机铅，特别是四甲基铅和四乙基铅，限制工人受其作用的PEL为75 μg/m³。铅的有机化合物可能引起典型铅中毒，而且，由于它们能较快地和选择性地侵入中枢神经系统，因此，一般会引起烈性中毒。这些铅有机化合物也可能通过皮肤进行吸收。

编写：林　涛（北京科技大学）
夏志华（北京有色金属研究总院）
万新梁（北京有色金属研究总院）

第 7 章　金属粉末压制性、烧结体尺寸变化及混合

1　金属粉末的压缩性与成形性

金属粉末的压制性一般指压缩性（compressibility）和成形性（compactibility），都是用来定义粉末模压成形“生坯”（未烧结的）能力的术语。

按照“粉末冶金术语”标准（ISO 3252：1996 或 GB/T 3500—1998），压缩性的定义是，在加压条件下粉末被压缩的程度。通常是在封闭模中单轴向压制，它既可以表示为了达到所需密度而所需的压力，也可表示为在已知压力下得到的密度值。

成形性的定义是，粉末被压缩成一定形状并在后续加工过程中保持这种形状的能力，它是粉末流动性、压缩性和压坯强度的函数。

压缩性与成形性间的关系很复杂，因为一些因素在增高压缩性的同时会减低成形性，或者相反。粉末颗粒的形状与大小是关键因素，它们对压缩性与成形性（或生坯强度）的影响正好相反。例如，依据颗粒形状，不规则颗粒形状粉末混合料的压缩性较低，因为其颗粒自身不会像球形颗粒那么容易重排。因此，球形颗粒一般比不规则形状颗粒的压缩性高。相反地，一般说来，颗粒表面面积增大时，生坯强度增高。这使着可通过增大颗粒表面的粗糙度和/或减小平均颗粒大小，形成较多的机械联结点与较强固的压坯。粗粉末颗粒间的接触点数较少，这使着颗粒易于进行重排，从而使压缩性增大，但生坯强度降低。

可是，也有一些因素对粉末的压缩性与成形性都产生正面或负面影响。例如，残留的填隙式杂质或固溶合金化都减低压缩性与成形性（生坯强度）。图 2.7-1 示铁粉含碳量的影响。对于水雾化铁粉（0.004% C，0.09% O，0.05% Mn），增高压制压力与模具温度可同时增高生坯强度与压缩性，见图 2.7-2。增高压制压力或温度有利于强化颗粒的移动与变形，它们都是良好机械联结的基础。

表 2.7-1 示几种铁粉的生坯强度、松装密度、压制压力及生坯密度之间的关系。图 2.7-3 对两种铁粉的压缩性与生坯强度进行了比较。按照压缩性，这两种铁粉接近，但生坯强度差别较大，这是由于雾化铁粉颗粒的机械联结强度较大所致。

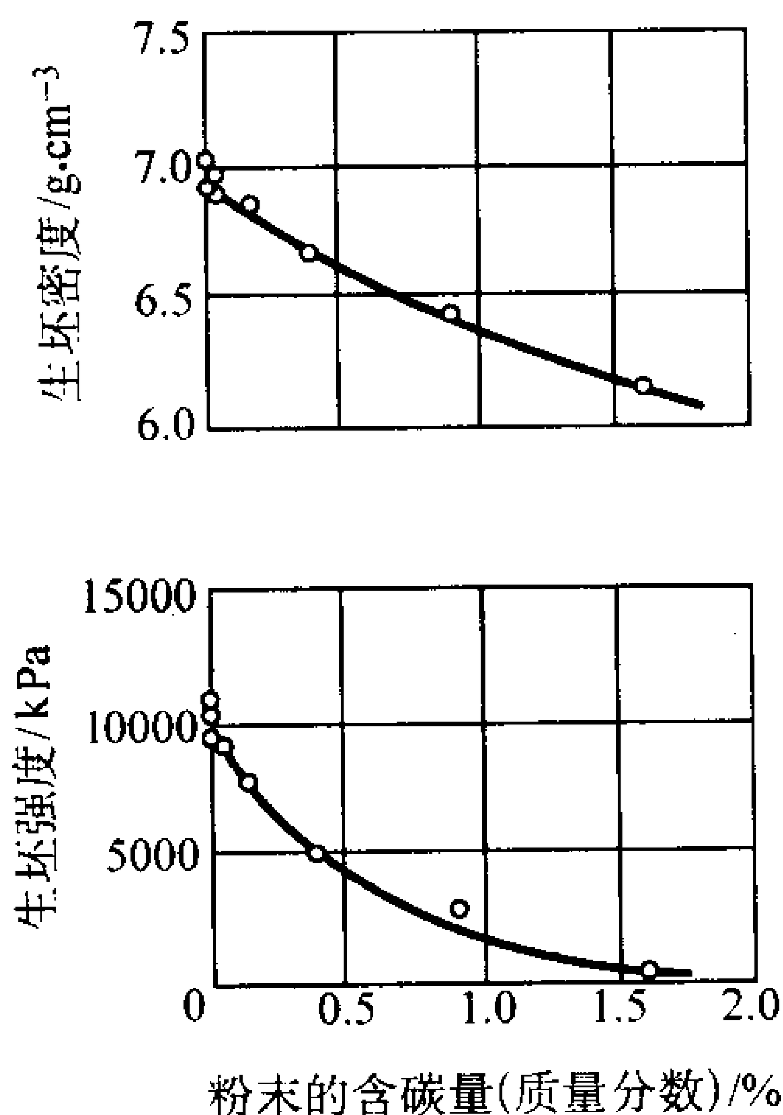


图 2.7-1　残留含碳量对水雾化高碳铁粉压缩性与生坯强度的影响

于 550 MPa 下压制，添加硬脂酸锌 1%

1.1　压缩性

粉末的压缩性一般用生坯密度作为压制压力的函数来表示。压缩性也可用压缩比来度量。压缩比是最终压制密度对粉末的松装密度之比。

图 2.7-4 各种金属粉末的典型压缩性数据，是用理论密度百分率来表示各种粉末的相对压缩性。鉴于压缩性在经济的实际粉末冶金零件生产中的重要性，改进粉末的压缩性是一项重大的工业课题（图 2.7-5）。

1.1.1　关键因素

粉末的压缩性决定于下列因素：颗粒的形状、密度、组成、硬度，在较小程度上，还有颗粒大小。润滑与压制条件也影响压缩性，这在下面将予以说明。

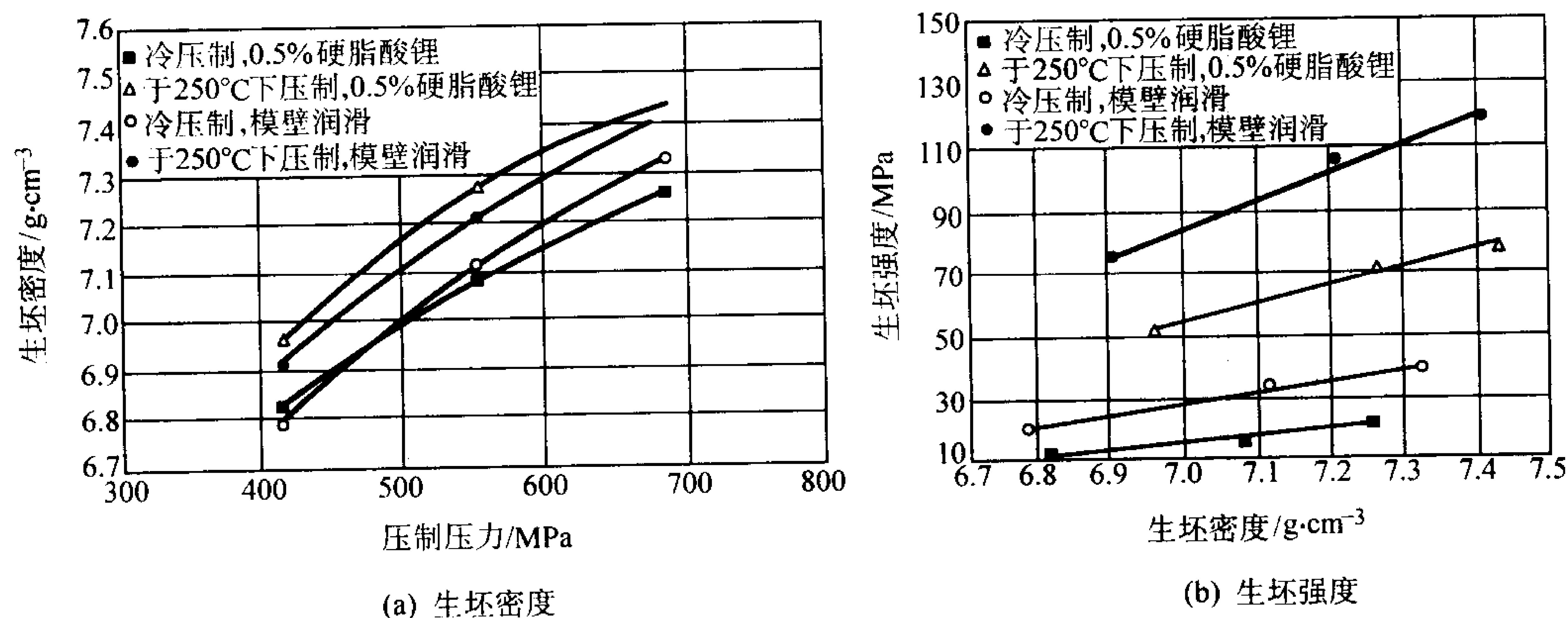


图 2.7-2　压制压力与阴模温度对水雾化铁粉生坯密度和生坯强度的影响

铁粉（0.004%C，0.09%O，0.05%Mn）。

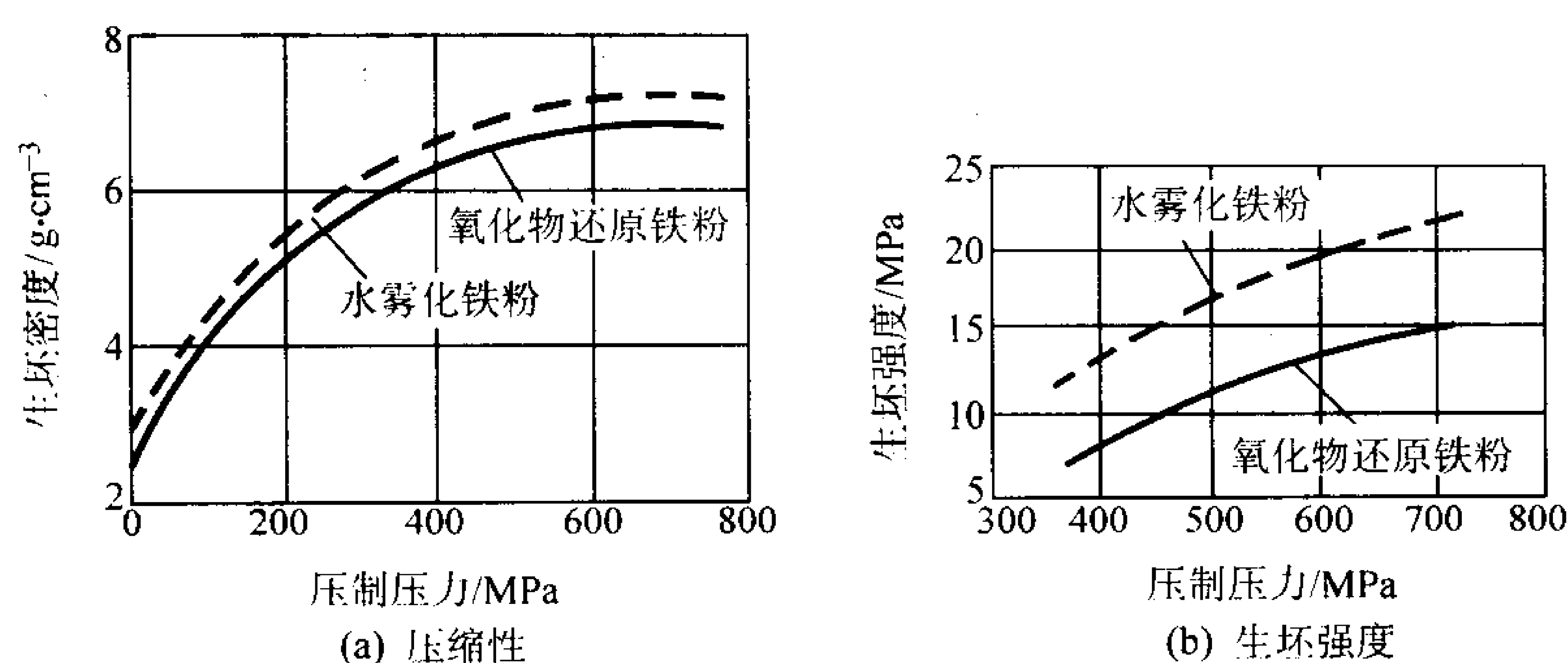


图 2.7-3 两种铁粉的压缩性与生坯强度的比较

表 2.7-1 各种铁粉的生坯密度和生坯强度

粉 末	松装密度 /g·cm^{-3}	压制压力 /MPa	生坯密度 /g·cm^{-3}	生坯强度 /MPa
海绵铁粉①	2.4	410 550 690	6.2 6.6 6.8	14 22 28
雾化海绵铁粉②	2.5	410 550 690	6.55 6.8 7.0	13 19 —
还原铁粉①	2.6	410 550 690	6.5 6.7 6.9	16 21 24
海绵铁粉①	2.6	410 550 690	6.6 6.8 7.0	19 25 27
电解铁粉③	2.6	410 550 690	6.3 6.7 6.95	32 43 54

① 粉末中混有1%硬脂酸锌。
② 粉末中混有0.75%硬脂酸锌。
③ 等静压电解铁粉。

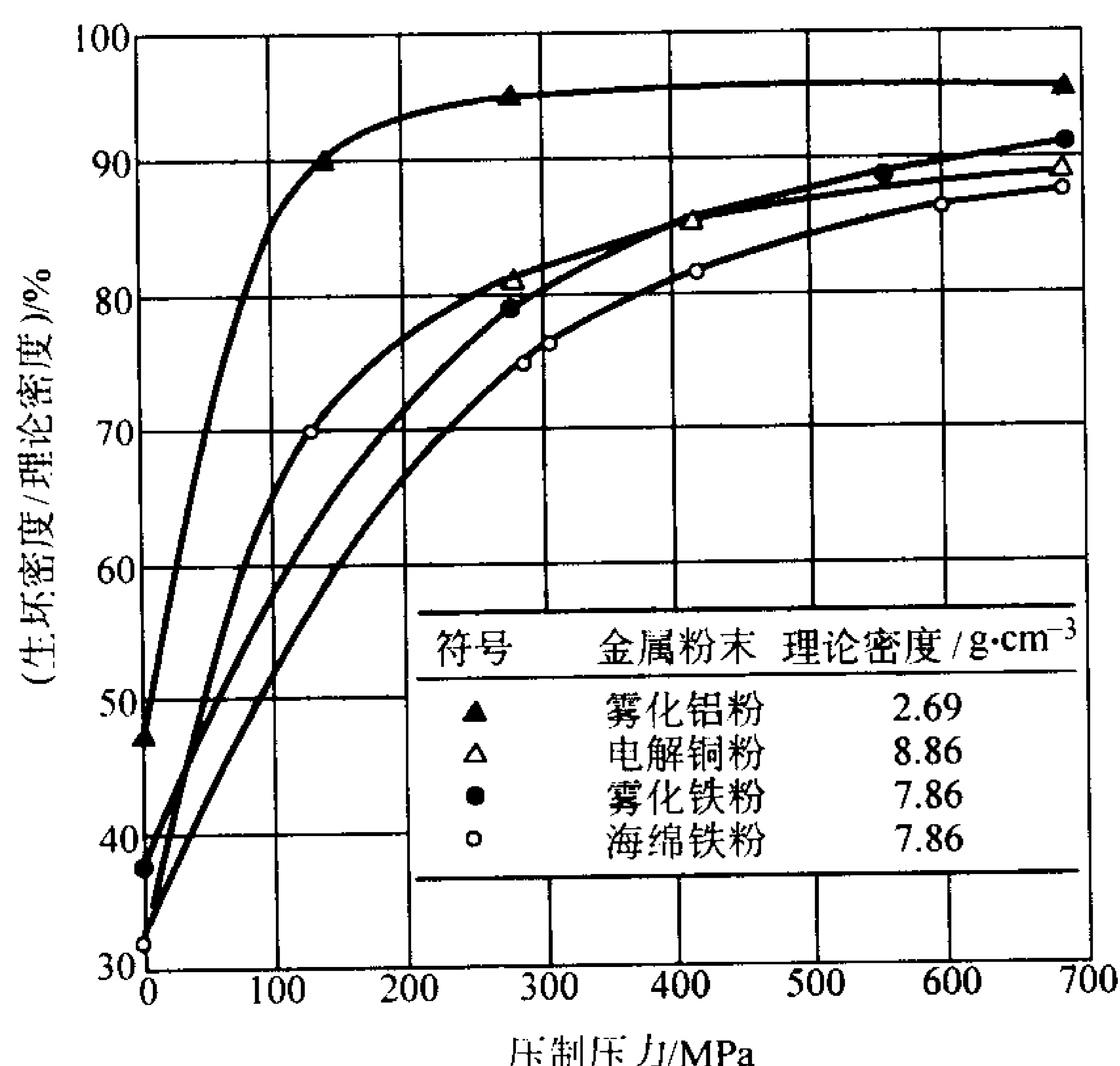


图 2.7-4 金属粉末的压缩性曲线

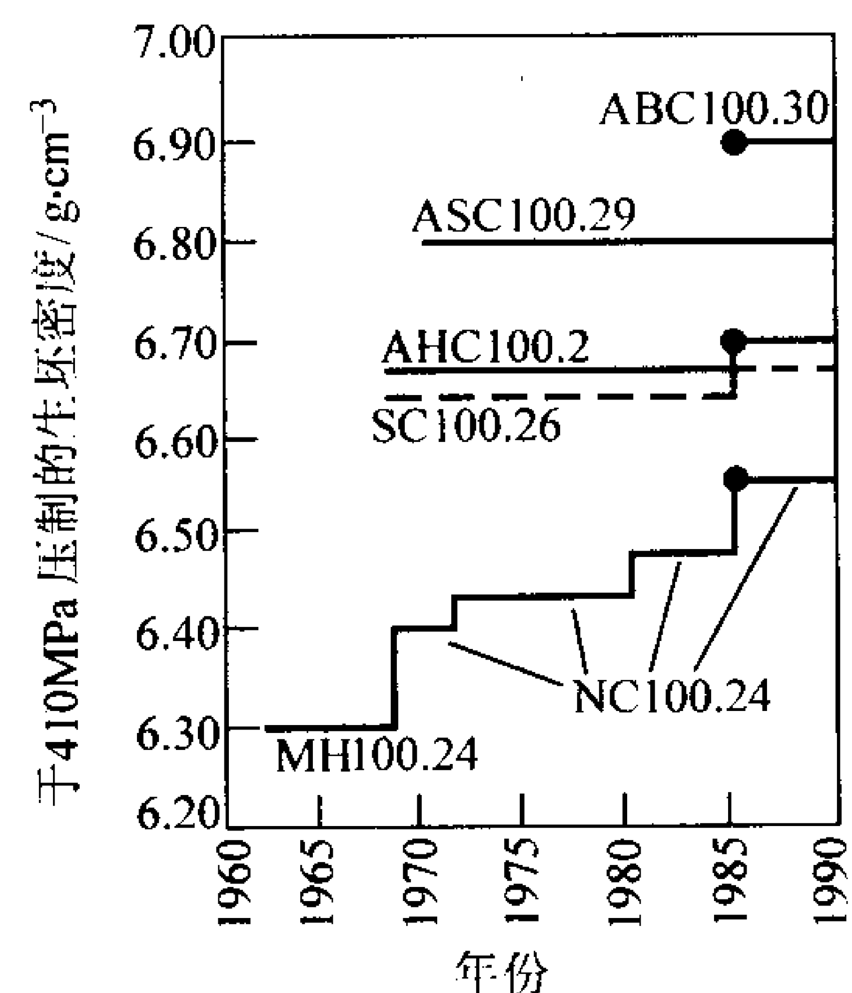


图 2.7-5 铁粉的压缩性改进趋势

1）颗粒的大小与形状以同样方式影响松装密度与压缩性 小的球形颗粒比大的不规则形状颗粒占有的空间大，因此，预计小的球形颗粒的压缩性与松装密度较高。这是压缩性与松装密度间呈近似直线性关系的一个原因（图 2.7-6）。压缩性的最大值一般是通过宽范围的粒度分布来达到的，粉末颗粒大小均一时，压缩性较低。这是由于颗粒大小不同的粉末混合物占有较大的空间，从而具有较高的压缩性与松装密度。

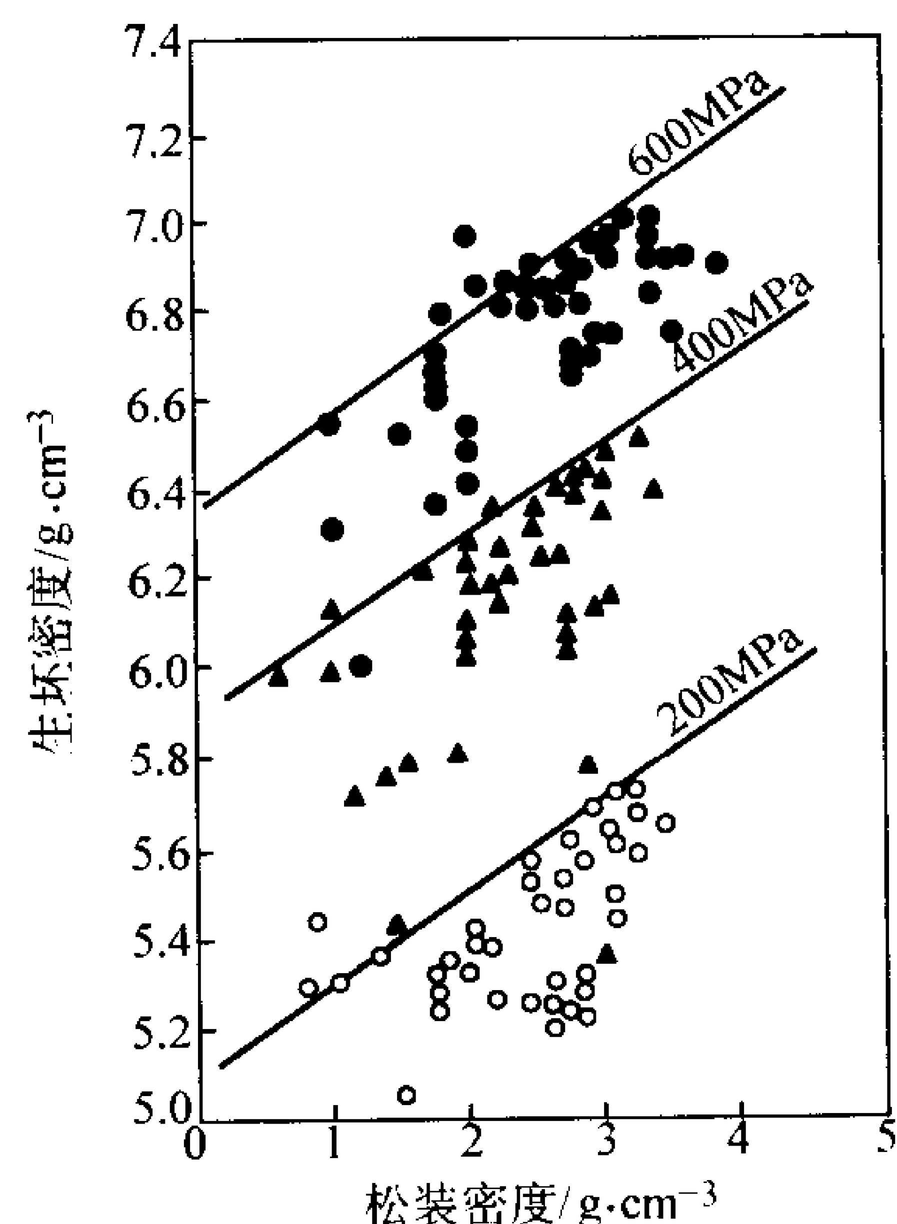


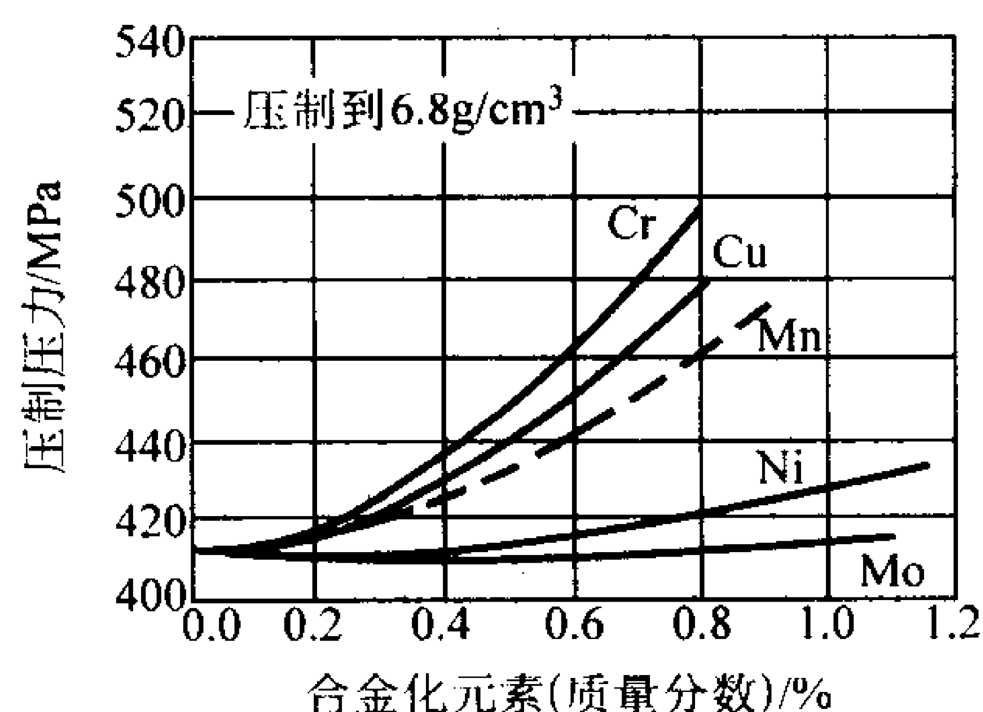
图 2.7-6 松装密度对用不同方法生产的铁粉的压缩性的影响（于 200、400 及 600 MPa 下压制）

2）粉末的硬度与氧化物 鉴于压制时颗粒发生较大变形，因此，颗粒的硬度影响压缩性。另外，一些金属比另外

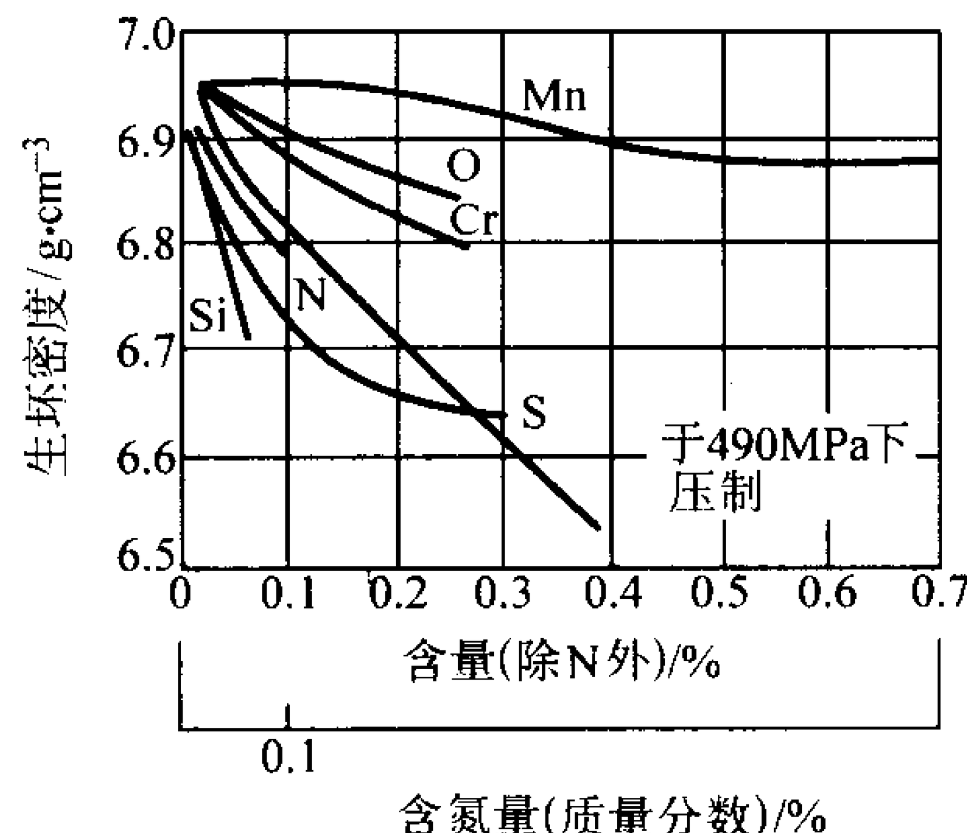
一些金属趋向于加工硬化，非金属（诸如未还原的氧化物）由于硬度高与密度小，也都影响与降低压缩性。

3）颗粒内的孔隙度 压制时，粉末颗粒内部的细小孔隙趋向于变成互不连通的闭孔，从而将空气留于孔隙中。虽然，空气具有高压缩性，但它占有体积，重量很小。非多孔性颗粒的压缩性最高。

4）颗粒的化学组成 合金添加剂或残存的杂质一般都会通过替代式或间隙式固溶硬化减低压缩性。对于铁粉，像钼、镍及锰之类替代式元素对压缩性的影响（图 2.7-7）都比碳之类间隙式元素小得多。特别是，镍与钼仅只略微减低预合金化钢粉的压缩性，可是，铬、铜及锰对压缩性的影响较大。铬与锰减低压缩性不仅是由于固溶硬化作用，也是由于生产粉末时铬与锰的氧化趋向强烈。残存的氧也减低铁粉的压缩性，见图 2.7-8。



(a) 水雾化预合金化粉的压缩性（将预合金化粉末试样中混入0.5%石墨+0.75%硬脂酸锌和压制到6.8g/cm³）



(b) 于490 MPa下压制的钢粉的生坯密度

图 2.7-7 合金化对钢粉压坯的压缩性与生坯密度的影响

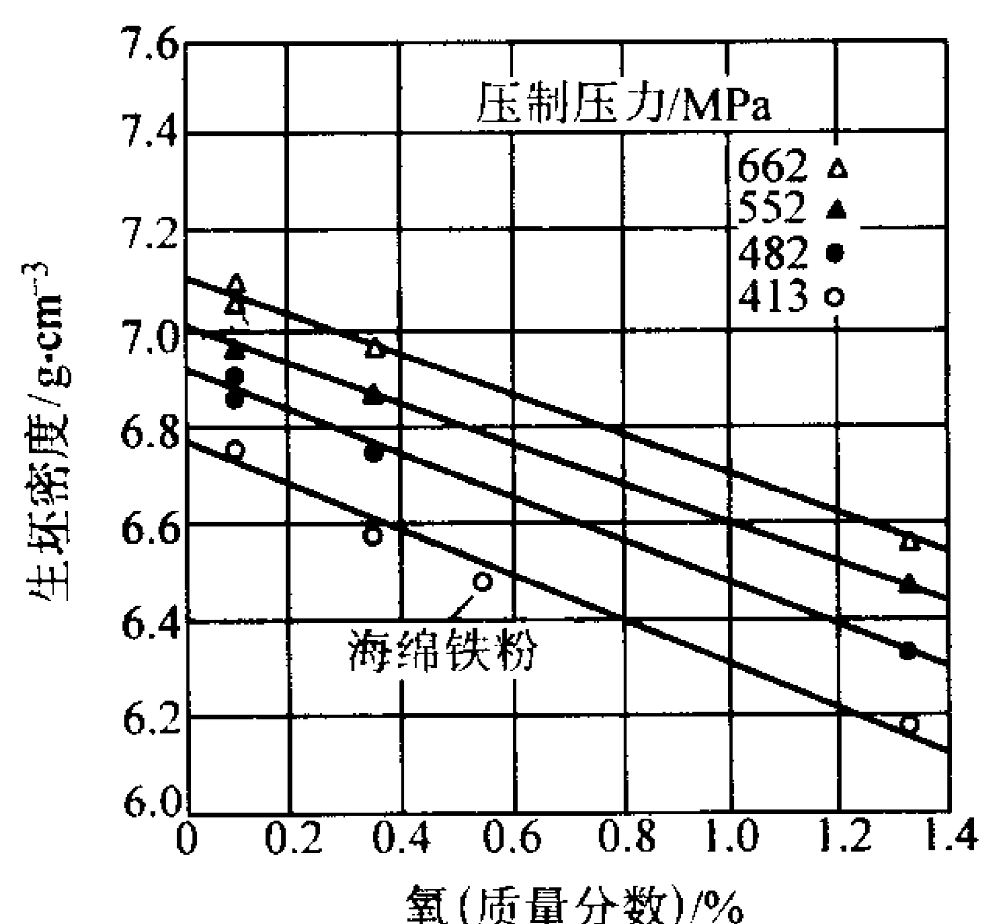


图 2.7-8 含氧量对水雾化铁粉（<0.2%Mn，0.01%Si）的压缩性的影响（铁粉中混入了 0.75% Acrawax C 和 0.4%石墨，在 0.1%氧的数据包括含 0.6% Mn）

5）润滑剂 润滑剂对压缩性的影响取决于润滑剂种类与压制压力。一些润滑剂比另外一些好。一般说来，润滑剂减低生坯强度（图 2.7-9)。在较高压制压力下，润滑剂对压缩性的减低较显著（图 2.7-10）。润滑剂减低生坯密度，是因为其充满了可利用的孔隙度。

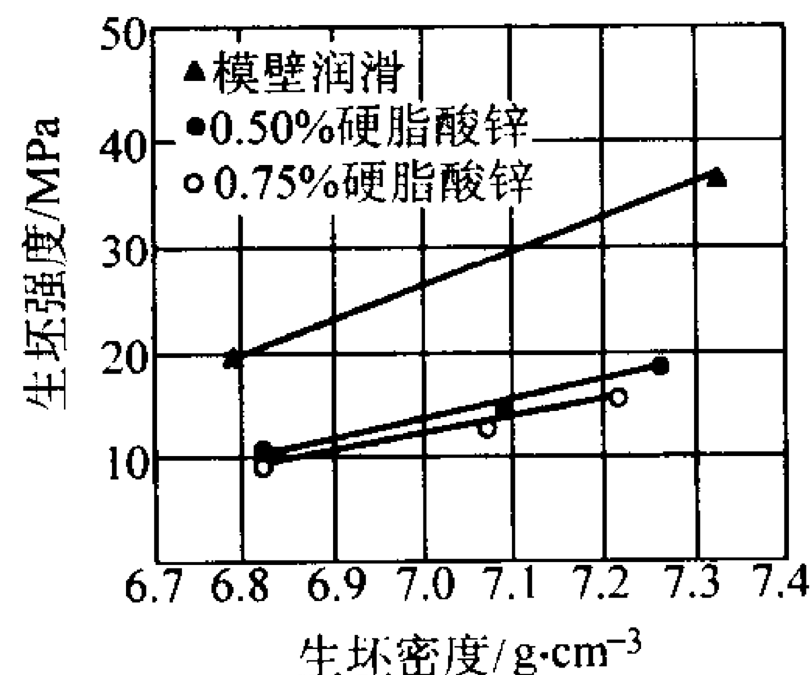


图 2.7-9 润滑方法对生坯强度的影响

润滑剂有助于压坯脱模。不用润滑剂时，特别是在压制压力高的场合，模具可能会擦伤与过度磨损。常用的润滑剂有，硬脂酸锌、硬酯酸、酰胺蜡（Acrawax，也称白蜡）。

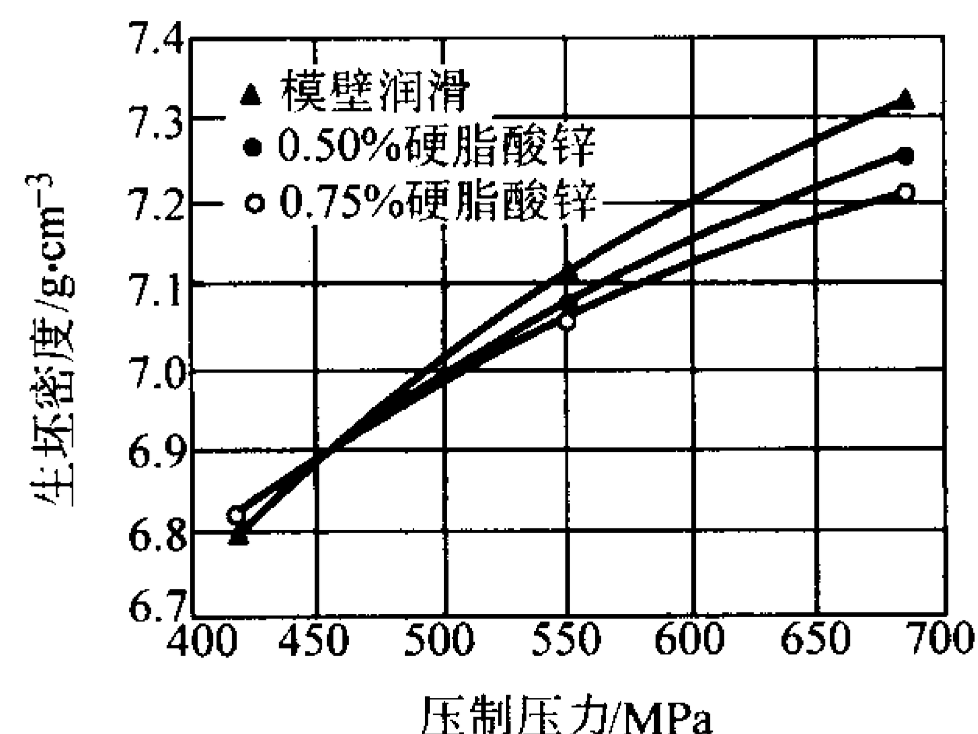


图 2.7-10 润滑对生坯密度的影响

有两种润滑方法。一种方法是将干润滑剂与金属粉末相混合。另外一种方法，通常叫做模壁润滑法，这是在将金属粉末装入阴模型腔之前，润滑阴模壁和压制用的模冲。采用粉末润滑法时，润滑剂的添加量一般为 0.5～1.5%。采用模壁润滑时，是将固体润滑剂（例如，硬脂酸锌，100 g）与挥发性有机液体（例如，甲基三氯甲烷，1 L）相混合，然后，涂布或喷涂在模具上。有机溶液挥发后，在阴模型腔与模冲的工作表面上留存一薄层干润滑剂。

脱模试验用试件的密度因润滑方法不同（图 2.7-9）和使用的润滑剂的种类与数量不同而异。在报告测定的与金属粉末的成形性相关的密度值时，应说明这些参数。

6）铁基粉末冶金零件的温压 温压是近年来在迅速发展一项技术创新，是用加热的模具与粉末进行压制成形。一般将粉末与模具加热到 130～150℃。为了使预混合粉能在这种温度下使用，开发了在温压条件下能承受较高模具温度的专利润滑剂系统。预混合粉中的聚合物粘结剂可减小偏聚和改进粉末预混合粉的流动特性。

为改进金属粉末（诸如，铝粉、铜粉及铁粉）的压制成形，采用于较高温度下进行压制已有多年。但是，铁基零件存在的问题一直是，采用的脱模润滑剂承受不了温压阴模的温度。这个问题现已通过改进润滑剂得到解决（诸如，Hoeganaes Corp 首先开发并获得专利的 Densmix 聚合物润滑剂），从而使着温压已能用于铁基零件生产。利用温压工艺，可将压制的零件生坯密度比传统工艺（一次压制一次烧结）增高 0.10～0.25 g/cm³。生坯强度一般增高 50～100%。表

2.7-2比较了温压与冷压零件生坯的性能。生坯强度增高的好处在于，诸如可减少烧结前由于运送零件生坯的碎裂与开裂，使着能够压制无裂纹的形状复杂的多台面零件。另外，较高的生坯强度使着粉末冶金零件可于生坯状态下进行切削加工。当生产烧结态硬度高的高性能合金制品时，这种生坯切削加工能力是很重要的。

表 2.7-2 压制工艺对铁基压坯生坯性能的影响

基体材料	压制工艺	压制压力/MPa	生坯密度/$g \cdot cm^{-3}$	压坯强度/MPa	脱模峰值/MPa
Ancorstee185HP①	温压	415	7.14	23.2	29.6
		550	7.31	25.4	33.5
		700	7.37	24.7	32.0
	冷压	415	7.00	9.9	37.2
		550	7.19	12.2	50.7
		700	7.29	13.4	53.8
Distaloy 4800A②	温压	415	7.07	28.3	27.4
		550	7.29	30.6	31.7
		700	7.36	31.1	32.3
	冷压	415	6.93	12.2	37.2
		550	7.15	15.0	48.5
		700	7.26	16.9	52.0

① Ancorste 185HP是一种预合金化钢粉，含有2.0%Ni，0.85%Mo，0.4%石墨及0.6%润滑剂。

② Distaloy 4800 A是一种扩散合金化钢粉，其含有4% Ni，0.50%Mo，0.5%石墨及0.6%润滑剂。

1.1.2 金属粉末的退火

鉴于许多制粉工艺生产的粉末都含有残余的碳，氧和/或氮，同时它们降低生坯强度和粉末的压缩性，因此，金属粉末的退火已成为一种常用的热处理技术。金属粉末生产中的术语“退火”，或冷加工材料的应力消除和再结晶以增高延性，都包含有像氧的还原，脱碳和脱氮之类的化学反应。但是，在这一部分中所用的术语退火，并不适用于由金属氧化物制取金属粉末。

退火也用于除去因长期储存或曝露于湿气时而锈蚀的粉末颗粒表面的薄氧化物膜。对于较惰性的金属粉末，诸如铁和镍，为此而进行退火者较为普遍。这类金属粉末较易还原，但它们常常也较易氧化和完全氧化，一般说来，用来还原氧化膜的还原温度越低，粉末就越容易发生再氧化，润滑剂和/或表面防护处理都可改善粉末的稳定性。

(1) 铁基材料

表2.7-3比较了各种铁粉的退火条件和作用，它概述了退火的功用。如图2.7-1所示，粉末软化要求将碳降低到很低的水平（0.05%或更低）。脱碳一般是利用粉末中的残余氧和碳在高温下反应来完成的。还原性氛气［诸如氢或分解氨（N_2+3H_2）］的另外一种用途是，可进行脱碳，进一步降低氧含量，及防止再氧化。

有时在初次制粉生产过程中就能达到相当低的碳和氧的含量，表2.7-3中水雾化高碳铁粉的情况就是如此。相反地，将工艺过程分为两个阶段还原时，如水雾化高碳铁粉加轧钢铁鳞法（表2.7-3)，可使第一阶段或主要的还原/脱碳反应在较适当的条件下进行。这种方法在经济上是合理的，因为在第一阶段生产的粉末含碳量较高（0.9%），但适用于制造焊条和用于切割与火焰清理。

对于某些牌号的电解铁粉，退火主要用于消除球磨时产生的畸变硬化。

在表2.7-3列出的所有制粉方法中，为达到最好的脱碳和脱氧强度和最轻微的烧结，都调整了退火制度。因此，最终的球磨是轻微的，粉末几乎没有产生加工硬化和密实。

表 2.7-3 在各种铁粉生产工艺中退火条件的作用

工艺方法	制粉工艺中用的原料	初次制粉过程的反应	退火		说明
			气氛，温度	作用	
海绵铁法（Hoeganaes）	磁铁矿：碳、石灰石	在自行生产的一氧化碳气氛中，于1 260℃下还原；破碎烧结块	分解氨，于870℃下	软化，脱氧，脱碳	烧结块由于破碎产生畸变硬化，氧含量约1%和碳含量约0.3%。退火可将碳全部除去和将氧降低到约0.3%
Pyron法	轧钢铁鳞	在980℃下，用氢气还原；破碎烧结块	不退火		首先将轧钢铁鳞从Fe_3O_4氧化成Fe_2O_3以制成均一的原料。这个方法不采用退火，因为烧结块很脆，并且含碳量低（0.01%～0.05%）和可满足氢损要求
水雾化低碳铁法（A.O.Smith；Hoeganees）	低碳钢	水雾化	氢气或分解氨，于800～1 000℃下	软化，脱氧，脱碳	雾化状态粉末的化合碳和氧的含量都低于1% 退火后，氧约为0.2%，碳约为0.01%
水雾化高碳铁法（QMP）	生铁	水雾化和部分氧化相结合，随后在分解氨中，于980～1 035℃下脱碳；破碎烧结块	不退火		破碎的雾化氧化粉末在加热时自己产生一氧化碳还原气氛，添加分解氨可将碳从3%减低到<0.01%，将氧从3%～9%减小到<0.2%

续表 2.7-3

工艺方法	制粉工艺中用的原料	初次制粉过程的反应	退火		说　明
			气氛，温度	作用	
水雾化高碳铁粉加轧钢铁鳞（Domfer）	高碳钢废料：轧钢铁鳞	水雾化后，用轧钢铁鳞在分解氨中，于高温下进行脱碳；破碎烧结块	分解氨	软化，脱氧，脱碳	破碎的雾化粉加轧钢铁鳞，在加热时自己产生一氧化碳还原气氛，这可将碳从约3.5%降低到0.08%，将氧从>5%降低到约0.9%。退火使得最终碳含量小于0.04%，和氧含量小于0.4%
羰基铁法	表面积大的铁	气相羰基化和分解	氢或分解氨，于800～1 100℃下	软化，脱氧，脱碳	分解状态的粉末一般含碳0.7%～0.8%，含氧1%～2%。低温退火可将碳降低到约0.02%，将氧降低到0.15%。对于某些磁性/电子应用，粉末的柔软性和低间隙元素最重要
电解铁法	铁	铁屑的电解和球磨	氢气或分解氨	—	球磨状态粉末一般含有0.2%C和0.5%～1.3%O_2。退火的粉末一般含0.02%C和0.1%～0.6%O_2

注：关于在这个表中所讨论的各种铁粉生产工艺的详细情况见本篇第4章“铁粉与钢粉生产”

(2) 铁基合金粉

高速工具钢粉在雾化后需进行退火处理。马氏体和铁素体不锈钢有时要在氮气中或干燥的还原气氛（如氢气或分解氨）中进行退火，以改善它们的压制性能。退火温度要尽量低，以将烧结减轻到极微。奥氏体不锈钢粉通常是以雾化状态使用的。图2.7-11示退火对434－L铁素体不锈钢的压缩性（生坯密度）的影响。

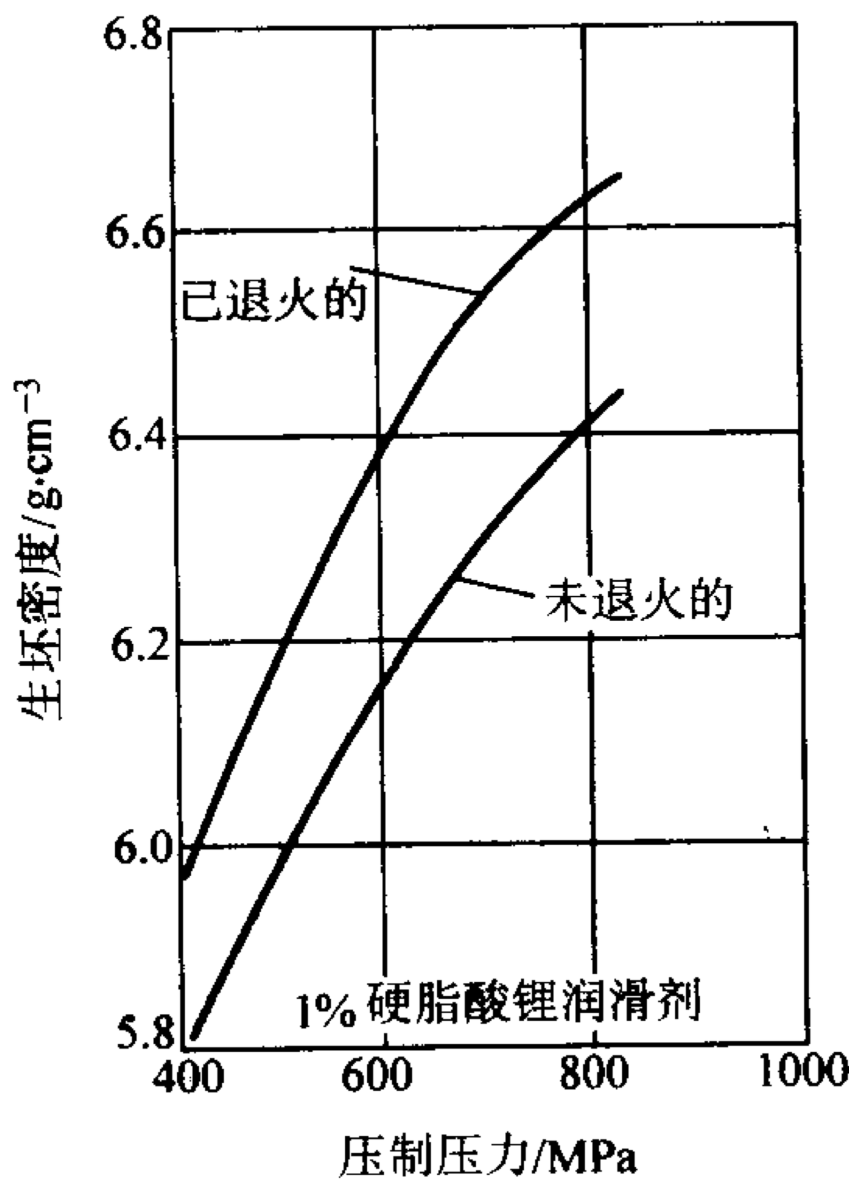


图 2.7-11　退火与未退火状态 434－L 铁素体不锈钢粉压缩性的比较

水雾化高速工具钢粉或者在真空或者在氢气中进行退火。从而，将马氏体和残留奥氏体转变成铁素体和球状碳化物的混合体。这可使粉末变得较软，较易变形和适合于压制。

一般说来，工具钢的退火处理都兼有脱氧和回火退火作用。雾化状态的工具钢颗粒和它们的相应的完全淬硬的锻轧材料一样硬，其表观硬度为63～65HRC，这使粉末实际上不能进行压制，并且，其氧含量约为（2 000～4 000）$\times 10^{-6}$，退火处理可将硬度减低到23～25 HRC和将含氧量减低到（800～1 000）$\times 10^{-6}$。退火的副作用是产生轻微脱碳。在T－15工具钢粉生产中，退火使溶解的碳从基体中析出形成碳化物，从而改善了粉末的压缩性。

1.1.3　压缩性试验

关于压缩性的试验方法标准有：

1) ISO 3927:2001“金属粉末（不包括硬质合金的粉末）—单轴向压缩测定压缩性”；这个标准已转换为国标GB/T 1481—1998；

2) MPIF 45“金属粉末压缩性的测定”；

3) ASTM B 331“单轴向压制的金属粉末的压缩性”。

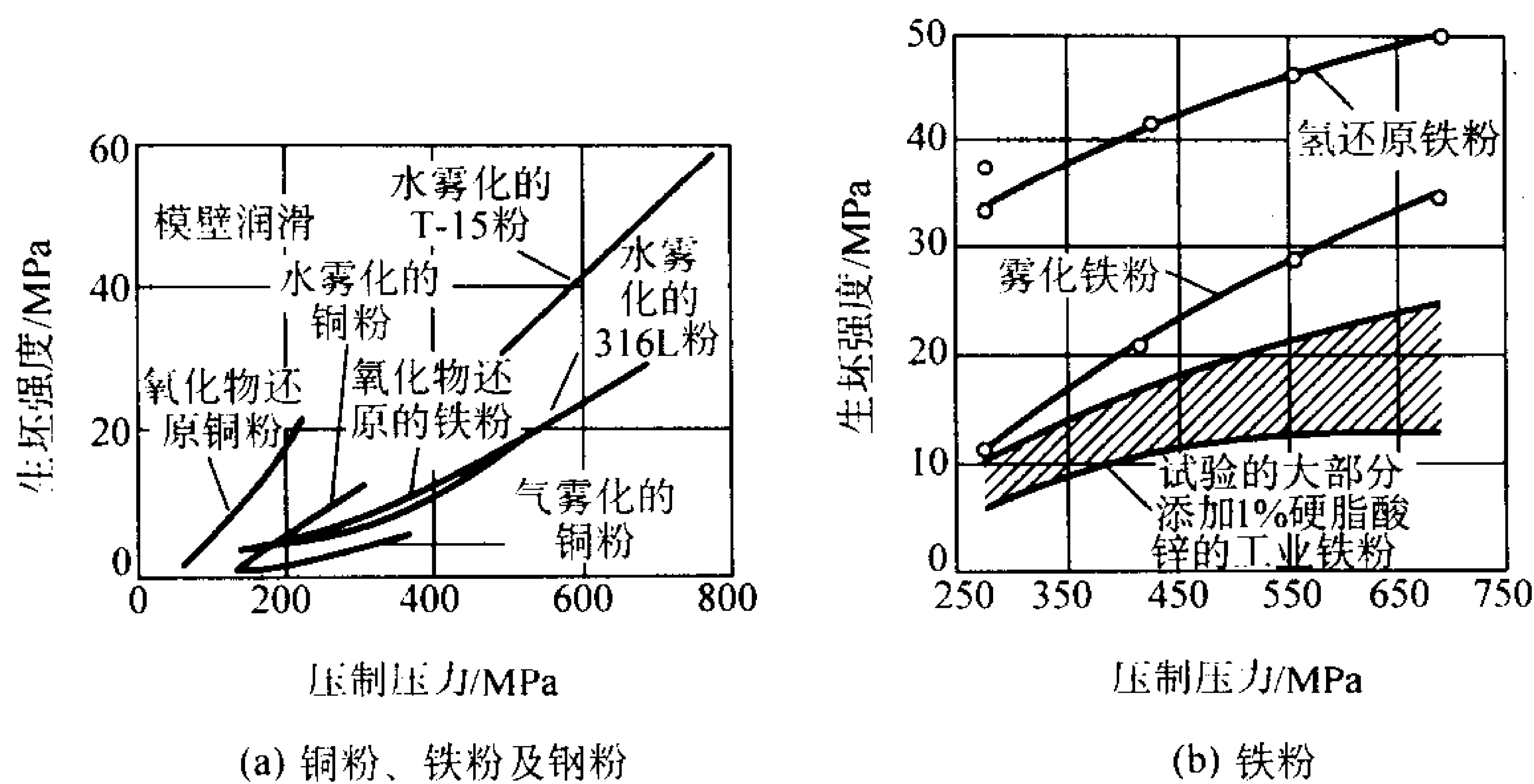
通常，圆柱形或矩形试件都是通过将粉末装于阴模中，从上、下二面同时施加压力制作的。达到规定密度所需的压力就是测定的压缩性。也可将压缩性规定为在给定压力下可达到的密度。将于一系列递增压力下得到的密度对这些压力作图，即得到压缩性曲线。

已将两种试件的形状标准化。一种是圆柱体，其直径为25 mm，高度为12.7～25 mm。另外一种是矩形试棒，其尺寸为12.7 mm（宽）×31.8 mm（长）×5～7 mm（高）。将数量足够成形试棒的粉末装于阴模中，对上、下模冲同时施加压力。达到规定的压力时，将压坯从阴模中脱出，测量其高度与周边尺寸，以确定体积。将零件生坯重量除以体积就是在规定的压力下达到的密度。另外一种方法是，将定量的粉末压制到预定厚度，从而压制到规定的密度。达到这个密度所需要的压力就是压缩性的尺度。

制作这些试件用的模具系由阴模和上、下钢模冲组成，阴模最好是硬质合金的或者是用工具钢制作的。关于制作圆柱形试件和矩形试棒时所需模具的精确尺寸见ISO 3927。

1.2　生坯强度

生坯强度指的是冷压粉末压坯的力学强度。零件生坯必须具有适当的力学强度使着粉末进行冷压时，零件生坯能从阴模中脱出，并将零件生坯运送到烧结炉的过程中不会破损。生坯强度主要是由颗粒表面凹凸不平处机械连结所致。粉末颗粒表面的凹凸不平有助于压制过程中颗粒产生塑性变形。图2.7-12示各种粉末的生坯强度与压制压力的关系。



(a) 铜粉、铁粉及钢粉　　(b) 铁粉

图 2.7-12　各种粉末的生坯强度与压制压力的关系

对于大部分应用，为使零件生坯顺利地进行压制成形与安全运送，生坯强度需达到5.5 MPa左右或更高。生坯强度值较低时，可能使零件的强度不够高和零件生坯中产生横向层裂。这种横向层裂出现在生坯脱模时，是因弹性应力释放使生坯尺寸略微胀大所致。在阴模上部出口处做一小的梢度或半径圆角就可避免这种缺陷，或将之减小到极小程度。生产外形轮廓规整或截面薄的零件时，或由几种粉末的混合粉制造零件，而其中一些组分减低零件生坯的总生坯强度时，都需要使用生坯强度特性较高的粉末。

1.2.1　生坯强度试验

虽然金属粉末压坯很少于生坯状态下使用，但生坯强度必须足够高，使之能够承受得住从成形压机运送到烧结炉的磨耗与破损，这对于薄零件、大型零件的薄截面、低密度零件及零件棱边特别重要。因此，生坯强度是决定粉末成形性的关键因素。

1）拉托拉（Rattler）试验　我国的试验方法标准为GB 11105—89。这种试验方法来源于试验铺砌砖用的方法，在粉末冶金工业初期曾用于测定生坯强度。将5个预先测定好重量与尺寸的压坯置于青铜筛网制成的圆筒中，在规定的时间内旋转一定转数。然后，将压坯从圆筒中取出，称重及确定失重。拉托拉试验可提供压坯的耐磨性与其保持形状能力（边棱稳定性）的信息。拉托拉试验在日本仍在广泛应用。

2）横向弯曲试验　ISO 3995、GB 5160－85、MPIF15及ASTM B 312中都规定了测定未烧结压坯的生坯强度的试验方法。这些试验方法标准基本相同，只是试件尺寸略有差异，GB 5160－85的试件尺寸为12 mm（宽）×30 mm（长）×5.5 mm～6.0 mm（厚），MPIF 15与ASTM B 312的试件尺寸为12.7 mm×31.7 mm×6.35 mm（厚）。制作这种横向断裂试件需要一个矩形阴模与上、下模冲各一个。在压制压坯之前，要用溶于溶剂中的硬酯酸锌溶液润滑阴模壁。然后，将阴模沥干、干燥及装入试验粉末。另外一种方法是，在压制前，将润滑剂混合于粉末中。

不推荐对这两种方法进行比较，因为用这两种方法测定的生坯强度、生坯密度、压缩性及断裂特性是不同的。关于试验的全部详细资料见GB 5160—85或ISO 3995。

在这些标准中，术语“生坯强度”的定义是，根据弯曲公式计算出的使试件破断所需之应力，它与压制的压坯的耐磨性与断裂强度相关。

1.2.2　影响生坯强度的因素

为说明生坯强度产生的机理，提出了许多理论。鉴于生坯强度主要来源于颗粒表面凹凸不平处的机械连结，因此，颗粒形状是影响生坯强度的最重要因素。由颗粒形状不规则的粉末压制的压坯，其生坯强度比由球形颗粒粉末压制者高。球形颗粒由于相邻颗粒间起始表面接触小和表面对体积之比小，因此，其压坯力学强度最低。

一般说来，生坯强度随着粉末的表面积增大而增高。这可通过增大颗粒表面的粗糙度和减小平均粒度来达到，从而可提供较多的机械连结点。这些特性也导致松装密度减小。图2.7-13示各种铁粉的生坯密度与松装密度的关系。

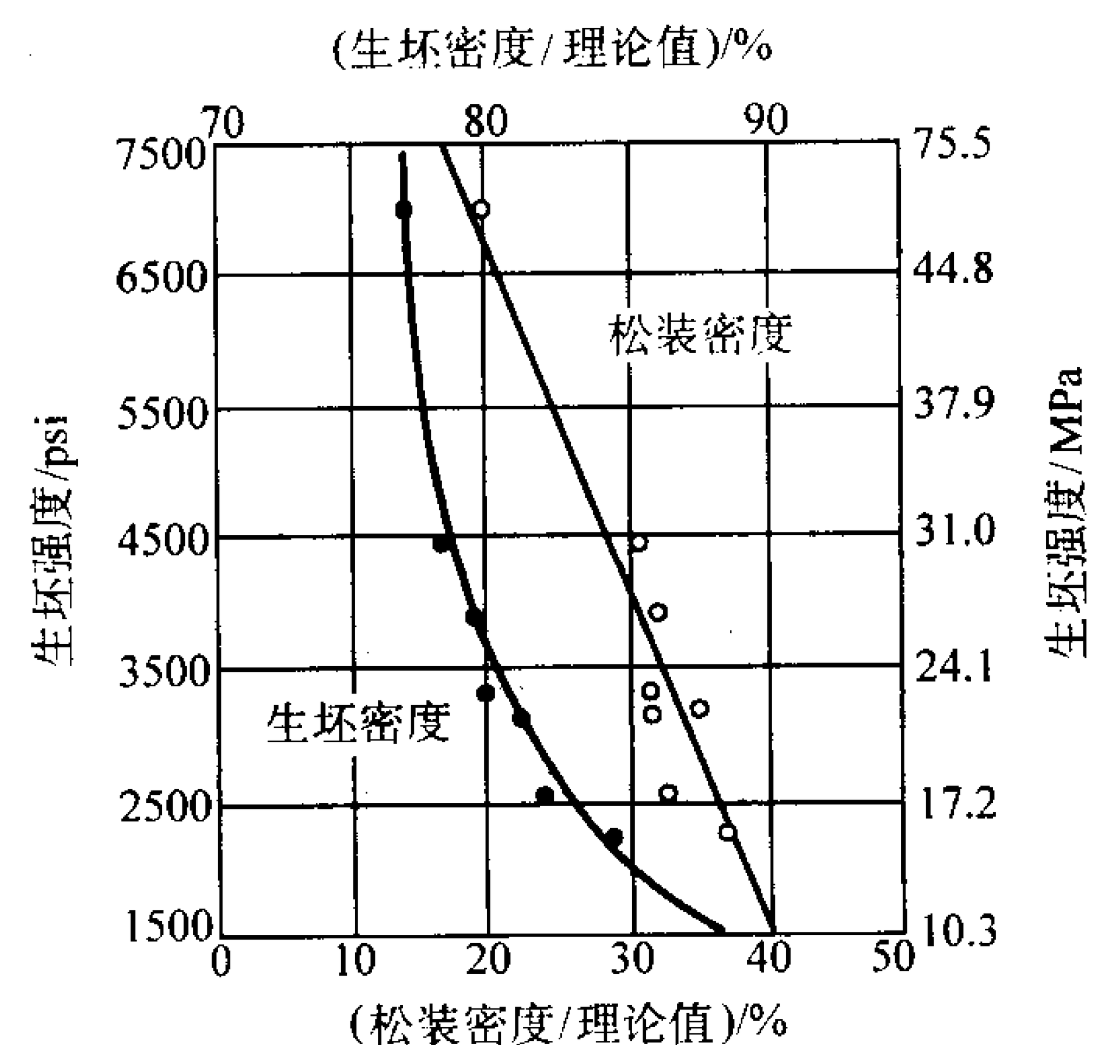


图 2.7-13　各种铁粉的松装密度与生坯密度对生坯强度的影响

当颗粒表面的氧化层被还原与污染被除去时，生坯强度也增高。当颗粒表面覆盖一层厚氧化物膜与吸附的气体时，会阻碍形成最佳机械连结。

诸如生坯密度与压缩性之类其他变量也影响生坯强度。增高生坯密度或压制压力有助于增强颗粒的移动与变形，它们都是机械连结的基础。颗粒内的孔隙度也增高生坯强度（图2.7-14a），虽然其减低生坯密度（图2.7-14b）。

增加润滑剂的添加量减低生坯强度。添加某些合金化元素（如在铁粉中添加石墨）或润滑剂，会减低压坯的生坯强度。一般说来，由基体金属粉末与润滑剂的混合粉压制的压坯，其生坯强度比单独由金属粉末成形者低得多。添加的润滑剂虽然有利于脱模，但不能起黏结剂的作用。相反地，润滑剂妨碍颗粒与颗粒的黏结。对金属粉末－润滑剂混合粉应像对单－金属粉末一样进行生坯强度试验。

表2.7-4示润滑剂对铁粉与铜粉压坯的生坯强度和生坯密度的影响。使用的润滑剂不同，诸如使用酰胺蜡而不用金属的硬脂酸盐时，也可增高生坯强度。和将润滑剂混入金属粉末中相比，模壁润滑可增高生坯强度（图2.7-15）。

润滑剂对生坯强度的影响很复杂，取决于各种因素，诸如压制速度、零件大小及润滑剂类别。图2.7-16与表2.7-5示5种润滑剂的差异。这些数据表明，当压制零件生坯有困难时，可采用不同的润滑剂。

1.2.3　生坯强度理论

阐明生坯强度起源的两种机理是颗粒的冷焊与机械连结。冷焊是指压制时相邻颗粒间形成金属接触；机械连结指的是三维锯齿啮合状缠结。

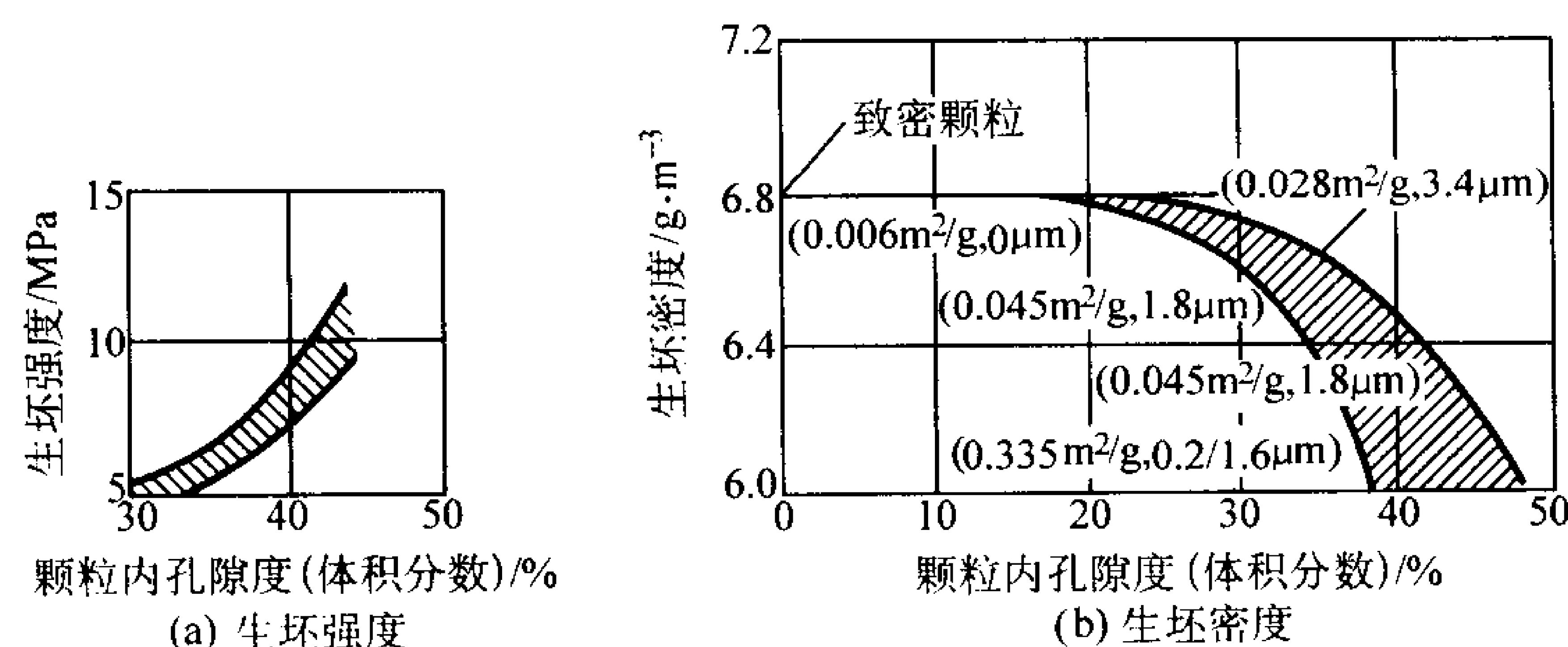


图 2.7-14　粉末颗粒内部孔隙度对生坯强度和对生坯密度的影响（用模壁润滑，于 414 MPa 下压制的密实与多孔性铁粉。括弧内数字表示粉末的 BET—比表面积和平均颗粒内的孔径）

表 2.7-4　润滑对于 550 MPa 下压制的铁粉与铜粉压坯的密度与强度的影响

材料	润滑剂 金属硬脂酸盐 /%	生坯密度 $/g\cdot cm^{-3}$	生坯强度 /MPa
还原铁粉	无	6.47	32
	1	6.57	23
电解铜粉	无	7.97	67
	1	8.11	35

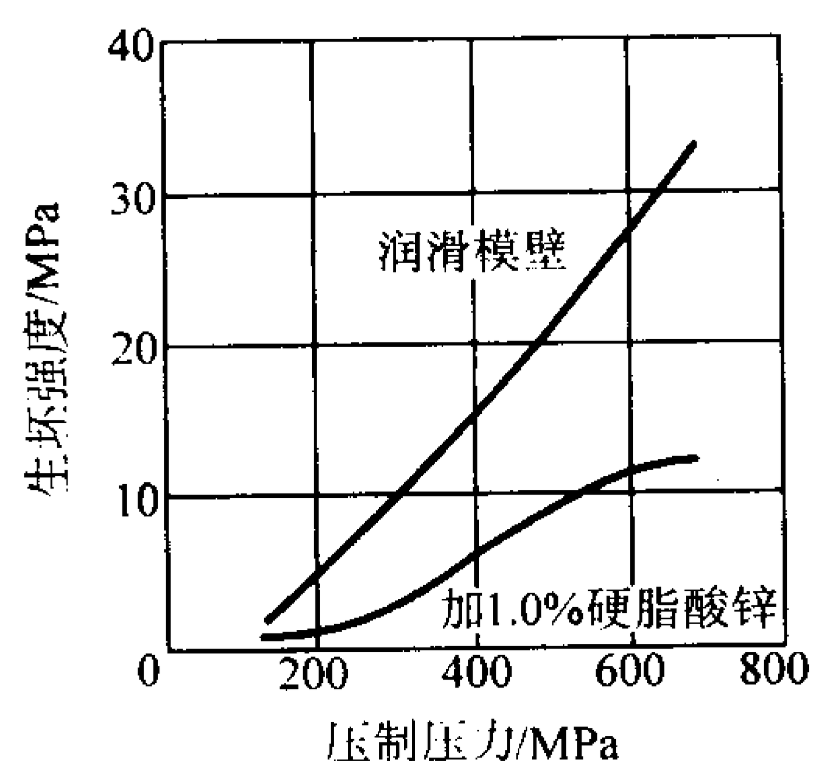


图 2.7-15　混合润滑剂对水雾化 4600 低合金钢粉的生坯强度的影响

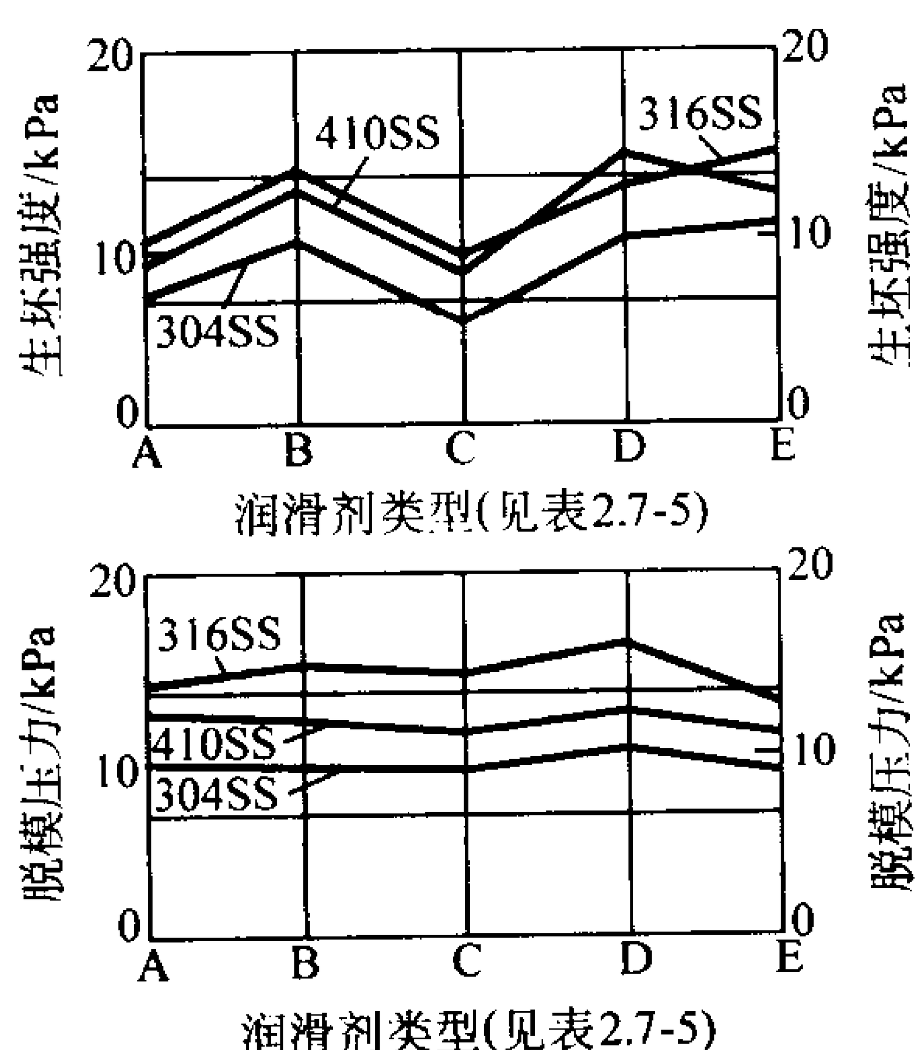


图 2.6-16　不同的不锈钢粉与表 2.7-5 示润滑剂的生坯强度与脱模压力

这两种机理都同样取决于粉末的多种性能，难以为任一方提供明确的试验性证据。例如，粉末的低松装密度的重要影响和压制时同时增强剪切作用与发热，这既有益于形成金属熔接，又可增进颗粒的咬合与联结。尽管如此，仍认为两种机理各有其一些特点与关系，兹简述如下。

冷焊理论的支持者争辩说，清洁的金属表面连接时，会形成有吸引力的强固接合，这也适用于由金属粉末压制的零件生坯。实际上，已有试验证明，在粉末颗粒之间这种原子间或金属的结合力是存在的。

由纯铜粉和涂覆有一层油酸的铜粉压制的铜粉压坯，其生坯强度与电导率二者的同样的大量减低（图 2.7-17）表明，生坯强度与电导率一样，取决于颗粒间形成的微小金属接触的数量与大小。铜粉颗粒表面的氧化物薄膜给出了同样结果。

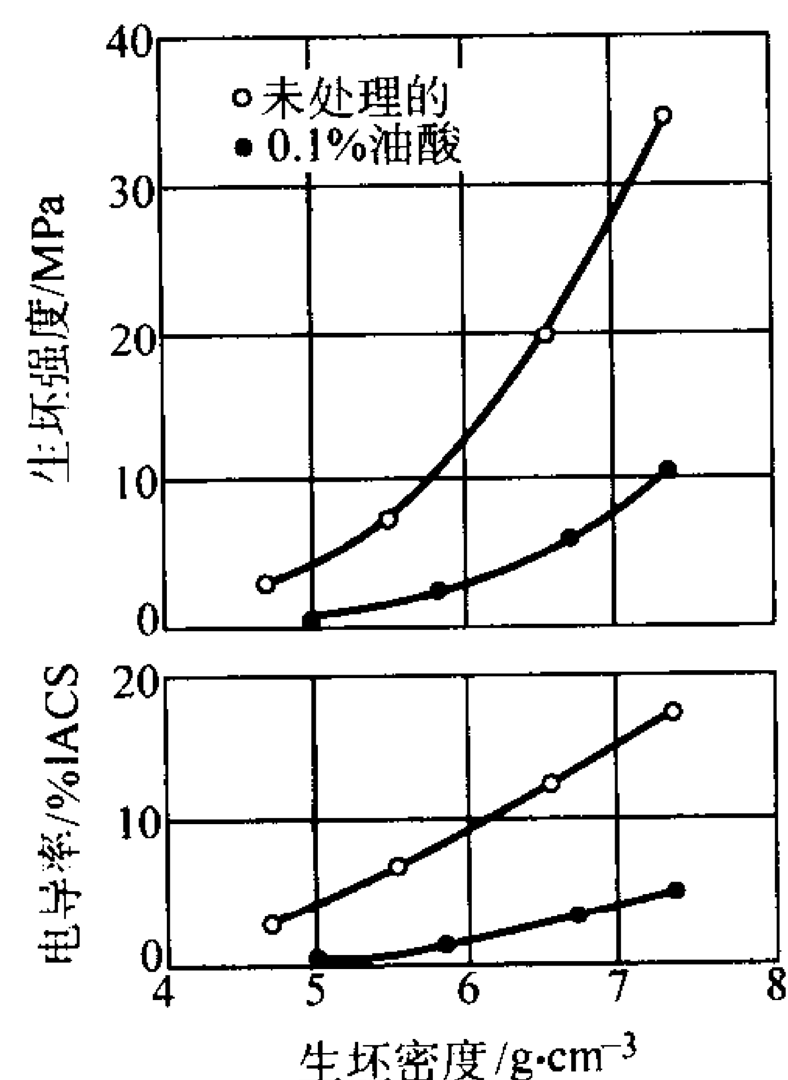


图 2.7-17　油酸薄膜对铜粉压坯的生坯强度与电导率的影响

表 2.7-5　图 2.6-91 中润滑剂的比较

润滑剂种类	粒度/目	熔点 /℃	灰分含量 /%
A　雾化的白蜡 （Acrawax 或 EBS）	0.1% +325	143	0.05
B　研磨的白蜡	1% max100	143	0.05
C　白蜡与硬脂酸锌和硬脂酸	0.1% max +325	137	1.0
D　白蜡	0.5% +325	140	0.05
E　棕榈酸与硬脂酸	5.0% max100	66	0.05

将化学组成与低生坯强度粉末相同的高生坯强度粉末压制－烧结到同样密度时，由高生坯强度粉末生产的零件强度要高得多。鉴于烧结零件的强度可用金属结合与显微组织特征，诸如晶粒大小与孔隙结构来说明，和因为生坯强度与烧结体强度之间存在比例关系，因此，认为零件生坯与烧结零件二者的强度都决定于结合力是合理的。

生坯强度的机械连结理论的支持者认为，零件生坯断裂表面的扫描电镜显微组织照片没有显示出金属接触的任何迹象，同时，由球形粉末压制的生压坯，尽管颗粒之间产生了

显著变形和形成了相当大的标称接触面积，但仍无法测定其生坯强度。而且，轧制的生带坯虽然力学强度好，仍然十分柔软。一些证据表明，在低密度下，可能是机械连结占优势，而在高密度下可能冷焊机理是主要的。

摩擦焊与颗粒联结理论阐明了零件压坯生坯强度的形成机理，但这些理论不能根据基本粉末特性来预测生坯强度。可是，这些理论为开发具有特定生坯强度特性的粉末提供了原理。现将可利用的大量经验性生坯强度数据适当地分为本征性的、与表面相关的及几何学粉末性能简要说明如下。

(1) 本征性粉末性能

图2.7-12示出几种金属粉末的生坯强度－压制压力曲线。这些曲线都是接近直线性的（对于压力轴线），它们表明生坯强度随着压制压力增大迅速增高。通过相应的粉末的压缩性（生坯密度/压制压力）曲线，可将这些曲线转换成生坯强度/生坯密度曲线。

在高压制压力下或采用高速压制时，由于压制时可能截留空气，因此，生坯强度可能比预期的值要低。这种零件生坯外观可能有层裂缺陷，这种现象与脱模时因弹性应力释放产生的层裂相似。

一般说来，生坯强度随着粉末的本征柔软性或塑性增大而增高。可是，这种关系往往为几何学粉末特性的影响遮蔽。加工硬化粉末的退火可提供其生坯密度－压制压力曲线；但是，由于退火的粉末达到给定密度所需之压制压力较低，这又可能降低其生坯强度－生坯密度曲线。

若压制压力超过了粉末颗粒的加工硬化能力，颗粒就可能产生断裂和使生坯强度呈现无规律状态。

(2) 与表面相关的因素和粉末混合物

在这方面最重要的工业实例是，粉末混合物（诸如铜粉与锡粉或在铁粉中添加铜粉与镍粉），添加石墨与润滑剂，以及由于锈蚀生成的氧化物膜。同样金属粉末混合物的生坯强度可根据其组分的生坯强度，用混合物律来估算。

可是，添加石墨与大部分润滑剂都减低生坯强度，同时减低的幅度比用混合物率计算的值大得多。图2.7-15示添加1%硬脂酸锌对水雾化低合金钢粉的生坯强度的影响。润滑剂的负面影响在高压制压力下更为明显，因为其使曲线的形状从向上凹变成了向上凸状。

鉴于润滑剂影响粉末的多项其他性能，最值得注意的是压缩性和粉末流动性，因此，对于给定的应用，添加润滑剂的数量与种类都是根据最佳综合方案选择的。通常，对生坯强度负面影响不大的润滑剂都减低粉末的流动性与压缩性。

大部分金属粉末都有一薄层氧化物膜——或者直接在生产时生成，诸如在水雾化粉末的场合，或者因以后在空气中锈蚀所致。这些氧化物膜对生坯强度的影响好像取决于在压制时这些氧化物膜是否破裂。铜粉与铁粉的锈蚀或表面氧化都会大大减低生坯强度。图2.7-18示铜粉的表面氧化物膜对生坯强度的影响。图2.7-18还表明，水雾化不锈钢粉上的氧化物膜对生坯强度没有影响。这些氧化物膜都是通过在流态床中用空气低温氧化形成的。

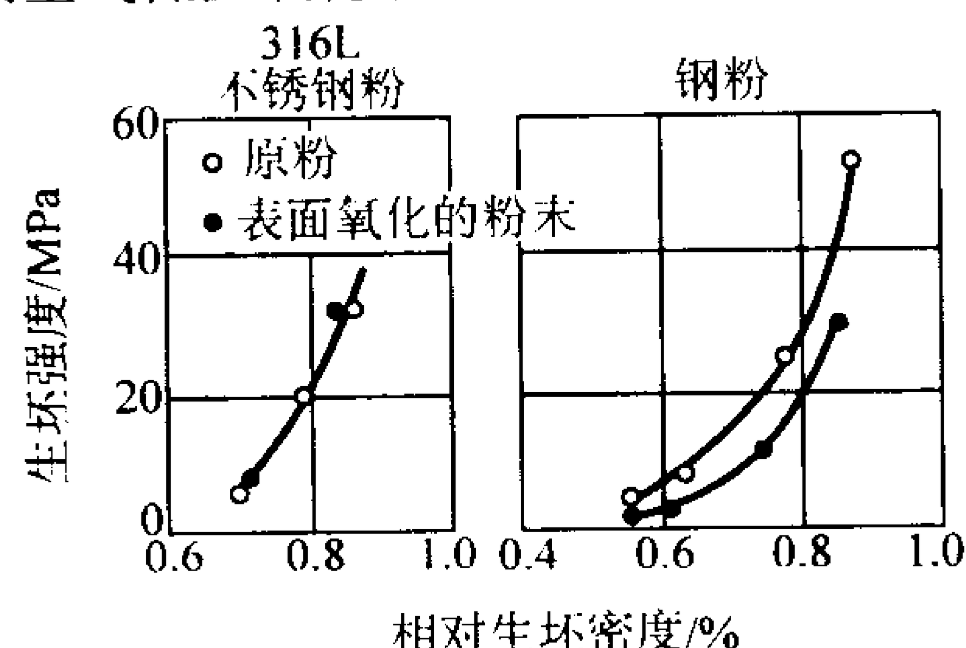


图2.7-18　表面氧化物膜对铜粉与316L不锈钢粉的生坯强度的影响

(3) 几何学粉末性能

包括颗粒形状、颗粒大小及颗粒内孔隙度。球形致密颗粒（是许多气雾化粉末的特征）的生坯强度是如此之低，以致用常规模压法不能成形。许多水雾化粉末都具有不规则颗粒形状与密实的整体结构。这种粉末的压坯一般具有中等生坯密度。氧化物还原的粉末具有不规则颗粒形状，且颗粒内含有孔隙。这种粉末可将生坯强度调节到最大值。生坯强度随着颗粒内孔隙度增大而增高，并随着颗粒内孔隙大小减小而减低。

有利于生坯强度的其他几何学因素有，减小粉末的粒度与增大粉末的比表面积。图2.7-19示粉末粒度对等静压的电解铁粉压坯的生坯强度的影响。有时，粒度的实际影响为其他因素遮蔽。例如，图2.7-20示中等粒度水雾化钢粉的生坯强度的最大值。在这个例子中，随着粒度减小，颗粒形状变得不规则；氧含量也因粒度而异。这是许多水雾化粉末的特征。在这些场合，粉末的松装密度往往是颗粒形状与生坯强度的有用尺度。所有有利于生坯强度的几何学因素都对粉末的压缩性有负面影响。

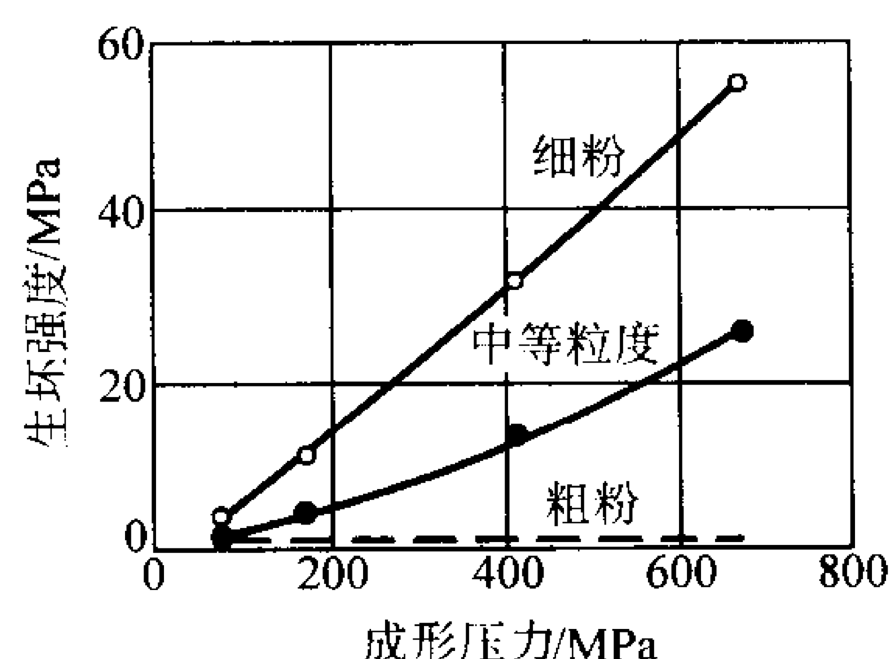


图2.7-19　粒度对等静压的电解铁粉压坯的生坯强度的影响

（细粉：100%－325目，90%10～44μm。中等粒度：22%～325目，78%－65＋325目。粗粉：100%－42＋100目）

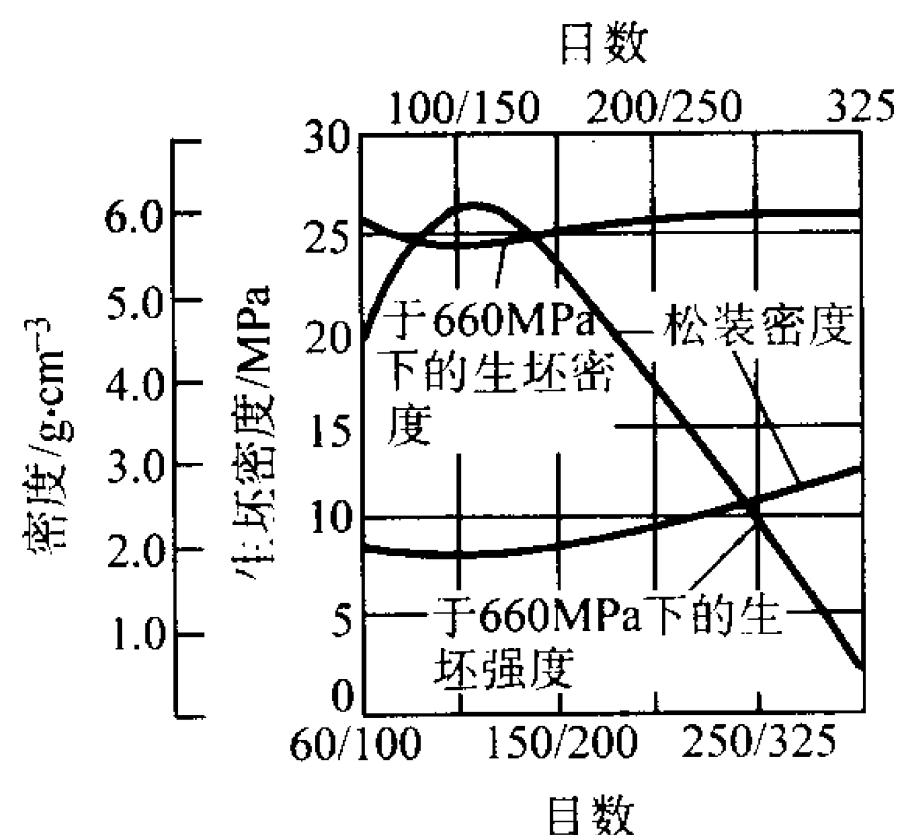


图2.7-20　水雾化钢粉的生坯强度、生坯密度及松装密度

2　烧结金属压坯的尺寸变化

在粉末冶金零件的生产过程中，从金属粉末压制成形，经烧结到精整，以及后续热处理，在每一道生产工序，零件生坯或烧结的、精整的零件尺寸都会发生变化。控制或预测在各工序的尺寸变化，是生产工艺的一项主要任务。使用的金属粉末混合粉和各种工艺参数决定了金属粉末压坯的尺寸在烧结时是收缩、胀大，还是没有变化。通常，烧结金属压坯尺寸变化的定义是，阴模型腔尺寸与烧结零件冷却到室温后的尺寸间的线性尺寸之差，以百分数表示。有时，也将烧结金属压坯尺寸变化规定为，烧结后冷却到室温的零件尺寸与生坯尺寸间之差值的百分数。二者之差异在于前者没有考虑压制成形后生坯的弹性变形量。

2.1　标准试验方法

为测定金属粉末压坯在烧结时的尺寸变化，已制定了许多标准试验方法，诸如 GB 5159—85、ISO 4492、ASTM B 610、MPIF 44。这些标准方法采用的矩形试件和横向断裂强度试验用的试件尺寸相同。可用横向断裂强度试验用模具来压制试件。最好是在实际生产条件下，将试验的粉末和已试验过的一批成分相同的标准粉末压制的试件，同时进行烧结。烧结后，将由两种粉末制作的试件的尺寸变化进行比较。就可确定所试验的粉末是否合格。

1）试样　通常采用的试件尺寸为 12 mm × 30 mm × (5.5～6) mm（高度）。关于试件的尺寸与压制试件用的模具见图 ISO 3325。

2）试验设备　测定粉末压坯烧结时的尺寸变化，需要精确控制许多变量。同时要有一套适用的试验设备，其中包括：

① 精确称准至 0.01 g 的天平；

② 能够将金属粉末和润滑剂进行充分和可控混合的混料机；

③ 制造试件用的能够施加所需压力的压缩试验机或压机；

④ 制造试件用的模冲和阴模；

⑤ 能够测量所需尺寸至 0.002 5 mm 的千分尺；

⑥ 在可控气氛中烧结金属粉末试件用的可达到所需温度的烧结炉，同时烧结炉要使试件在可控气氛中，通常是在水套冷却带中进行冷却。

3）试验方法　将阴模型腔的长度测量至精确到 0.002 5 mm。为了以后参考，记下这个尺寸（L_D）。按照标准“成批金属粉末的取样”中规定的方法选取代表性的粉末试样。

由试验的粉末和标准粉末分别取 3 个试样，然后压制到均一的规定密度。压制试件的方法应由生产者和用户商定，或者按照标准“金属粉末压制的试件的生坯强度的测定”进行。

把试验的试件和标准试件按照与用户商定的工艺条件，一起进行烧结。工艺条件包括：炉子类型、烧结气氛、润滑剂的烧除时间和温度、烧结的时间和温度，以及冷却速率。

将烧结试件的长度测量至精确到 0.002 5 mm，为了下面计算用，记下这个尺寸（L_s）。

4）计算　试验的粉末和标准粉末的尺寸变化都是用下列方法算出的：

$$尺寸变化(\%) = \frac{L_s - L_D}{L_D} \times 100$$

式中，L_D 为阴模型腔的尺寸，L_s 为烧结试件的尺寸。应注意，上述公式表示的是尺寸变化的百分率。删除因子 100，就得出了尺寸变化 mm/mm。

将试验的试件和标准试件的尺寸变化，以对阴模尺寸的尺寸变化百分率报告至精确到小数点后二位。用（+）号表示胀大，而用（-）号表示收缩。报告的值至少应是 3 个试件的平均值。为保证试验有效，标准试件的尺寸变化应在商定的范围之内。

5）其他需报告的事项　除了尺寸变化的百分率外，为了说明，还必须补充报告下列事项：

① 试验粉末的商标、牌号和批号；

② 倘若试验的不是单一粉末，则应报告混合粉的化学组成；

③ 润滑剂的种类、商标和百分含量；

④ 试件生坯的密度；

⑤ 预热（烧除润滑剂）的时间和温度；

⑥ 烧结的时间和温度；

⑦ 炉内气氛；

⑧ 在炉内传送试件用的烧舟、传送带和托板。

6）影响尺寸变化的因素　许多因素都影响到金属粉末零件的尺寸变化：

与压制有关的因素：

① 粉末的混合粉　松装密度、压缩性、加工硬化的能力、化学组成、流动性、粒度分布、吸附的气体、组分的偏析、润滑剂的性质（粒度和形状）、润滑剂的数量、混入润滑剂的方法、混合的完善程度、混合时温度的升高、混合后到压制前储存期间的变化。

② 压模　材料、刚度、设计、间隙、粗糙度、磨损、公差。

③ 压机　准直精度、压力变化、速度、脱模力、振动、磨损、设计、装粉方法、温度升高。

与烧结有关的因素：

① 粉末的活性；

② 化学组成；

③ 压坯的气体含量；

④ 润滑剂的数量和性质；

⑤ 有关金属的热膨胀；

⑥ 压坯密度；

⑦ 时间和温度；

⑧ 相变；

⑨ 加热速率；

⑩ 冷却速率；

⑪ 气氛类型；

⑫ 气氛中的杂质；

⑬ 气氛的流速。

与精整有关的因素：

① 压坯的物理性能；

② 压坯的密度；

③ 压坯的表面状态；

④ 模具公差（磨损、粗糙度、设计和材料）；

⑤ 压机的准直精度、工作速度和设计；

⑥ 尺寸减小的数量；

⑦ 温度升高；

⑧ 润滑方法；

⑨ 润滑剂的数量和性质。

与热处理有关的因素：

① 热处理方法的特性；

② 气氛；

③ 加热和冷却的速率；

④ 淬火介质的类型；

⑤ 成分变化。

与尺寸检验方法有关的因素：

① 人员变化；

② 温度；

③ 量规的公差；

④ 检验工具的状态；

⑤ 量规的设计；

⑥ 润滑。

2.2　尺寸公差

实际上，每一种粉末冶金零件都是按照零件图上规定的尺寸公差生产的。零件的尺寸公差因其用途而异。一般说来，尺寸公差越窄或“越精密”，生产费用越高，从而大大增高零件的生产成本。因此，就粉末冶金零件的价格而言，

尺寸精度是一个重要因素。一般而言，应将零件的尺寸公差规定的尽量宽些，以减少零件的废品率，从而将生产费用减低到最低限度。

知道烧结零件材料在烧结时尺寸的变化规律，诸如膨胀与收缩之后可通过组合烧结，将粉末压坯和粉末压坯或熔铸金属零件连接成一体，制成形状更为复杂的或不同部位功能不同的复合零件。例如，利用内、外生压坯在烧结终了时尺寸变化之差值，在烧结后，于内、外压坯连接界面上产生的圆周应力（从外向内的箍紧力或从向外内的胀大力），将内、外压坯接合为一体。

这种利用烧结时压坯材料尺寸变化进行接合的方法，已成功地用于多种粉末冶金零件材料，其中有黄铜、锌白铜、不锈钢、铜钢等。对于不锈钢零件，经常采用高温真空烧结法进行组合连接。对于黄铜零件、锌白铜零件以及铜钢零件等可于常规烧结炉内在保护气氛中进行烧结连接。

2.3　生产实例

（1）黄铜粉

成分不同的黄铜具有不同的尺寸特性，一般说来，黄铜粉的含锌量增加时、收缩增大，通常，黄铜粉末中都掺入0.5%～1%润滑剂，并且是在414 MPa压力下压制的。烧结是在常用的网带式或推杆式炉内，于保护气氛下进行的。可使用的保护气氛有：分解氨、吸热性煤气和氮基气氛。烧结黄铜粉的温度范围如下：

70Cu-30Zn	860～880℃
70Cu-30Zn（含铅）	860～880℃
80Cu-20Zn（含铅）	860～890℃
90Cu-10Zn	870～890℃
90Cu-10Zn（含铅）	870～890℃

润滑剂含量较高和烧结时间较长时，也都会使收缩增大。在414 MPa下压制的上述材料（0.5%润滑剂）的典型数据如下：

含铅黄铜	生坯密度/g·cm^{-3}	尺寸变化/%
70Cu-30Zn	7.30	-2.30～-2.60
80Cu-20Zn	7.60	-1.40～-1.60
90Cu-10Zn	7.80	-1.10～-1.40

（2）锌白铜粉

两种不同成分的锌白铜粉末具有不同的尺寸特性。含锌量较高的无铅牌号比含铅者收缩大。和黄铜粉末一样，锌白铜粉末通常都掺入0.5%～1%润滑剂，并且是在414 MPa下进行压制的。烧结是在网带式或推杆式炉内于保护气氛中进行的。可使用的保护气氛有：分解氨、吸热性煤气和氮基气氛。两种材料的烧结温度范围为910～914℃。润滑剂含量较高和烧结时间较长时，也都会使收缩增大。于414 MPa下压制的这些粉末的典型数据如下：

锌白铜	生坯密度/g·cm^{-3}	尺寸变化/%
64Cu-18Zn-18Ni	7.4	-1.25～-1.45
64Cu-16.5Zn-18Ni-1.5Pb	7.5	-1.15～-1.25

（3）铁粉

一般是在常用的网带式或推杆式炉内，于保护气氛中进行烧结的。通常使用的保护气氛是吸热性煤气，最近也使用氮基气氛。铁粉的典型烧结温度是1 120℃。通常，用硬脂酸锌和合成蜡做润滑剂。铁粉中添加的润滑剂的数量为0.75%～1%。碳的添加量影响铁粉的尺寸变化。含碳量低时，尺寸胀大的较多。铜是为了提高强度而加入的。铜的加入量越高，尺寸胀大的越多。不同类型铁粉（0.75%润滑剂）的典型数据如下。

牌号	压制压力/MPa	生坯密度/g·cm^{-3}	尺寸变化/%
A	300	6.20	-0.38
B	455	6.00	-0.02
C	450	6.70	-0.34
D	430	6.70	-0.02
E	525	7.00	-0.09

注：在1 120℃下，于富化吸热性煤气中烧结了30 min。

（4）青铜粉

通常，用于制作轴承的青铜粉末都添加0.75%润滑剂，然后，压制到密度6.0～6.4 g/cm^3。烧结是在常用的网带式炉内进行的。烧结炉的预热带的长度至少为高温带的$\frac{2}{3}$或二者相等。最常用的气氛是放热性煤气。推荐的烧结青铜粉末的温度范围是815～840℃。通常，加热速率慢时，胀大较小。在815～830℃之间，温度每提高5℃，发生的尺寸胀大增加0.2%～0.3%。温度高于830℃时，发生收缩。生坯密度每增高0.1 g/cm^3，尺寸胀大约增加0.1%。通常，最大胀大发生于烧结的最初10 min内；之后，收缩开始变得明显。一系列预混合青铜粉末的典型数据变化如下：

牌号	生坯密度/g·cm^{-3}	烧结体密度/g·cm^{-3}	尺寸变化/%
A	6.3	6.27	-0.11
B	6.3	6.12	+0.42
C	6.3	6.02	+1.08
D	6.3	5.90	+1.57
E	6.3	5.85	+1.90

注：在815℃下，于放热性煤气中烧结了10 min

（5）不锈钢粉

成分不同的不锈钢粉末，其尺寸变化不同。不锈钢粉末中可加入润滑剂：硬脂酸锂、硬脂酸或Acrawax之类的合成腊。烧结是在普通的网带式或推杆式炉或是在真空炉内进行的。烧结必须在非渗碳性的保护气氛中进行，诸如分解氨、氢或真空。不同类型的不锈钢粉末的烧结温度范围如下：

303L，304L和305L型	1 120～1 316℃
410L和434L型	1 120～1 232℃

在氢或真空中比在分解氨中烧结时，收缩要大。各种牌号的不锈钢粉末（加有1%硬脂酸锂作润滑剂）的典型尺寸变化数据如下：

牌号	压制压力/MPa	生坯密度/g·cm^{-3}	尺寸变化/%
303L	496	6.4	-0.80～-1.60
304L	455	6.4	-0.40～-1.80
316L	469	6.4	-0.60～-1.85
410L	469	6.2	-0.65～-1.95
434L	510	6.2	-0.65～-2.40

注：在规定温度下，于分解氨气氛中烧结了45 min。

3 金属粉末的合批与预混合及黏结剂处理

粉末合批的定义是将名义组成相同的粉末进行充分混合。预混合是制备两种或多种组分的均匀混合物。粉末和烧结零件的许多性能，诸如粉末的流速、松装密度、脱模力、润滑剂脱除的特性、尺寸变化及力学强度对颗粒分布的微小变化和对粉末混合物中组分浓度的波动都十分敏感。

在许多场合下，粉末冶金零件生产者对较大量的均匀合批的粉末批量感兴趣，因为往往必须经验性地，既费钱又费时地对各批粉末进行工艺调整。甚至当各批粉末皆符合给定的技术条件时，一批一批之间仍然要进行工艺调整。

添加有润滑剂的纯金属粉末是粉末冶金中最重要的二元系。重要的三元系和四元系有铁－碳－润滑剂、铜－锡－润滑剂、铁－铜－碳－润滑剂和铜－锡－碳－润滑剂。广泛采用的是粉末混合物而不是预合金粉末，这是由于经济和技术两方面的因素所致：粉末混合物往往比较便宜，具有较好的压制性能，并且有时可缩短烧结时间。

3.1 合批和预混合的参数

合批与预混合的程度和预定的产品用途有关。随着合批的程度趋向理论上完善的混合时，设备的能耗也将增加。设备的维修以及分析、检验和其他相关费用都将增高。因此，对每一种特定的应用，规定所需要的均匀性或合批的程度，这在经济上的重要性是显而易见的。

在处理干燥的、自由流动的、不结块的材料时，大多数类型的混料装置都能相当快地达到颗粒分布的最大均匀程度。混合时间的延长，通常都会导致偏离混合的某种验收标准，产生正或负的偏差。因此，要慎重确定得到预定结果所需之最短作业时间和到时要终止混合。

使用速度较高的混料装置时，控制混合时间更为重要。在这种装置中，颗粒的破碎可能会使颗粒的性状发生严重变化并会产生偏析倾向，虽然，通常都是用测定特定的工艺性能和混合时间的关系来确定最小或最佳混合时间的，但有一种通用的方法，它是基于测量合批粉末或混合料的均匀性，兹叙述如下。

当粉末混合物的不同组分间的接触数目增加时，粉末混合物的混合改善。图 2.7-21 图解地表明了各种粉末分散系统。完全有序的颗粒排列（图 2.7-21a）是一种理论上的标准。团聚的（图 2.7-21b）和反混合的或偏析的排列（图 2.7-21d）都是极端的和不良的粉末分散系统。从实用的观点看来，组分的统计分布意味着最佳混合程度（图 2.7-21c）。这并不意味着对于给定的应用，统计分布是最好的，乃至可达到的。但是，它提供了一种参考性标准，可用与之对比来测定实际的分布。

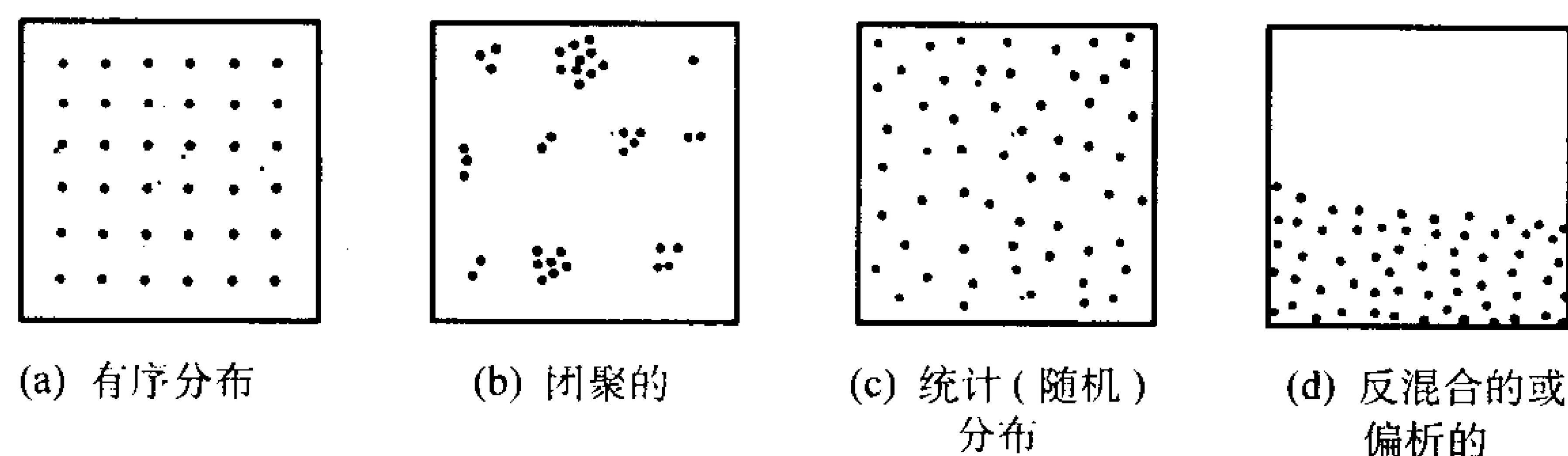


图 2.7-21 粉末混合物中颗粒分布模式的示意图

因此，可用比较组分的实际分布和粉末混合物的统计分布来定量地描述粉末混合物的质量。图 2.7-22 是利用铁－铜二元系中，同种颗粒间的接触数进行比较的一个例子。在这个试样中添加的稳定剂会将组分的偏析减小到最低限度，并有助于制成一种接近随机分布（图下部曲线）的粉末混合物。

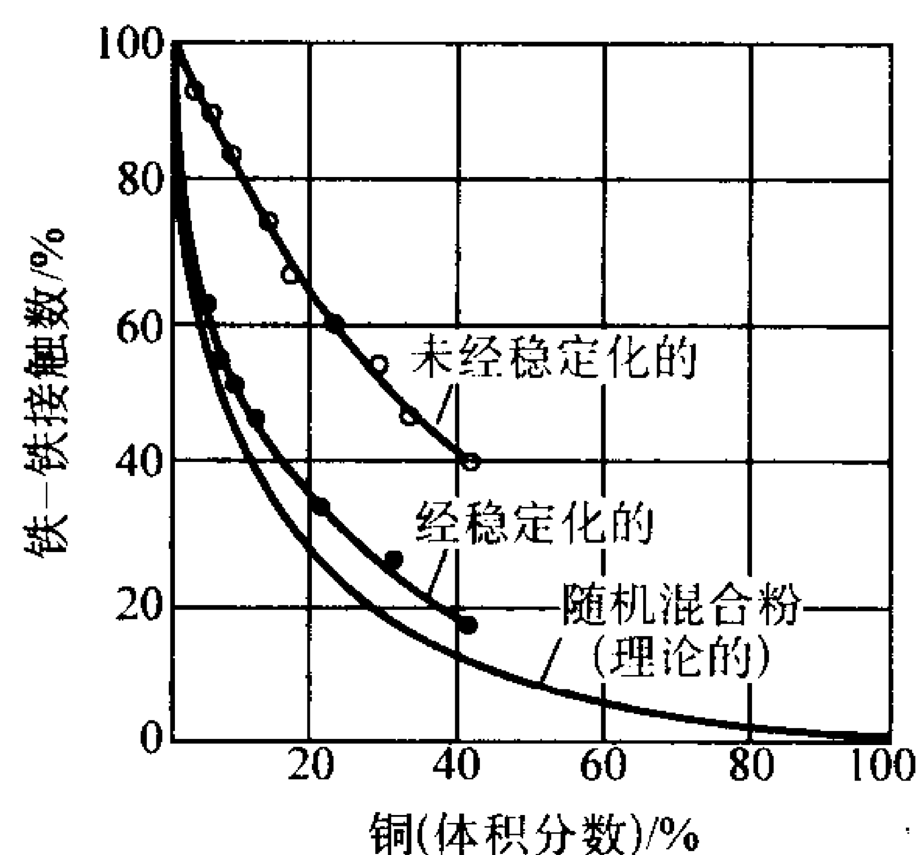


图 2.7-22 铜-铜二元系中稳定剂对形成铁-铁接触的影响 下面曲线表示理论上的随机粉末混合物

混合粉的统计分析 可将粉末混合物标准偏差的分析测定说成是，试样的一种组分的浓度对表征全部粉末混合物的实际浓度偏离多少的统计量度。在理想条件下，若已知混合机制，则可算出随机粉末混合物的标准偏差。因此，对于某些扩散混合、对流混合及剪切混合，都有计算随机粉末混合物标准偏差的公式。典型的二元粉末冶金预混合粉的统计混合取决于组份的质量比，组分的平均质量，组分比的标准偏差，组分颗粒质量分布的标准偏差及试样的数量。

粉末混合物的质量可根据宏观或微观的均匀性来进行评定。通常是根据组织和性能的关系（这往往是经验性的）来决定对于特定的应用必须达到怎样的均匀程度。当需要评价合批粉或预混合粉时，是用具有隔开室的取样器，从混料机，粉末包装容器或其他储存容器中，在一批粉末的整个横截面上抽取许多试样。

试样数量和测定质量的方法相关。最好，试样的数量越接近分析实际使用的数量，结果就越准确和越一致，因为，这时试样的偏析影响极小。将试样进行细分，则分析的结果可能没有代表性，特别是当材料易于偏析时。为了消除或减小和粒度有关的偏析的影响，推荐将试样进行碾碎或研磨以减小大颗粒的尺寸。所取试样的数目取决于混合粉的应用。需要多少个试样，归根结底，决定于其它因素，诸如分析方法，分析费用及按照预定的检验对初始的几个试样分析得如何。

若一批合批粉或预混合粉中一种组分的百分含量为 X，且在一抽取的试样中测定的该组分的百分含量为 X_i，则它们之差为（$X-X_i$），它可能是正值或负值。倘若检验的试样足够多时，则所有 X_i 测定值的平均值可能接近 X 的值，所有（$X-X_i$）的正或负的差值的平均值将接近于零。为得到全部试样的量度，即所有抽取试样的有效值，计算了统计方差和标准偏差。正像下面的简单例子中所表明的，这涉及到各个试样误差平方的平均值。下列数据表示由一批混合粉抽取的 6 个试样的分析结果。该批粉末中组分 A 的百分含量：

$$X = 40$$

由抽取的试样测定的百分含量：

$$X_1 = 41 \quad X_4 = 42$$
$$X_2 = 45 \quad X_5 = 36$$
$$X_3 = 38 \quad X_6 = 38$$

计算方差值 $(X - X_i)^2$：

$$(40-41)^2 = 1$$
$$(40-45)^2 = 25$$
$$(40-38)^2 = 4$$
$$(40-42)^2 = 4$$
$$(40-36)^2 = 16$$
$$(40-38)^2 = 4$$
$$54$$

$$\frac{54}{6} = 9 \qquad \sqrt{9} = 3$$

数9是有偏方差，3%是有偏标准偏差。这些数值定量地表征着该批混合粉的特性。它可用数学形式表示为：

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(X - X_i)^2}{n}$$

式中，S^2 是试样的有偏方差；S 是有偏标准偏差；i 是抽取试样号；X_i 是抽取试样的测量值；X 是组分的实际含量；n 是抽取试样的个数。

为弥补因抽取的试样少带来的误差增大，可使用无偏方差。其区别在于分母是 $(n-1)$ 而不是 n。然后，表示式就变成了：

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(X - X_i)^2}{n-1}$$

上述例子中试样的无偏方差可计算如下：

$$S^2 = \frac{54}{6-1} = 10.8$$

$$S = \sqrt{10.8} = 3.3$$

因此，3.3%是无偏标准偏差。它是依据取样作业测量时，对混合粉中的组分 A 40%，可能产生的正或负的概率偏差的统计量度。

3.2　粉末特性的影响

合批和混合工艺的现状是，还不能根据现有粉末组成的数据来计算或预测混合的结果。其部分原因是，混合时的某些作用力和现象还不能测定。和它们与混合的关系还不清楚。

文献一致认为，产生偏析的主要原因是，由于粉末性能引起的流速不同，或者是由于粉末的混合、处理、传送或移动产生的速度梯度。妨碍粉末颗粒随机运动的种种偏析机理同时发生作用，因此，要减小工业生产的偏析问题，需要将较严重的因素减小到极小。影响粉末流速，从而影响偏析的一些因素是：

① 颗粒形状，粒度及粒度分布；
② 表面粗糙度；
③ 表面硬度；
④ 颗粒密度；
⑤ 材料密度；
⑥ 批量；
⑦ 各组分的比例；
⑧ 静电现象；
⑨ 物质流动状况。

对引起偏析的因素的分析表明，偏析是一个材料问题，而不是一个力学问题。Campbell 和 Bauer 指出，在混合设备中也会产生偏析。因此，解决办法是控制、调整或改变影响粉末或粉末的质量性状的因素。

对于细粉末，特别是那些能够带静电荷的粉末，静电现象常常是混料的核心问题。在这种场合，应该首先研究电荷消除剂（诸如水）和表面活化剂。若问题依然存在时，则应该估量粒度、颗粒形状、密度及表面特性的影响。

1）粒度　通常，合批材料或预混合组分的粉末粒度越均匀，则得到一致和均均混合料的可能性就越大。当粒度范围和粒度分布改变时，混合能力可能发生变化。合批或预混合时，同种或不同材料的较大颗粒有强烈的偏析倾向。若可行的话，除去较大的颗粒将是有益的。将混料机的速度减慢，或采用真空混料（这时，支承和悬浮细粉末的气氛不存在），或机械或热团聚（如同在所谓的扩散粘结类铁基粉末）也都能解决偏析问题。多组分混合粉的喷雾干燥是另外一个解决办法。

2）颗粒形状　颗粒形状强烈影响粉末的混合能力。图2.7-23示粒度和颗粒形状不同的90%Fe-10%Cu混合粉的易变性系数，即标准偏差除以所测性能的平均值。对于球形铁粉，混合的质量很快得到改善（易变性系数较小），但继续混合时，发生反混合。因此，一旦达到了随机或接近随机分布，就应该停止混合。静电荷的聚集往往引起反混合或过度混合，用添加少量的水往往可消除静电荷的聚集。表面活化剂可改善粉末的流速。图2.7-24表明了稳定剂对90%Fe-10%Al混合粉的有益影响。

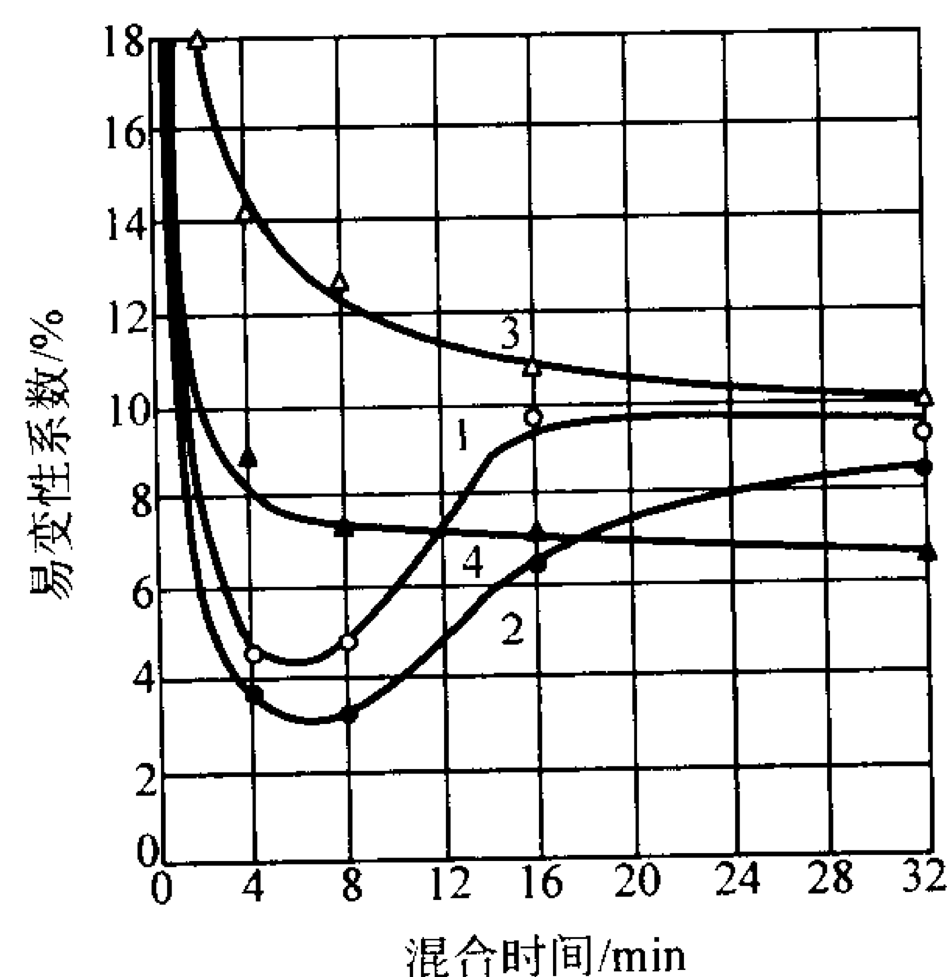


图2.7-23　90%Fe-10%Cu混合粉中各组分的粒度和颗粒形状对混合程度的影响（混合的质量随易变性系数的减小而增高）**各组分的粒度和颗粒形状为**

1—Cu，200～300μm；Fe，<63μm，球形；
2—Cu，200～315μm；Fe，100～200μm，球形；
3—Cu，200～315μm；Fe<63μm，不规则状；
4—Cu，200～315μm；Fe，100～200μm，不规则状

粒度和颗粒形状对混合能力的实际影响往往是表面状态（平滑，粗糙或锯齿状）和基本颗粒形状综合作用的结果。

3）密度　合批和预混合中长期存在的一个问题是，所处理的粉末密度不同。密度低的材料倾向于“浮起”，聚集在物料的上部，而密度高的组份则倾向于“沉”到混合粉的下部。倘若重颗粒是粗粉和轻颗粒是细粉，则这种状况将加剧。反之，若细粉比粗粉密实，则可抵消粒度和密度差的影响。许多水雾化金属粉末中确实如此，它们的粗粒度级粉末形状不规则，就是说，它们的有效密度较小。对于细小颗粒趋向于涂覆在较大颗粒上的混合粉，通常良好的混合决定于细小粉末的粒度均匀和两种组分之比。

Hausner 收集的一些影响松散粉末密度的因素如下：

① 材料密度；
② 颗粒形状；
③ 颗粒密度（颗粒孔隙度）；

④ 平均粒度；
⑤ 粒度分布；
⑥ 一般颗粒形状；
⑦ 颗粒形状分布；
⑧ 粉末的比表面面积；
⑨ 氧化物膜；
⑩ 添加剂，如润滑剂；
⑪ 颗粒周围的介质。

Hausner 曾指出粉末的松装密度和振实密度皆因颗粒形状而改变（表 2.7-6 和表 2.7-7）、并就 Kothari 所进行的关于粉末的粒度对松装密度和振实密度的影响的试验（表 2.7-8 和表 2.7-9）提出了报告。他还叙述了粉末体中摩擦状况的重要性，以及粒度与颗粒形状对摩擦以及对松装密度和振实密度的影响。

表 2.7-6　表 2.7-7 中所列 3 种铜粉的粒度分布

筛孔径	（质量分数）/%
+100	1
-100+150	5
-150+200	35
-200+250	10
-250+325	30
-325	19

表 2.7-7　粒度分布相近的 3 种不同颗粒形状的铜粉的松装密度和振实密度

颗粒形状	松装密度 da'/g·cm^{-3}	振实密度[①] dr'/g·cm^{-3}	dr'/da'
球形	4.5	5.3	1.18
不规则状	2.3	3.1	1.35
片状	0.4	0.7	1.74

① 在 Synchron 振动机上，于恒定振幅下，振动了 10 min。

表 2.7-8　粉末粒度对钨粉的松装密度和振实密度的影响

粒度 /μm	比表面 /mm^2·g^{-1}	松装密度 da'/g·cm^{-3}	振实密度 dr'/g·cm^{-3}	dr'/da'
0.5	5 480	2.58	4.32	1.68
3.4	1 120	3.56	5.64	1.57
14~16	200	3.92	5.10	1.30

表 2.7-9　3 种铁粉的松装密度和振实密度

粒度/μm	羰基铁粉（质量分数）/%	电解铁粉（质量分数）%	还原铁粉（质量分数）/%
0~10	2.0	6.6	1.8
10~15	59.0	9.2	17.0
15~30	36.0	53.0	41.0
30~44	3.0	31.2	40.2
松装密度 /g·cm^{-3}	3.42	2.56	1.89
振实密度 /g·cm^{-3}	4.09	3.42	2.12
dr'/da'	1.20	1.34	1.12

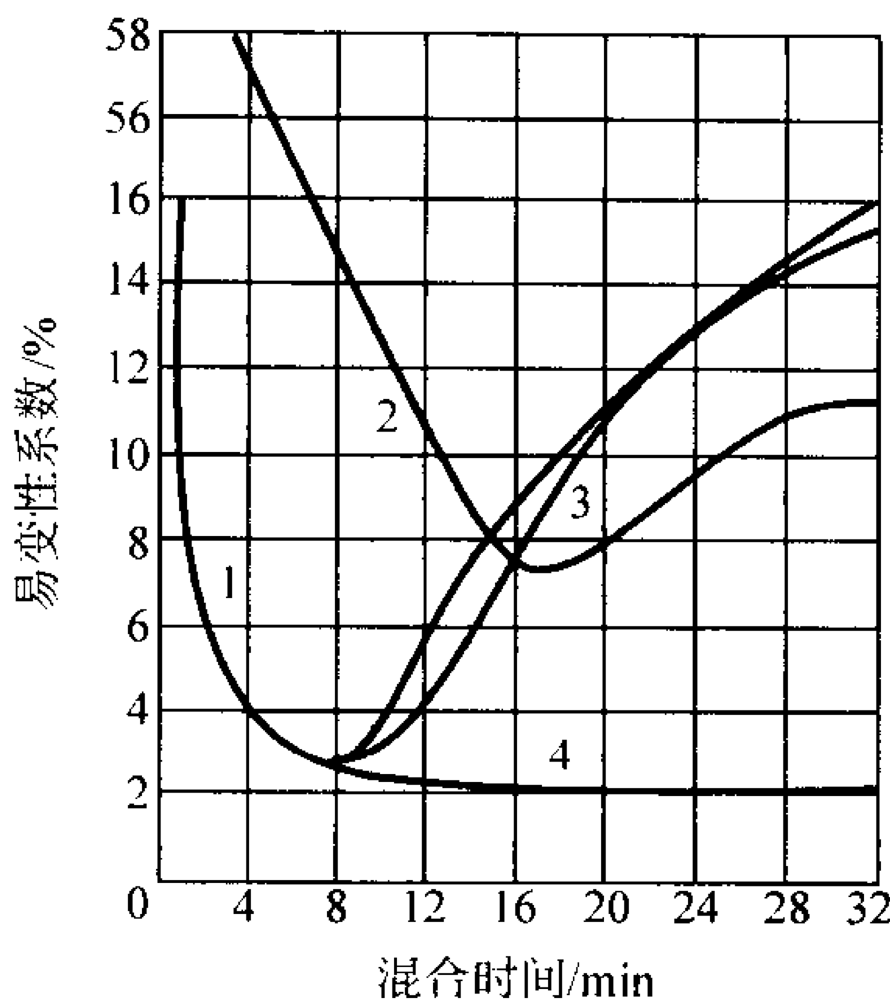


图 2.7-24　稳定剂对 90% Fe-10% Al 混合粉混合程度的影响
二种组分的粒度：100~200 μm
稳定剂：苯-油酸
1—未加稳定剂；2—添加 1.0% 稳定剂；
3—在混合 8 min 后，添加 1.0% 稳定剂；
4—在混合 8 min 后，添加 3% 稳定剂

3.3　合批和预混合用设备

适用于粉末合批和预混合的设备有很多种。可是金属粉末所具有的高密度、磨蚀性、摩擦特性及倾向于偏析都使某些设备不宜使用。适用于金属粉末的混料机应该：
① 在最短的时间内可达到最充分的混合；
② 为避免颗粒破碎，混合作用应柔合；
③ 可使整批粉末全部放出；
④ 混合具有可重复性；
⑤ 易于清理；
⑥ 能耗低；
⑦ 维修少；
⑧ 操作时，无粉尘。

上列要求表明，除极少数例外，高剪切的搅棒式或刮板式混料机对于金属粉末是不适用的。于是，就只能选择滚筒式和低剪切力的搅拌式混料机了。

1）滚筒式混料机　这种混料机能满足上面列出的绝大多数要求，从而使之成为了最理想的混料机。再者，从实验室用滚筒混料机按比例放大者是很精密的。鼓型、双锥型、双筒型和正交流动型，以及其它滚筒型混料机都能达到一定的混合质量或混合程度，并且可直截了当地按比例放大。其中某些也有明显缺点，诸如粉末不能沿旋转轴方向运动，出料不完全，以及不易清理内表面。图 2.7-25 和图 2.7-26 分别为粉末总容积与混料筒容积之比的影响。和圆筒型混料机中的挡板对混合质量的影响。

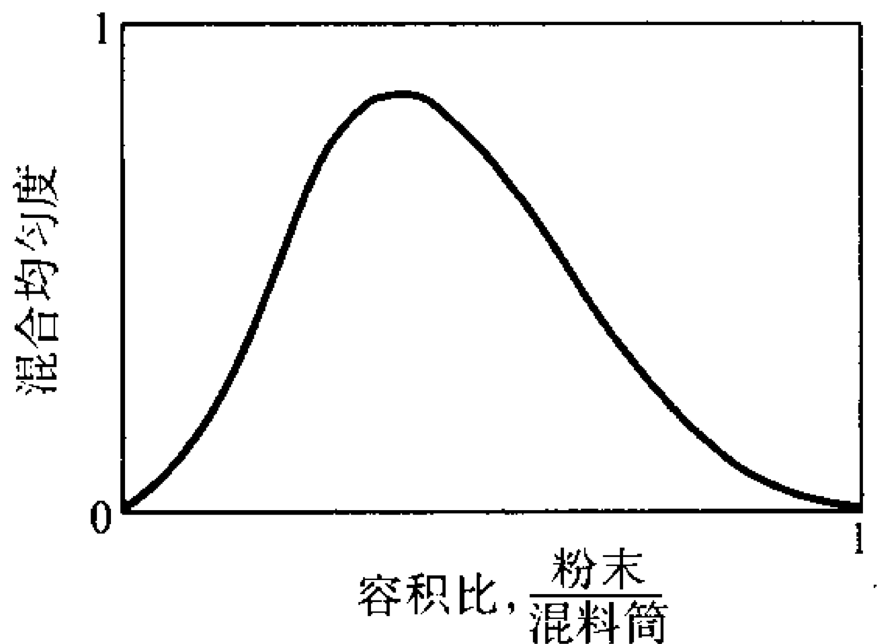


图 2.7-25　混料机的装粉量对混合质量的影响

2）低剪切搅拌型混料机　使用螺旋叶片、低速搅棒、螺旋推进器及在固定容器中使组分运动的其它方法都不如滚筒型混料机。它们的主要缺点是，由于驱动沉没在粉末中的

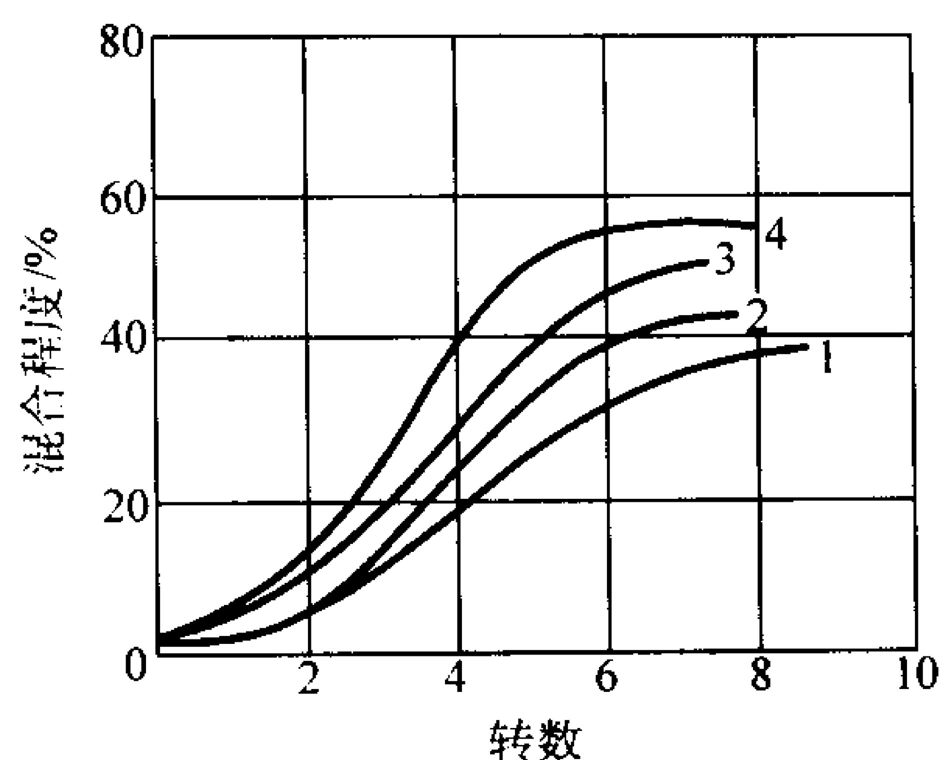


图 2.7-26　圆筒型混料机中的挡板对混合质量的影响

圆筒混料机的半径：*R*；旋转速度：25 r/min

1—无挡板；2—挡板高度：0.66*R*

3—挡板高度：0.5*R*；4—挡板高度：0.33*R*

混料机构需搅动密实的金属粉末体，从而造成能耗过大；由于运动部分和固定部分间的相对运动而产生的研磨作用，搅拌器在磨料介质中过分磨损；以及没有精确的混合能力。再者，螺旋叶片型混料机的效能并不是随着实验室用原型混料机按比例放大而呈正比增加。

迄今，还没有创造出理想的混料机。材料的变量对用任何一种混合操作得到的结果都有十分重要的影响，因此，对于每一种应用，要使材料和设备达到最好的配合，对任何一种混合作业都必须进行取样与分析。

3.4　金属粉末的混合工艺

粉末冶金零件生产一般都需要在金属粉末中混入不同的组分，以有助于零件生坯的压制成形与脱模，和在烧结时通过这些元素的扩散获得适当的强度。为了便于零件生坯脱模和使零件具有好的表面质量，依据零件的大小与密度，一般在混合粉中都添加有0.5%～1.5%固体润滑剂。在铁粉与钢粉的场合，为增高粉末冶金零件材料的强度，通常在其中都添加有石墨、铜粉、镍粉或铁合金粉；为改进粉末冶金零件材料的切削性，在其中还可混入硫化锰或氮化硼之类组分。为保证压制与烧结时零件相互间的均匀一致性，必须将这些组分混合均匀。各组分粉末的颗粒形状、粒度及密度不同，和低密度、细小颗粒对于反混合与扬尘敏感，都是造成混合粉化学组成波动，从而使粉末冶金零件的尺寸与力学性能发生变化的主要原因。

为准备待压制混合粉，在粉末冶金工业中一般采用两种混合工艺。一种是干混合工艺，即通过干混合，将各组分混合均匀。另外一种是黏结剂处理混合工艺，是在混合过程中用黏结剂处理来减小在粉末运送过程中用的偏析与扬尘。

3.4.1　金属粉末干混合

干混合是制备待压混合粉的最常用的方法。将金属粉末与添加剂装于混料机中，将混合料混合均匀后，从混料机中倒出，装于装粉容器中。

在金属粉末中添加以元素组分时，可能影响混合粉的物理性能，诸如流速与松装密度。若添加剂颗粒细小，则在运送过程中，趋向于偏析和产生扬尘。在粉末冶金工业中，为调节混合粉的物理性能，一般都添加有适量的添加剂，特别是润滑剂。图2.7-27与图2.7-28分别示润滑剂类型对铁粉混合料的松装密度与流速的影响。硬脂酸盐基润滑剂一般增大铁粉混合料的松装密度与加快其流速。混入有白蜡（EBS蜡）的混合粉比添加有硬脂酸盐者松装密度低与流速慢。聚乙烯蜡可大大减低铁粉混合粉的松装密度和减慢流速。

混入的组分，特别是润滑剂，如图2.7-29与图2.6-30所示，还可能影响粉末冶金零件的生坯性能，压缩性及生坯强度。添加于铁粉混合料中的粉状白蜡（EBS蜡）与聚乙烯

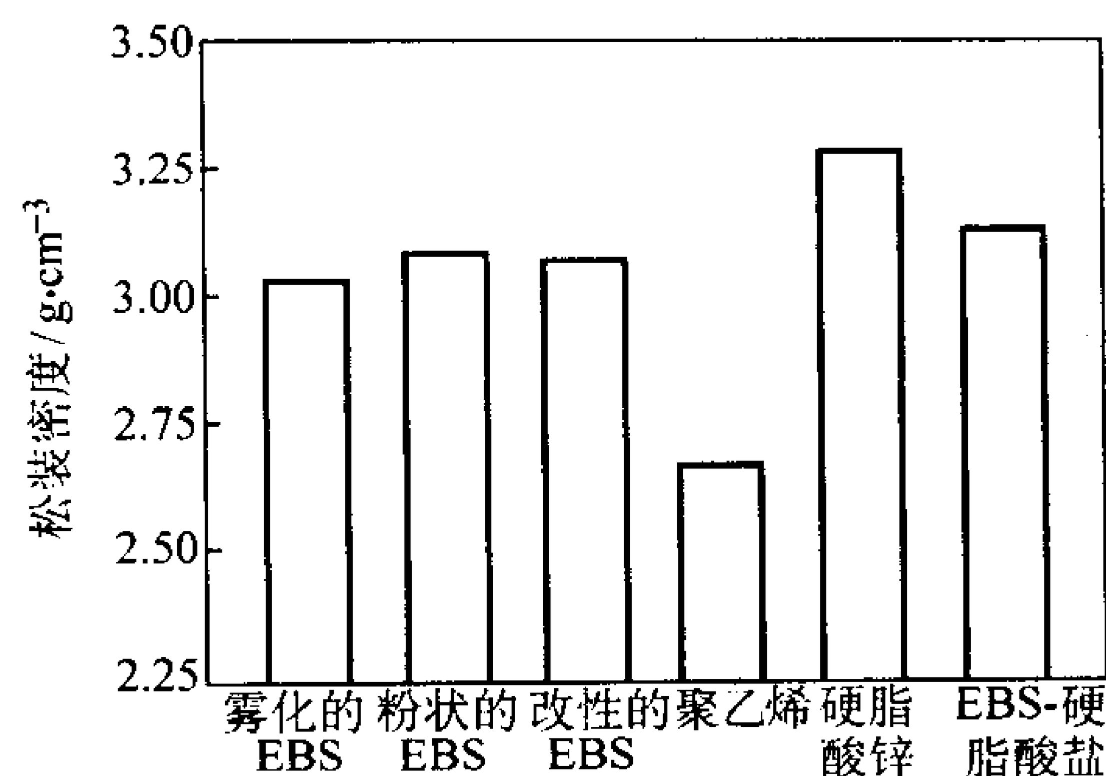


图 2.7-27　润滑剂类型对铁粉混合料
（添加有0.75%润滑剂的FC0205）的松装密度的影响

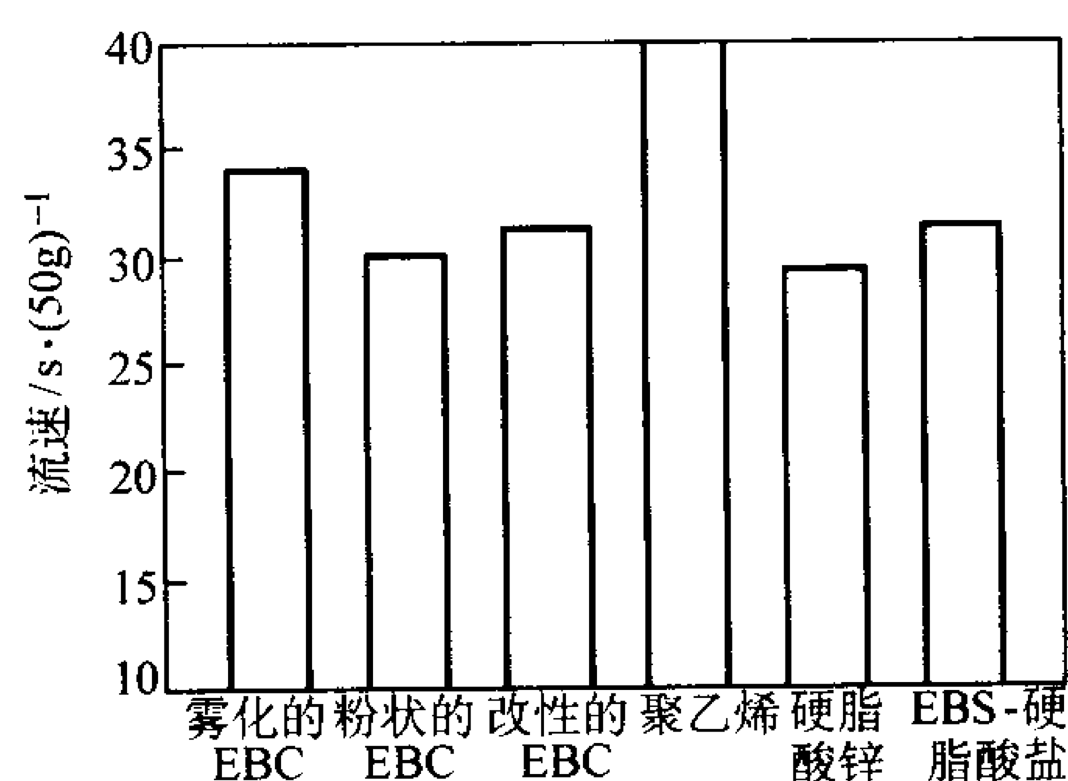


图 2.7-28　润滑剂类型对铁粉混合料
（添加有0.75%润滑剂的FC0205）的流速的影响

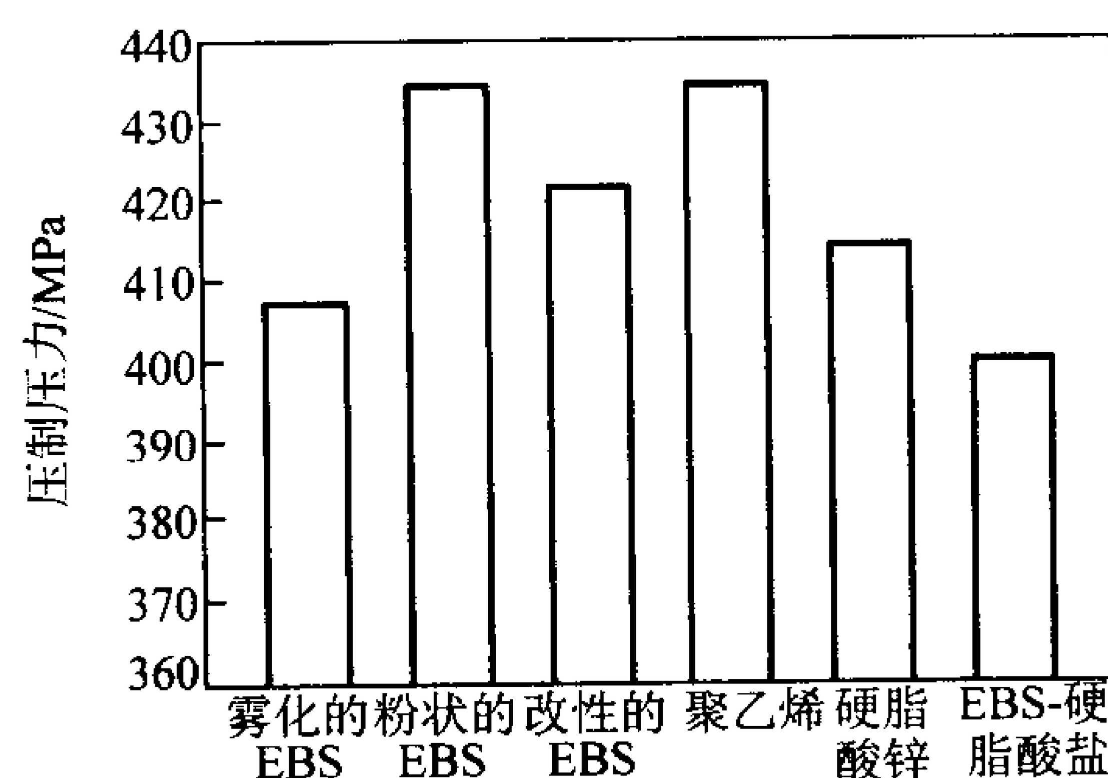


图 2.7-29　润滑剂类型对FC0205试件
（混合料中含有0.75%润滑剂）的压制压力的影响

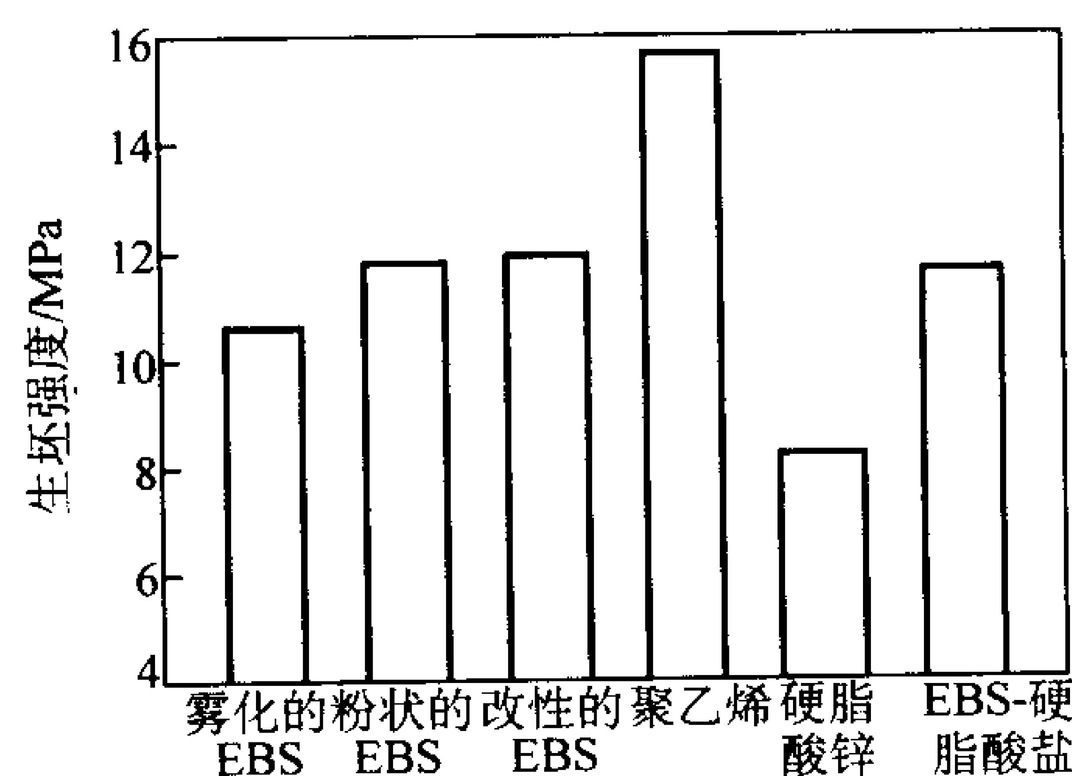


图 2.7-30　润滑剂类型对FC0205试样
（混合料含有0.75%润滑剂）的生坯强度的影响

蜡都减低压缩性和增高生坯强度。硬脂酸盐润滑剂具有良好的润滑性能，并可使混合料保持良好的压缩性，但减低生坯强度。

3.4.2　金属粉末混合料的粘结剂处理

所谓黏结剂处理是在粉末混合料中添加少量黏结剂将细小的添加剂颗粒黏结在较粗的基体粉末颗粒上。黏结剂有两

类：液体的与固体的。使用液体黏结剂时，如图2.7-31a所示，先将混合料干混合均匀，然后，再加入液体黏结剂予以混合，以保证使液态黏结剂均匀地分散于全体混合料中。这种混合作业可用粉末冶金工业中一般用的混料机进行。一种众所周知的液体黏结剂是煤油，但妥尔油（Tall oil）、乙二醇、甘油及聚乙烯醇也用于防止粉末混合料偏析。

采用固体黏结剂时，如图2.7-31b所示，必须首先将固体黏结剂溶解于作为载体的挥发性溶剂中。然后，再将黏结剂溶液喷洒于混合粉中，混合均一后，将溶剂进行萃取，黏结剂就以一层薄涂层与细小的添加剂颗粒留存在基体粉末颗粒表面上。溶剂可于冷凝室中回收后再用。已对用于铁粉混合粉的多种聚合物黏结剂进行过评价，并证实了它们的效率。将油酸喷洒于含有硬脂酸锌、石墨及其他添加剂的铁粉基混合料中，然后，将黏结剂加热到高于润滑剂的熔点的110°~130℃，液体润滑剂就起着黏结剂的作用。之后，将混合料冷却到室温与包装。

3.4.3 混合工艺对金属粉末混合粉物理性能与生坯性能的影响

（1）耐扬尘性

经黏结剂处理的一个特性是混合料具有较好的耐偏析性与耐扬尘性。评价黏结剂效率的一种试验方法是，用气流（一般为空气或氮气）使粉末混合料流态化时，测定粉末混合料的耐扬尘性。图2.7-32示这种试验方法使用的试验装置

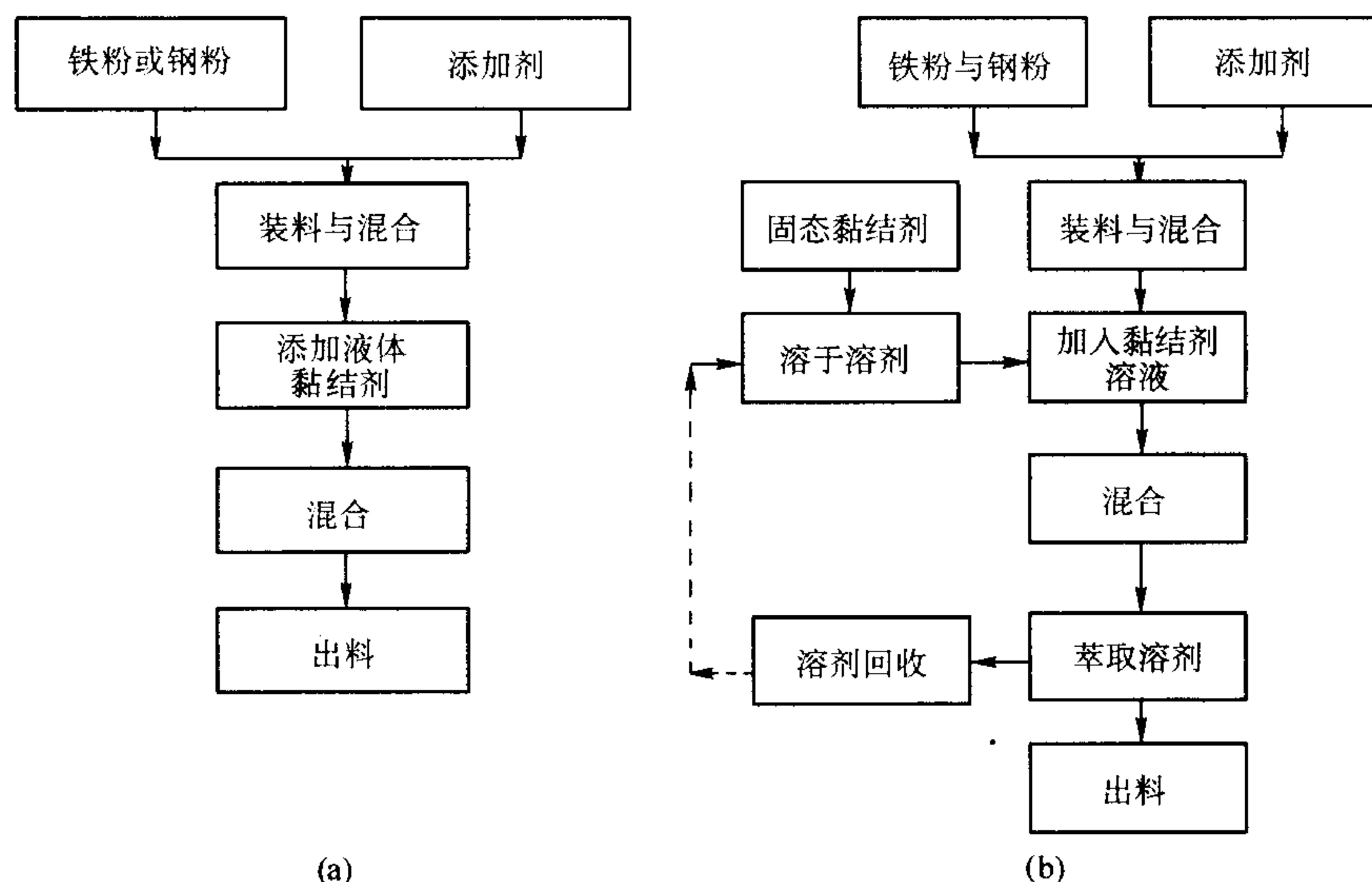


图2.7-31 黏结剂处理混合料的工艺流程图

示意图。通过一直径25 mm的管子，以恒速6.0 L/min通入空气流，使空气流通过其上置有混合粉试样的400目筛网。空气流通过筛网时，使混合料中产生气泡，同时，使细小颗粒，诸如石墨，由于表面对体积之比大与密度小，而被气流夹带走。然后，使石墨与其他类似材料沉积在集尘器中。耐扬尘系数是试验前后元素的化学组成含量之比。

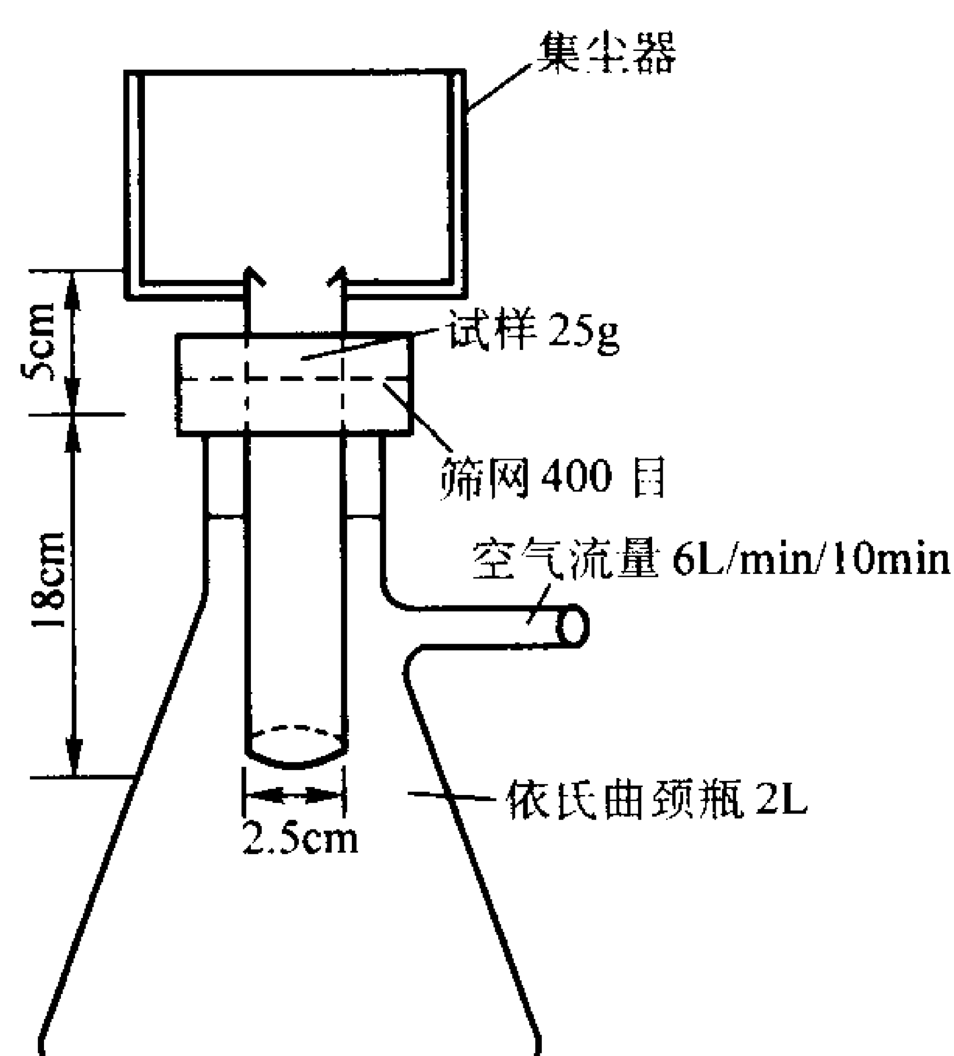


图2.7-32 耐扬尘性试验装置

图2.7-33示黏结剂浓度（固体或液体）对F0008混合粉（含0.8%硬脂酸锌）的石墨与润滑剂的耐扬尘性的影响，不添加黏结剂时，混合粉的典型耐扬尘性为45%，即只有45%石墨与润滑剂留存在试样中。不同的黏结剂，一直到0.10%浓度，都可改善粉末混合料的扬尘性。煤油的耐扬尘性系数最小。浓度为0.10%时，耐扬尘性系数为70%。甘醇也是一种液体黏结剂，其耐扬尘性较好；浓度为0.10%时，耐扬尘性系数为90%。固体黏结剂，诸如聚乙烯基吡咯烷（PVD）的结果最好；浓度为0.10%时，耐扬尘性系数可达到95%左右。

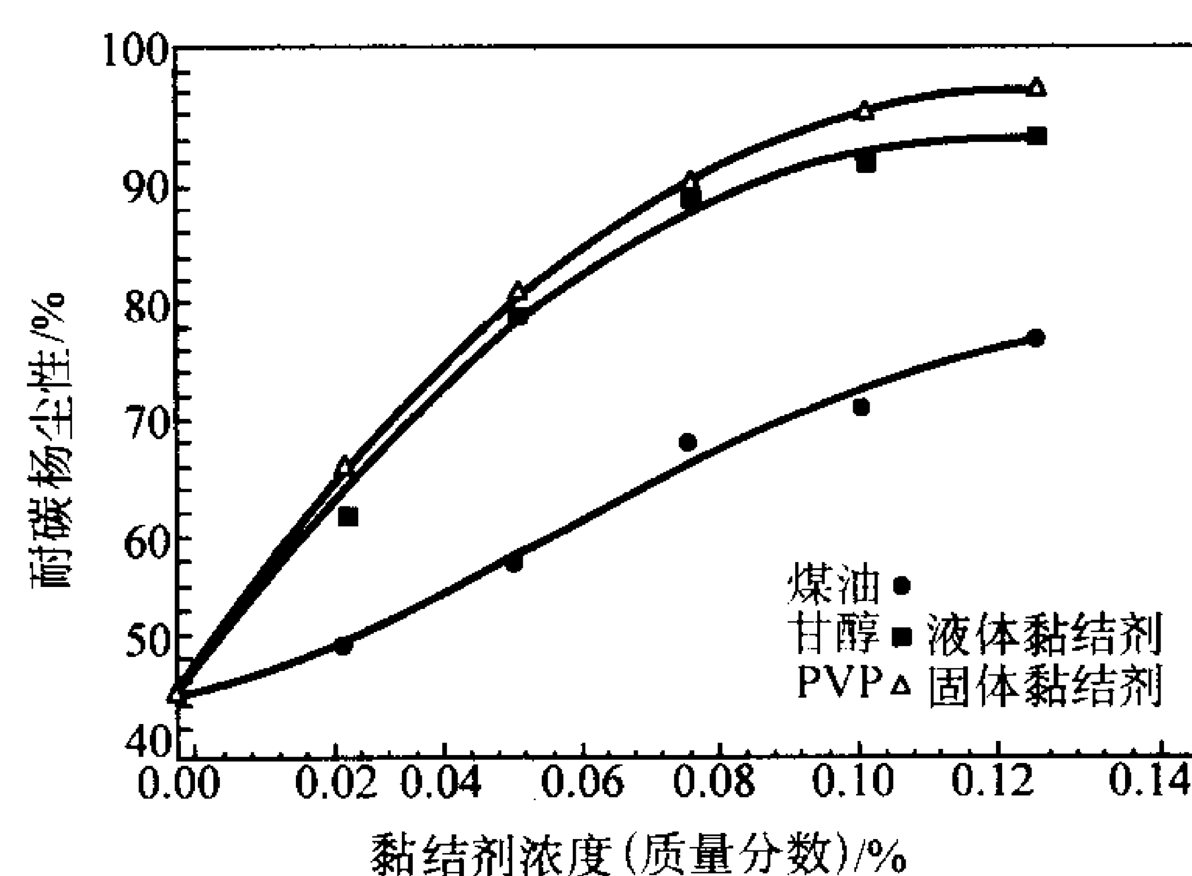


图2.7-33 黏结剂浓度对铁粉混合粉（含0.80%润滑剂的F0008）的耐碳扬尘性的影响

（2）流动性

流速直接影响压制的质量与生产率，是粉末混合料制备中的一个重要参数。如图2.7-34所示，液体黏结剂减慢混合粉的流速，这可能会限制混合粉的应用。使用固体黏结剂却可大大增高粉末混合料的流速。和普通混合料相比，流速较快，可加快粉末的装模速度，从而增高压机的生产率。由于流动特性好，还使着压制形状复杂的薄壁零件时，较好控制零件压坯的重量与密度。混合粉经黏结剂处理后，其质量与生产率的改进状况见图2.7-35。图2.7-35示例中规定，标

准状态的指数为100%。在标准状态下，零件的重量（C_p）指数，常规混合粉为1.3和经黏结剂处理的混合粉为2.4。指数C_p是分散性的直接量度，其表明经黏结剂处理的混合粉重量波动减小近55%。另外，令人感兴趣的是，即使将压机的生产率增高113%，指数C_p仍然比在较低生产速率下压制常规混合粉高25%。

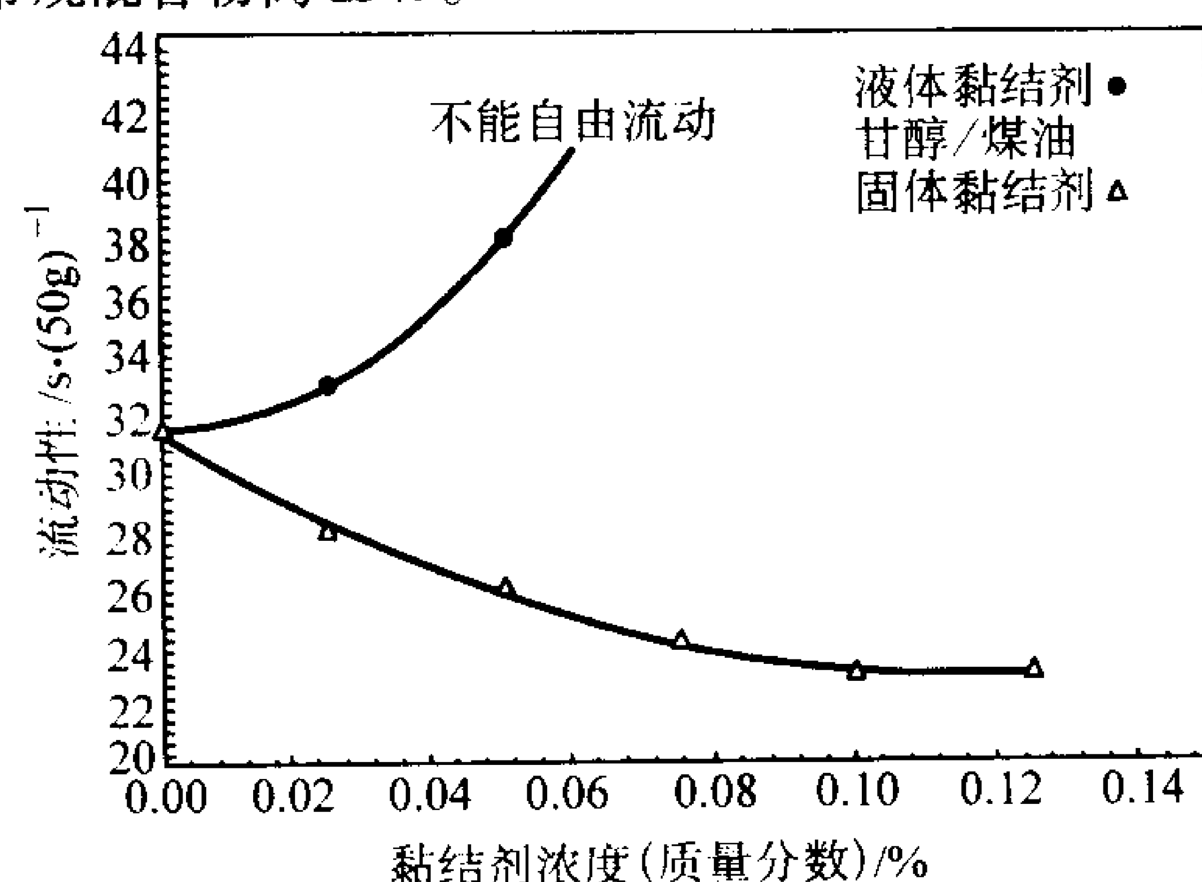


图2.7-34 黏结剂浓度对铁粉混合粉（含0.8%润滑剂的F0008）的流速的影响

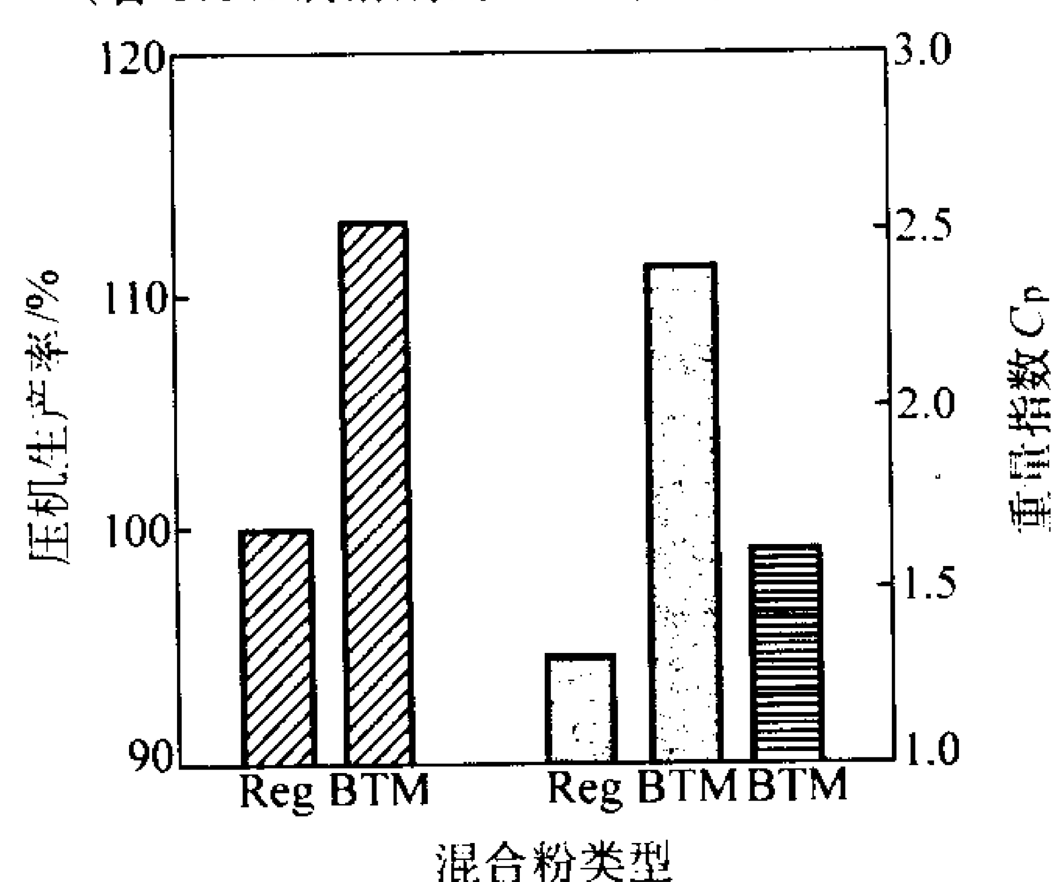


图2.6-35 常规（Reg）和黏结剂处理（BTM）的混合粉（FC0208改性的）在生产用压机上压制的比较

（3）生坯性能

生坯性能在这里是指压缩性与生坯强度。这些性能都与混粉工艺相关，是粉末冶金零件生产的关键参数。增塑剂可大大增高零件生坯的生坯强度（图2.7-36）和可保持混合粉的良好压缩性，用增塑剂可控制黏结剂薄膜的刚性（见图2.7-37）。压制多台面零件时，对于每一个压机行程都必须以恒量粉末充分地充填阴模型腔。若对阴模型腔的不同截面装粉不当，则在压制过程中粉末的移动可能形成密度梯度和对生坯强度产生不良影响。如图2.7-38所示，根据试验室的试验结果，生坯强度可增高25%，而在生产零件的条件下，生坯强度增高近45%。这是由于零件各个截面的密度梯度较小所致。

3.4.4 用于温压的粘结剂处理的粉末

近年来，将黏结剂处理工艺成功地用于了温压用金属粉末混合粉。和于室温下压制相比，温压工艺可增高生坯密度0.1～0.2 g/cm³。可是，使用的粉末混合料必须在宽的温度范围内具有良好的物理性能，特别是流速与松装密度。为能承受这么高的温度，用经处理的高熔点润滑剂与黏结剂制备粉末混合料。如图2.7-38所示，在这种较高温度条件下，必须使用经黏结剂处理的混合粉。因为经黏结剂处理的混合粉，在温压的温度范围内，具有较均一的松装密度。如同上述粉末混合料的松装密度和流速是压制成形时型腔装粉稳定的关键因素，只有稳定的松装密度与良好的流速才能将压机的调整减低到最低限度，同时保持零件的良好一致性。

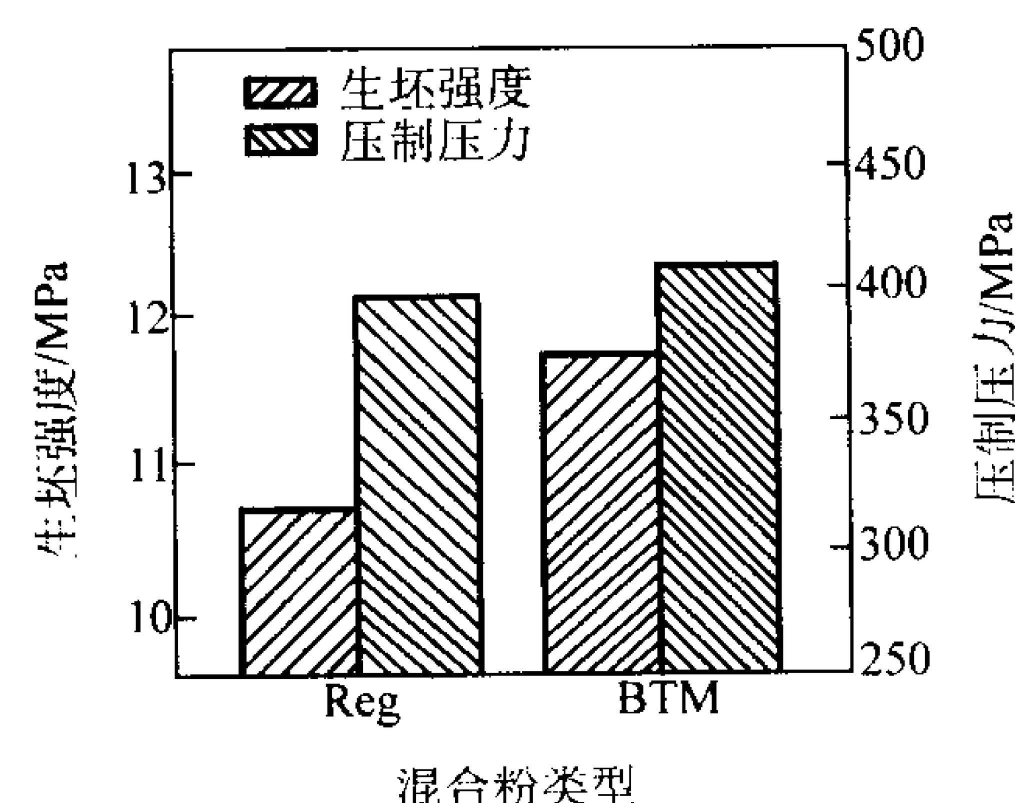


图2.7-36 黏结剂处理对试验室试样的生坯性能（FC0205改性的混合粉）的影响

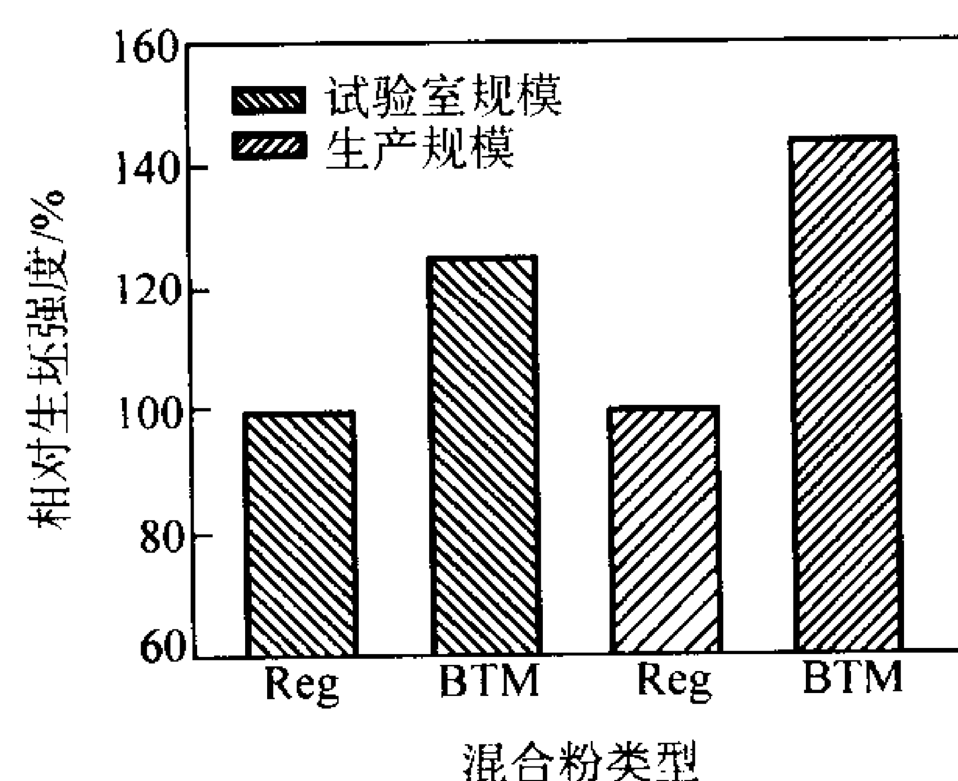


图2.7-37 黏结剂处理对试验室试样与生产零件（FC0205改性的混合粉）的相对生坯强度的影响

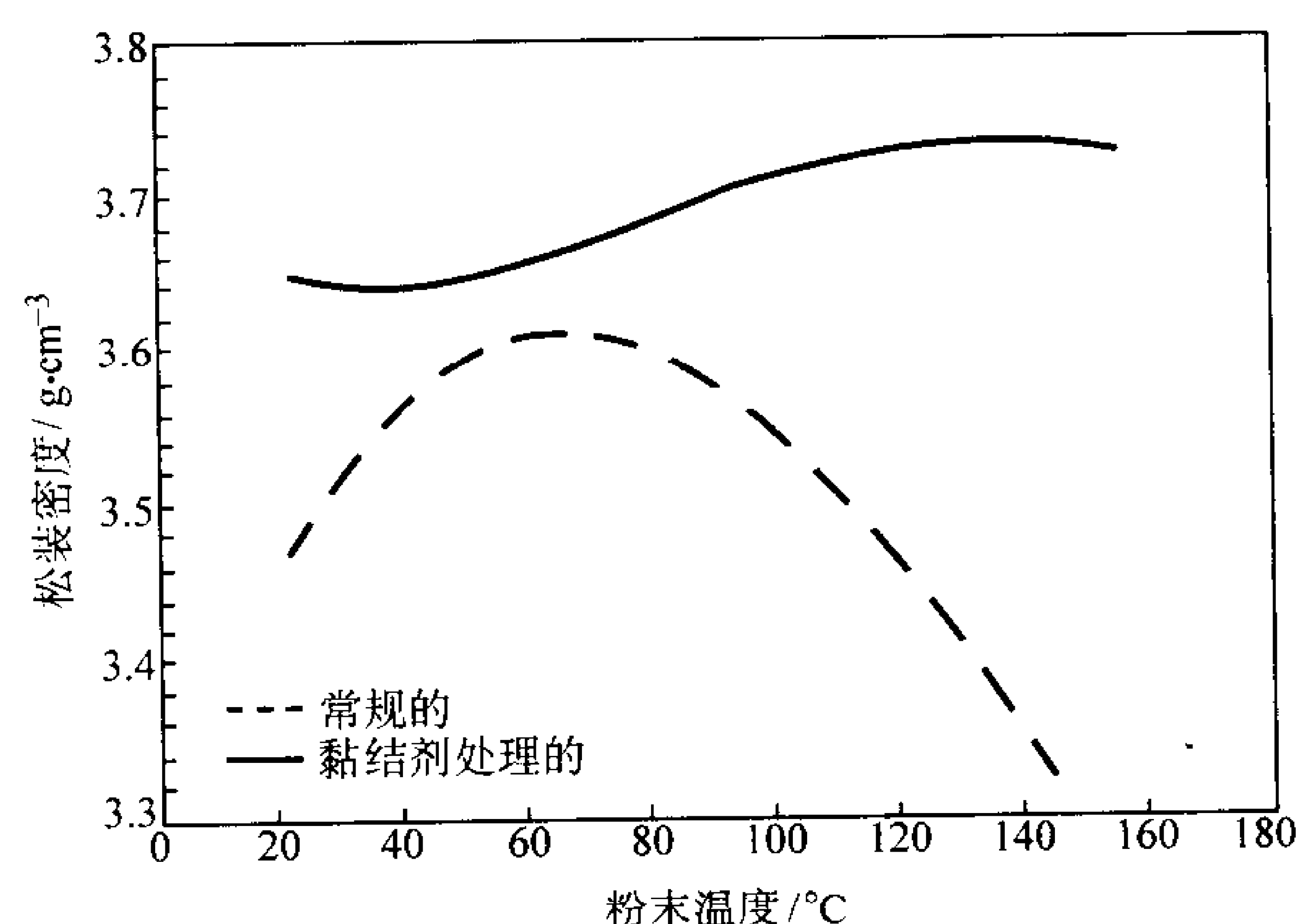


图2.7-38 粉末温度对阴模型腔中粉末混合料（加有0.6%润滑剂的FN0205）的松装密度的影响

编写：韩凤麟（中国机械通用零部件工业协会粉末冶金分会）

参考文献

1 〔美〕美国金属学会主编．金属手册．第9版：第7卷，粉末冶金．韩凤麟主译．北京：机械工业出版社，1994
2 Gavin Freeman. ASM Handbook. Vo1.7. Powder Metal Technologies and Applications. USA. ASM International，1998
3 J P C herre and A Accary. A Study of Atomization Mechanisms through Centrifugal Atomization. Proc. Int. Conf. PM. London. 1990 Vol 2，11～15
4 A Lawley. Atomization. Metal Powder Tndustries Federation. 1992
5 A J Yule and J J Dunkle. Atomization of Melts，Oxford Universitv Press. 1994
6 A Calka and A P Radlinski. Mater Sci Eng A. 1991，Vol. 134：1350
7 M Magini and A Isonna. Mater Trans JIM，1995，36：123
8 T H Courtney. Reviews in Particula Materials 2. A Bose R M German and A Lawley Ed，Metal Powder Industries Federation. 1994，63
9 神户制钢技报．1994，44（2）：2
10 Alan Lawley. Atomization-the Production of metal Powders，USA New Jersey，MPIF，1992
11 韩凤麟．QMP公司水雾化铁粉与钢粉的生产、粉末冶金工业，2003，13（2）：16～21
12 M G Benz，W T Catrer，F G Miller and R M Forbes-Jones. S-aperalloys. 1996，R D Kissinger et al，Ed，Mineral，Metals and Materials Society/AIME. 1996，723～728
13 D G E Kerfoot. CIM Bull，1997，82（926）：134～141
14 P A Kammer，W Simm and H T Steine. The Influence of Atomization Process and Parameters on Metallic Powders and Coating Properties. Thermal Spray Research and Applications，ASM International，1990，773～776
15 N S Stoloff. Wrought and P/M Superalloys. Properties and Selection：Irons，Steels，and High-Performance Alloys，Vol 1，ASM Handbook，ASM International，1990，950～975
16 J de Barbadillo and J Fischer. Dispersion-Strengthened Nickel-Base and Iron-Base Alloys，Properties and Selection：Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials，Vol 2，ASM Handbook，ASM International，1990，722
17 L Gerking. Powder from Metallic and Ceramic Melts by Laminar Gas Streams at Supersonic Speeds. Powder Met. Int.，1992，25（2），59～65S.
18 S A Miller，L A Wojcik，R S Miller D P Mourer and R W Christensen. A Preliminary Investigation into the Use of Nonaxisymmetric Close-Coupled Nozzles. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials，Vol 1 M Phillips and J Porter，Ed. Metal Powder Industries Federation/APMI，1995，31～40
19 H Forster and H C Neubing. Bestimmung der Oxidfilmdicke auf der Oberflache von Aluminiumpulver. Aluminum，1994，70（7/8）：447～450（in German）
20 J F Flumerfelt and I E Anderson High Purity Aluminum Powder Processed Using High Pressure Gas Atomization Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials，Vol1，T M Cadle and K S Narasimhan Ed Metal Powder Industries Federation/APMI，1996，p1-87 to 1-96
21 F H Froes and D Eylon Powder Metallurgy of Titanium Alloys Int Mater Rev，1990 35（3）：，162～182
22 V Moxson，O N Senkov and F H Froes. Production and characterization of Titaninm Powder Products for Environmental，Medical and Other Applications. Advanced Particulate Materials & Processes，F H Froes and J O Hebeisen，Ed，American Powder Metallurgy Institute，1997，387～757
23 N Arimoto，S Mori，H Shiraishi and K Yamasaki Manufacturing Technique of Titanium Powders by Gas Atomizing Mater Jpn，1995，36，792～794（in Japanese）
24 S A Miller and N F Levoy. Rotating Electrode Atomization for the Production of Fine Powders form Reactive Metals. Advances in Powder Metallurgy & Particulate Matertals，Metal Powder Industries Federation，1997，5～23 to5～30
25 E Lassner，W D Schubert，E Luderitz and H U Wolf. Tungsten，Tungsten Alloys and Tungsten Compounds Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry，Vol A27，VCH Verlagsgesellschaft GmbH，1992
26 B Zeiler. Proc. Hagener. Symp. Pulvermetallurgie. R. Ruthardt. Ed.-Werkstoff-Informafionsgesellschaft mbH，1997，283～303
27 周玉主编．材料分析方法．北京：机械工业出版社，2000
28 李树棠主编．晶体X射线衍射学基础．北京：机械工业出版社，1990
29 王盘鑫主编．粉末冶金学．北京：冶金工业出版社，1997
30 姚德超主编．粉末冶金实验技术．北京：冶金工业出版社，1990
31 Bytner J H，Parent J G，Henein H and Iyengar J Macro-Segregatian Diagram for Dry Blending Particulate Metal-Matrix Composites Inter J Powder Metall，1995，31（1）：37～42
32 Marinelli J and Carson J W. Solve Solids Flow Problems in Bins，Hoppers and Feeders Chem Eng Progr，1992，May，22～28
33 M Deleuil. Powder Technology and Pharmaceutical Processes. *Handbook of Powder Tech Wology*，Vol 9，D Chulia，M Deleuil and Y Pourcelot. Ed，Elsevier，1994
34 Standard Specifications for Perforated Plate Sieves for Testing Purposes. E 323-80. American Society for Testing and Materials，Reapproved 1990
35 Standard Specification for Precision Elecrtoformed Sieves（Square Apetrue）．E 161-87. American Society for Testing and Materials，Reapproved 1992
36 韩凤麟主编．粉末冶金零件实用手册：汽车、摩托车零件．北京：兵器工业出版社，1996
37 E Klar and D Berry. Coper P/M Products，Vol 2，Properties and Selection：Nonferrous Alloys and Pure Metals，Vol 2，ASM Handbook，9th ed，ASM Intenational，1979，392
38 Technical data from AMAX Metal Powers，AMAX Copper，Inc，1968
39 E Peissker．Metal Powders，Norddeutsche Affinerie，Aug 1974
40 D E Tyler and W T Black. Introduction to Copper and Copper Alloys，Vol 2，Properties and Selection：Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials，ASM HandbookASM International，1990，216～240
41 D Kumar and A K Gaur. Electrochemical Studies on Producion of

Electrolytic Powders. J Electrochem Soc India, 1973, 211 ~ 216
42 E R Lenel. Powder Metallurgy Principles and Applications. Metal Powder Industries, 1980
43 ASM Handbook. Vol 7, Powder Metal Technologies and Applications. ASM International, 1998.

中 国 材 料 工 程 大 典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON
第 14 卷 粉末冶金材料工程

第 3 篇

金属粉末性能测试与相应标准

主 编 张晋远

编 写 张晋远 曹勇家 张宪铭

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

第1章　金属粉末性能的测试

粉末的性能包括物理性能、工艺性能、化学成分，以及其外观形貌和微观结构。

粉末性能及其测试方法可以概括于表3.1-1。

表3.1-1　粉末性能及其测试方法一览表

类别	项目	主要测试方法或仪器
外部形貌	颗粒形状	显微镜、图像分析仪、全息照相
	表面状态	扫描电子显微镜、原子力显微镜
内部结构	晶粒度	金相显微镜、X射线衍射峰宽化法
	晶体缺陷	高压透射电子显微镜、X射线漫散射
	孔隙与夹杂	X射线能谱分析、显微镜、压汞法
成分	化学成分	化学分析、直读光谱、X射线荧光、电子能谱
	物相组成	金相、岩相、X射线衍射
物理性能	粒度及其分布	筛分析、沉降法、激光散射法、库尔特计数法、费氏亚筛分析法、显微镜与图像分析法、X射线小角散射法、光子相关谱法
	比表面积	气体吸附法、气体透过法、压汞法、X射线小角散射法
	显微硬度	显微硬度计
	有效密度	比重瓶法
	电特性	液体浸透法测介电常数、平行板电极法测电阻率
	磁特性	磁滞回线法
工艺性能	松装密度	GB 1479，GB 5060，GB 5061
	振实密度	GB 5162
	流动性	GB 1482
	压缩性	GB 1481
	成形性	GB 5160，GB 11105，GB 11106

粉末颗粒有发达的外表面和内表面。外表面包括所有宏观凸起和凹进的外形及裂隙；内表面则由微细缝隙以及与颗粒外表面相连通和不连通的孔隙、空腔的内壁构成。粉末发达的表面贮存着高的表面能，对于气体、液体或微粒表现出极强的物理吸附效应和化学活性。金属粉末长时间暴露于空气中，颗粒表面上很容易形成氧化膜。超细粉末极易自发地聚集成团粒，并于剧烈氧化时燃烧。粉末颗粒的形貌主要是由粉末的成分和生产方法决定。一般通过体视显微镜和扫描电镜进行观察；通过气体吸附法测定其比表面积。对于粉末形体的三维定量描述尚不够成熟。从粉末的内部结构来看，组成金属粉末的颗粒可以是单晶，但大多属于多晶结构。在粉末的生产中晶粒生长的条件不够充分，结晶欠完整。一些经破碎、研磨生产的粉末，晶粒发生严重的变形，存在着大量的晶体缺陷和晶格畸变，具有相当高的活性。粉末颗粒的宏观和微观缺陷，降低其有效密度，引起金属电阻的增大和力学性能的改变。

粉末的化学成分和物相组成是决定粉末冶金材料制造工艺和产品性能的重要因数。鉴于大多数分析金属材料成分和相结构的方法也适用于金属粉末，所以本篇对这些方法不再赘述，仅把个别项目列入第2章的标准中。

需要测量的粉末性能很多，几乎对每一个项目都可形成专著。根据实用的原则，在本篇的第1章主要介绍了粉末最基本的物理性能：粒度、粒度分布、比表面积的测定，并简述了颗粒形状的表征。考虑到近年来纳米材料的发展，酌增了一些相关的内容。第2章汇集了有关金属粉末性能测试方法的国际标准。

1　粒度分析

1.1　粒度分析基础知识

1.1.1　晶粒、颗粒和团粒

1）晶粒（grain或crystal）　是指原子呈周期性排列的范围；作为一个单晶颗粒，其内部为单相，无晶界，但可以有位错和缺陷。

2）颗粒　一般指一次颗粒或原始颗粒（primary particle），它是粉末中能够分开并独立存在的最小实体，颗粒内部可以有界面，例如：晶界、相界等。只有颗粒为单晶体时，才完全等同于晶粒。

3）团粒　它是由一次颗粒通过范德瓦尔力或固体桥键作用所形成的更大颗粒团。在团粒内含有相互关连的颗粒界和空隙网络。团粒又可分为如下4种。

① 硬团粒（aggregate）　它是由局部以面相连接的一次颗粒构成，彼此结合得相当牢固。采用通常的分散技术（如加表面活性剂、高速搅拌、超声波振动等）是不可能将其彻底分散的。它的表面积远小于构成它的一次颗粒的总表面积。

② 软团粒（agglomerate）　它是由以点、角线相接的一次颗粒构成的聚集体或小颗粒附着在大颗粒上所形成的附聚体。一般可采用常规分散技术将其分散开来。

③ 絮凝体（floccule）　是指颗粒体系为降低其表面能而形成的一种颗粒松散相联的群体。一般可在表面活性剂的作用下，自行分散开来。

④ 二次颗粒（secondary particle）　是指为了改善粉体的工艺性能，通过人为造粒技术将微细颗粒黏合而形成的团聚体。

如上所述，晶粒、颗粒和团粒的概念各不相同，如图3.1-1所示。

纳米级颗粒一般指的是一次颗粒的大小为纳米尺度。它可以是晶态、非晶态或准晶态，亦可以是单晶、多晶或多相结构。

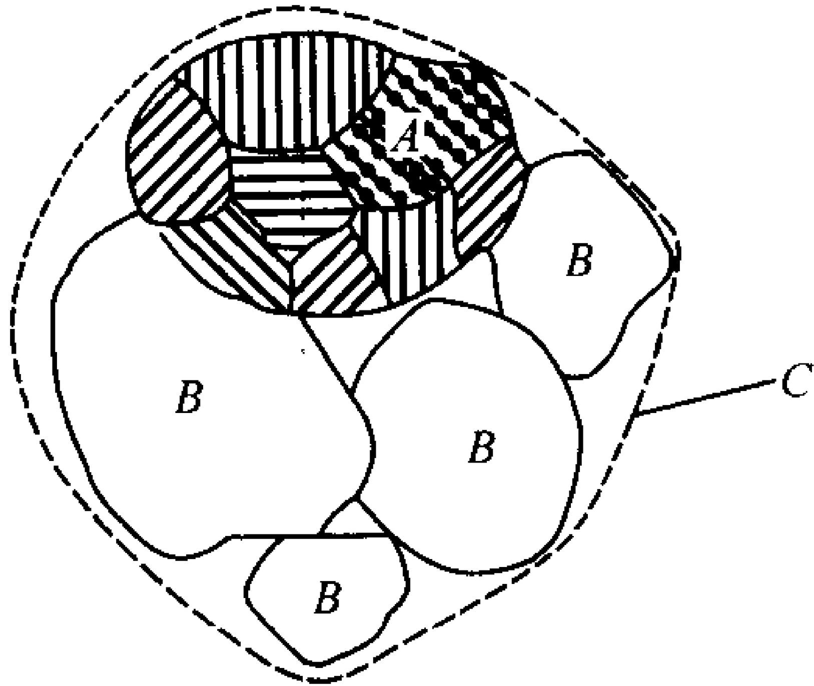


图3.1-1　晶粒、颗粒和团粒示意图
A—晶粒；*B*—颗粒；*C*—团粒

1.1.2　粒度与等效粒径

粒度是指单个粉末颗粒的指定线性尺寸。表面光滑的球形颗粒的粒度可用其直径或投影圆直径表示；立方体颗粒的尺寸可用其一边之长来表示；有些形状规则的颗粒可能需要一个以上的尺寸来表示其大小，如圆锥体需用直径和高度，长方体需用长、宽、高来表示。对于一个形状不规则的颗粒，可取无数个不同方向测量其长度，并将这些长度统计平

均得出有理论意义的粒度数值；但这样作起来不仅很繁琐，且对包含大量不同形状颗粒的粉末来说也是不实际的。因此，对于非球形颗粒常用"等效粒径"或"当量球径"来表示其粒度。无论从几何学还是从物理学的角度来看，球体是最容易处理的。所谓等效粒径，就是把非球形颗粒视作某一相当直径的球形颗粒，而使该球形颗粒的某种性质参数与被测颗粒等值。与颗粒等体积的球的直径称为体积当量直径，例如与一个边长为1的立方体的体积等效的球体直径为1.24；而与其投影面积相等的球体直径则为1.128；与某任意形状被测颗粒在层流区具有相同沉降速度的同质球形颗粒的直径则被称为该颗粒的等效 Stokes 粒径；如此等等。表3.1-2给出了几种等效粒径的函义。

应当指出，依据不同原理制造的粒度分析仪系取不同的物理特性来测定颗粒大小，对于非球形颗粒的等效处理自然会存在一定程度的差异，因此也就造成了不同类型的仪器对于同一颗粒测量结果的不同。

表 3.1-2 几种等效粒径的函义

符号	名　称	函　义
X_v	体积等效直径	与颗粒具有相同体积的球体直径
X_s	面积等效直径	与颗粒具有相同表面积的球体直径
X_f	自由沉降等效直径	与颗粒密度相同的球体，在相同的流体中与颗粒具有相同的沉降速度时的直径
X_{st}	等效 Stokes 直径	由颗粒在层流区中的沉降速度，通过 Stockes 公式计算所得的粒径
X_{co}	等效 Coulter 直径	悬浮于电解质中的颗粒通过一个小孔时所引起的电阻变化，等同一个直径为 X_{co} 的球体的效应
X_{sc}	散射等效直径	所测颗粒对光或射线的散射强度分布，同一个直径为 X_{sc} 的球体散射效应相近
X_a	投影面积直径	与颗粒的投影面积相等的圆的直径
X_A	筛分直径	颗粒可以通过的最小方筛孔的宽度

1.1.3 粒度分布与平均粒径

(1) 粒度分布的函义

通常所说的粉末乃是由大量颗粒集合组成的群体，一般，颗粒的尺寸有所不同，呈不连续分布。在这里应把等效粒径赋予一定的群体效应含义，即认为借助于粉末的某种与粒度相关的性能对其粒度分布进行测量时，它所呈现出的表象同具有某种粒度分布的球形颗粒系最为接近。粒度分布（或称粒度组成）是指将一定量的粉末按粒度大小分成若干个级，每一级粉末的分量（可以按个数、长度、面积、重量或体积为基准）在粉末总量（总个数、总长度、总面积或总体积）中所占有的百分数。由于所采用的统计基准不同，粉末的粒度分布可分为按个数、长度、面积或重量的分布，它们之间的差别可能很大。在一个颗粒系中，若颗粒的粒度都相等或近似相等则称为单分散系（monodisperse）。实际粉末所含颗粒的粒度大都有一个分布范围，而称为多分散系（polydisperse）。粒度分布是对颗粒系的粒度范围、平均粒度，以及分布离散状况的定量描述。

(2) 粒度分布的表示方法

粒度分布可以用熟知的列表法表示，还可以用直方图、分布曲线和分布函数来描述。

《ISO 9276-1：粒度分析结果的表述——第①部分》规定了粒度分析结果的图示方法，包括直方图、频度分布和累积分布曲线，还提出了从测量数据得出上述分布图时所要遵照的标准化命名法则。

现在先把该标准所命名的粒度分布术语和相关符号作如下简介，然后再通过具体范例说明相应图示法的过程。

1) 符号和函义　x 为粒度，一般指等效球直径；x_{min}、x_{max} 分别为给定粒度分布的下限和上限；x_i、x_{i-1} 分别为第 i 个粒度间隔的上限和下限；$\Delta x_i = x_i - x_{i-1}$ 为第 i 个粒度间隔的宽度；n 为总粒度级数；$Q_r(x)$ 累积粒度分布，$r=0$，1，2，3 分别指以个数、长度、面积、体积（或重量）为统计基准的累积分布；$Q_{r,k} = Q_r(x_k)$ 为 $x = x_k$ 时的累计百分数；$\Delta Q_{r,k} = Q_r(x_k) - Q_r(x_{k-1})$ 为在 Δx_k 范围内累积分布的增量；q_r^* 为以对数横坐标所表征的频度分布。

2) 直方图　由一系列相继的矩形柱构成。矩形的宽为 Δx_i，高为 $\bar{q}_{r,i}$，矩形面积 $\bar{q}_{r,i} \times \Delta x_i = \Delta Q_{r,i}$，表示粒度落在 x_{i-1} 至 x_i 之间的颗粒百分数。所有相对量 $\Delta Q_{r,i}$ 的和构成直方图下面的面积，应当是归一化的。即

$$\sum_{i=1}^{n} \Delta Q_{r,i} = \sum_{i=1}^{n} \bar{q}_{r,i} \Delta x_i = 1 \equiv 100\%$$

3) 累积分布 $Q_r(x)$　由直方图算出的累积分布仅是一些分立的点，$Q_{r,k} = Q_r(x_k)$。每一点的纵坐标确定的是粒度小于或等于 x_k 的颗粒百分数。为了得到连续累积分布曲线，可以用适当的内插法计算。最简单的方法是将相继的点直接连接起来。归一化的累积曲线延伸于0与1之间。即

$$Q_{r,k} = \sum_{i=1}^{k} \Delta Q_{r,i} = \sum_{i=1}^{k} \bar{q}_{r,i} \Delta x_i \qquad 1 \leqslant i \leqslant k \leqslant n$$

4) 频度分布 $q_r(x)$　假定累积分布曲线是可微的，通过微分可直接得到连续的频度分布曲线。即

$$q_r(x) = \frac{\mathrm{d}Q_r(x)}{\mathrm{d}x}$$

要将连续的频度分布曲线转化为直方图，则有

$$\bar{q}_{r,i} = \frac{\int_{x_{i-1}}^{x_i} q_r(x)\mathrm{d}x}{\Delta x_i}$$

同样，可以由频度分布曲线通过积分得出累积分布：

$$Q_r(x) = \int_{x_{min}}^{x} q_r(\xi)\mathrm{d}\xi$$

5) 粒度分布的对数横坐标图示　由于最小粒度 x_{min} 同最大粒度 x_{max} 之间可能相差几个量级，如仍然用线性横坐标来图示数据，可能是不适宜的。因此，在这种情况下，可将结果图示于单对数坐标纸上。

当横轴取对数座标时，相应的累积值 $Q_{r,i}$ 即纵坐标并没有变化。在累积分布曲线变化的同时，小于某一粒度的相对量仍保持不变。因此有：$Q_r(x) = Q_r(\ln x)$。但在直方图上的频度值 $\bar{q}_{r,i}$，则必须有所变化，以保持直方分布的每一矩形相对面积不变，其具体变化为：

$$\bar{q}_r^*(\ln x_{i-1}, \ln x_i) = \frac{\bar{q}_{r,i}\Delta x_i}{\ln x_i - \ln x_{i-1}} = \frac{\Delta Q_{r,i}}{\ln(x_i / x_{i-1})}$$

同样有 $\sum_{i=1}^{n} \bar{q}_{r,i}^*(\ln x_i - \ln x_{i-1}) = \sum_{i=1}^{n} \Delta Q_{r,i} = 1$

如果将自然对数换成以10为底的对数，上式依然成立。表3.1-3为一个粒度分析结果表征的例子。

由表中的数据，便可画出各种类型的粒度分布曲线。图3.1-2 (a)、(b)、(c)、(d) 分别为该粒度分析结果的直方分布图、累积分布曲线以及用对数横坐标所表征的直方图和累积曲线。

表 3.1-3　由分析数据计算直方图和累积分布

i	X_i(μm)	ΔX_i(μm)	$\Delta Q_{3,i}$(%)	$\bar{q}_{3,i}$(%/μm)	$Q_{3,i}$(%)	$\bar{q}^*_{3,i}\times 100$
0	0.063				0.00	
1	0.090	0.027	0.10	3.70	0.10	0.28
2	0.125	0.035	0.09	2.57	0.19	0.27
3	0.180	0.055	0.16	2.91	0.35	0.43
4	0.250	0.070	0.25	3.57	0.60	0.77
5	0.355	0.105	0.50	4.16	0.11	1.42
6	0.50	0.145	1.10	7.59	0.22	3.22
7	0.71	0.21	1.80	8.57	4.0	5.12
8	1.0	0.29	3.70	12.76	7.7	10.83
9	1.4	0.40	6.10	15.25	13.8	18.12
10	2.0	0.60	10.2	17.0	24.0	28.44
11	2.8	0.80	16.0	20.0	40.0	47.8
12	4.0	1.2	21.0	17.5	61.0	58.55
13	5.6	1.6	24.0	15.0	85.0	71.70
14	8.0	2.4	12.5	5.21	97.5	34.86
15	11.2	3.2	2.40	0.75	99.9	7.17
16	16.0	4.8	0.10	0.02	100	0.27

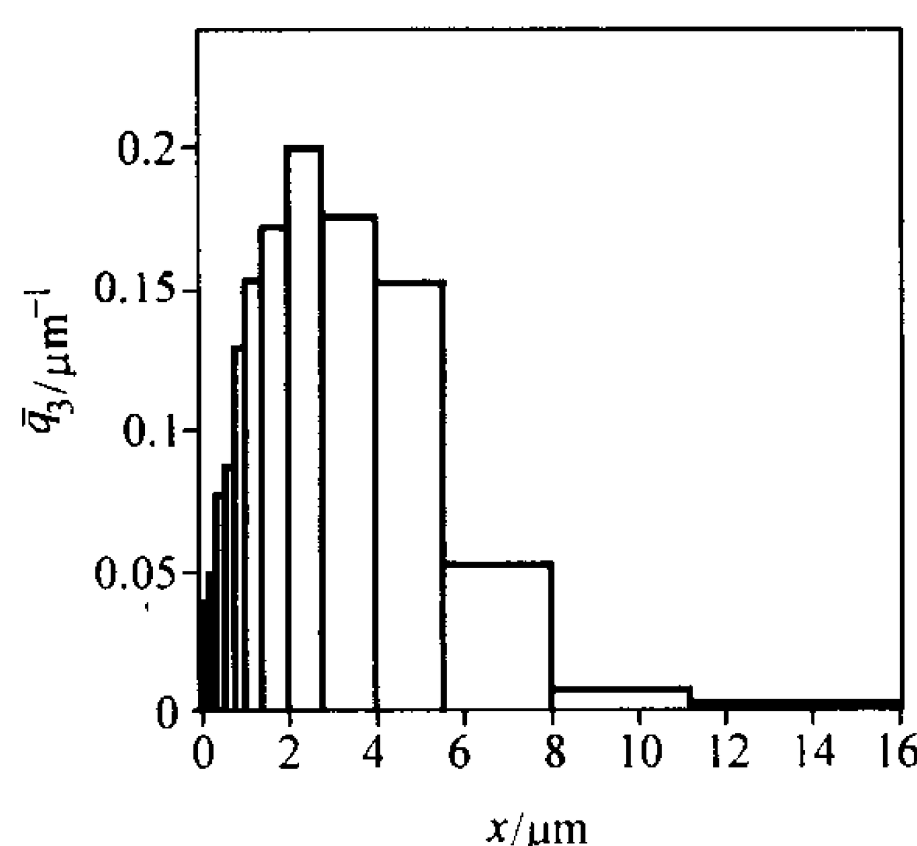
(3) 不同统计基准粒度分布之间的转换

设有一包含不同颗粒大小的多分散体系，让我们基于等效粒径 x，以直方分布为例来说明分别以个数、长度、面积、体积或质量为统计基准的粒度分布之间的换算。

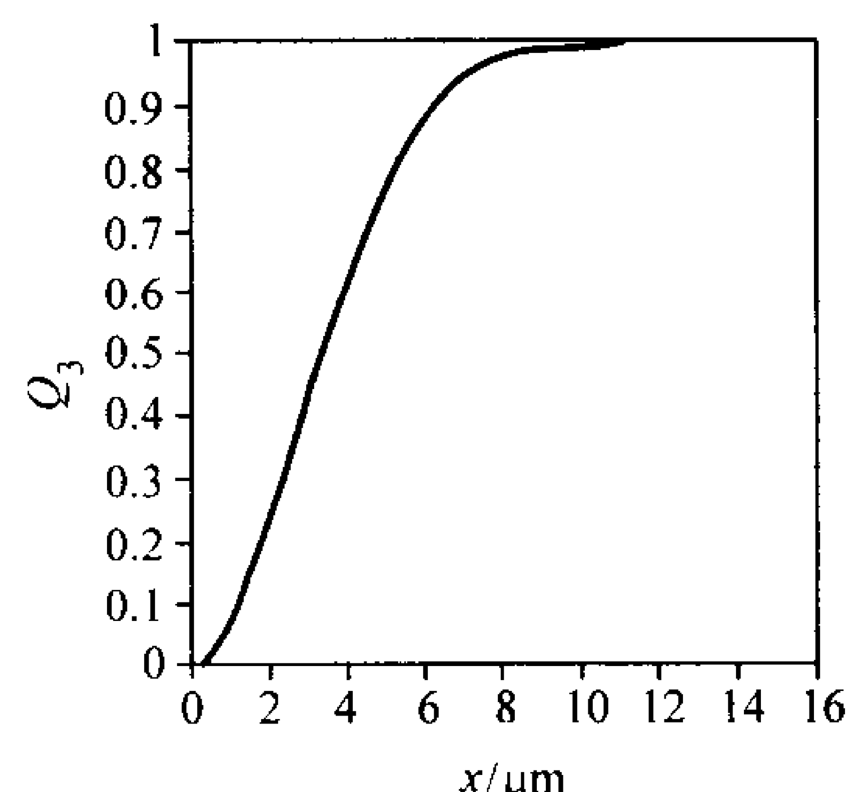
近似用算术平均值 $\bar{x}_i=\frac{1}{2}(x_{i-1}+x_i)$ 来代表尺寸落在 x_{i-1} 和 x_i 之间的颗粒的粒径；P_i，L_i，S_i，V_i 和 m_i 分别表示尺寸落在 x_{i-1} 至 x_i 之间的颗粒的累积个数、长度、面积、体积和质量；$\Delta Q_{0,i}$、$\Delta Q_{1,i}$、$\Delta Q_{2,i}$、$\Delta Q_{3,i}$ 分别是和上述对应的粒度组成百分数（当颗粒的密度相同时，体积和质量百分数在数值上是一致的）。可推出下面的转换关系式：

$$\Delta Q_{0,i}=\frac{P_i}{\sum P_i}=\frac{\Delta Q_{1,i}/\bar{x}_i}{\sum\Delta Q_{1,i}/\bar{x}_i}=\frac{\Delta Q_{2,i}/(\bar{x}_i)^2}{\sum\Delta Q_{2,i}/(\bar{x}_i)^2}=\frac{\Delta Q_{3,i}/(\bar{x}_i)^3}{\sum\Delta Q_{3,i}(\bar{x}_i)^3}$$

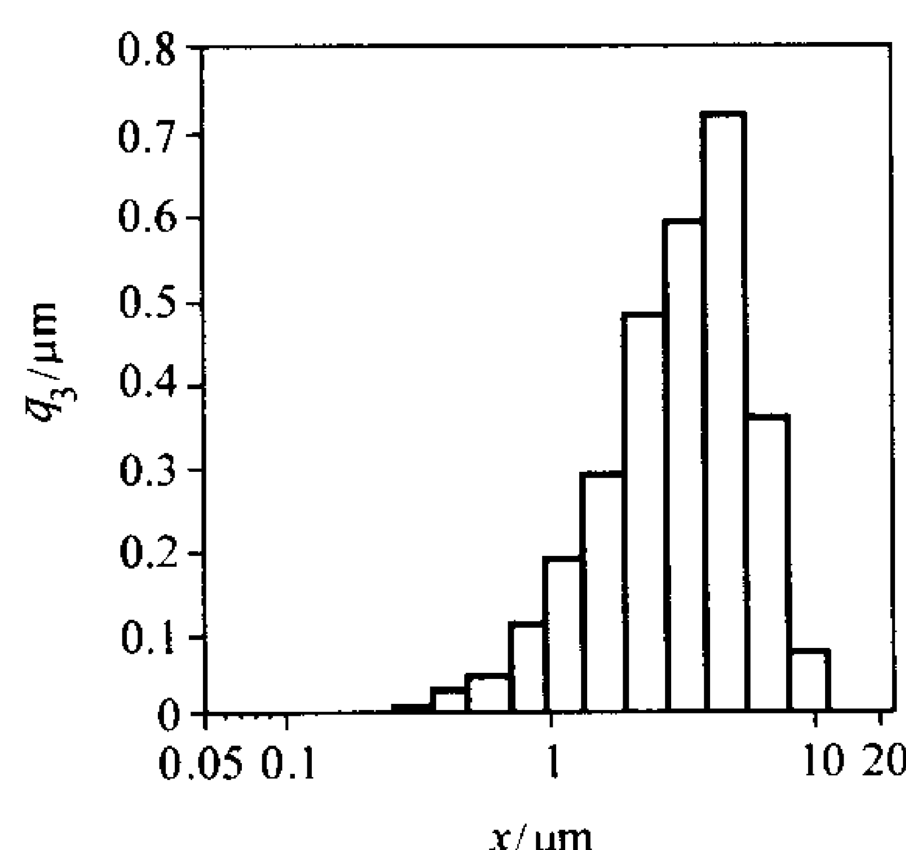
$$\Delta Q_{1,i}=\frac{L_i}{\sum L_i}=\frac{\Delta Q_{0,i}\bar{x}_i}{\sum\Delta Q_{0,i}\bar{x}_i}=\frac{\Delta Q_{2,i}/\bar{x}_i}{\sum\Delta Q_{2,i}/\bar{x}_i}=\frac{\Delta Q_{3,i}/(\bar{x}_i)^2}{\sum\Delta Q_{3,i}/(\bar{x}_i)^2}$$



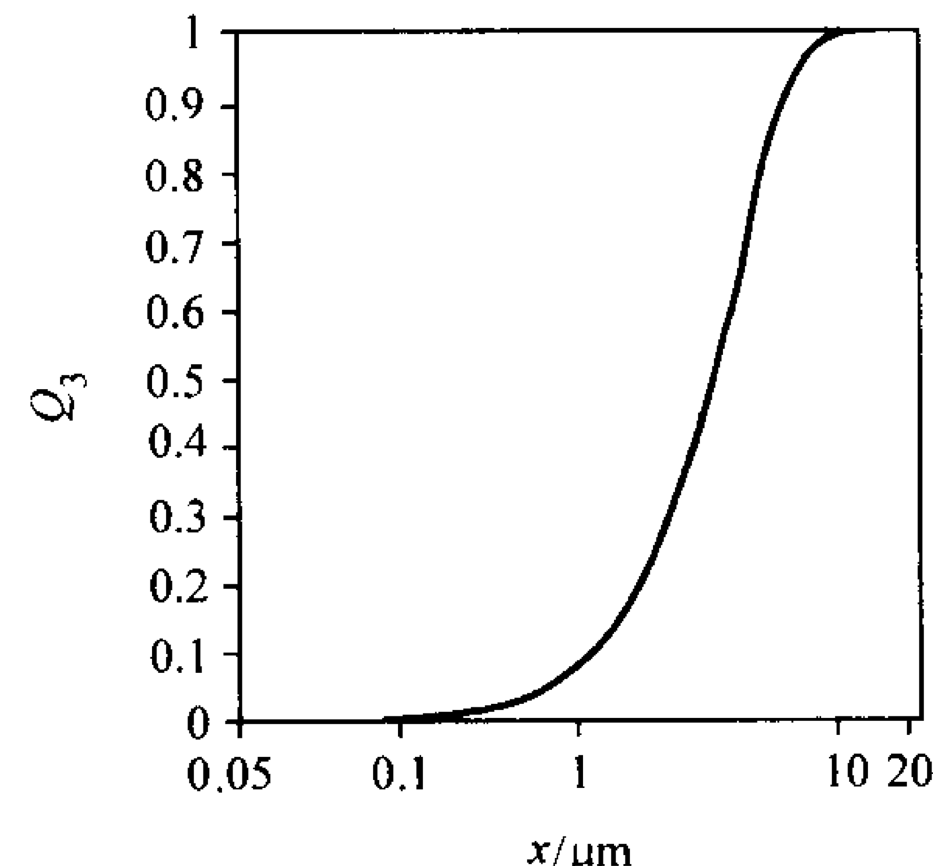
(a) 直方分布图



(b) 累积分布曲线



(c) 直方分布图($\bar{q}_3(x)\sim$Logx)



(d) 累积分布曲线($Q_3(x)\sim$Logx)

图 3.1-2　粒度分布的图示方法

$$\Delta Q_{2,i}=\frac{S_i}{\sum S_i}=\frac{\Delta Q_{0,i}(\bar{x}_i)^2}{\sum\Delta Q_{0,i}(\bar{x}_i)^2}=\frac{\Delta Q_{1,i}\bar{x}_i}{\sum\Delta Q_{1,i}\bar{x}_i}=\frac{\Delta Q_{3,i}/\bar{x}_i}{\sum\Delta Q_{3,i}/\bar{x}_i}$$

$$\Delta Q_{3,i}=\frac{V_i}{\sum V_i}=\frac{m_i}{\sum m_i}=\frac{\Delta Q_{0,i}(\bar{x}_i)^3}{\sum\Delta Q_{1,i}(\bar{x}_i)^3}=\frac{\Delta Q_{1,i}(\bar{x}_i)^2}{\sum\Delta Q_{1,i}(\bar{x}_i)^2}=\frac{\Delta Q_{2,i}\bar{x}_i^2}{\sum\Delta Q_{2,i}\bar{x}_i^2}$$

写成通式有：$\Delta Q_{r,i}=\dfrac{\Delta Q_{t,i}(\bar{x}_i)^{r-t}}{\sum\Delta Q_{t,i}(\bar{x}_i)^{r-t}}$

$r=0,\ 1,\ 2,\ 3;\ t=0,\ 1,\ 2,\ 3$

频度 $\bar{q}_{r,i}$ 之间的转换与上述 $\Delta Q_{r,i}$ 之间的转换相似，例如，$\bar{q}_{3,i}=\bar{q}_{0,i}(\bar{x}_i)^3\Big/\sum\Delta Q_{0,i}\bar{x}_i^3$，也可由 $\Delta Q_{0,i}$ 变换而来的 $\Delta Q_{3,i}$ 除以 Δx_i 求得。

有了上述 $\Delta Q_{r,i}$、$\bar{q}_{r,i}$ 于 r 取不同值时的转换法则，就可以将一种统计基准的粒度分布曲线转化成另一种基准下的分

布曲线。或将不同方法所测同一样品的粒度分布曲线，转化为同一统计基准下的分布曲线后再作比较。

对于连续分布，累积分布曲线从 $Q_t(x)$ 转换为 $Q_r(x)$ 的通式可以写为：

$$Q_r(x) = \frac{\int_{x_{\min}}^{x} x^{r-t} q_t(x)\mathrm{d}x}{\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} x^{r-t} q_t(x)\mathrm{d}x} \qquad r=0,1,2,3; t=0,1,2,3$$

(4) 由粒度分布计算各次矩量和平均粒度

在实际工作中往往希望将颗粒形物质的物性如流动性、溶解速率、烧结活性及其最终产品的性能如拉伸强度等，同粉末的粒度信息联系起来。在作这些性能表征时，往往取由粒度分布推算出来的平均值来建立某种函数关系。

ISO 9276－2 规定了由粒度分布计算各次矩量和平均粒度的法则。一个完整分布的 K 次矩量被定义为：

$$M_{k,r} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} x^k q_r(x)\mathrm{d}x$$

当粉度分布以直方图来表征时，可以写为：

$$M_{k,r} = \int_{x_0}^{x_1} x^k \bar{q}_{r,1}\mathrm{d}x + \cdots + \int_{x_{j-1}}^{x_j} x^k \bar{q}_{r,j}\mathrm{d}x + \cdots +$$

$$\int_{x_{n-1}}^{x_n} x^k \bar{q}_{r,n}\mathrm{d}x = \sum_{i=1}^{n} \bar{q}_{r,i} \int_{x_{i-1}}^{x_i} x^k \mathrm{d}x$$

当 $k \neq -1$ 时，有：

$$M_{k,r} = \frac{1}{K+1}\sum_{i=1}^{n} \bar{q}_{r,1}(x_i^{k+1} - x_{i-1}^{k+1})$$

$$= \frac{1}{K+1}\sum_{i=1}^{n} \Delta Q_{r,i}\left[\frac{x_i^{k+1} - x_{i-1}^{k+1}}{x_i - x_{i-1}}\right]$$

因为分布函数是归一化的，所以

$$M_{0,r} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} q(x)\mathrm{d}x = 1$$

如果 $k = -1$ 时，则

$$M_{-1,r} = \sum_{i=1}^{n} \bar{q}_{r,i} \ln\frac{x_i}{x_{i-1}} = \sum_{i=1}^{n} \Delta Q_{r,i}\frac{\ln x_i - \ln x_{i-1}}{x_i - x_{i-1}}$$

对于一个不完整分布，$x_i \sim x_j$ 区间矩量可表示为：

$$M_{k,r}(x_{i,j}) = \int_{x_i}^{x_j} x^k q_r(x)\mathrm{d}x \qquad x_{\min} < x_i < x < x_j < x_{\max}$$

有了分布的各种矩量就很容易表示出不函义下的平均粒径，其计算通式为：

$$\bar{x}_{k,r} = \sqrt[k]{M_{k,r}}$$

如果分别取 k 和 r 为各种可能的值，则可以算出许多平均粒径来，但有些并无明确的物理意义。比较有用的是两类平均值，一种为算数平均值，另一种是加权平均值。

算术平均粒径是采用以个数为基准的粒度分布所求出的平均粒径。通过显微镜成像，对一个个的颗粒进行尺寸和个数统计就是一个典型的例子，如此可以得出以个数百分数 $\Delta Q_0(x)$ 为基础的平均粒径，即 $\bar{x}_{k,0} = \sqrt[k]{M_{k,0}}$。与此相对应的平均粒径计有：

算术平均长度径：$k = 1, \bar{x}_{1,0} = M_{1,0} \approx \sum p_i \bar{x}_i / \sum p_i$

算术平均面积径：$k = 2, \bar{x}_{2,0} = \sqrt{M_{2,0}} \approx \sqrt{\sum p_i(\bar{x}_i)^2 / \sum p_i}$

算术平均体积径：$k = 3, \bar{x}_{3,0} = \sqrt[3]{M_{3,0}} \approx \sqrt[3]{\sum p_i(\bar{x}_i)^3 / \sum p_i}$

以上三个平均粒径的共同特征分别是以所测粉末颗粒的总数去均分颗粒尺寸之和、总面积和总体积所得之平均径。因此有人也将以上三者分别称为个数长度平均径、个数面积平均径和个数体积平均径。它相当于一个与被测颗粒系的颗粒数、形状和总体积均相同，且粒度完全均一的一个虚拟颗粒群的粒径。可以证明：$\bar{x}_{3,0} \geqslant \bar{x}_{2,0} \geqslant \bar{x}_{1,0}$，而且，只有颗粒系所有颗粒的粒度都相同时，等式才成立。

加权平均值的通式为

$$\bar{x}_{1,r} = \frac{\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} x q_r(x)\mathrm{d}x}{\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} q_r(x)\mathrm{d}x} \approx \frac{\sum_{i=1}^{n}\Delta Q_{r,i}\bar{x}_i}{\sum_{i=1}^{n}\Delta Q_{r,i}}$$

这种写法也不一定要求 $\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} q_r(x)\mathrm{d}x$ 是归一化的，$q_r(x)$、$\bar{q}_{r,i}$、或 $\Delta Q_{r,i}$ 可以直接用原始测量数据，但作为标准数据处理方法，还是要将其首先归一化。于是有：

$$\bar{x}_{1,r} = M_{1,r}$$

取 $r = 0$，$\bar{x}_{1,0} = M_{1,0}$，$q_r(x) = q_0(x)$，即以个数为统计基准，$x_{1,0}$ 为以个数为权的平均粒径，实际上也就是上面的算数平均长度径。

取 $r = 1$，$\bar{x}_{1,1} = M_{1,1}$，$q_r(x) = q_1(x)$，即以长度为分析基准，$\bar{x}_{1,1}$ 为以长度为权的平均粒径。

如此，$\bar{x}_{1,2} = M_{1,2}$，$x_{1,3} = M_{1,3}$ 分别为以面积和体积为权的平均粒径。

以上四种平均粒度的特征是它们分别以各粒度级在总体中所占个数、长度、面积和体积（或质量）份额为权来进行平均的。

很多实际应用中，测试数据往往以个数频度分布 $q_0(x)$ 或体积频度分布 $q_3(x)$ 表出。下面给出上述各种平均粒度以这两种分布矩量的表征，以及其间的变换。

可以推出，在矩量的相互转换中有下面的公式：

$$M_{k,r} = \frac{M_{k+r-t,t}}{M_{r-t,t}}$$

因此有：$$\bar{x}_{k,r} = \sqrt[k]{\frac{M_{k+r,0}}{M_{r,0}}} = \sqrt[k]{\frac{M_{k+r-3,3}}{M_{r-3,3}}}$$

于是，$$\bar{x}_{1,0} = M_{1,0} = \frac{M_{-2,3}}{M_{-3,3}}$$

$$\bar{x}_{2,0} = \sqrt{M_{2,0}} = \sqrt{\frac{M_{-1,3}}{M_{-3,3}}}$$

$$\bar{x}_{3,0} = \sqrt[3]{M_{3,0}} = \sqrt[3]{\frac{1}{M_{-3,3}}}$$

$$\bar{x}_{1,1} = M_{1,1} = \frac{M_{2,0}}{M_{1,0}} = \frac{M_{-1,3}}{M_{-2,3}}$$

$$\bar{x}_{1,2} = M_{1,2} = \frac{M_{3,0}}{M_{2,0}} = \frac{1}{M_{-1,3}}$$

$$\bar{x}_{1,3} = M_{1,3} = \frac{M_{4,0}}{M_{3,0}}$$

可以证明　$\bar{x}_{1,0} \leqslant \bar{x}_{2,0} \leqslant \bar{x}_{3,0} \leqslant \bar{x}_{1,1} \leqslant \bar{x}_{1,2} \leqslant \bar{x}_{1,3}$

为了从个数分布或体积分布来计算上述各种函义下的粒径，下面的矩量是需要的。

对于给定的个数分布 $q_0(x)$，要计算 $M_{1,0}$，$M_{2,0}$，$M_{3,0}$，$M_{4,0}$。

对于给定的体积分布 $q_3(x)$，要计算 $M_{1,3}$，$M_{-1,3}$，$M_{-2,3}$，$M_{-3,3}$。

现取直方分布的形式，把其计算表达式写在下面：

$$M_{1,0} = \frac{1}{2}\sum_i \bar{q}_{0,i}(x_i^2 - x_{i-1}^2) = \frac{1}{2}\sum_i \Delta Q_{0,i}(x_i + x_{i-1})$$

$$M_{2,0} = \frac{1}{3}\sum_i \bar{q}_{0,i}(x_i^3 - x_{i-1}^3) = \frac{1}{3}\sum_i \Delta Q_{0,i}\left(\frac{x_i^3 - x_{i-1}^3}{x_i - x_{i-1}}\right)$$

$$M_{3,0} = \frac{1}{4}\sum_i \bar{q}_{0,i}(x_i^4 - x_{i-1}^4) = \frac{1}{4}\sum_i \Delta Q_{0,i}\left(\frac{x_i^4 - x_{i-1}^4}{x_i - x_{i-1}}\right)$$

$$M_{4,0}=\frac{1}{5}\sum_i \bar{q}_{0,i}(x_i^5-x_{i-1}^5)=\frac{1}{5}\sum_i \Delta Q_{0,i}\left(\frac{x_i^5-x_{i-1}^5}{x_i-x_{i-1}}\right)$$

$$M_{1,3}=\frac{1}{2}\sum_i \bar{q}_{3,i}(x_i^2-x_{i-1}^2)=\frac{1}{2}\sum_i \Delta Q_{3,i}(x_i+x_{i+1})$$

$$M_{-1,3}=\sum_i \bar{q}_{3,i}\ln\frac{x_i}{x_{i-1}}=\sum_i \Delta Q_{3,i}\frac{\ln x_i/x_{i-1}}{x_i-x_{i-1}}$$

$$M_{-2,3}=\sum_i \bar{q}_{3,i}\left(\frac{1}{x_{i-1}}-\frac{1}{x_i}\right)=\sum_i \Delta Q_{3,i}\frac{1}{x_i x_{i-1}}$$

$$M_{-3,3}=\frac{1}{2}\sum_i \bar{q}_{3,i}\frac{x_i^2-x_{i-1}^2}{x_i^2-x_{i-1}^2}=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\Delta Q_{3,i}\frac{x_i+x_{i-1}}{x_i^2 x_{i-1}^2}$$

除了上述平均粒径以外，常用于描述粒度分布的参量还有最可几粒径（或称最多径）、中位径，以及依据累计分布曲线所定义的其他粒径。

最可几粒径 x_M 是指颗粒的频度分布曲线上，$q_r(x)$ 为最大值时所对应的粒径。

中位径 x_{50} 是指在粒度的累积分布曲线上，$Q_r(x)$ 达50%时所对应的粒径。

$$Q(x_{50})=\int_{x_{\min}}^{x_{50}} q_r(x)\mathrm{d}x=50\% \quad \text{或}\ x_{50,r}=x_j\Big|_{Q_{r,j}=50\%}$$

还可以有 x_{10}，x_{90} 等：

$$Q(x_{10})=\int_{x_{\min}}^{x_{10}} q_r(x)\mathrm{d}x=10\%$$

$$Q(x_{90})=\int_{x_{\min}}^{x_{90}} q_r(x)\mathrm{d}x=90\%$$

其他定义的平均粒径中，有些虽不具有像个数平均粒径、质量平均粒径或由比表面积算出的粒径那样明确的物理意义，但在某些场合下也颇有用处。鉴于粒度分布的散度较大时各种平均粒度之间会有相当大的差别，将几何平均径和调和平均径简作介绍。

经验表明，气溶胶中尘埃颗粒、海滨砂粒，尤其是机械粉碎法制备的粉末，其粒度都近似符合对数正态分布。

$$q(\ln x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\ln\sigma_g}\exp\left[-\frac{(\ln x-\ln\bar{x}_g)^2}{2\ln^2\sigma_g}\right]$$

式中，$\bar{x}_g$ 为几何平均径，σ_g 为 $\bar{x}_g$ 的标准偏差。

$$\ln\bar{x}_{g,r}=\int_{x_{\min}}^{x_{\max}}\ln x q_r(\ln x)\mathrm{d}(\ln x)$$

可以证明：只要为对数正态分布，那么，无论取个数、面积或体积为统计基准都是对数正态分布，且它们的几何平均径 $\bar{x}_{g,r}$ 都是相应分布的中位径 $\bar{x}_{50,r}$。并有：

$$\sigma_g=\frac{x_{84\cdot13}}{x_{50}}=\frac{x_{50}}{x_{15\cdot87}}$$

另一种被称为调和平均径 $\bar{x}_h$，由光子相关谱法求得的平均粒径就属此类，它较 $\bar{x}_g$ 小，其算法为：

$$\bar{x}_{h,r}=\frac{1}{\int_{x_{\min}}^{x_{\max}}\frac{1}{x}q_r(x)\mathrm{d}x}=\frac{1}{M_{-1,r}}$$

（5）粒度分布的散度

从粒度的频度分布曲线可以比较直观地看出粒度分布的集中或分散的状况，但仍希望能用一个统计物理量来概括地表征一个颗粒系的粒度分布的离散度。ISO 9276—2 推荐用粒度分布的方差，即其标准偏差 σ_r 的平方来表示粒度分布的散度：

$$\sigma_r=\int_{x_{\min}}^{x_{\max}}(x-\bar{x}_{1,r})^2 q_r\mathrm{d}x$$

$$=\int_{x_{\min}}^{x_{\max}}x^2 q_r\mathrm{d}x-(\bar{x}_{1,r})^2\int_{x_{\min}}^{x_{\max}}q_{r_1}(x)\mathrm{d}x=M_{2,r}-(M_{1,r})^2$$

如果为直方分布，有：

$$\sigma_r^2=\frac{1}{3}\left[\sum_i \bar{q}_{r,i}(x_i^3-x_{i-1}^3)\right]-\frac{1}{4}\left[\sum_i q_{r,i}(x_i^2-x_{i-1})\right]^2$$

$$=\frac{1}{3}\left[\sum_i \Delta\bar{Q}_{r,k}\left(\frac{x_i^3-x_{i-1}^3}{x_i-x_{i-1}}\right)\right]-\frac{1}{4}\left[\sum_i \Delta Q_{r,i}(x_i+x_{i-1})\right]$$

另一种变形是：

$$\sigma_r^2=M_{1,r}\left(\frac{M_{2,r}}{M_{1,r}}-M_{1,r}\right)\ \text{或}\ \sigma_r^2=\bar{x}_{1,r}\ (\bar{x}_{1,r+1}-\bar{x}_{1,r})$$

$$=M_{1,r}\ (M_{1,r+1}-M_{1,r})$$

还可以用分布“散度”系数 C_r^2 来表征

$$C_r^2=\frac{\sigma_r^2}{(\bar{x}_{1,r})^2}=\frac{\bar{x}_{1,r+1}}{\bar{x}_{1,r}}-1$$

在衡量粒度分布的均匀性时，也常用相对分布宽度来表示：

$$\mathrm{SPAN}=\frac{x_{90}-x_{50}}{x_{10}}$$

显然，SPAN 的数值越大，说明粒度分布越不集中。

（6）粒度的累计分布曲线 $Q(x)\sim x$

这是一种单调上升的曲线，一般呈∫形曲线。这对不同的统计分析结果的比较带来了不便。在很多情况下，可以通过坐标变换将上述曲线转化为直线，这样一来相关品级样品粒度分析结果的比较就变得更加简捷了。

正在制定中的《ISO 9276－3：实验累积分布曲线与标准分布模式之间的拟合》共给出了 4 种分布模式：正态分布，对数正态分布，双对数正态分布以及 Rosin－Rammler 分布，供拟合时选择和比较。另外在进行线性回归时采用加权的最小二乘法，以多次迭代法达到拟合的收敛，以加权的剩余方差来判断实验点同理论曲线符合的程度。

1.2　粒度分析方法

1.2.1　概述

据报道可用于粒度分析的方法有上百种之多，大体上属于两大类：一类方法是通过观察颗粒而对其尺寸进行直接测量和统计；另一类方法则是利用颗粒所表现出来的行为同其粒度之间的关系来实施测量，所测定的结果往往是基于相应原理的等效粒径。表 3.1-4 列出了一些典型的粒度分析方法以及它们的适用范围和优缺点。

表 3.1-4　一些典型的粒度分析方法

方　法	适用范围/μm	优　点	缺　点
光学显微镜	0.5～1 000	直观，形状和尺寸可以同时观测，与图像分析仪相结合可实现定量统计	对多分散系统计代表性较差
电子显微镜	0.001～10		对纳米级粉末制样和分散较繁
筛分法	3～10^3	便宜，操作简便	颗粒形状和筛分时间对结果影响较大
激光衍射法	1～10^3（Fraunhafer 法） 1～0.01（Mie 法）	测试速度快，易于操作，重复性好	对颗粒的分散要求严格
光子相关谱法	0.003～5	测试速度快，能测定纳米和亚微米级粉末	颗粒团聚严重影响实验结果；粒度分布的解析方法尚不够成熟

续表 3.1-4

方　法	适用范围/μm	优　点	缺　点
沉降法	1～50（重力沉降） 0.02～1（离心沉降）	操作简便，重复性较好，测试速度快	颗粒需很好分散，当颗粒细微时，须对消光系数作复杂修正
X射线小角散射法	0.001～0.3	所测为一次颗粒的尺寸，有充分的统计代表性，重复性好，制样简便	对处在相同量级的孔和颗粒尺度不能区分
库尔特计数法	0.5～500（多孔型）	特别适用于粒度不超过20倍的体系，测试速度快，分辨率高	不太适用于密度高的颗粒或粒度分布广的颗粒系
飞行时间法	0.5～50	测试速度快，可以进行在线分析	颗粒形状对结果影响较大
Fisher透气法	0.2～20	操作简便，对特定的样品可比性强	给出的并非真实粒径，不能给出粒度分布
BET吸附法	0.001～10	操作简便，重复性好	给出的为比表面积，不能给出粒度分布

面对形形色色的粒度分析方法和仪器，到底那一种仪器更准确？这是个不易回答的问题。从理论上讲，可以用由球形颗粒组成并且经绝对方法测试过的样品作为标准物质，来校核和标定相应的仪器，而对依不同的原理制造出的仪器来说，也可能做到对球形的标准样品有很相近的结果。但是对于实际样品，其颗粒形状往往偏离球形，粒度也存在一定的分布，当用不同的方法和仪器进行测量，甚至每一种仪器的操作都完全合理、硬软件和相应的数据处理也相当完美时，它们之间的结果仍会有不小的差异。这是因为汇集的是不同的等效粒径和统计基准，可以造成并不统一的结果。在这种情况到底应当选用哪一种方法进行粒度分析呢？这首先要看哪一种方法更适合所研究的粒度范围；另外要看结果的重复性和实用性。在给定的应用场合，某种方法也许并不比另一种方法更准确，但它却更有判别价值，就应选择这种方法。例如：对于涂料，颗粒的投影面积就相当重要，则，采用显微镜法或以挡光面积为基础的光透法就比较适合；对于催化剂的研究，宜采用比表面积法；对于不太容易分散的纳米级粉末，则可采用X射线小角散射法。

现将有关粒度分析标准的制定情况简述如下。

（1）粒度分析国际标准

根据ISO所属各技术委员会的分工，粒度分析标准的制定主要归口于ISO/TC24（其工作范围为标准筛、筛分和其他粒度分析方法）；TC27，33，74，93，119等技术委员会有时也根据需要制定其专业化的粒度分析标准。TC24下设4个分委会（SC），其中3个都针对筛网和筛分标准化，只有SC 4是关于制定其他粒度分析方法的。目前，该分委会已经完成和正在制定的国际标准有：粒度分析粉末的取样和分样；粉末样品在液体中的分散；粒度分析结果的表示方法（包括5个部分）；粒度分布的测定——重力沉降法（包括4个部分、3种模式）；粒度分布的测定——离心沉降法（包括4个部分，3种模式）；粒度分布的测定——电敏区法；粒度分析——激光衍射法（包括2个部分）；粒度分析——光子相关谱法（包括2个部分）；粒度分析——图像分析法；粒度分析——X射线小角散射法；粒度分布的测定——光同单颗粒交互作用法（包括3个部分，2种模式）；粒度分析——Zeta电势法（有称电场颗粒迁移率分析法）；固体物质比表面积的测定——BET吸附法；物质中孔隙度和孔径分布的测定——汞压入法和气体吸附法（包括3个部分）。关于以上标准的ISO编号、应用范围、立项和进展情况详见ISO/TC24年度报告（2002）。

（2）粒度分析国家标准

根据调研，相应的标准计有：GB/T 1480—1995 金属粉末粒度组成的测定——干筛分法；GB/T 13220—1991 细粉末粒度分布的测定——声波筛分法；GB/T 5157—1985 金属粉末粒度分布的测定——沉降天平法；GB/T 6524—1986 金属粉末粒度分布的测定——光透法；GB/T 13221—1991 超细粉末粒度分布的测定——X射线小角散射法；GB/T 3249—1982 难熔金属及化合物粉末粒度的测定——费氏法；GB/T 13390—1992 金属粉末比表面积的测定——氮吸附法。2002年以来，我国钢铁研究总院正起草的纳米级粉末粒度分布的测定和比表面积的测定两个标准，国家机械科学研究院和上海市计量测试技术研究院负责的“纳米及亚微米级颗粒度分布的测定——光子相关光谱法”国家标准起草之中。

对于纳米级粉末粒度分布的测定方法，目前只有电子显微镜加图像分析法、光子相关谱法和X射线小角散射法是比较可行的。

1.2.2 筛分析法

筛分析是粉末分级和粒度分布测量最为常用的方法。人们对标准筛的使用已有上百年的历史，目前的筛分下限已达5 μm。作为筛分析的国际和国家标准有：ISO 4497 金属粉末—粒度组成的测定——干筛法；ISO 565 试验筛——金属丝网，穿孔金属板和电成型薄片—筛孔的尺寸函义；GB/T 1480－1984 金属粉末粒度组成的测定——干筛法；GB/T 13220－1991 细粉末粒度分布的测定——声波筛分法。

（1）筛分原理

称取适当重量的粉末，倒入筛孔由大到小依次组合的一套筛子的顶部，借助于振动把粉末筛分成不同的粒级。用相应的筛网孔径代表各级粉末的粒径。只要称量出各级粉末的重量，就可计算出以质量分数所表示的粉末粒度组成和平均粒度。筛分粒度分布可以方便地以表格、直方图和累积分布曲线形式示出，并通常用中位径来比较粉末粒度的粗细。

这里还需要提及的有：①筛分析不太适用于颗粒形状明显不等轴的粉末；②所选择的筛子系列应包括所测粉末的整个粒度范围；③鉴于筛分粒度间隔不等，在绘制直方分布图时，切不可将纵坐标取为百分数，而应将其除以相应的粒度间隔。

（2）筛分设备

筛分设备主要为试验筛和振筛机，其组装情况如图3.1-3所示。

振筛机为偏心振动式，即在振动过程中，能使试验筛按圆周摇动和上下振动。摇动次数为270～300次/分，振动次数为140～160次/分。振筛机应装在牢固基础上，一般装有自动计时装置。有些振筛机还带有电磁振动或空气柱振荡装置。

试验筛由非磁性的金属丝编织的筛网加边框制成，筛框直径200 mm，高50 mm。一套筛子应能紧密地套在一起，上部加盖，下部放在一个底盘上。

（3）筛网标准及类型

各国制定的筛网标准不同，网丝的直径和网孔的大小也不一样。目前国际标准采取泰勒筛制，许多国家（包括我

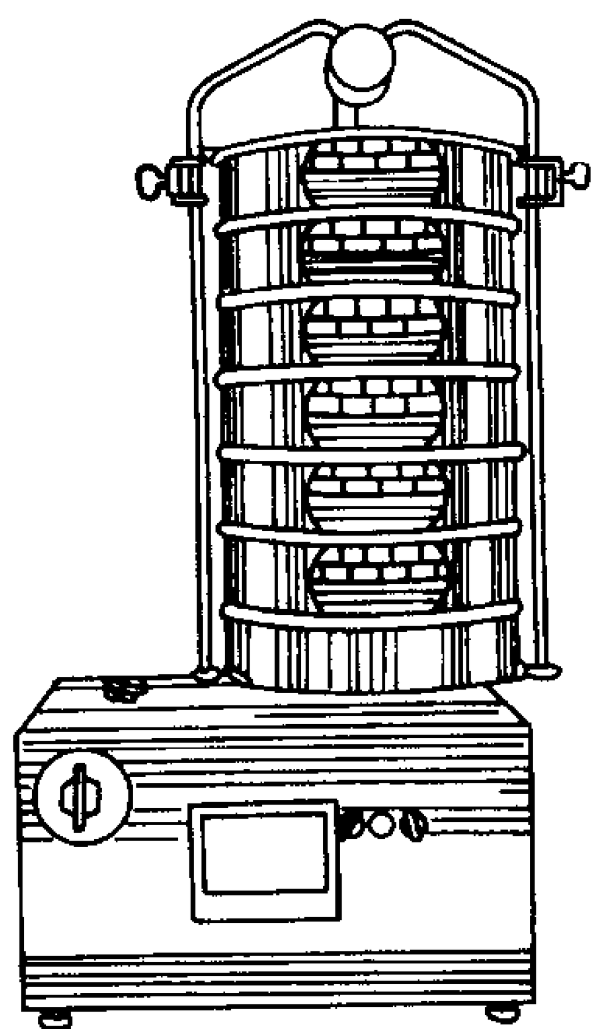


图 3.1-3　试验筛和振筛机

国）的标准同泰勒筛制大同小异。表 3.1-5 为 GB 1480 所规定的筛孔的名义尺寸。

下面简单介绍一下泰勒筛的分度原理和表示方法。

以往习惯上以网目数（简称目）来表示筛网的孔径和粉末的粒度。所谓目数即筛网 1 英寸（25.4 mm）长度上的网孔数。目数愈高，网孔愈细。如果以 m 代表目数，a 代表网孔尺寸，d 代表丝网直径，并均取 mm 为单位，则有下列关系式：

$$m = \frac{25.4}{a + d}$$

套筛的标准由两个参数决定：①筛比，即相邻两个筛子的筛孔尺寸之比；②基筛，即作为基准的筛子。

泰勒筛制的分度是以 200 目的筛孔尺寸为 0.074 μm 为基准，构成两个系列：一个是基本系列，其筛比为$\sqrt{2} = 1.414$；另一个是附加系列其筛比是$\sqrt[4]{2} = 1.189$。从 200 目的基筛为中点，如以基本筛系而论，则比它粗的筛子孔径用 $0.074 \times (\sqrt{2})^n$ 来计算；而比它细的筛子的孔径用 $0.074/(\sqrt{2})^n$ 来计算；$n = 1, 2, 3$ 等，表示比 200 目上、下的层数。例如比 200 目粗一级的筛子的筛孔大小约为 $0.074 \times (\sqrt{2}) = 0.104$ μm，采用标准的筛丝编制成筛孔为0.104 μm的筛子，每一英寸长度上有 150 个筛孔，所以这一号筛为 150 目。比 200 目细一级的筛子为 270 目，筛孔尺寸为 $0.074/\sqrt{2} = 0.0523$ μm，一英寸长度上有 270 个筛孔。如要求更窄的粒级，则可以插入附加筛系。这时用 $(\sqrt[4]{2})^n$ 去乘或除 0.074 μm，就可以得到分度更窄的一系列目数的筛孔尺寸，显然其中必有

表 3.1-5　筛孔的名义尺寸

基本尺寸 /mm R20/3	补充尺寸 /mm R20	补充尺寸 /mm R40/3	基本尺寸 /mm R20/3	补充尺寸 /mm R20	补充尺寸 /mm R40/3	基本尺寸 /mm R20/3	补充尺寸 /mm R20	补充尺寸 /mm R40/3	基本尺寸 /μm R20/3	补充尺寸 /μm R20	补充尺寸 /μm R40/3
125	125	125			13.2	1.40	1.40	1.40	180	180	180
	112			12.5			1.25			160	
		106	11.2	11.2	11.2			1.18			150
	100			10.0			1.12			140	
90.0	90.0	90.0			9.50	1.10	1.10	1.10	125	125	125
	80.0			9.00		1 μm	1 μm	1 μm		112	
		75.0	8.00	8.00	8.00	1 000	1 000	1 000			106
	71.0			7.10			9.00			100	
63.0	63.0	63.0			6.70			8.50	90	90	90
	56.0			6.30			800			80	
		53.0	5.60	5.60	5.00	710	710	710			75
	50.0			5.00			630			71	
45.0	45.0	45.0			4.75			600	63	63	63
	40.0			4.50			560			56	
		37.5	4.00	4.00	4.00	500	500	500			53
	35.5			3.55			450			50	
31.5	31.5	31.5			3.35			425	45	45	45
	28.0			3.15			400			40	
		26.5	2.80	2.80	2.80	355	355	355			38
	25.0			2.50			315			36	
22.4	22.4	22.4			2.36			300		32	32
	20.0			2.24			280			28	
		19.0	2.00	2.00	2.00	250	250	250			26
	18.0			1.80			224			25	
16.0	16.0	16.0			1.70			212		22	22
	14.0			1.60			200			20	

一半同基本筛系相重复。

（4）筛分操作

1）通常，金属粉末按接受状态进行检测。在某些情况下，粉末可以进行干燥。如果粉末容易氧化，干燥应在真空或惰性气氛中进行。

2）当粉末松装密度大于 1.5 g/cm³ 时，称取样品100 g，松装密度等于或小于 1.5 g/cm³ 时，称取样品 50 g。

3）将选好的一套筛子依筛孔尺寸从大到小自上而下叠起，底盘放在最下部，试样倒在顶部的筛子中，然后装上盖子。

4）将整套筛子牢固地装在振筛机上，开动振筛机，通常振动 15 min。

5）从一套筛子中，自上而下每取出一个筛子把它里面的粉末倾斜到一边，倒在光滑的纸上；再把附在筛网和筛框底部的粉末，用软毛刷扫到相邻的下一个筛子中，然后把筛子反扣在光滑纸上，轻轻敲打筛框，清除筛子中所有的粉末。

6）称取各级粉末。各级粉末重量的总和应不少于原来取样称量的99%，否则需从新测定。

7）对用过的筛子应当及时进行清洗，方法是把筛子反扣于加了洗涤剂的超声波水浴槽中，启动超声波发生器，振荡一定时间，以洗涤清洁为准。然后取出筛子进行干燥。

（5）试验筛的修正

经常使用的试验筛用过一段时间后，由于筛孔的变形或被堵塞，不再符合原来的尺寸规格而逐渐失其标准性。因此，一般应具有另外一套经过检定的试验筛作为校验筛。其校验方法如下：

用同一种粉末样品，分别在校验筛和被校验筛上做粒度分布的测定实验，从下式求出被校验筛的修正系数。

$$X_i = \frac{J_i}{G_i} \quad i = 1,\ 2,\ \cdots,\ n。$$

式中，X_i 为第 i 级被校验筛的修正系数；J_i 为第 i 级校验筛上的粉末重量百分数；G_i 为第 i 级被校验筛上的粉末重量百分数。以后测定时，每级被校验筛所得数据，都应分别乘以其对应的修正系数，再报出结果。

（6）其他筛分方法

1）微孔筛筛分　国家标准 GB/T 13220 规定了通过对微孔筛中的粉末施以声波振荡来测定粉末粒度分布的方法。由声波发生器产生一定频率和振幅范围的声波，迫使筛框内空气振动，粉末随振动的空气流在筛面上运动，小于筛孔的颗粒通过筛孔进入下一级筛，从而实现筛分和粒度分布测定的目的。

这种筛分方法适 5 ~ 45 μm 粉末粒度分布的测定，但不太适用于片状以及易团聚的粉末。

为了便于清洗，声波筛的结构如图 3.1-4 所示。筛面采用精密电成型网，筛分面的直径不小于 65 mm。筛孔尺寸应符合 ISO 565 之规定，允许的最大标准偏差为 1.0 μm。这种薄的网状物用一镀镍的铜镍合金蚀刻的较粗的矩形格栅支撑。筛框应由非磁性金属或有机玻璃制成，内表面的粗超度应不大于 0.63 μm。筛框的高度应保证相邻两筛面之间的距离约为 25 mm。筛框与筛面之间的配合要好，密封性要好，以保证筛分时不夹粉、不漏粉。

微孔筛分振筛机有两种类型：声波筛机和真空筛分器。声波筛机的调频范围一般在 50 ~ 300 Hz，声波的振幅由输出功率（1 ~ 10 W）来控制。图 3.1-5 为声波筛机示意图。微孔真空筛分器的示意图如图 3.1-6 所示。这种装置使用的负压同一旋转的回流喷嘴相耦合，细颗粒通过筛孔被抽走，而回流喷嘴使粉末样品再次分布在筛面上，从而破碎团粒和清理筛孔。

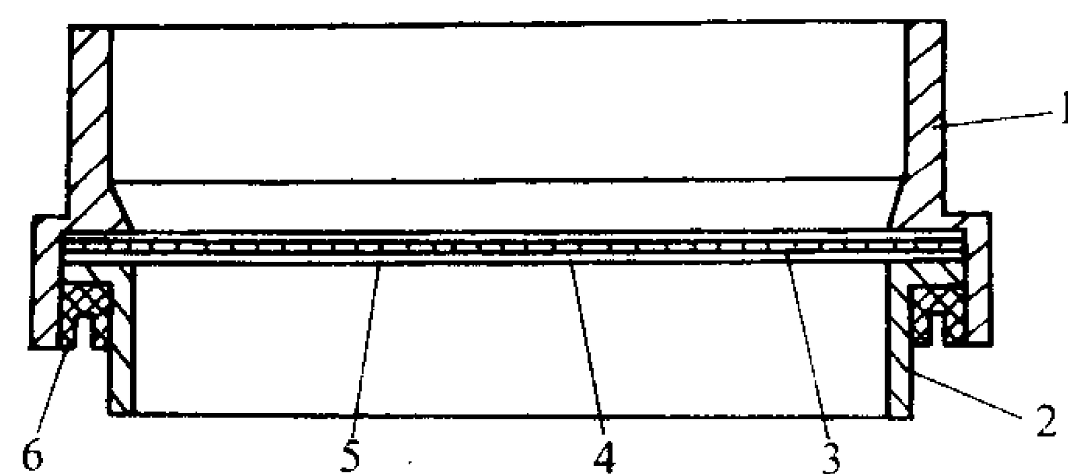


图 3.1-4　声波筛结构示意图
1—筛框；2—压圈；3—密封垫圈；4—筛面；5—金属圈；6—密封圈

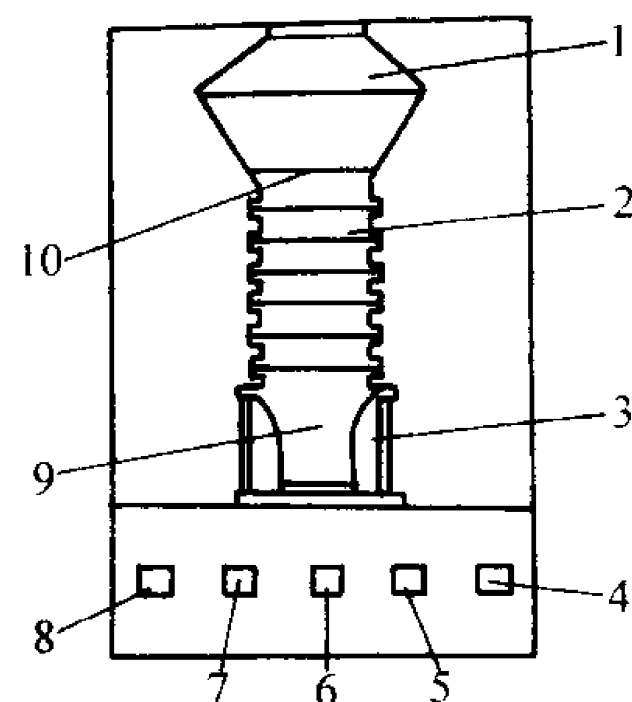


图 3.1-5　声波筛机示意图
1—声波发生器；2—声波筛；3—筛座；4—电源开关；5—振幅调节器；6—频率调节器；7—击打选择器；8—时间选择器；9—接料器；10—上膜盖

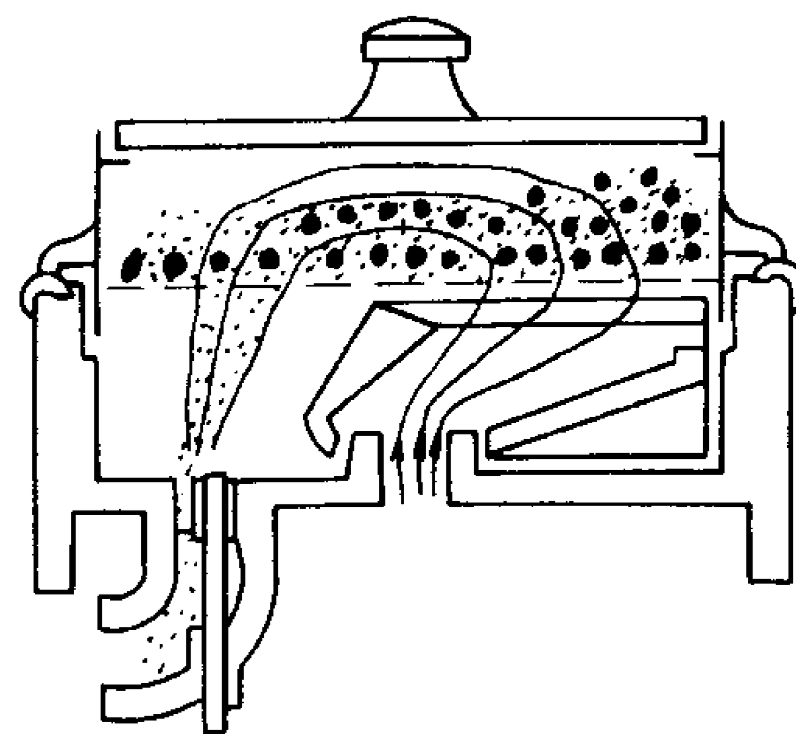


图 3.1-6　微孔真空筛分器示意图

筛分作业快速；但鉴于筛面的直径较小和筛孔细微，为了防止过载，一般试验筛称量仅为 1 ~ 3 g。用微孔筛也可进行湿筛分析。

2）湿筛分　一些难筛分的材料可用湿筛分技术顺利解决。这时，可以用一个筛子或一套筛子，也可以采用超声湿筛分装置。湿筛分操作比较麻烦，称重前需将筛分的各组分进行干燥。难筛分的材料通常都是些很细的粉末，诸如硅、铝之类，它们很少团聚，不宜采用干筛法彻底分级。

（7）筛分中常遇到的问题和对策

1）超载和堵塞　在某种情况下，当比筛孔尺寸小一半的颗粒通过筛子后，筛面上就挤满了粒度大于和接近筛孔的颗粒。在超载的筛面上，过大颗粒的重量使得接近筛孔尺寸的颗粒嵌入筛孔中，从而阻挡了其他颗粒的通过。当这些堵塞的颗粒清刷不掉时，就必须进行超声波清洗，并在洗液中加入润滑剂。

2）筛网破损　是指划破或筛孔拉长或歪扭的筛子。应该定期地用放大镜检查筛网，发现破损应停止使用；小的缺陷可用环氧树脂进行修补。

3）形状不规则的颗粒和团粒　对于一些形状不规则的颗粒，它们只能按某一特定方位通过筛孔。因此应当充分振动或摇动，以期改变所有颗粒的方位才行。要达到这一目的，往往需要尝试采用不同的振筛方法，针对不同的样品，以确定那一种方法更有效。颗粒的团聚会阻止细颗粒通过相应的筛孔。静电效应可能会导致细颗粒相互吸引，频繁地形成小团粒；细颗粒也可能附在较大的颗粒上形成瘤粒。为了

减弱团聚效应，可以使用筛分助剂，诸如粉末状的碳酸镁、磷酸三钙、憎水硅胶、活性炭、工业用抗静电剂等。这些助剂通常都是很细粉末，能通过筛孔并收集于底盘中。

(8) 筛分析的差异

对供需双方来说，筛分析虽然是最常用的粒度测量方法，但是对于同一种材料的不同筛分测试结果之间也往往存在着差异。作为一个例子，表 3.1-6 示出由同一种硅石砂取 88 个试样，采用不同的干筛分法所测粒度分布的统计结果。

表 3.1-6 88 个硅石砂样的筛分粒度分布统计结果

目数	平均质量百分数	最大值	最小值	标准偏差/%
+30	0.08	0.20	0	0.051
30/40	7.03	9.80	5.10	1.281
40/50	36.08	40.30	33.20	1.514
50/70	26.38	27.20	25.50	0.417
70/100	19.37	20.60	18.10	0.521
100/140	9.28	10.00	7.90	0.396
140/200	1.59	1.80	1.20	0.111
200/270	0.12	0.30	0	0.044

筛分测试是这样进行的：从每一批号中编分出 22 个样品，4 个批号共 88 个样品，2 套筛子和 2 个振筛机，4 名操作人员，按标准方法进行测试。如果将总的误差设定为 1，根据统计，各种误差因数的平均贡献分别为：取样 0.194；分样 0.335；套筛 0.299；振筛机 0.114；操作者 0.058。

可以看出，取样和分样合在一起对总体误差的贡献最大，这主要是由于硅石砂天然的偏析趋势，使得难以取出有代表性的样品并把它编分为更小份额的测试样品。另外，两套筛子的因素也对总体误差贡献了相当大（29.9%）的份额。

尽管对测试条件进行了控制，但由表 3.1-6 可以看出，数值变化的范围还是比较大的。

在筛分析测试中，无论是试验室内部和试验室之间，测试结果的主要差异均可追溯为样品的制备、试验设备条件和操作方法。为了减小筛分析结果的差异，有必要识别并减小以上几个误差因素所导致的影响。现分述如下。

1) 样品的制备　准确的取样是极其困难的，问题症结是偏析。如果构成粉末的颗粒都是一样大小，那就谈不上粒度偏析。然而在实际上，绝大多数工艺生产的粉末，总会存在一定的粒度分布，这时，细颗粒通过较粗颗粒的间隙而下沉，偏析也就发生了。在混合粉末中，粒度上的差异常会导致偏析的出现。

为了克服偏析效应，应当从连续流动的粉末流中，截取有代表性的试样。最简单的方法是按一定时间间隔等速移动矩形截面的容器通过粉流。取样容器的尺寸应比粉流横截面大出足够的幅度。取样完成后，要将这些不同时间采集的样品进行混合，然后再借助于分样器分出进行检验所需要的若干个试样。不遵照这些规则取样方法是一些二流的方法，多半会带来误差。还有一些取样、分样方法，诸如勺舀、锥取以及四分法和格槽缩样器等也不排除采用，只不过要注意到它们是不够理想的方法。

应特别注意取样的稳定性和均匀性，这不仅是为得到正确的结果所必需，而且是为了得到可比的结果。例如说，当要对整个样品进行缩分时，要用同一个人和同一种方法分成供分析用的小样。对大宗粉末的取样和分样，应当按 ASTM 的试验筛分法指南进行。

2) 测试设备的条件　对筛分过程更为细致的了解有助于认识保持筛分设备处于最佳状况的重要性。无论是手筛还是机械振动，在筛分过程中粉末总是在不断地相对筛孔再取向，显著比筛孔小的那一部分颗粒将首先过筛，接着是接近筛孔尺寸的颗粒。最后，筛分终止，这时能继续通过筛孔的颗粒百分数是可忽略不计的。不过，这种描述是基于试验筛和被筛分粉末均处于理想情况，即假定筛网具有尺寸完全均一的方孔，而且粉末由形状规则的块状或球形颗粒组成，其粒度分布也极为平稳。当然，这种假定同实际情况是有出入的。各个粉末样品和实验筛所固有的特征相结合将会产生另外的变数。

因为试验筛是由编织的筛网制作的，编织中网孔的偏差在所难免。两个筛子具有完全一致孔径分布的机会很少，这无疑将会影响到筛分结果的重现性。为了减小测试偏差，必须对筛孔尺寸的统一性严加控制。为此，ASTM E11“用于测试目的筛网”中给出了所限定了最低要求。这一技术规范包括到孔的名义尺寸，网丝直径和孔径尺寸上所许可的偏差，通用筛框结构参数和校准方法。另外在附录中，还提供了对有关尺寸数值进行校核的指南。

标准为粉末供需双方提供了共同的起点和进行比较的基础。为了进一步减低性能的偏差，所用筛子接近名义孔径或公差中心线的程度应当作出规定。

像分析实验室的其他设备一样，实验筛也需要定期维护以保持其性能标准。应保持其清洁、干燥，平时放置于硬纸盒内。对试验筛来说，丝网应当是绷紧的，网孔不应有变异。最好在低功率的超声波清洗器内，充以温性洗涤剂的水溶液，定期对筛子进行清洗，以防止嵌入网孔中的颗粒的累积和延长筛子的使用寿命。任何的清刷筛网的操作都有可能造成它的畸变，特别是当目数超过 80 目时，细的网丝更易于弯曲变形，乃至折断。然而在绝大多数情况下，清刷又是必不可少的，因此要特别小心才行。振筛方法也必须严加控制，以减低试验之间的结果差异。一般说来，不同的操作人员采用手振将会产生最大的差异，要定量地限定每个操作者对套筛所施加的摇动幅度和拍打的力量是很困难的。因此，很多试验室引进了机械振筛机并规定了操作程序，以减低操作者之间的差异。然而，由不同制造厂商所提供的振筛机作实验，虽然采用相近的振动时间，却得出相当分散的数据。即使采用同一厂家的振筛机作几次测试也存在结果的差异。为了减小差异和保证同一试验室数据的重复性以及试验数据之间的校正，应当开展相关的标准化试验。

3) 筛子校准的数据格式　这也是个颇为重要的问题。例如说，将一个样品通过两套筛子作试验，有两种质量百分数可供比较：一种是通过某筛子的质量百分数，另一种是计算至该筛子时，筛上累积质量百分数，如表 3.1-7 中所示。

表 3.1-7 对两套筛子的标定结果

目数	筛下质量百分数		筛上累积质量百分数	
	第一套筛子	第二套筛子	第一套筛子	第二套筛子
20	99.5	99.6	0.5	0.4
30	76.3	83.5	23.7	16.5
40	58.7	58.8	41.3	41.2
50	32.2	32.6	67.8	67.4
70	13.8	14.1	86.2	85.9
100	6.3	6.4	93.7	93.6
140	2.3	2.6	97.7	97.4
200	0.0	0.1	100.0	99.9
底盘	0.0	0.0	100.0	100.0

通过给定筛子的质量百分数更能准确反映出它是否符合标准，而筛上累积百分数要受到其上面的筛子的影响。虽然或松或紧的筛子会或多或少地将颗粒漏向下一级筛子，但是只有极少数尺寸接近网孔尺寸的颗粒很有可能传到下一级筛。因此，用以上两种质量百分数来表示校准结果有助于消除几级筛子对有问题筛子的影响。

1.2.3 沉降分析法

粉末颗粒在静止的气体或液体介质中，依靠重力克服介

质的阻力和浮力而自然沉降，由此引起悬浊液的浓度、压力、比重、透光能力和沉降质量的不断变化，测定这些参数随时间变化的规律，就能反映出粉末的粒度组成。基于沉降原理测定粉末粒度分布的方法甚多，诸如吸液管法、比重计法、沉降天平法、光透过法、光扫描比浊法、离心沉降法等；还有利用气体作沉降介质的粒度分析方法，例如 Roller 粒度分析、Sharples 微粒测定等。借助于沉降原理进行粒度分析的国际标准可分为重力沉降和离心沉降两大类。①ISO 1317 重力液体沉降法测定粉末的粒度分布：第1部分为总则和指南；第2部分为定点吸量管法；第3部分为重力沉降 X 射线比浊法。②ISO 1318 离心液体沉降法测定粉末的粒度分布：第1部分为总则和指南；第2部分为光透过离心沉降法；第3部分为 X 射线透射离心沉降法。利用沉降法测定粒度分布的国家标准有：GB 5157 金属粉末粒度分布的测定—沉降天平法；GB 6524 金属粉末粒度分布的测定：光透法。下面就颗粒在流体中的沉降定律，以及依据这一原理的各种粒度分析方法和一些相关的问题，分别加以介绍。

(1) 斯托克斯定律

当搅拌一类的外力影响终止后，于悬浊液中的颗粒尚承受3种力的作用：一是向下的重力；二是向上的浮力；三是与运动方向相反，而与其速度成比例的阻力。在这3种力的作用下，颗粒于开始瞬间呈加速运动，假定颗粒为球形，其运动方程为：

$$m\frac{dv}{dt}=\frac{1}{6}\pi x^3\rho g-\frac{1}{6}\pi x^3\rho_0 g-6\pi\eta v \tag{3.1-1}$$

式中，m、x、ρ、v 分别为颗粒的质量、直径、密度和速度。ρ_0 和 η 分别为介质的密度和黏度，g 为重力加速度，t 为时间。

该微分方程的解为：

$$v=t_0\left(\frac{\rho-\rho_0}{\rho}\right)g\left[1-\exp\left(1-\frac{t}{t_0}\right)\right] \tag{3.1-2}$$

式中 $t_0=\frac{\rho}{18\eta}x^2$。随着时间的增加，在一般试验条件下很快有 $t/t_0>10$，即 $\exp(-t/t_0)<0.001$，如此便可视为有匀速沉降。这时有：

$$v=\frac{(\rho-\rho_0)g}{18\eta}x^2 \tag{3.1-3}$$

这就是描述颗粒的沉降速率同其尺寸关系的斯托克斯定律。设在给定的时间 t 内，粒度为 x 的颗粒沉降距离为 h，则有：

$$x=\sqrt{\frac{18\eta h}{(\rho-\rho_0)gt}} \tag{3.1-4}$$

应当指出，斯托克斯定律仅适用低雷诺数（Re）时的层流情况，当 $Re<0.25$ 时，所测粒径的误差可以控制在3%以内；以后随着雷诺数的增大而急剧增加。

$$Re=\frac{\rho_0 vx}{\eta} \tag{3.1-5}$$

取 $Re=0.25$，可以推算出在给定条件可以测定的最大颗粒直径 x_{max}：

$$x_{max}=\sqrt[3]{\frac{4.5\eta^2}{\rho_0(\rho-\rho_0)g}} \tag{3.1-6}$$

例如，对一石英球（$\rho=2\ 650\ kg/m^3$）样品进行粒度分析，试验温度为20℃，取丙醇作为沉降介质（$\rho_0=804\ kg/m^3$，$\eta=2.256\ mPa\cdot s$），g 取 $9.81\ m/s^2$。代入（3.1-5）式求得 $x_{max}=116\ \mu m$。对于这一临界尺寸的颗粒，相应的 $t_0=0.2\ 664\times10^{-3}$ s，当 $t>10t_0$（$20\ 664\times10^{-3}$ s）时，该颗粒即可视为进入匀速沉降状态。基于本例的试验条件，对不同尺寸的颗粒，不难算出它们到达这一平衡速度所需的时间和当时颗粒的沉降速度，以及颗粒从原始位置下降的距离，其数值如表3.1-8所示。

表 3.1-8 本例中颗粒匀速沉降前若干参数

颗粒直径 /μm	到达匀速沉降的时间 /s	平衡速度 /mm·s⁻¹	匀速沉降前下降的距离①/mm
116	2.664×10^{-3}	6.03	0.428
50	0.495×10^{-3}	1.12	0.079 5
10	0.198×10^{-4}	0.044 8	0.003 18
1	0.198×10^{-6}	0.000 448	0.000 031 8

① t_0 均匀沉降前为加速运动，颗粒下降的距离由 $S=\int_0^{10t_0}v\,dt$ 求得。

如此看来，对于斯托克斯定律适用的粒度范围，平衡速度的到达是瞬时的，平衡前的沉降距离也是很小的。

对于重力沉降粒度分析法而言，所能测定的粒度下限主要受制于布朗运动。由于液体介质分子热运动的影响，分散于其中的颗粒将承受液体分子的无规律碰撞，从而导致颗粒表面不同部位之间形成压力差，结果产生颗粒的位移。这种运动在方向上是无规律的，对一个粒径为 x 的颗粒来说，在无外力作用时，只能从统计上说在时间 Δt 内其位置在某个方向上发生了 ΔS 的变化。这种变化将会对其沉降过程有所影响，颗粒越细所受影响就越严重，这就是说，由于布朗运动的影响，沉降粒度分析法存在可以测定的下限。ISO 13317—1 规定，当 ΔS 与 t 时间内沉降距离 Δh 之比为0.1时所对应的粒径为分析下限。仍取上面石英球沉降的例子，以该标准推算出分析下限为 0.64 μm。

以上推算都是基于球形颗粒，对其它形状颗粒的尺寸常用其等效球直径来表征，所谓等效球乃与该颗粒的材质相同并具有相同沉降速度之球体。因此，常把沉降法所测定的粒径称为斯托克斯粒径 x_{st}。

(2) 吸量管法

吸量管法是一种在设备上比较简易而结果又相当直接的粒度测定方法。它是用一种特制的吸液管，在各个不同的规定时刻于正在沉降的悬浊液的给定水平面上，抽取体积等量的悬浊液；根据其浓度的变化来测定粉末粒度组成的方法。

1) 原理　可以把斯托克斯定律写成：$x=k\sqrt{\frac{h}{t}}$，式中 $k=\sqrt{\frac{18\eta}{(\rho-\rho_0)g}}$。当对悬浊液的扰动停止后，粉末颗粒开始沉降，其速度正比于粒径的平方。经过时间 t_1 后，在深度为 h 处的 Δh 液层内将不会存在下降速度大于 h/t_1 的颗粒，而颗粒下降速度小于 h/t_1 者的浓度在层内保持不变。其理由在于：下降速度大于 h/t_1 的颗粒，即使在液体表面上，经过时间 t_1 后，已完全下降了 h 的距离，即已通过了 Δh 层；而沉降速度小于 h/t_1 的颗粒原在 Δh 层者虽已下降，但将由上层同样的颗粒来递补，致使 Δh 层中下降速度小于 h/t_1 的颗粒浓度仍属不变。因此，如已知悬浊液的起始浓度，将其静置 t_1 时间后，测定深度 h 处 Δh 层的浓度，取二者之比，就可得出沉降速度大于 h/t_1，或者说粒径 $x_1\leqslant k\sqrt{h/k_1}$ 的颗粒重量百分数。同样，分别于 t_2，t_3，…，t_n 时刻，在深度为 $h-\Delta h$，$h-2\Delta h$，…，$h-(n-1)\Delta h$ 处，抽取等体积的样品，测出相应的浓度，就可得出粒度小于 x_2，x_3，…，x_n 的重量百分数。

2) 仪器和设备　主要装置为一个带有刻度的沉降筒和与相配的 Andreasen 吸量管，其示意图如图3.1-7所示。附属设备有：恒温水浴（要求不能振动），适当大小的分散样品的器皿，超声波振荡器或高速机械搅拌器，天平（感量应≤0.1 mg），烘箱，已知重量的蒸发皿或由铝箔做成的容器

（容量不低于20 mL），干燥器，计时器（精度应优于1 s）。

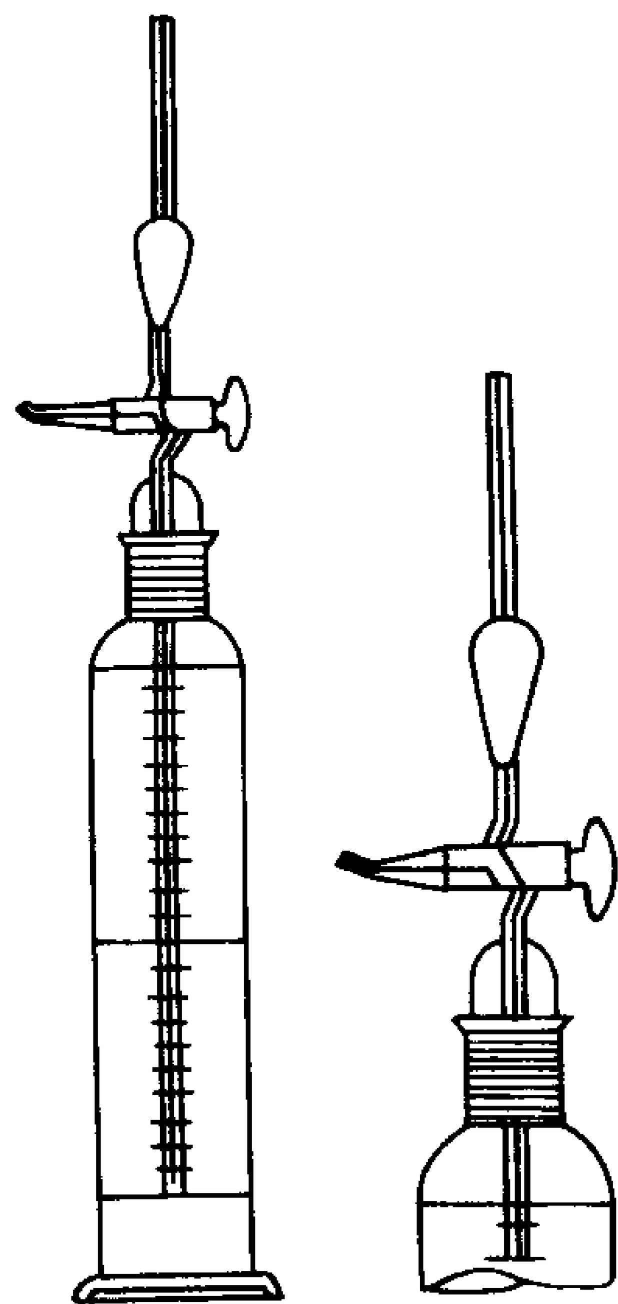


图3.1-7 Andreasen吸量管仪器

3）测量前的准备

① 样品的制备 取样和分样按ISO 8213规定进行。样品在液体中的分散按ISO 14887进行。悬浮颗粒的体积浓度控制在0.25%左右。

② 沉降筒的标定 充入蒸馏水至吸量管所在位置20 cm处，测定出这部分沉降槽的体积，精度至0.3%。一般抽取8个10 mL，并于每次抽取后测出相应的沉降高度 h_i。

③ 吸量筒的标定 清洗吸量筒并干燥。将蒸馏水部分充入沉降筒中。令阀门在抽样位置，吸水进入取样泡直至上方刻度线。阀门转至泄流位置，把水排到已称重的器皿内，将泡内和泄流管所可能残留的水轻轻吹进该器皿内。盛有水的器皿称重精确至0.001 g，求出吸量管的内体积 V_p。

④ 抽样时间的计算 根据选定的粒径和相关的试验条件，由斯托克斯定律可以算出所需的沉降时间。即：

$$t=\frac{k^2h}{x^2}$$

初始沉降高度 h_1 一般取20 cm，初始取样时间不应超过60 s，所算出粒径 x_n 不应超出斯托克斯定律适用的临界上限值，否则应调节沉降介质的黏度以满足要求。在计算时间 t 时，应当考虑到由于抽取样品所引起的沉降高度的变化。也可以按等比级数的形式选取时间，例如说依次取1，2，4，8，16，…，256 min。

4）测量操作

① 将分散均匀的悬浊液注入沉降筒，并达到20 cm的基准线。

② 从搅动的悬浊液中，抽取2份10 mL的初始样品，注入已知重量的广口器皿中。

③ 将上述初始样品置于烘箱内干燥后，再放入干燥器内冷却，待达到常温取出后，立即称重，记作 W_0。

④ 把沉降筒移入恒温套中，直到到达平衡温度，并记下该温度。

⑤ 用手指堵住活塞上的小孔，将沉降筒倒置约1 min。

⑥ 重复混样后，令沉降筒处在铅垂位置，开始计时。

⑦ 按预定的时间，借助于Andreasen吸量管以次抽取10 mL的样品，干燥，冷却，称重，记作 W_i。

⑧ 应注意到沉降高度在随着每次抽样而降低，而且在每次抽样开始和结束也略有不同。例如说，每次抽样使高度降低0.6 cm，在0时刻，吸量管尖端浸入悬浊液的深度为18.8 cm，那末在第一次抽样后将变为18.2 cm，而用来计算粒径 x_1 时应取二者的平均值即18.5 cm。对于以后的抽样，可依此类推。

⑨ 同样，抽样也要占有时间（一般约20 s），这样就要求比设定的时间提前10 s开始，而结束于该时刻的10 s之后。

⑩ 当抽取的悬浊液已相对比较清晰时，停止抽样。

5）结果的计算 相应于每一沉降高度 h_i 和时间 t_i 的斯托克斯粒径 x_i 为：

$$x_i=\sqrt{\frac{18\eta h_i}{(\rho-\rho_0)\ gt_i}}\times10^6\quad i=1,\ 2,\ 3,\ \cdots,\ n。$$

根号内各量采用m、kg、s标准单位制，x_i 以μm为单位。

小于某一斯托克斯粒径的累积重量百分数为：

$$Q_i=\frac{W_i}{W_0}\times100\%$$

在 W_0 和 W_i 中如包含有分散剂的重量，应当减去。

6）范例

样品：石英砂1#，$\rho=2\ 650\ kg/m^3$，取样2.205 g。

温度：293.15 K。

沉降液：蒸馏水，$\rho_0=999\ kg/m^3$，$\eta=1.005\times10^{-3}$ Pa·S。

分散剂：$Na_4P_2O_7$，体积浓度为0.1%。

沉降筒体积：455 mL。

吸量筒体积：9.88 mL。

粉末浓度：4.846 g/L。

分散方法：插入超声波探头1 min。

测量样品的干燥：烘箱，378.15 K。

9.88 mL的均匀悬浮液中所含 $Na_4P_2O_7$ 的质量：0.008 3 g。

9.88 mL的均匀悬浮液中所含粉末颗粒的质量：0.048 0 g。

测试结果列如表3.1-9。

表3.1-9 测试数据一览表

沉降时间/s	沉降高度/cm	蒸发皿质量/g	蒸发皿+残留物质量/g	残留物质量/g	粉末质量/g	Stokes粒径/μm	小于 x_i 的累积质量百分数/%
60	18.51	1.193 3	1.249 6	0.056 3	0.048 0	58.70	100
120	17.91	1.212 0	1.268 2	0.056 2	0.047 9	40.83	99.8
240	17.31	1.171 6	1.227 7	0.056 1	0.047 8	28.39	99.6
640	16.72	1.188 1	1.240 5	0.052 4	0.044 1	19.73	91.9
1 280	16.12	1.222 4	1.263 7	0.041 3	0.033 0	13.70	68.7
1 920	15.52	1.171 5	1.193 7	0.022 2	0.013 9	9.50	28.9
3 840	14.92	1.220 6	1.234 3	0.013 7	0.005 4	6.59	11.2
7 680	14.33	1.196 9	1.208 6	0.011 7	0.003 4	4.57	7.0
15 360	13.73	1.235 0	1.244 4	0.009 4	0.001 1	3.16	2.2

如写成频度分布为：

粒径范围/μm <3.2～4.6～6.6～9.5～13.7～19.7～28.4～40.8～58.7<

% 2.2 4.8 4.2 16.9 39.8 23.2 7.7 0.2 0.2 0

（3）光透法

光透法是根据在一定沉降高度的水平面上透过的光强随时间的变化测量出悬浊液浓度的变化，从而来测定粉末的粒度分布。它的操作较吸量管法简便，分析速度也比较快，同离心沉降相配合还可进一步提高测试速度并延伸粒度分析的下限。另外，这种方法所用的沉降槽要小，而且悬浊液的浓度也极其稀薄，因此可适用于样品量很少的情况。但是这种方法也存在一些问题，例如，它假定颗粒是不透明的；颗粒对光的衰减只同其投影面积有关；悬浊液的浓度要低到足以使两个颗粒不会同时出现在光束的同一方向上。这些情况都是比较近似的。还有，对于粒度接近或小于可见光波长的颗粒，其消光系数受多种因数影响，特别是就与颗粒本身的尺寸相关而不再是个定数；因此，把这种方法（包括离心沉

降）的测量下限扩展到亚微米级应十分谨慎；至于说测到纳米尺度，一般则是不可能的。

在光透法中，采用一束极窄的平行光，于液面下深度 h 处通过悬浊液。在沉降开始时刻（$t=0$），粉末悬浊液处于均匀状态；而且于沉降初始，在与光束交割的体积内，颗粒的浓度和尺寸从统计上讲仍处于动平衡状态，即在 Δt 时间内，从这一层悬浊液中下沉的颗粒，又被从上一层沉下的颗粒所补充。只有当经过 t_1 时间后，悬浮液中存在的最大颗粒已从液面越过光束所截平面，就不再会有最大颗粒到达光束平面，因此，在该处的颗粒浓度开始减小。根据斯托克斯公式，最大颗粒从液面下降到测试平面的时间 t_{min} 为：

$$t_{min}=\frac{k^2h}{x_n^2}$$

由于在测试过程中 h 不变，令 $k'=k^2h$，则：

$$t_{min}=k'\Big/x_n^2$$

同样，对于较小的颗粒，依次有：

$$t_i=k'\Big/x_i^2$$

如果能够测出在该层面上颗粒的浓度随时间的变化，也就势必反映出分散于悬浊液中的粉末粒度组成。

光电比浊法为这种浓度的测定提供了有效的手段。当悬浊液的浓度很小时，透过它的光强度可由兰伯特－比尔定律描述如下：

$$\lg I=\lg I_0-\int_{x_0}^{x_n}Px^2N(x)\mathrm{d}x \qquad (3.1\text{-}7)$$

式中，I_0 为不含粉末时纯液体的透射光强度；I 为透过悬浊液的光强度；P 为颗粒的消光系数、形状因子和仪器常数等的乘积；$N(x)\mathrm{d}x$ 为在光通路上存在的粒径介于 x 至 $x+\mathrm{d}x$ 之间的颗粒数。

将式（3.1-7）应用在到经不同时间沉降的悬浊，有：

$$\begin{aligned}\lg I_0-\lg I_1&=\int_{x_0}^{x_1}Px^2N(x)\mathrm{d}x\\ \lg I_0-\lg I_2&=\int_{x_1}^{x_{21}}Px^2N(x)\mathrm{d}x \qquad (3.1\text{-}7a)\\ &\vdots\\ \lg I_{n-1}-\lg I_n&=\int_{x_{n-1}}^{x_n}Px^2N(x)\mathrm{d}x\end{aligned}$$

式中 I_n 对应于最初沉降时间，而 I_1 对应于最终的沉降时间。取粒度间隔的中值 $\bar{x}_j=\frac{1}{2}(x_{j-1}+x_j)$，用 $(\Delta\lg I)_j$ 代替 $\log I_{j-1}-\log I_j$，并认为 P 和粒度无关。将（3.1-7a）方程式的两边同乘以 $\bar{x}_j$，有：

$$(\Delta\lg I)_j\bar{x}_j=Px_j\int_{x_{j-1}}^{x_j}x^2N(x)\mathrm{d}x \qquad (3.1\text{-}7b)$$

因为 $\int_{x_{j-1}}^{x_j}x^2N(x)\mathrm{d}x$ 比例于光路上粒度介于 $x_{j-1}\sim x_j$ 的所有颗粒的投影面积，所以当粒度分级足够细时，$\bar{x}_j\int_{x_{j-1}}^{x_j}x^2N(x)\mathrm{d}x$ 便比例于这一粒度范围内的颗粒的总体积。因此，各个粒度级的体积或重量百分数可表示为：

$$\Delta Q_j=\frac{(\Delta\lg I)_j\bar{x}_j}{\sum_{j=1}^{n}(\Delta\lg I)_j\bar{x}_j} \qquad (3.1\text{-}8)$$

（4）光扫描比浊法

对于一般工厂实验室来说，一种测试速度快、结果再现性好、并能给出粒度分布的方法是所希望的。光扫描比浊法就是能较好的满足上述要求的一种方法。由斯托克斯公式 $x=k(h/t)^{1/2}$ 可看出：对于一种分散均匀的悬浊液，在静置时间 t 后，所有粒径大于 x_1 的颗粒都将降至距液面为 h_1 的高度之下；所有粒径大于 x_2 的颗粒都将降至距液面为 h_2 的高度之下；如此等等。这样以来，经一定时间后由于沉降的结果，在悬浊液中便产生了随高度的浓度梯度。在 $0\sim h$ 的距离内所包含的仅为粒径小于 x_1 的颗粒，在 h_1 至 h_2 距离内存在的为粒径小于 x_1，粒径介于 x_1 和 x_2 之间的颗粒…。这时，每一高度所对应的最大粒径为：

$$x=k''\sqrt{h} \quad 式中\ k''=k/\sqrt{t}$$

如果能够求出一定时间沉降后悬浊液中相继高度间隔的浓度差，便可得出粒度组成，而光扫描比浊法就能较好的实现这一目的。

参看图3.1-8，设悬浊静置时间 t 后，用一与液面相平行的极窄的光束很快从上而下扫过沉降槽，同时记录相应于各种高度时透过光的强度。仍然借助于兰伯特－比尔定律建立起透射光强的对数差同相应粒度级的含量关系。这种关系在形式上同上述光透法的式（3.1-8）无异，只不过前者属于在固定沉降高度的层面上来观测悬浊液的浓度随时间的变化，而现在是观测经一定沉降时间后悬浊液的浓度随高度的变化。因此，在计算粒径时要分别沿用相应形式的公式。鉴于光扫描比浊法是在较小的沉降高度来测定较小的颗粒，而在较大的沉降高度来测定较大的颗粒，因此其粒度分析时间远较重力沉降光透法为短，一般沉降时间也就在 1 min 上下，扫描时间为数秒。

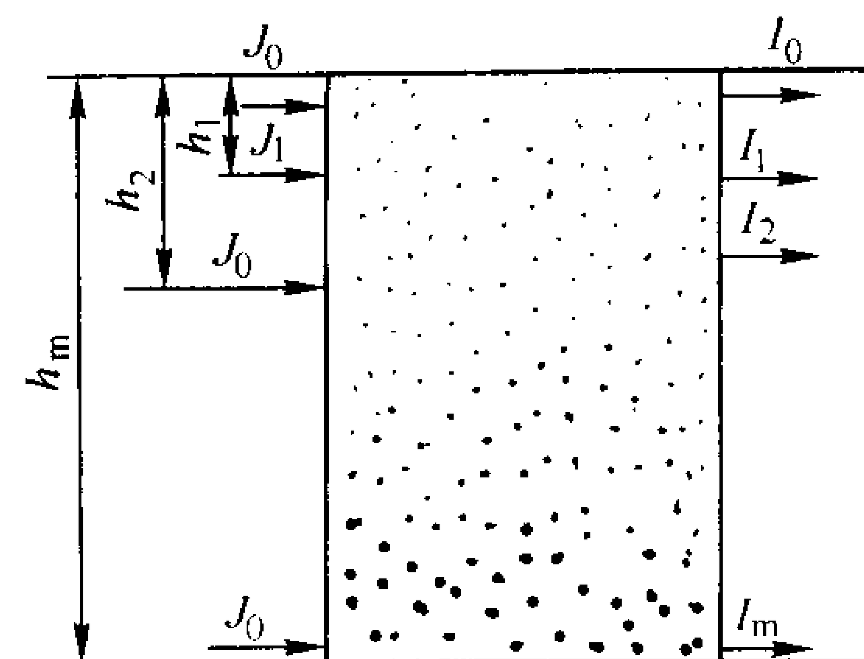


图3.1-8 光对不同高度悬浊液的透过

在测定中，光束上下扫描所用的时间 τ_n 比起扫描前的沉降时间应相当短。扫描时间同沉降高度的函数关系虽然可以是任意的，但是为了将粒度等间隔地表示在沉降曲线的横坐标上，则取 τ^2 同 h 成正比，这样以来便有：

$$x\propto\sqrt{h}\propto\tau\propto L$$

式中 L 为在 τ 时间内记录纸所走过的距离，由此可见粒度也就直接比例纸走距离。如果根据具体的试验条件，一旦由 $x_{max}=k''\sqrt{h_{max}}$ 算出最大粒径后，便可方便地在记录纸上划分出各粒度范围。

现对有关仪器作简单介绍。日立公司生产的 PSA－2 型光扫描粒度分析仪的结构简图如图3.1-9所示。从钨丝灯1射出的光，通过由2和4组成的透镜系统以及狭缝3和5成为细光束射到平面镜6上，平面镜将光束反射到凹面镜7上，此凹面镜的中心装置于透镜8的焦点上，所以由凹面镜反射的光束通过凸透镜8后将平行于沉降槽9的液面。光束的上下扫描是通过马达14和二乘方凸轮15、滚轮16以及悬臂17等一套机构来实现的。当马达匀速转动时，由于二乘方凸轮的作用，凹面镜7以匀角加速度回转，结果光束在其上的入射角和反射角将随时间的平方而变，这样以来，经凹面镜反射再经透镜8平行化的光束打在沉降槽9上的位置将随时间的平方而变。对于这种粒度分析仪，7 s 为一扫描周期，即在 7 s 内，光线自上而下以 t^2 的关系扫过整个沉降高

度。透过沉降槽的光线，经会聚透镜 10 射入积分球 11 内，再经过多次乱反射使光线照度均匀后，投射到光线倍增器 12 的光敏面上，在这里将光强转换成相应的电压面内的电位差计 17 加以记录。鉴于记录纸的匀速转动和马达 14 同步，所以在扫描开始后它所走过的距离 L 比例于扫描时间 τ，亦即比例如沉降高度的平方根$\sqrt{h}$。因此，一旦启动后，记录器便直接绘出 $I\sim\sqrt{h}$曲线。根据具体的实验条件，很容易将 $I\sim\sqrt{h}$曲线转变为 $\lg I\sim x$ 曲线，这样便使以后的粒度分布求解将变得十分简单。特别是在当今计算机的应用已普及化的情况下，通过采集 $I\sim\tau$ 信号，输入相应的实验参数，就可直接得出粒度分析结果并绘出相应的粒度分析曲线。

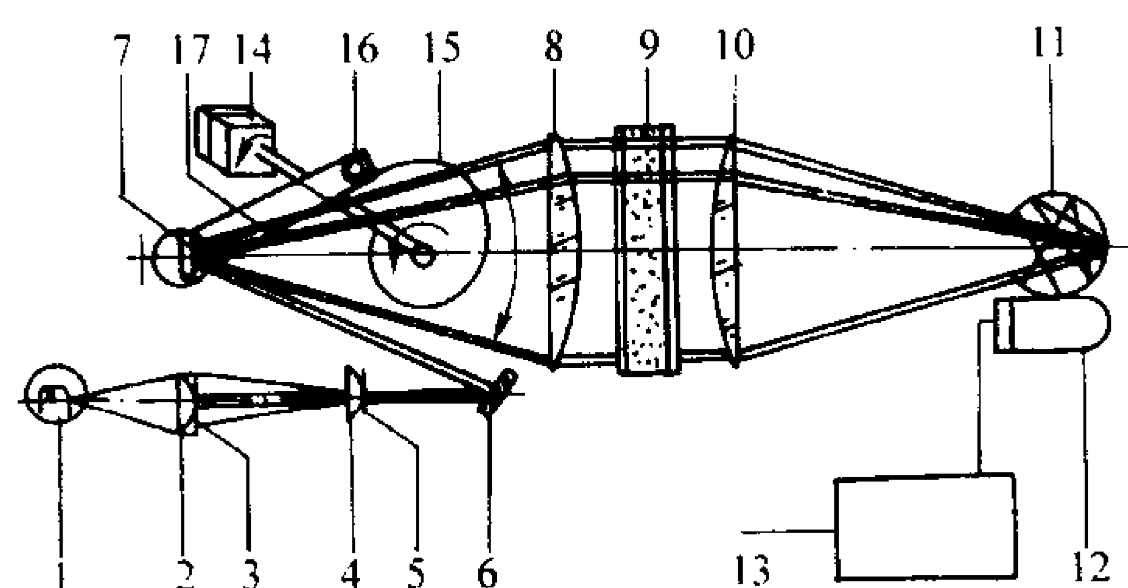


图 3.1-9　PSA－2 型粒度分析仪简图

1—光源；2—聚光镜；3—狭缝；4—透镜；
5—狭缝；6—平面镜；7—旋转凹面镜；
8—凸透镜；9—沉降槽；10—凸透镜；
11—积光球；12—光电倍增管；13—记录器；
14—同步马达；15—二次方凸轮；16—滚轮；17—悬臂

这种方法原则上可测定 1～200 μm 范围内的粒度分布(对多次扫描而言)。但在一次扫描中，鉴于一般仪器的最大沉降高度约为 60 mm，而光束的入射宽度约为1 mm（导致最小沉降高度不能小于1 mm)，从斯托克斯公式易知，无论取什么条件，在一次扫描中难于同时计测粒度差大于 10 倍的颗粒。因此，对于粒度分布较广（$x_{max}>10x_{min}$）的样品，将会出现小颗粒组份还未能在液面附近产生足够的浓度梯度，而其中的大颗粒都早已沉降殆尽。如遇到这种情况，可预先对粉末进行粗略分级，然后再分别测量；也可以根据情况从短到长，取几个不同的沉降时间（如 t，$4t$，$9t$ 等)，记录出各相应的 $I\sim\sqrt{h}$曲线，再作综合处理。

(5) 重力沉降 X 射线比浊法

当粉末中含有亚微米级的颗粒组分时，靠重力沉降到通常的深度往往需要很长的时间。例如说，对于一个直径为 0.2 μm、密度为 2.6 g/cm³ 的颗粒在水中沉降 10 cm，需要约 83 小时。因此，对于这类样品用吸量管法、沉降天平法等进行粒度测定是不实际的；而采用光扫描比浊法或离心沉降光透法，却又因为光波波长已同所测颗粒尺寸相当，而发生十分复杂的散射现象，乃至其消光系数不再是个定数，而同颗粒尺寸有关，这就使测量和校准变得十分复杂。

针对上述问题，可采用 X 射线（波长约为 0.1 nm 左右）作为入射光源，以避免小颗粒组分的散射效应；而且，由于 X 射线具有穿透性，可直接测量悬浊液的浓度，而不像用可见光那样所直接测得的仅是颗粒的有效投影面积。为了缩短粒度分析的时间，可以在测量过程中不断减低沉降高度，使相应于细粒组份的测量处于相当小的沉降高度。这样，即使对包含亚微米级粒度组份的粉末，所需的测试时间一般也不超过 1 h。

在计算粒度时仍是根据 $x=k\ (h/t)^{1/2}$ 这一公式，不过此处 h 和 t 都是变数；而在求悬浊液的浓度时则采用了 X 射线比浊法。

设样品的起始（均匀）体积浓度为 c_s，而经历时间 t_i 后，根据斯托克斯公式，所有直径大于 x_i 的颗粒都将降至液面为 h_i 的高度之下，于是，此处样品的体积浓度变为 c_i。这样以来，粒度小于 x_i 的颗粒之体积（或重量）百分数可以表示作：

$$P_i=\frac{c_i}{c_s}\times100\% \tag{3.1-9}$$

为了测定 P_i，可采用 X 射线比浊法。设有一长方体沉降槽，一束（高 0.05 mm，宽 9.5 mm）平行 X 射线束沿垂直于槽一侧的水平方向入射，当槽被所测的悬浊液充满时，透射线的透射强度为：

$$\begin{aligned}I&=I_0\exp[-\mu_c\rho_c a-\mu_0\rho_0(1-c)b-\mu\rho cb]\\&=AI_0\exp(-BC)\end{aligned} \tag{3.1-10}$$

式中，I_0 为入射 X 射线的强度；ρ，ρ_0，ρ_c 分别为颗粒、介质和沉降槽窗的密度；μ，μ_0，μ_c 分别为颗粒、介质和沉降槽窗对 X 射线的质量吸收系数；a 为槽前后窗的厚度之和；b 为悬浊液厚度；c 为样品的体积浓度。

式中 $A=\exp(-\mu_c\rho_c a-\mu_0\rho_0 b)$，$B=(\mu\rho-\mu_0\rho_0)\ b$。

对一定的仪器和样品，A、B 为常数。当沉降槽被纯液体所充满时，透射线的强度为：

$$I_L=AI_0$$

代入式（3.1-10）有：$I=I_L\exp(-BC)$

令 $T=I/I_L$，则 $\ln T=-BC$，如此有：

$$P_i=\frac{\ln T_i}{\ln T_S}=\frac{\lg T_i}{\lg T_S}\times100\%$$

调节试验条件，可使 I_L 为 1 个单位，这时便有：

$$P_i=\frac{\lg I_i}{\lg I_S}\times100\% \tag{3.1-11}$$

这样以来，测得初始透射强度 I_S 和某一时刻的透射强度 I_i 后，即可通过式（3.1-11）与 $x_i=k\ (h_i/t_i)^{1/2}$ 求出粒度小于 x_i 的体积百分数。

在测试中 X 射线束固定不动，开始前它照射在样品槽的底部。随着沉降的启动，样品槽向下移动，随着时间的增长，沉降高度逐渐减小。如果将沉降高度取作同沉降时间成反比，即 $h_i=k_1^2/t_i$（k_1^2 为比例系数)，再令 $k_2=kk_1$，将会得到一个比较简单的表达式：

$$\lg x_i=\lg k_2-\lg t_i \tag{3.1-12}$$

考察式（3.1-11）和式（3.1-12)，不难看出颇易实现粒度累积分布曲线的自动记录。有了以质量为基准的粒度累积分布曲线，就可以通过相应的数据处理提供多种形式的试验报告。美国麦克仪器公司的 Sedigaphs100 全自动粒度分析仪就是基于上述原理制造的，粒度分析下限可达 0.1 μm，测量一个样品一般为数分钟。

(6) 离心沉降 X 射线比浊法

重力沉降法需要较长的沉降时间，故对小于 5 μm 的颗粒的测定会受到一定的限制。另外还由于微细颗粒自然沉降时所受对流、扩散和布朗运动的影响加剧，斯托克斯定律的适用性将会存在问题。借助于离心沉降力的作用不仅可以加快悬浊液的沉降，而且还能在很大程度上克服上述困难。

而在测定悬浊液的浓度时，如采用可见光源，鉴于它的波长已同颗粒尺寸处在相同的量级，兰伯特－比尔定律不复成立，对此很难作出较为普遍的修正。采用 X 射线源不仅可以直接测定悬浊液的相对浓度，而且 Ladal 离心沉降 X 射线比浊仪还具有光源沿径向扫描的功能，即使对亚微米级粉末粒度分布的测定也可在数分钟内完成。

颗粒在离心沉降场中沉降受到二个方向相反的作用力，一个是离心力，一个是阻力。当离心机以匀速转动，二力平衡时，颗粒沿径向的运动方程为：

$$3\pi x\eta=\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}=\frac{\pi}{6}(\rho-\rho_0)x^3\omega^2 r \qquad (3.1\text{-}13)$$

式中，r 为轴心至颗粒的距离；ω 为离心机的转速；$\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}$ 为颗粒向外的速度；其它符号同前。

将式（3.1-13）改写为：

$$\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}=V_c=\frac{(\rho-\rho_0)}{18\eta}x^2 r\omega^2$$

与重力沉降速度 V_g 相比，有：

$$\frac{V_c}{V_g}=\frac{r\omega^2}{g}=G \qquad (3.1\text{-}14)$$

式中，G 因子表征离心沉降为重力沉降速率的倍数。

对微分方程式（3.1-13）求解，有：

$$\ln\frac{r}{s}=\frac{\rho-\rho_0}{18\eta}x_m^2\omega^2 t$$

$$x_m=\sqrt{\frac{18\eta\ln(M/S)}{(\rho-\rho_0)\omega^2 t}} \qquad (3.1\text{-}15)$$

式中，S 为从轴心到液面的距离，M 为从轴心到测量带的距离；当 $t=0$ 时，颗粒悬浊液处于均匀状态，其浓度为 c_s；在离心时间 t 后，所有大于 x_m 的颗粒都将沉淀于测量带 M 之外。

为了测定于 t_i 时间，在半径为 r_i 处的悬浊液的浓度 $C_i(r_i,\ t_i)$，或相对浓度 $p_i=C_i/C_s$，仍用X射线衰减法，这种浓度相当于大于 x_i 的颗粒在离心力的作用下沉降后的浓度。如果将沉降槽中充满纯液体时的射线透射强度调制为1个单位，下面的关系式亦成立：

$$P_i=\frac{\lg I_i}{\lg I_S}\times 100\%$$

此时，此处的浓度由 $x\leqslant x_i$ 的颗粒构成。随着时间的延长和X射线探测层向液面方向的移动，所相应的悬浊液中的最大粒径逐渐变小，其颗粒浓度也在减小，直到悬浊液中的微细颗粒组分几乎都已跨过检测面，此处液体已接近纯清。

在这种均匀悬浊液离心累积沉淀模式中，由于在分析开始时相同直径的颗粒处在不同的起始半径处，从而导致径向浓度的稀释化，对这种效应需进行必要的校正。

（7）沉降天平法

沉降天平的类型很多，其工作原理都是基于粉末沉降重量随时间而变化的沉降曲线。天平一端的金属盘悬吊在盛有均匀粉末悬浊液的沉降筒中，盘面距液面的高度为 h，距筒底的距离为 Δh。沉降开始后，粉末颗粒从不同的高度以不同的速度逐渐降落在盘上，通过自动机构，随时使天平杠杆恢复平衡。自动天平的平衡装置有电磁式和光电式两种，并配有自动记录装置，能直接绘出沉降曲线。

现在简单介绍一下如何由沉降曲线求出粉末的粒度组成。在沉降曲线上的每一点，都对应于某时刻 t 某种粒度颗粒的沉降完毕。根据时间 t_1 和沉降高度 h，通过斯托克斯公式可算出粒径 x_1，它表示经过 t_1 时间后，悬浊液中所有粒径 $x\geqslant x_1$ 的颗粒都已经降落到沉降盘上。但是在液体内会有一部分这样的颗粒，它们的粒径虽然小于 x_1，却由于其原始位置离盘面较近，在 t_1 时间内也能降落到盘上。因此，对应于时刻 t_1 的沉降总量 W'_1 中，减去这一部分细颗粒的贡献才是样品中粒度 $x\geqslant x_1$ 的全部颗粒的净重量 W_1。不难证明：

$$W_1=W'_1-\left(\frac{\mathrm{d}W'}{\mathrm{d}t}\right)_1 t_1 \qquad (3.1\text{-}16)$$

式中，$(\mathrm{d}W'/\mathrm{d}t)_1$ 表示在 $W'\sim t$ 曲线上，于 t_1 对应处所作切线的斜率，而 W_1 则为该切线的截距。

因此，对于沉降曲线（图3.1-10）的解析可以这样进行：

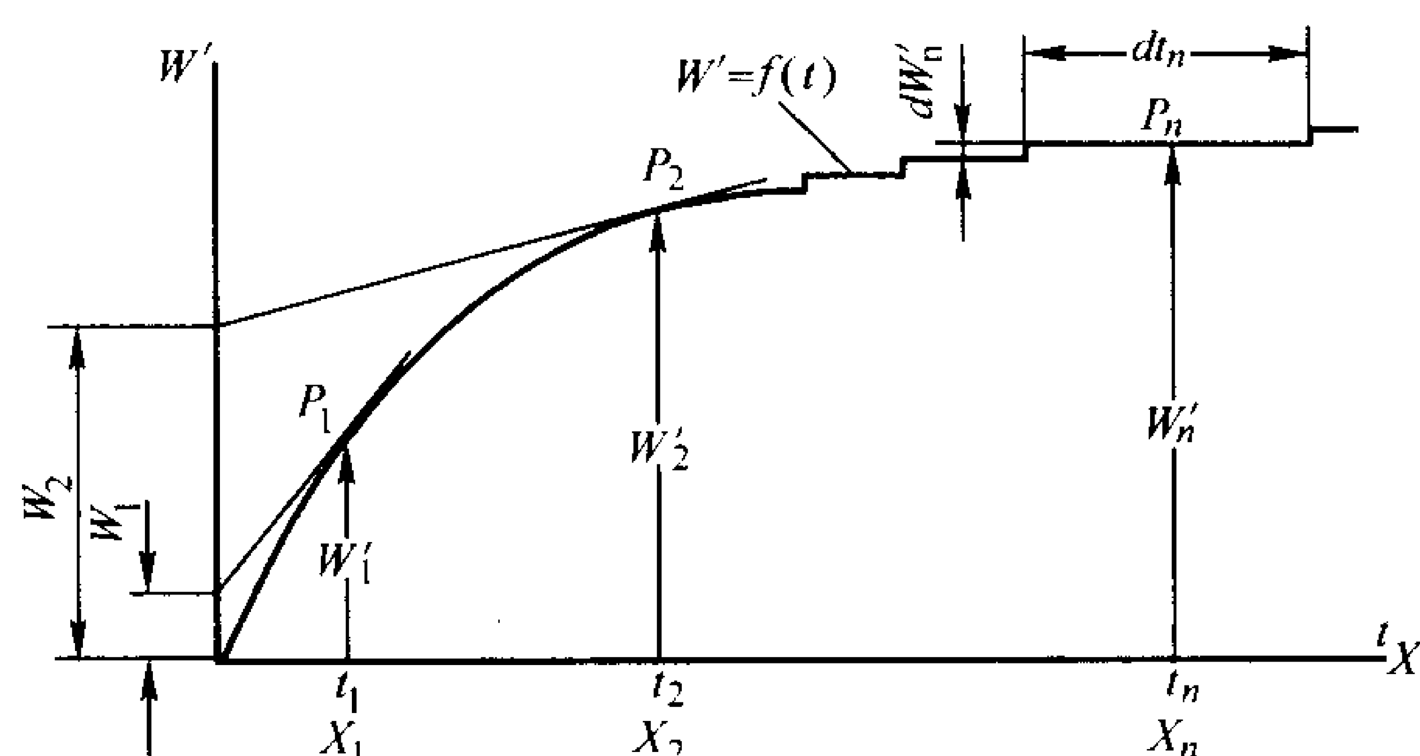


图3.1-10　图解法求 W_1

① 根据需要和实际沉降曲线的情况，取若干个时间点 $t_1,\ t_2,\ \cdots t_n$；根据样品和实验条件参数，通过斯托克斯公式算出相应的粒径 $x_1,\ x_2,\ \cdots x_n$；也可以设定粒度间隔，反算出相应的沉降时间。

② 在沉降曲线上找到与 t_i 或 x_i 相对应的点。

③ 在各点画切线，与沉降重量坐标轴分别交于 W_1，W_2，…，W_n 点。

④ 用下式计算出沉降总质量的理论值 W：

$$W=\frac{h}{h+\Delta h}\times\frac{D_P^2}{D_C^2}m$$

式中，D_P，D_C 分别为天平盘和沉降筒的直径，m 为制作悬浊液时所加入的样品质量。

⑤ 直径大于 x_i 的累积百分数为：

$$Q_i=\frac{W_i}{W}\times 100\%$$

⑥ 粒度在 $x_{i-1}\sim x_i$ 之间质量百分数为：

$$\Delta Q_i=Q_i-Q_{i-1}$$

在沉降天平粒度分析方法中，除了一些其他重力沉降法所存在的问题外，还有它特有的博伊科特效应，即在沉降过程中，沉降盘下方悬浊液的浓度逐渐降低，致使周围高浓度悬浊液向此处流动而造成的颗粒损失。当沉降时间较长时，应考虑对这种效应的修正。

作为颗粒在液体中的沉降，还要讨论一下颗粒中的孔隙对沉降过程的影响。对于有孔隙颗粒组成的粉末，建议测定颗粒的有效密度，即它在加有分散剂的沉降液体中的密度。这对所存在的任何闭孔是一种补偿，也在一定程度上补偿了所选液体不能进入的开孔部分。现在讨论一下开孔对球形颗粒末速度的影响。假定所有的孔都是同颗粒的外表面相联通的开孔，可以推算一下它对粒度测量所带来的误差。

设球形颗粒的直径为 x，它的真密度为 ρ_P 孔隙度为 ε，而被密度为 ρ_0 的沉降介质所填充的份数为 f，对其沉降速度可推导如下：

颗粒的质量可以写作：$\frac{1}{6}\pi x^3[(1-\varepsilon)\rho_P+\rho_0\varepsilon f]$

作用于颗粒上的重力为：$\frac{1}{6}\pi x^2[(1-\varepsilon)\rho_P+\rho_0\varepsilon f-\rho_0]g$

颗粒的“包络体积”为：$\frac{1}{6}\pi x^3$

作用于颗粒上的阻力为：$3\pi\eta xv$

二力平衡后的沉降速度为：

$$V=\frac{x^2[(1-\varepsilon)\rho_P+\rho_0\varepsilon f-\rho_0]}{18\eta}g$$

测量中颗粒时密度往往取作 ρ_P，相应的沉降速度则视为 $V'=x'^2(\rho_P-\rho_0)g/18\eta$。如此，所测颗粒直径 x' 对真实颗粒直径 x 的比值为：

$$\frac{x'}{x}=\sqrt{\frac{(1-\varepsilon)\ \rho_P+\rho_0\varepsilon f-\rho_0}{\rho_P-\rho_0}}$$

因此，当颗粒的孔隙完全为沉降液充满时，$x'/x=\sqrt{1-\varepsilon}$；而沉降液完全不浸润颗粒时，$x'/x=\sqrt{(1-\varepsilon)\ \rho_P-\rho_0/\ (\rho_P-\rho_0)}$。

最后还要说及一点是，从总体看来沉降粒度分析法可跨越的粒度范围上至百微米下至百分之几微米，是指不同沉降方法的结合使用，而采用单一的方法或仪器是不能作到的。

另外，沉降介质的密度一般比粉末颗粒的密度小；但也可以比它大，这时可以测定由于颗粒的上浮所发生的浓度随时间的变化，来测定样品的粒度分布。

(8) 空气沉降法

空气是一种流体，颗粒在其中沉降同样符合斯托克斯定律。鉴于空气中总是存在着微米至亚微米级的悬浮颗粒，所以空气微粒测定仪一般不能测定粒度小于 5 μm 的粉末。这种仪器是一种沉降秤，用氮气经一圆锥环组成的分散装置，将试样喷射到沉降室内，使粉末被悬浮在空气中。沉降室是一个隔热的立式铝筒，其内径为 10cm，高为 2.5m。自动天平的秤盘位于沉降室的底部，用以称量沉积的粉末的累积重量。根据斯托克斯定律，可以算出粉末的粒度分布。

另一种叫做 Roller 分析器的装置，是把粉末悬浮于空气流中来测定其粒度组成的。实际上它是一种粉末分级装置，经一个适当尺寸喷嘴流出的一股高速空气流，冲击盛在 U 形管内的粉末试样，从而将粉末分散到气流中。悬浮在空气中的粉末，通过一锥形圆柱沉降筒而上升。穿过沉降筒的空气流的速度 v 与一定直径和密度的颗粒的沉降速度相平衡时，由斯托克斯公式可算出相应的临界粒径：

$$v=29.9\times10^{-4}\rho x^2$$

式中的系数是由于 v、ρ 和 x 分别取 cm/s，g/cm^3 和 μm 为单位。

在给定速度 v_1 时，直径小于 x_1 的颗粒将从沉降筒被带入搜集系统，而较大的颗粒将降回到 U 形管中。通过采用一系列直立的沉降筒（它们的直径比分别为 1:2:4:8)，借助于恒定体积流量的气流，可以将粉末分成不同的粒度级别，其最大直径的比为 1:2:4:8（例如说分别为 5 μm、10 μm、20 μm和40 μm)。

1.2.4　激光散射法

当一束光射向颗粒集合体时，一部分透过，一部分被吸收，而另一部分被散射。被吸收的光以较长的波长再透过，这部分通常不被检测器检测。被散射的光包括原光束中被衍射、折射和反射的部分。激光散射粒度分析法就是通过散射光强的构成和空间分布同颗粒尺寸和尺寸分布之间的复杂关系来进行粒度分析的。借助于现代电子仪器和计算机技术，激光散射粒度分析仪的测量范围可从 300～0.1 μm，具有测试速度快，重复性好，可进行非接触测量等特点。但要求颗粒必须彻底分散，悬浊液要很稀薄，不能有多重散射发生。能完整地描述颗粒激光散射现象的是米氏（Mie）理论，当颗粒的尺寸同入射的激光波长相比足够大时，散射以衍射为主。米氏理论可以简化为 Fraunhofer，衍射理论。

一个位于球坐标系原点上的一个颗粒，对于波长为 λ、入射强度为 I_0 的激光束总散射强度的一般表达式为：

$$I=\frac{I_0}{K^2r^2}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}F(\theta,\varphi)\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

式中，$K=\pi/\lambda$；r 为从散射体至检测器的距离；F（θ，φ）为由颗粒散射而来的光通量。

假定颗粒是不透明的，而且它同一个薄的二维圆盘产生相同的散射花样，以及对所有的颗粒而言它们的消光效率均为 2。当颗粒大小同波长之比大于 5 倍量级且其对介质的相对折射率较高时，颗粒内折射效应同颗粒外的衍射相比可以忽略，就较小角域的前散射区而言，米氏散射理论可以简化为 Fraunhofer 的圆盘衍射表达式：

$$I(\varepsilon)=CK^2x^4\left[\frac{J_1(Kx\sin\varepsilon)}{Kx\sin\varepsilon}\right]^2=Cx^2\left[\frac{J_1(Kx\sin\varepsilon)}{\sin\varepsilon}\right]^2 \tag{3.1-17}$$

式中 J_1 为第一类一阶贝塞尔函数；x 为颗粒直径；ε 为散射角；C 为包括仪器在内的综合常数。

在对 Fraunhofer 衍射进行数据处理时，可以不需要知道材料的任何光学性能信息。对一个由不同尺寸的颗粒组成的颗粒系来说，如果颗粒在空间呈随机分布且浓度足够稀薄，则多重散射和散射线之间的干涉均可忽略，这时合成散射强度为各颗粒散射强度的累加，即：

$$I(\varepsilon)=\sum n_iI_i(\varepsilon)=C\sum n_ix_i^2\left[\frac{J_1(Kx_i\sin\varepsilon)}{\sin\varepsilon}\right]^2 \tag{3.1-18}$$

式中，n_i 系粒径为 x_i 的颗粒数。$n_ix_i^2$ 同这种颗粒的总投影面积 S_i 成正比，因此可以将上式改写为面积为基准的统计分布 S（x)；还可以借助于适当的空间滤波技术，使所收集到散射光强与粒径的 3 次方成比例，这样便可以给出以体积或重量为基准的表达式：

$$\tilde{I}\ (E)=C'\int_{x_{\min}}^{x_{\max}}V(x)[J_1(Kx\sin\varepsilon)/\sin\varepsilon]^2\mathrm{d}x \tag{3.1-19}$$

对上述积分方程求解，即可得出以体积为权的频度分布 V（x)。

典型的激光散射粒度分析仪包括激光光束、颗粉分散装置、散射花样检测器以及用于仪表控制和粒度分布计算的计算机。

一般采用 He－Ne 激光器或半导体激光器来作为光源，用来产生单色、相干的平行光束。通过光束扩展器和综合滤光器，形成一个扩展的接近理想的光波场来照射分散的颗粒体系。

样品以适当的浓度分散于液体或气体介质中，在激光散射粒度分析中粉末的分散是至关重要的，否则其结果则相应于不同分散条件下的团粒尺寸。为了消除颗粒的团聚并稳定悬浊液，通常加入分散剂，与各种物质和介质相适应的分散剂可参考 ISO 14887 的附录。此外，还要对悬浊液进行搅拌和超声分散，并往往用管道和泵组成循环系统。另外一种是借助于气流进行干粉分散，利用一种计量装置以恒定的流量将样品供给分散器，引入压缩空气造成团粒之间以及它们同器壁的碰撞，颗粒经分散后以气溶胶的形式吹入激光测量区，然后再进入真空管道将颗粒收集起来。

颗粒场进入激光束中可以有两种位置。常规情况下是在聚焦透镜之前进入平行光束中，而在所谓反傅里叶光学的情况下，颗粒场是位于聚焦透镜之后的会聚光束中。常规设置的优越，性是在透镜的焦距范围对于样品来说能找到一个合适的光程长；而在第二种设置中，虽然允许的光程长较小，但可以在更大角度下来测量散射光，这在存在亚微米级颗粒时是特别有用的。

直射光和散射光经透镜系统聚焦后打在阵列检测器上，该检测器是由许多光电二极管排成的阵列构成，每一个光电二极管接受散射到给定角度的光线，并按其强度转化为光电流。随后经电子学系统将光电流数字化并转变成表征散射花样的强度矢量。中心光电二极管元件测量的是非散射光强度，主要为原光束经各种衰减后的强度，通过计算可以给出一个自屏区，也就是说所能检测散射线强度的最小角，它同可检测的粒度上限相对应。

计算机系统用来控制测量和储存、处理检测信号，存储和计算相应的光学模型，并计算和输出样品的粒度分布。

一些早期的激光粒度分析仪所用散射角小于14°，能够测定的粒度下限约为1 μm。很多新近出品的仪器由于采用了会聚光束和更多更大的透镜，可以将散射的测量扩展到40°，因此能够测定的粒度下限可达0.1 μm。为了改善在亚微米级范围内的粒度测定，一些仪器还增加了双光束交互作用所产生的信息采集，例如在更高角度（乃至背散射）下散射强度和强度差的测定。图3.1-11为一种现代激光粒度分析仪的工作框图。

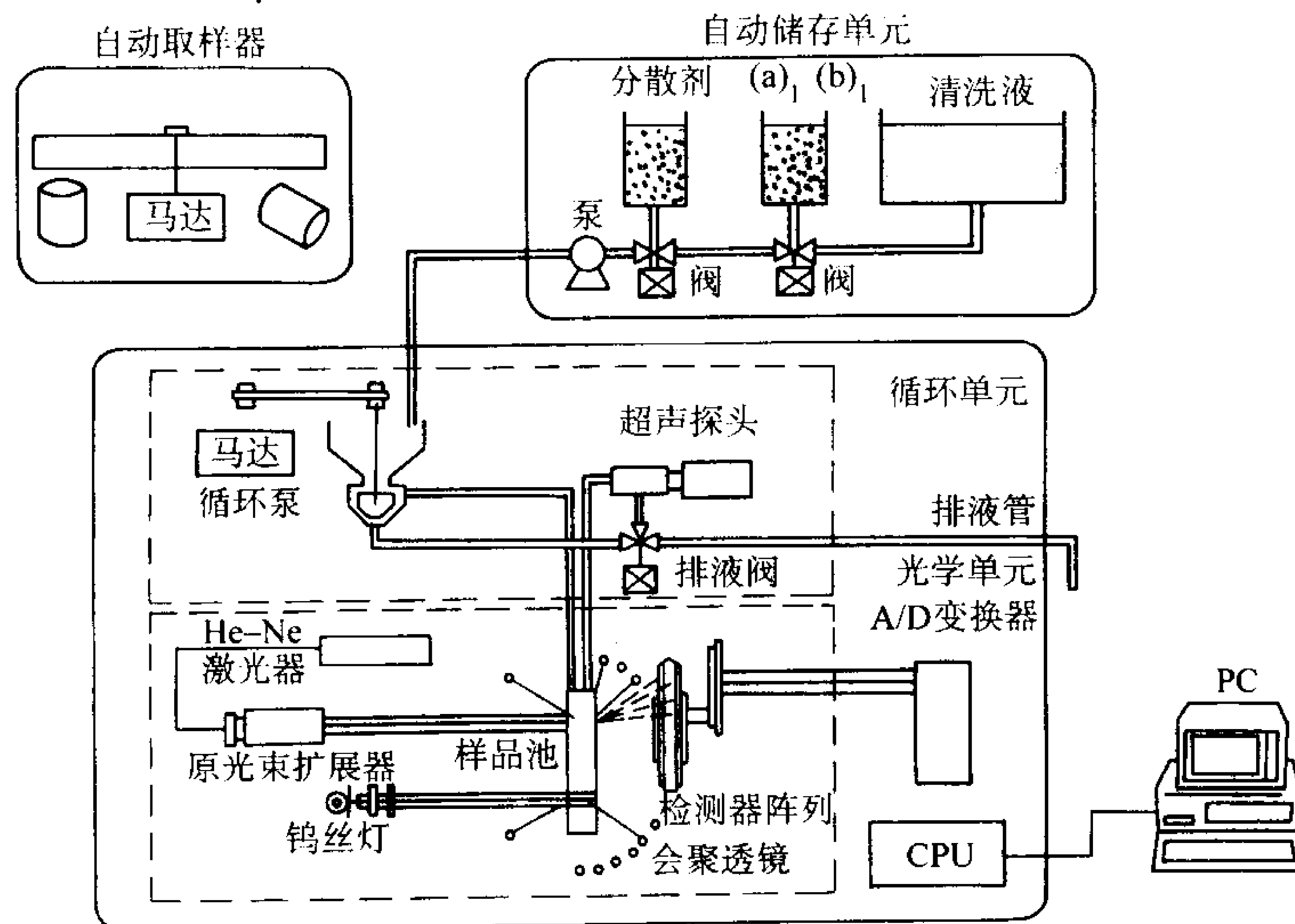


图3.1-11　激光粒度分析仪工作框图

如前所述，当颗粒尺寸变得和入射光的波长可以相比较时，Fraunhofer散射理论不再适用，而需采用Mie散射理论。由于Mie方程求解比较复杂，而一直未得到广泛的应用。随着阵列检测器和现代计算机的配置以及相关应用软件的开发，通过Mie理论进行粒度分析已不再困难。

根据Mie理论，粒度为x，相对折射率为m，在ε角r处的散射强度为：

$$I(\varepsilon,m,x)=\frac{\lambda^2}{8\pi r^2}I_0[i(\varepsilon,m)+i(\varepsilon,m,x)] \quad (3.1\text{-}20)$$

式中，m=颗粒的折射率/分散介质的折射率，当样品和分散介质确定后，m为常数。另外从样品至检测器的距离也基本为常数，而由阵列中第p个检测器所输出的电讯号$g(p)$也就反映出散射角为ε_p的光强。对一个由不同粒度组成的颗粒系，我们有：

$$g(p)=\sum_{j=1}^{m}K(p,x)f_j(x)\Delta x \quad p=1,2,3\cdots n \quad (3.1\text{-}21)$$

式中，$K(p,x)$为第p个检测体积的相应函数；$f_j(x)$为以体积为基准的粒度分布函数；Δx为粒度间隔。方程(3.1-21)的求解可采用非线性迭代法，即作为0级近似，先输入一系列粒度分布函数的初始值$f_j^0(x)$，代入式(3.1-21)，求出每一个$g_0(p)$，并将其同相应检测器的测量值$g(p)$进行比较，得出粒度分布的一级近似值$f_j^1(x)$。将$f_j^1(x)$再代入于式(3.1-21)中，重复上述过程，求得二级近似值$f_j^2(x)$；如此下去，经n次循环后，每个$g_n(p)$将会逼近相应的观测值$g(p)$，而这时的$f^n(x)$就是要求的粒度分布。

现代化的激光散射粒度分析仪一般都包括夫琅和费衍射和米氏散射两个部分，由前者测定1 μm以上的粒度分布，由后测定1 μm以下的粒度分布，最后再进行合成。

1.2.5　电敏区法

电敏区粒度分析法又称库尔特（Coulter）计数法。使悬浮在电介质中的颗粒通过一个小孔，在小孔的两边各浸入一个电极，颗粒通过小孔时，两电极之间的电阻发生变化而产生一个电压脉冲，其幅度与颗粒的体积成正比。对于这些脉冲进行放大、甄别和计数，可以测定悬浮颗粒的大小和分布。这一方法特别适用于筛分范围以下直至1 μm的粉末粒度，被测颗粒大小的级差一般在20∶1之间，上限大至300 μm，下限小至0.6 μm。

(1) 基本原理

库尔特计数法的基本依据是：当一个小颗粒通过小孔时所感应的电压脉冲与颗粒的体积成正比。仪器测试的可靠性取决于这一假定的正确性。

现在来简单推导一下相应的关系式。

图3.1-12(a)表示一个颗粒正在通过小孔；图3.1-12(b)表示一个颗粒和小孔单元。

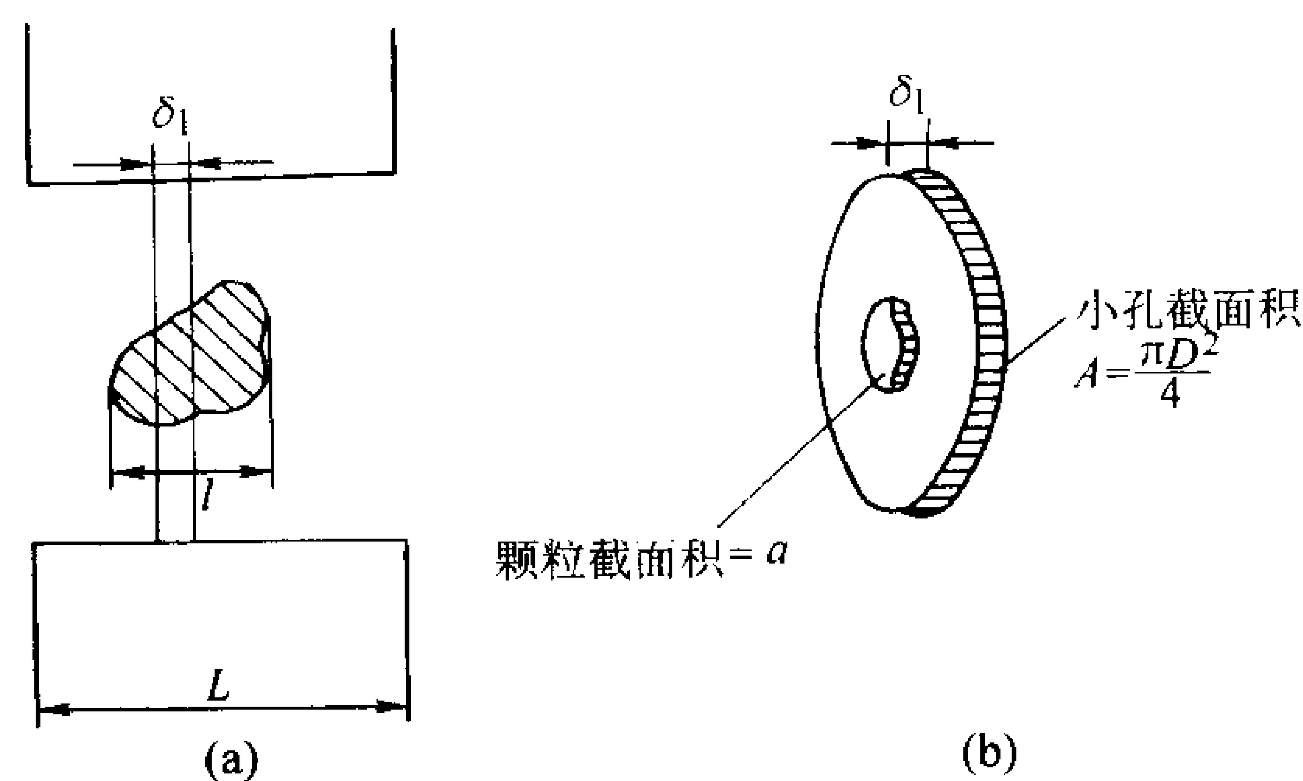


图3.1-12　颗粒通过Coulter计数器小孔的通道

当无颗粒通过时单元的电阻　$\delta R_0=(\rho_f\delta L)/A$。

而包含一个颗粒的单元的电阻是两个电阻的并联：

$$\delta R=1/\left[\frac{A-a}{\rho_f\delta L}+\frac{a}{\rho_s\delta L}\right]$$

式中，ρ_f，ρ_s分别为电介质液体和颗粒的电阻率；A，a分别为小孔和颗粒的截面积。

因此，由于颗粒的存在，该单元电阻改变为：

$$\Delta R=\delta R_0-\delta R=\frac{-\rho_f a\delta l}{A^2}\left(1-\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)\frac{1}{\left[1-\left(1-\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)\frac{a}{A}\right]} \quad (3.1\text{-}22)$$

实际上，由于颗粒表面氧化膜的作用以及亥姆霍兹双电层和伴随的溶剂分子的惯性作用，使颗粒的电阻率变得很大，以

8

致 ρ_f/ρ_s 项可以略去不计。如此，式（3.1-22）变为：

$$\Delta R = -\frac{\rho_f a\delta l}{A^2}\Big/\left(1-\frac{a}{A}\right) \tag{3.1-23}$$

这一电阻的变化所产生电压脉冲为 $I\Delta R$，I 为回路中的电流。从式（3.1-23）看来，颗粒所感生的电压脉冲幅度并不同其体积成比例。但可加上修正函数 F，使仪器测到感生脉冲同颗粒的体积 v 成正比，即：

$$\Delta R = \rho_f \frac{v}{A^2} F \tag{3.1-24}$$

假定颗粒为球形，其直径为 x，当 $(x/D)^3$ 很小时，

$$F = 1 + \frac{2}{3}\left(\frac{x^3}{D^2 L_e}\right) + \frac{2}{3}\left(\frac{x^3}{D^2 L_e}\right)^2 + \cdots$$

式中，L_e 为小孔的有效长度。这是根据对聚苯乙烯小球标样的测定得到的。随着 x/D 的增加，所产生的电压脉冲将大于由假定比值所预期的脉冲幅度，因此，所测颗粒较大时尺寸偏大。

（2）仪器与操作

仪器的操作原理如图 3.1-13 所示。利用可控制的真空使液体流经蓝宝石制成的小孔进入玻璃管，并引起水银虹吸管不平衡。关闭阀门，由于水银虹吸管的平衡作用，使液体继续流动。利用起止接点，使水银柱前进时驱动计数器。起止接点安装的位置恰好使一定体积（0.05 mL、0.5 mL、2.0 mL）的电解液流经小孔时能进行计数。用浸置在小孔两边的电极检测通过小孔回路的电阻。每当一个颗粒通过小孔时，颗粒置换部分电介质，引起电阻改变，而产生一个电压脉冲，其幅度比例于颗粒体积。一系列的脉冲被放大、甄别和计数。被放大了的电压脉冲输入一个具有可调阈级的阈电路，所有阈级以上的脉冲均被计数，此计数表示大于某可测体积的颗粒数。有些仪器具有上下阈电路，因而可以对介于两个可测体积之间的颗粒进行计数，也就相应于某一体积区间的频度。在不同设定阈内进行一系列的计数，就可得出以数目为基准的颗粒的体积大小分布。

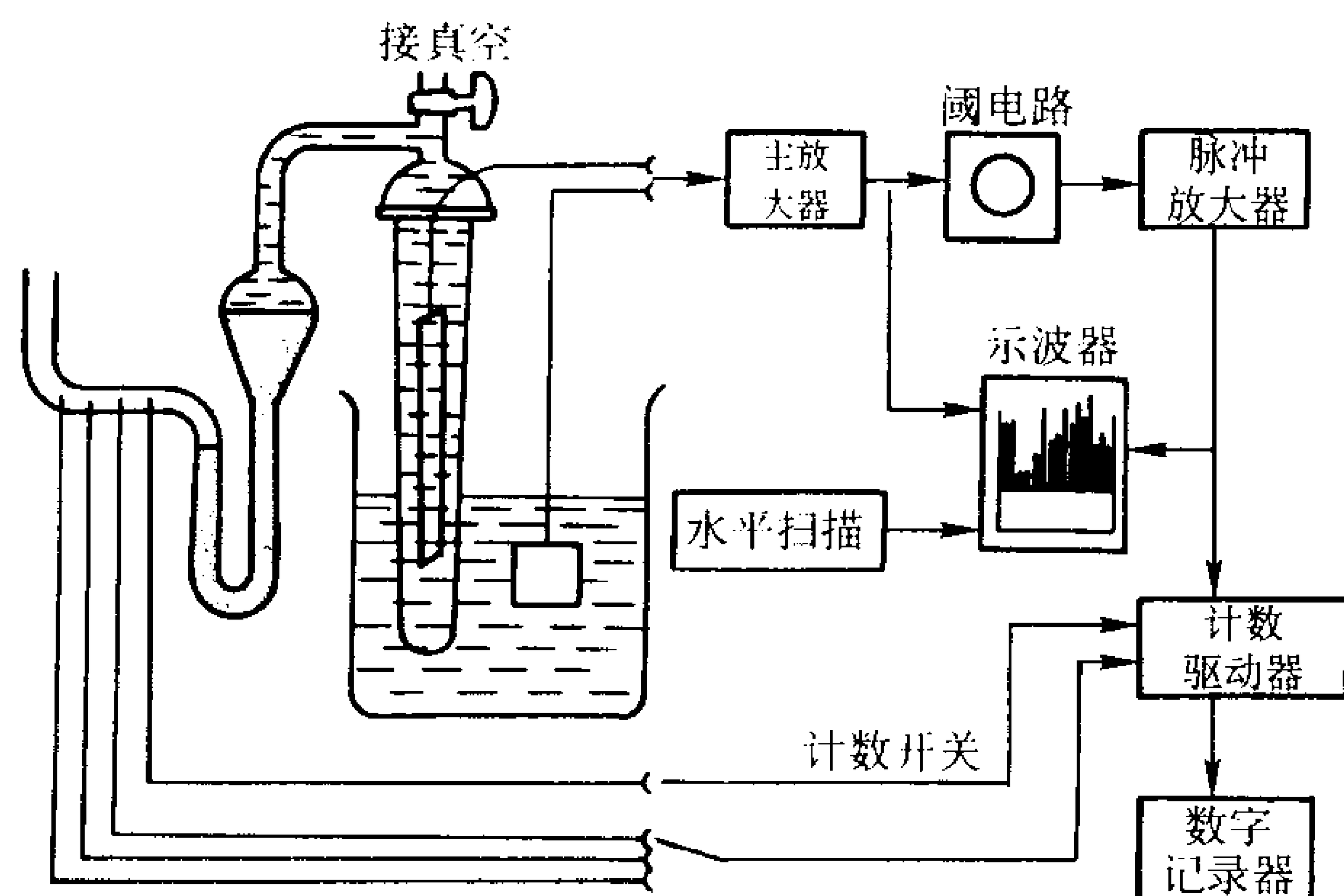


图 3.1-13 Coulter 计数器示意图

（3）样品的制备

首先应当将所用的电解质过滤以保证其中没有颗粒。对于金属粉末最好用普通盐类的水溶液，诸如钠和钾的磷酸盐（碱性的）、氯化物、硫酸盐或硝酸盐（中性的）。电介质的电导率约为 2 000 mho·m/小孔直径，可以加入阴离子或非离子分散剂，必要时还可进行超声分散。对于含油的样品，采用可溶油的有机电介质。为了避免在电敏区由于重合产生过多的寄生脉冲，样品的体积浓度限于（1～50）$\times 10^{-6}$，具体视粒度分布而定。

（4）其他有关问题

1）颗粒密度的影响　定义 $x|\rho-\rho_0|^{1.5}$ 为粒度－密度判据，当它的值大于 500 时，由于沉降效应，即使取高粘度介质并将悬浮进行强烈搅动，电敏区粒度分析法的结果也是不可信的。所能检测的最大粒度 x_{max} 与其密度 ρ 的典型值如下：

ρ/g·cm^{-3}	2	5	10	17
d_{max}/μm	500	62	19	8

2）颗粒形状的影响　颗粒通过敏感小孔时所产生的电压脉冲主要与颗粒的包络体积有关。据称，颗粒的形状、粗糙度对分析结果的影响很小。对于非金属多孔材料，所测得的包络体积可能是其骨架体积的几倍。然而对于多孔金属粉末，则可能由于孔在电场内的排列所构成的电导而使所测结果偏低，除非在孔中渗入非导电材料。

3）金属颗粒表面氧化膜的击穿　绝大多数金属颗粒表面的氧化膜是不导电的，产生一种绝缘层阻抗。当通过敏感区的电流是够高时，横跨表面层将产生 1～3 V 的电势，将表面绝缘层击穿，如此导致仅有部分脉冲周波产生，结果颗粒的感生电压脉冲幅度被错误地变小了。可以通过适当的表面涂层以增加颗粒的表面阻抗，并控制孔电流低于导致发生击穿的量值。

4）重合效应　在实际测试中，于每一瞬间并非都是颗粒以单个形式穿过小孔。如果两个颗粒同时在小孔附近的电敏区内，将感生两个重叠的脉冲，因此，要有一定的分离限度，在此限度内不能分辨出两个脉冲而会造成漏计。另一种情况是：两个颗粒中任一个单独所产生的脉冲均低于临界阀，但加起来却产生一个高于临界阈的脉冲。这些颗粒的大小必定是相差不多（其感生电压接近于阈电压），而且它们靠得很近。为了减低这种重合效应，除了要尽量地减少悬浮液的浓度外还可以对漏计进行修正。

由库尔特计数器制造厂所提供的修正公式为：

$$N = n + Pn^2$$

$$P = 2\cdot 5\left(\frac{D}{100}\right)^3 \times \left(\frac{500}{V}\right) \times 10^{-6}$$

式中，n 为实测计数；N 为真实计数；D 为小孔的直径（μm）；V 为每次计数所用检测悬浮液的体积，μL，系数 2.5 是用标准样品对仪器进行标定后确定的。

1.2.6 飞行时间法

Galai 仪器是最早用来计量粉末颗粒尺寸的仪器之一。这种仪器曾一度由 Brinkmann 公司在美国广为销售，因此，有时也称其为 Brinkmann 粒度分析仪。它的基本原理如图 3.1-14 所示。由激光器所产生的激光经聚焦形成一线很细的光束，通过一个转动的楔形棱镜将激光束转动，在含有待测颗粒的样品槽内划出一个圆形轨迹。颗粒的形体大小由激光束掠过它时所需的时间来决定。当颗粒以其最大宽度同光束相交割时，该仪器才予以测定，而不记录交割偏离中心的或在聚焦“询访带”之外的颗粒。仪器还装配有摄像机，可在与转动激光束垂直的方向上观察正在被表征的颗粒。用细的标准物质对这种仪器进行了标定，它所测定的应是 Feret 粒径的一种。采用 Galai 飞行时间粒度分析仪对欧洲标准物质委员会所提供的 BCR－67 粒度分析标样进行了测定，所得累积粒度曲线同给定值相当一致。

Lasentec 公司制造了另一种类型的飞行时间粒度分析仪。这种仪器常被用来作为材料生产的在线监控。图 3.1-15 示出这种仪器的基本组成。聚焦的激光束可以沿位于颗粒边界上的任何两点连成的直线跨越颗粒，两点之间的距离为弦长。在规定的时间内所测弦长的数目按照不同的尺度范围分别存入 28 个分布谱道内。这种弦长分布的综合统计可以追踪在实际工艺过程中粉末颗粒形状、尺寸和结构的变化。

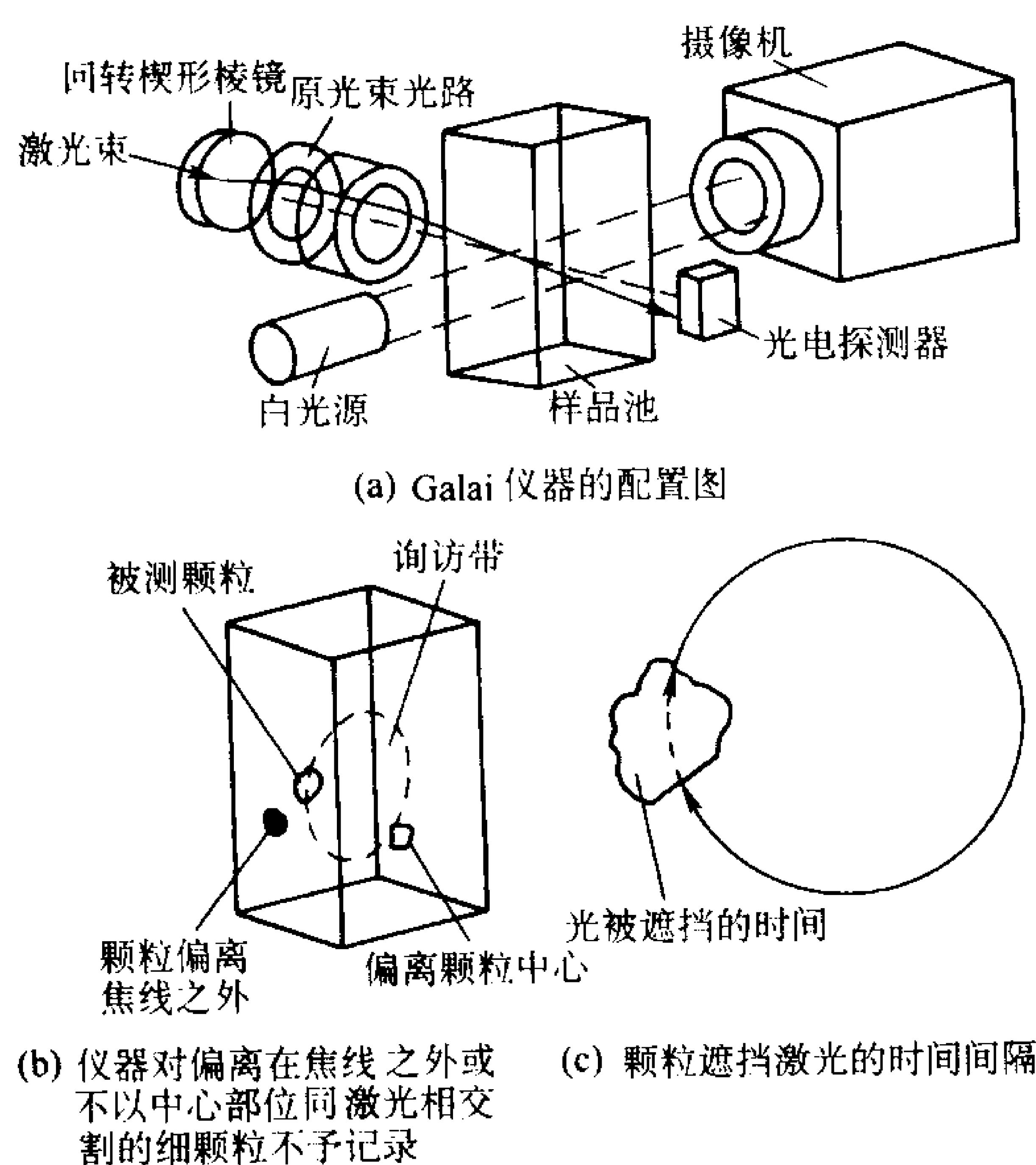


图 3.1-14 Galai 粒度分析器

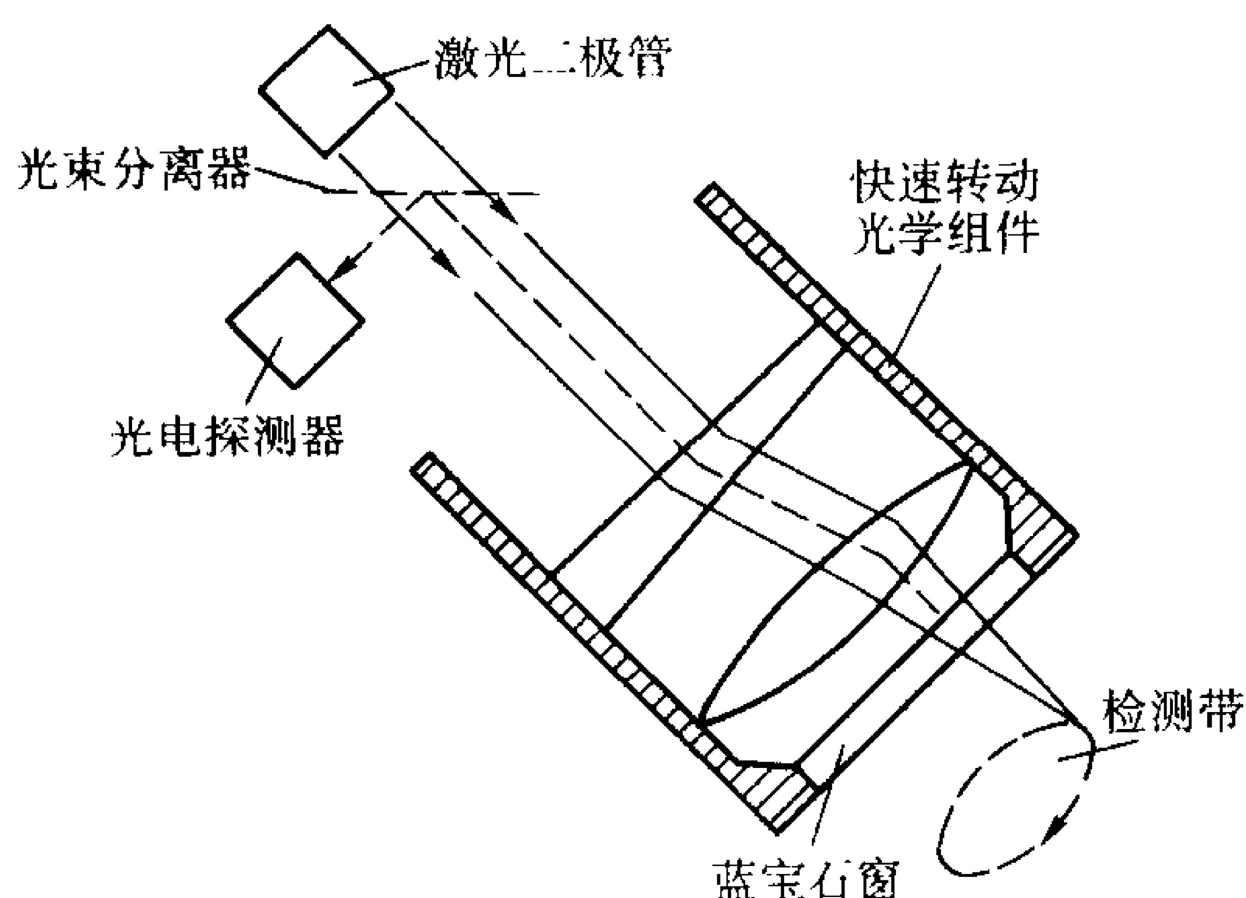


图 3.1-15 Lasentec 聚焦激光束反射测量系统

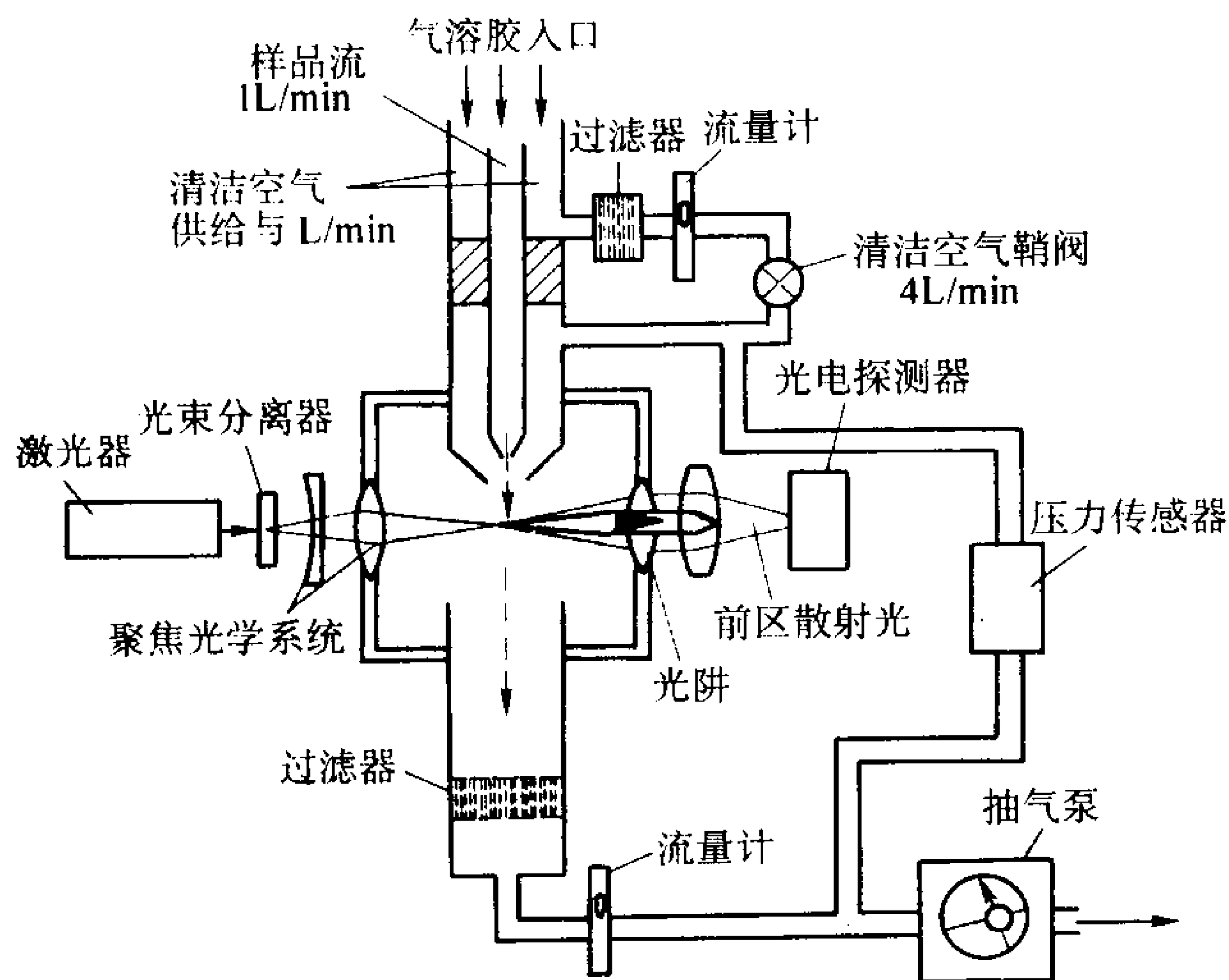


图 3.1-16 TSI 空气动力学粒度仪的结构框图

ISI 公司研制了一种空气动力学粒度分析仪，被测定的粉末首先需转化为气溶胶形式再引入分析仪，其基本结构如图 3.1-16 所示。激光经分离器后形成相距为 125 μm 的两束，射向距喷口 200 μm 下方的气溶胶流中。外围的气溶胶经过滤变为清洁的空气鞘，将要表征的气溶胶限定在测量带的中心区。供气寻访带的空气将气溶胶中的颗粒加速，由于彼此的质量不同而获得不同的速度。测量颗粒跨越两激光束之间的距离所需的时间，就可测出其飞行速度。这种仪器能够测定的粒度范围为 0.5～30 μm，用聚苯乙烯标准球对其进行了标定。由这种仪器所测定的粉末粒度参数为颗粒的空气动力学直径。所谓空气动力学直径是这样一个球体的直径，它的密度为 1 个单位，而且在相同的气流中与待测颗粒具有相同的速度。这种空气动力学直径与其它方法所测的颗粒尺寸有所不同，对相关的数据应当从一定学术意义上进行诠释。一些文献就飞行时间粒度分析法，同一些常用的方法（诸如显微镜图像分析法和激光衍射法）所测粒度之间的关系进行了研讨。1994 年，TSI 公司宣称他们已生产出更为先进的 3320 型空气粒度分析谱仪，其中采用了双波峰光学技术。这种新型的仪器能够在 1 000 个颗粒/cm^3 的条件下工作，其所测的空气动力学直径范围为 0.5～20 μm。

1.2.7 费氏亚筛分析法

费氏（Fisher）亚筛分析仪是一种简易、价格便宜的空气透过式仪器。平均粒度和孔隙度可由仪器上的 Fisher 图读出。这种仪器在工业上有着广泛的应用，特别适用于对工艺过程的控制仅需要相对值的场合。它所测定的粒度范围为 0.2～50 μm，但不要把所测结果理解为准确的粒度值，最好叫做“Fisher 数”。不可将 Fisher 数同其他方法所测定的粒度结果相比较；因为它们之间通常并不存在相关性。

（1）基本原理

Fisher 粒度分析法是基于空气通过粉末压坯时的 Kozeny－Carman 方程，该方程把气体的渗透性同粉末层的比表面积、孔隙度、密度等联系起来，借以求出比表面积，再由比表面换算成体积表面积平均直径，亦称 Sauter 平均直径，用来表示粉末粒度。根据推导，如各物理量分别采用如下的单位制，则粉末的比表面平均粒度有下列表达式：

$$x_{v,s} = \frac{60\ 000}{14}\sqrt{\frac{\eta\sigma L^2\rho M^2 F}{(ALP-M)^3\ (P-F)}} = c\sqrt{\frac{L^2\rho M^2 F}{(ALP-M)^3\ (P-F)}} \qquad (3.1\text{-}25)$$

式中，$x_{v,s}$ 为粉末的体积表面积平均粒度，μm；η 为空气黏度，$g\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}$；$\sigma$ 为针阀通导率，$cm^3\cdot s^{-1}\cdot cm$ 水柱；$c = \frac{60\ 000}{14}\sqrt{\eta\sigma}$，一般称为仪器常数，$cm^{3/2}$；$L$ 为粉末试样层的高度，cm；ρ 为粉末颗粒的真密度，$g\cdot cm^{-3}$，M 为粉末试样的质量，g；A 为粉末试样层的横断面积，cm^2；P 为粉末试样层前的空气压力，cm 水柱；F 为粉末试样层后空气的压力，cm 水柱。

取粉末试样的质量与其真密度在数值上相等，即 $M=\rho$，则 $L = 1/A\ (1-\theta)$。θ 为试样层的孔隙度。如此，可将式（3.1-25）改写为：

$$x_{v,s} = \frac{cL}{(AL-1)^{3/2}}\sqrt{\frac{F}{P-F}} \qquad (3.1\text{-}26)$$

取 $A = 1.267\ cm^2$，则 $L = 0.789\ 3/\ (1-\theta)$。取 $P = 50$ cm 水柱；$c = c_1 = 3.8\ cm^{3/2}$（即为校准好一挡后的结果）；代入式（3.1-26），我们有：

$$\frac{F}{2} = \frac{1}{\frac{0.359\ 8\ (1-\theta)}{x_{v,s}^2\theta^3} + 0.04} \qquad (3.1\text{-}27)$$

如取 $c = c_2 = 7.6\ cm^{3/2}$（即为校准好二挡后的结果），由式（3.1-27）算出的 $x_{v,s}$ 应乘以 2 才是粒度值。

根据上述算式，可使计算图表化。为此，绘出粒度读数板。以孔隙度 θ 为横坐标（其范围为 0.4 至 0.8，分度间隔为 0.005），试样高度 L 为纵坐标，由 $L = 0.789\ 3/\ (1-\theta)$ 作出一根高度线，供压制试样之用。以 θ 为横坐标，$F/2$ 为纵坐标，$x_{v,s}$ 为参数，由式（3.1-27），画出各种 $x_{v,s}$ 值的曲线簇，这就是粒度读数板的由来。对于与试样高度相应的空

隙度，根据压力计前臂的水位高度 $F/2$，在读数板上对粒度读数（当用第一挡时，为直接读数；当用第二挡时，读数应乘以 2 才是粒度）。

(2) 仪器与操作

该仪器由真空泵、过滤器、稳压管、压力计、针阀和粒度读数板等组成，如图 3.1-17 所示。

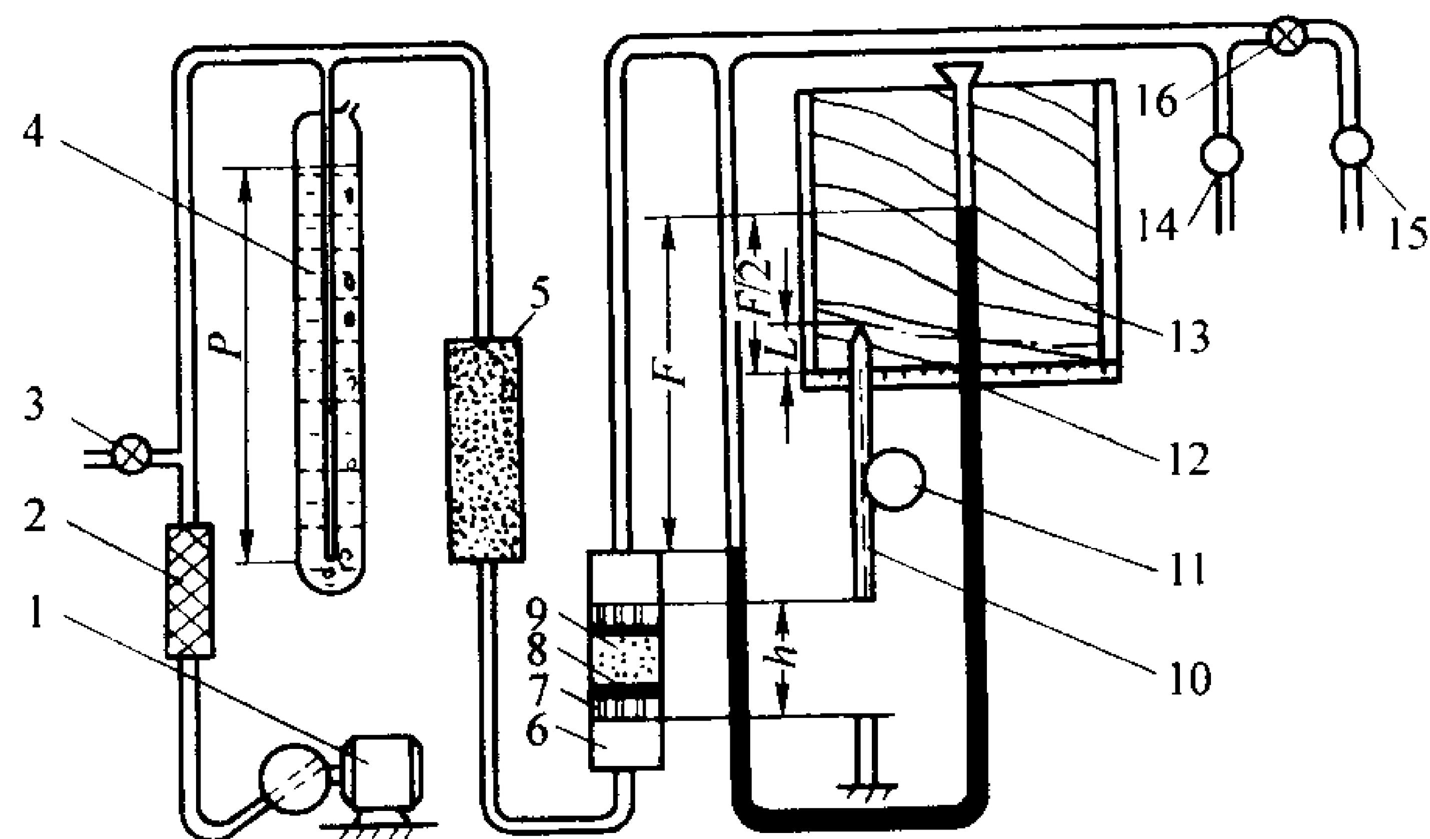


图 3.1-17　费氏仪装置简图

1—空气泵；2—过滤器；3—调压阀；4—稳压管；5—干燥剂管；6—试样管；7—多孔塞；8—滤纸垫；9—试样；10—齿杆；11—手轮；12—U 形压力计；13—粒度读数板；14、15—针阀；16—换挡阀

当仪器接通电源后，空气泵开始工作，压缩空气经由过滤器滤去其中的灰尘杂质，再经稳压管稳压后进入干燥剂管除去含有的水分，最后经试样管至 U 形压力计。由于试样管中被测粉末压块的阻力，而产生一定的压力降，被测粉末粒度越细，产生的压力降越大，U 形压力计水柱上升的高度越低，在粒度读数板上读出的值就越小。鉴于簇中曲线的数目有限，当指示器位于计算图上两曲线之间时，以内插法求出分析结果。

1.2.8　显微镜与图像分析法

显微镜法是一种可以用来观察颗粒形状和测量颗粒尺寸的方法，所以常视为颗粒分析的权威方法。光学显微镜的测定范围为 150 ~ 0.5 μm，小于 0.5 μm 者必须用电子显微镜观察。由于用显微镜观测时所需试样量非常少，所以对试样的代表性要求严格。因此取样和制样的方法必须规范，观察的视场和统计的颗粒也应当足够多。近年来显微镜法有很多进展，出现了与其配套的图像分析仪和相关的应用软件，大大提高了粒度分析的速度和准确度。

利用图像分析进行粒度测定的方法的国际标准现在仍然处在 DIS 阶段：ISO/DIS 13322 粒度分析 - 图像分析法，相应的国家标准尚未建立。

前已说过，对于形状不规则的颗粒可用等效球直径来表征其尺寸。而在显微镜下对不规则投影图像进行分析时，就会有不同的测量方法，下面是一些可采用的尺度图 3.1-18。

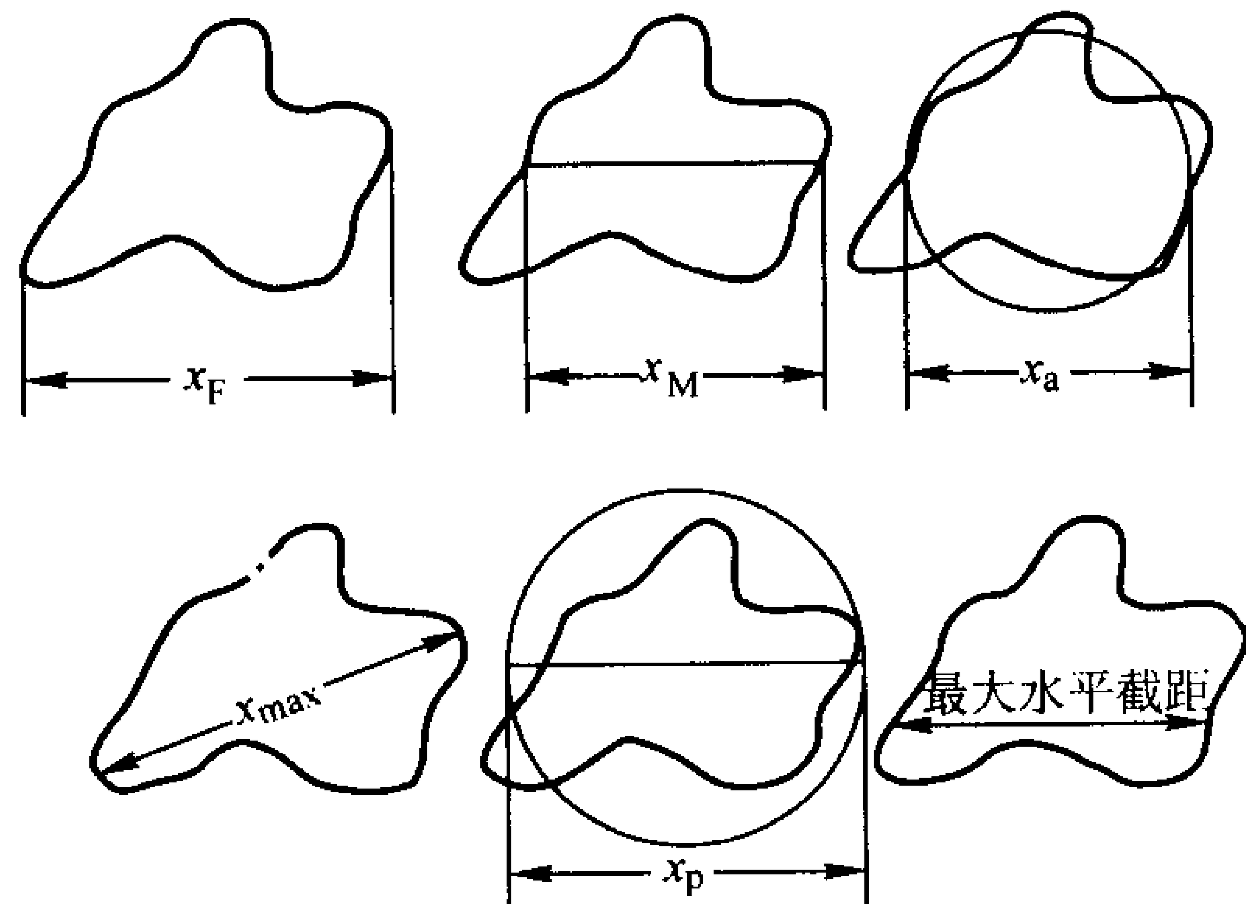


图 3.1-18　测量不规则状颗粒的各种方法

Feret 粒径（x_F）：在测量方向上颗粒的最大长度，它由目镜测微尺的垂线与颗粒投影轮廓线相切的两条平行线之间的距离来表示。

Martin 粒径（x_M）：将颗粒图像面积等分的直线长度，要求所有颗粒都是沿同一方向进行测量。

投影面积粒径（x_a）：与颗粒的二维图像面积相等的圆的直径。

周长粒径（x_P）：与颗粒图像周长相等的圆的直径。

最大尺寸（x_{max}）：每个颗粒的最大 Feret 长度，没有固定的方向。

最大水平截距：在固定方向通过颗粒作出的最长线的长度。

Feret 粒径最容易进行人工测量；一个颗粒的平均 Feret 长度同其图像的外接图形周长 P_{CH} 相关，其关系式为：$\overline{x}_F = P_{CH}/\pi$。

Martin 粒径与颗粒的体积比表面积 S_V 相关，其关系式为：$x_M = 4/S_v$. 而对于估计颗粒的实际横截面积，投影面积粒径 x_a 最合适。

x_M、x_a、x_F 这三种粒径彼此有一定的关系，一般是：$x_M < x_a < x_F$。对于给定的测量它们的比值是稳定的。可将比值 x_F/x_M 作为一种形状因数，对于球形颗粒它等于 1，当趋向针状时，其值增大。借助于图像分析仪，很容易测定周长粒径和最大水平截距。

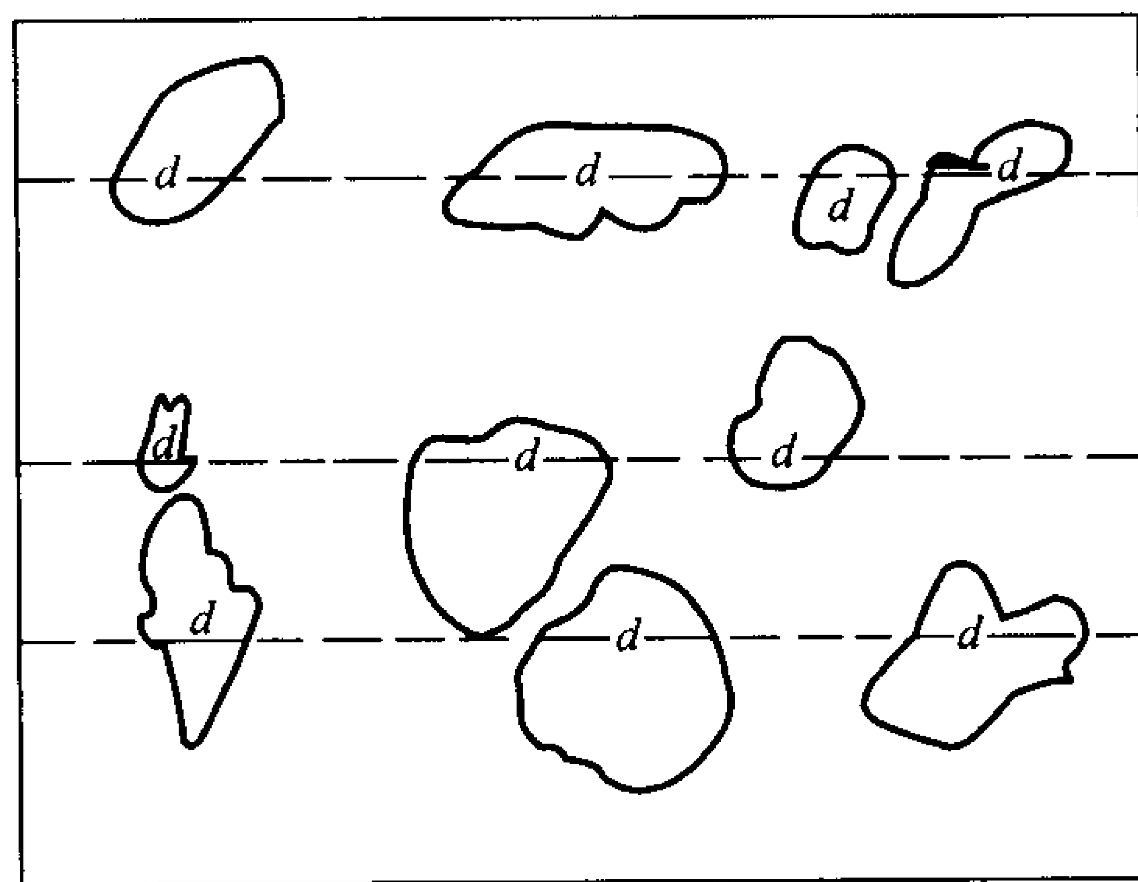


图 3.1-19　线性切割法测量粒度

实际上，最简单的还是线性切割法，即视场向一个方向移动，测量落在目镜测微尺上所有的颗粒被截取部分的长度，如图 3.1-19 所示。由于颗粒在载物片上的取向是随机的，因此只要测量的颗粒数足够多，测量结果就具有统计代表性。测量时，首先应根据所测样品，将粒度分成不同的区间，一般可分为 10 ~ 20 级。粒度分布测量的颗粒数目的多少，以测量结果达到稳定为原则，一般需测颗粒总数在 500 ~ 1 000个。具体数目与颗粒的形状和粒度分布范围有关，如对形状较规则的颗粒可少测，而对颗粒形状不规则和粒度分布范围比较宽的粉末，测量的个数就应该多一些。人工测量时，应一边观察一边记录，记录视场中粉末颗粒投影在目镜测微尺上的格数及颗粒数，属于同一颗粒大小区间的颗粒数相加，得到相应的于 $x_0 \sim x_1$，$x_1 \sim x_2 \cdots x_{n-1} \sim x_n$ 粒度区间的颗粒数分别为，n_1，$n_2 \cdots n_n$。于是总颗粒数 $N = \sum_{i=1}^{n} n_i$，以个数为基准的平均粒径 $\overline{x}_{1,0} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{m} n_i \cdot \overline{x}_i$，其中 $\overline{x}_i = \frac{1}{2}(x_{i-1} + x_i)$。

随着微电子技术和计算机技术的飞速发展，定量图像分析仪逐渐引入显微镜粒度分析领域。为了在光学显微镜内直接进行分析，这种装置使用了电视摄像机，同时也可以将照

片通过扫描仪输入计算机。然后启动应用软件，完成数据处理和结果的输出打印。

透射电子显微镜具有极高的分辨率，是因为它用以照明的聚焦电子束的波长很短，而分辨率 R_{res} 与照明波长 λ 之间的关系为：$R_{res} \approx \lambda^{3/4}$。对于现代高分辨电镜的 R_{res} 可达 0.1 nm，一般透射电镜的分辨率约为 1 nm。纳米级粉末的测量过程如下。测试前，将纳米级粉分散于液体中，通过加入合适的表面活性剂和超声波振荡进一步分散制成悬浮液。抽取少量的悬浮液，滴在带有碳膜或火棉胶膜的电镜专用铜网上，待悬浮液中的载液（例如乙醇）挥发后，放入电镜样品台。电子束经聚焦后均匀照射到试样的某一微小区域上，入射电子与试样物质相互作用，透射的电子经放大投射在观察图像的荧光屏上，显示出视场内颗粒的形状和尺度。透射显微术是一种直观、可靠的绝对尺度测定方法，对于纳米级颗粒，不仅可以观察其大小、形状，还可以根据像的衬度来估计颗粒的厚度，是空心还是实心；通过观察颗粒的表面复型，还可进一步了解颗粒表面的细节特征。对于团聚体，除了从形貌上进行识别外，还可以借助于电子束的偏移和样品的倾斜从不同的角度观察分析团聚体的内部结构、一次颗粒边界、相互连通的气孔网络等。对于多相混合样品一类的非纯物质，显微镜—图像分析法还可以选择地进行观测和统计，分门别类给出粒度分布。如果将颗粒进行包埋、镶嵌和切片减薄制样，还可以对颗粒内部的微观结构做进一步分析。

当所检测的样品清晰成像后，下面的程序就是测量和统计。一种作法是选取足够多的视场进行照相，获得数百乃至数千个颗粒的电镜照片，再将每张照片经扫描进入图象分析仪进行分析统计。另一种情况是在现代电脑上同时配有图像采集和分析系统，包括图象采集卡（D/A 转换器）、摄像机、计算机、监视器以及相关的应用软件。图像进入计算机后，启动相关的软件对图片进行灰度变化处理，除去干扰，对颗粒和团粒进行分割，按标准刻度计算颗粒的等效投影面积直径，同时统计落在各个粒度区间的颗粒个数。然后计算出以个数为基准的粒度组成、平均粒度 $\bar{x}_{1,0}$、分布方差等，并可打印输出相应的直方分布图。在应用软件中还包括个数分布向体积分布转换的功能，往往将这两种分布及相关的直方图和统计平均值等都打印出来。图 3.1-20 示出了一种 Ni 粉末的透射电镜照片以及通过图像分析仪对其粒径分布的统计分析结果；图 3.1-21 为同一样品的 X 射线小角散射分析结果。

扫描电镜在粒度分析的工作原理是同时采用两个电子束，一束打在试样上，而另一束则射向供实验者观察的阴极射线管上。入射电子同试样物质交互作用产生二次电子，背散射电子以及 X 射线和荧光发射。选择一种信号经收集、检测和放大后，用来调制射向显示屏的电子束的亮度。两个电子束同步扫描，使试样从扫描到每一个点在屏幕上有一相应的斑点，它的亮度取决于此时从试样被照射位置上所收集到的信号的强弱，一般都通过屏幕的照像进行记录。同透射电镜相比，扫描电镜的分辨率虽然相对较低（一般为5 nm），但其景深极佳，制样方便，特别适合于粉末样品的颗粒形貌和三维方向的尺寸测量；如与图像分析软件相结合，可以很方便地进行统计分析。另外，扫描电镜一般都配置有能谱分析附件，它是利用电子束激发样品所产生的 X 射线来获取物质的化学成分及其分布情况。因此，从扫描电镜分析可以得出颗粒的尺寸、形貌以及化学成分的综合信息，这对科研和开发来说往往是相当有价值的。

1.2.9 X射线小角散射法

X 射线小角散射（SAXS）系发生于原光束附近 0°到几度范围内的相干散射现象，物质内部 1 至数百纳米尺度的电子密度的起伏是产生这种散射效应的根本原因。因此 SAXS 技术可以用来表征物质的长周期、准周期结构以及呈无规则分布的纳米体系。广泛地用于 1 ~ 300 nm 范围内的各种金属和非金属粉末粒度分布的测定，也可用于胶体溶液、磁性液体、病毒、生物大分子以及各种材料中所形成的纳米级微孔、GP 区和沉淀析出相尺寸分布的测定。

当粉末的形状偏离球形时，本方法给出的为等效散射球直径。

（1）基本原理

当一束极细的 X 射线穿过一超细粉末层时，经颗粒内电子的散射，就在原光束附近的极小角域内分散开来，其散射强度分布与粉末的粒度分布密切相关。

对于一稀疏的球形颗粒系，并考虑到仪器狭缝高度的影响，入射 X 射线束在角度 ε 处的散射强度为：

$$I(\varepsilon) = C\int_{-\infty}^{\infty} F(t)\mathrm{d}t\int_{x_0}^{x_n} \omega(x)x^3\Phi^2(\zeta)\mathrm{d}x \tag{3.1-28}$$

其中
$$\zeta = \frac{\pi x}{\lambda}\sqrt{\varepsilon^2 + t^2}$$
$$\Phi(\zeta) = 3(\sin\zeta - \zeta\cos\zeta)/\zeta^3$$

式中，x_0 为最小颗粒直径；x_n 为最大颗粒直径；$\omega(x)$ 为以体积或重量为权的粒度分布函数（未经归一化）；$F(t)$ 为狭缝高度权重函数；C 为综合常数。

（2）数据处理方法

当测出散射强度的角分布 $I(\varepsilon)$ 后，为了求得粒度分布函数 $\omega(x)$，要对积分方程式（3.1-28）求解。在这一问题上人们提出过很多方法：如 Guinier 切线法、标准分布曲线拟合法、间接变换法、相关函数法等；笔者曾先后提出逐级对数图解法和分割分布函数法。下面仅就分割分布函数法曾做简要介绍。

根据所测粉末的大致粒度范围（$x_0 \sim x_n$），将其分割成 n 份，分割间隔随着粒度尺寸的增大而增大。以分布频度 ω_j 表示区间 $x_{j-1} \sim x_j$ 内的分布函数 $\omega(x)$ 的平均值，这样在作式（3.1-28）的计算时即可将 ω_1，ω_2，…，ω_j，…ω_n 提出积分符号之外。同时，根据相应的分割间隔，近似按下面的关系式（3.1-29）确定 n 个合适的散射角进行散射强度测量，测得 n 个散射强度 $I(\varepsilon_i)$。

$$\varepsilon_i = \frac{2\sqrt{5}}{\pi}\left(\frac{\lambda}{x_i + x_{i-1}}\right)\ (i = 1, 2, \cdots, n) \tag{3.1-29}$$

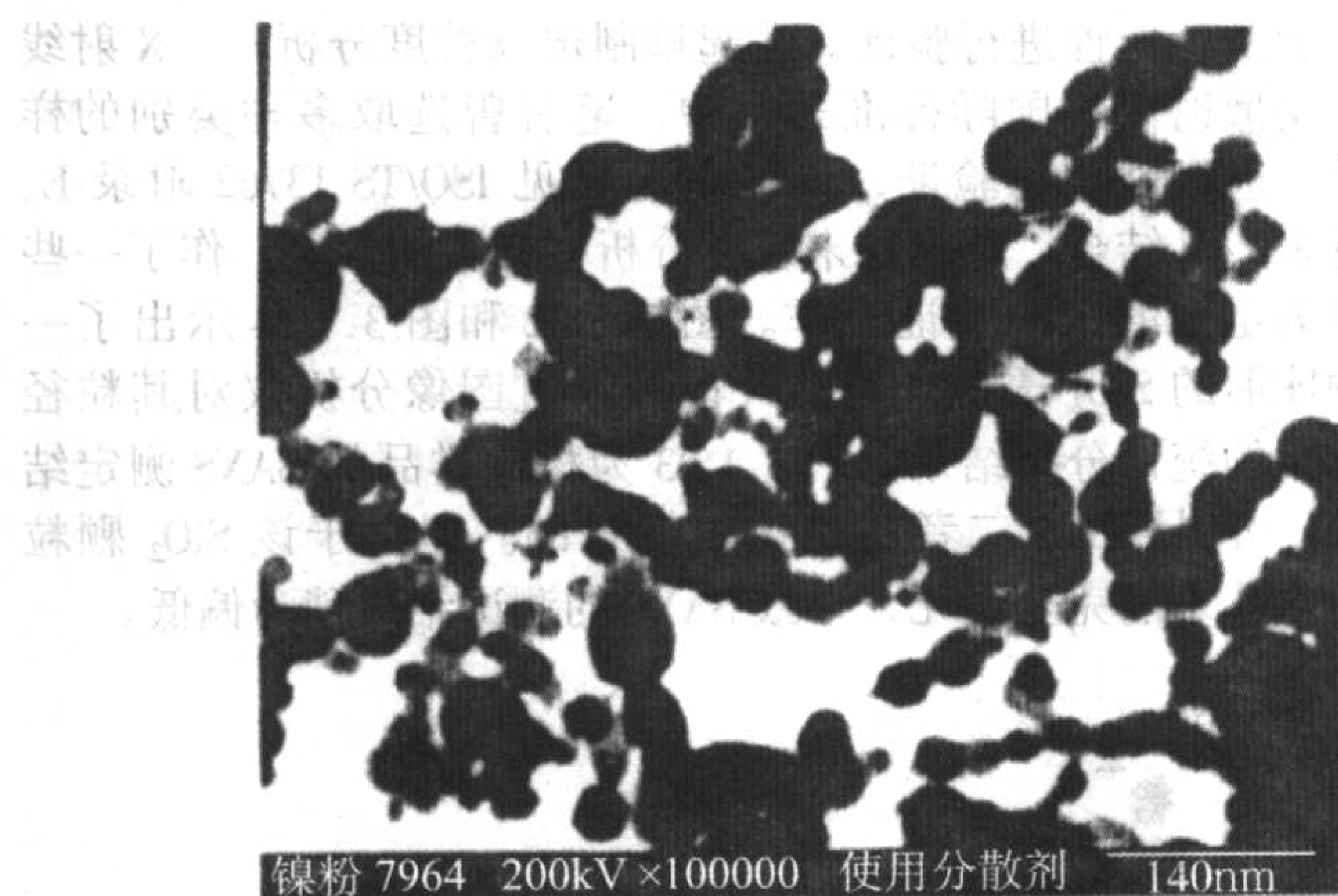
于是，可将（3.1-28）式转化为如下的 n 元线性方程组：

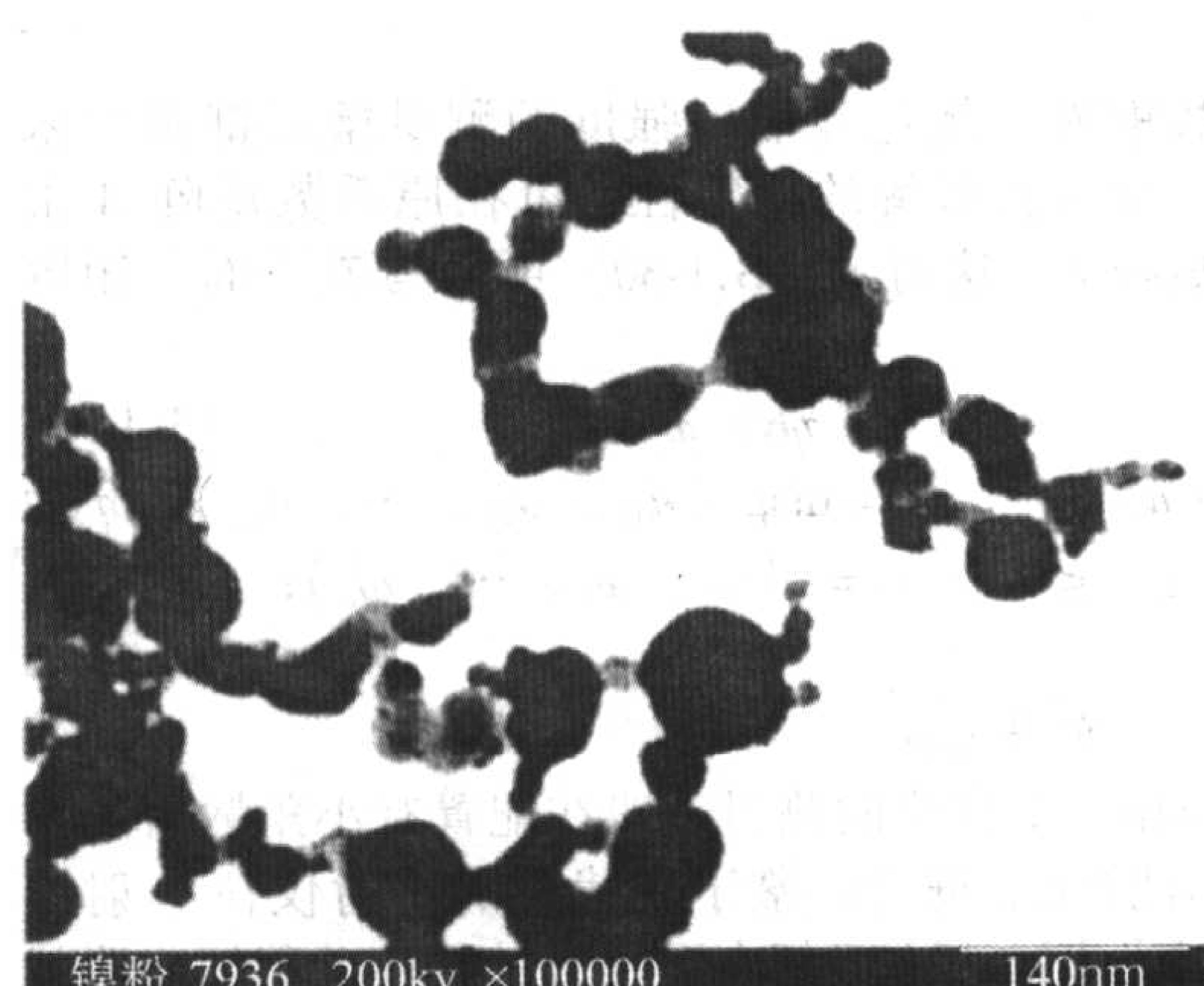
$$I(\varepsilon_i) = \sum_{j=1}^{n} a_{ij}\omega_j(i = 1,2,\cdots,n) \tag{3.1-30}$$

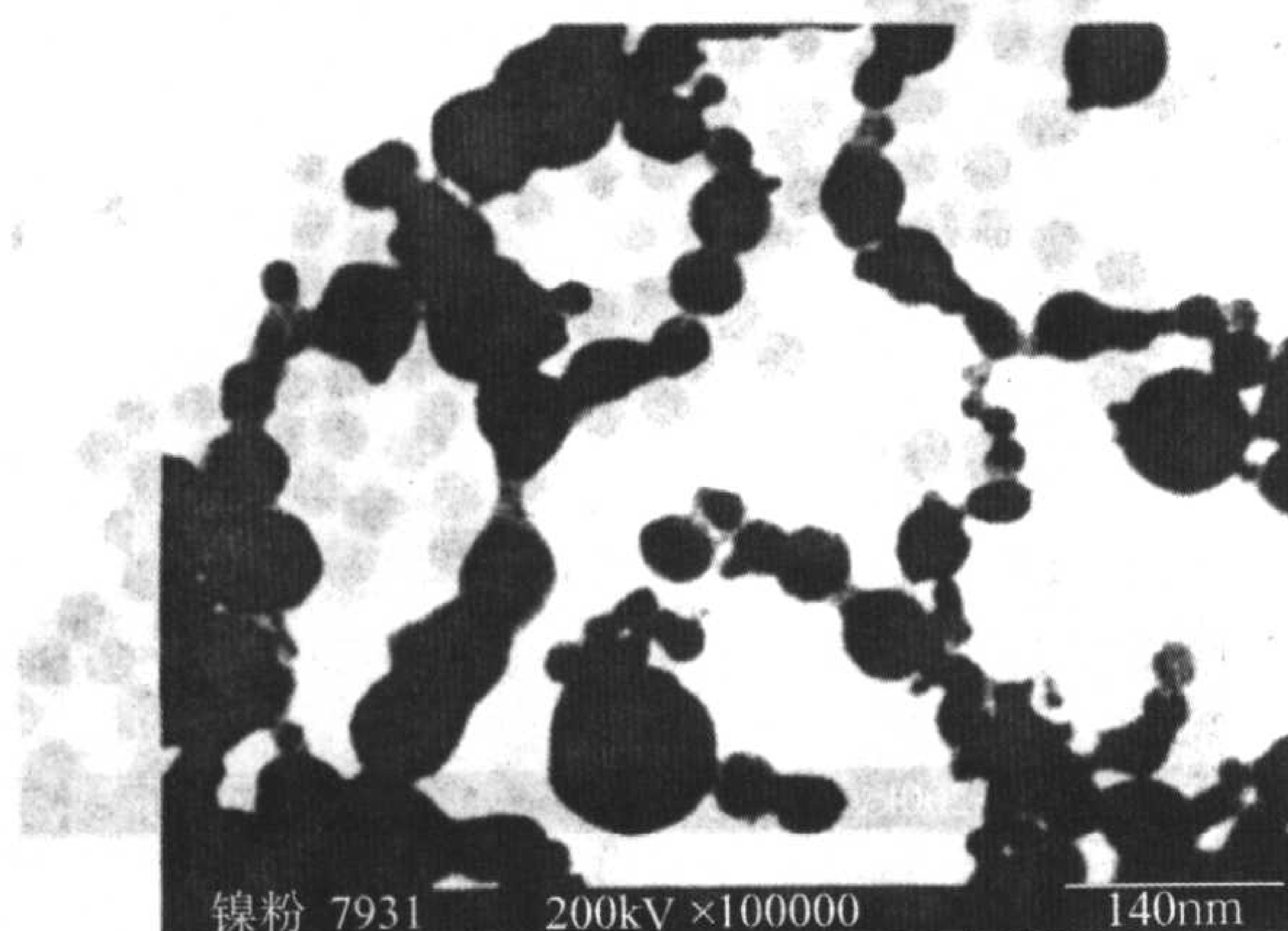
其中
$$a_{ij} = \int_{-\infty}^{\infty} F(t)\mathrm{d}t\int_{x_{j-1}}^{x_j} x^3\Phi^2(\zeta)\mathrm{d}x \tag{3.1-31}$$

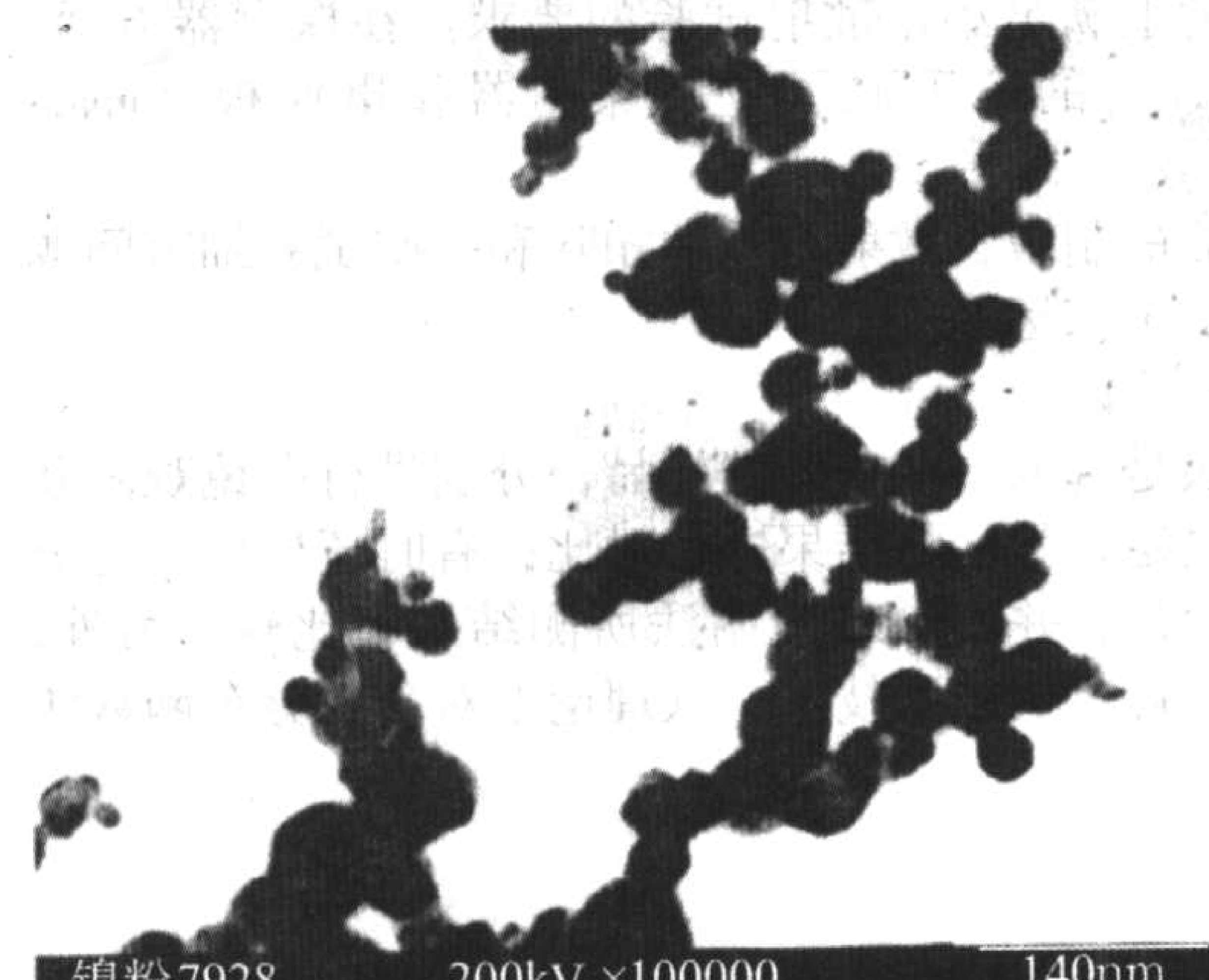
可以看出，对于给定的准直光路和入射波长 λ，相应于由式（3.1-29）所限定的散射角，方程组的各个系数为一系列的常数。在测出仪器的狭缝高度权重函数后，就可以借助于计算机用数值积分法将线性方程组的（$n \times n$）个系数 a_{ij} 逐一计算出来。求解线性方程组式（3.1-30），即可得出各区间粒度分布函数 ω_j。如此，相应于各区间的粒度分布频度 $\bar{q}_{3,j}$，体积百分数 $\Delta Q_{3,j}$，以及到某一粒度级的累积百分数 $Q_{3,j}$，以体积为权重的平均粒径 $\bar{x}_v$，体积累积分布中位径 $x_{50,v}$，粒度分布的散度 S_v 以及比表面积 S_m，便可以分别按下面的式（3.1-32）、式（3.1-33）、式（3.1-34）、式（3.1-35）、式（3.1-36）、式（3.1-37）、式（3.1-38）式计算出来。

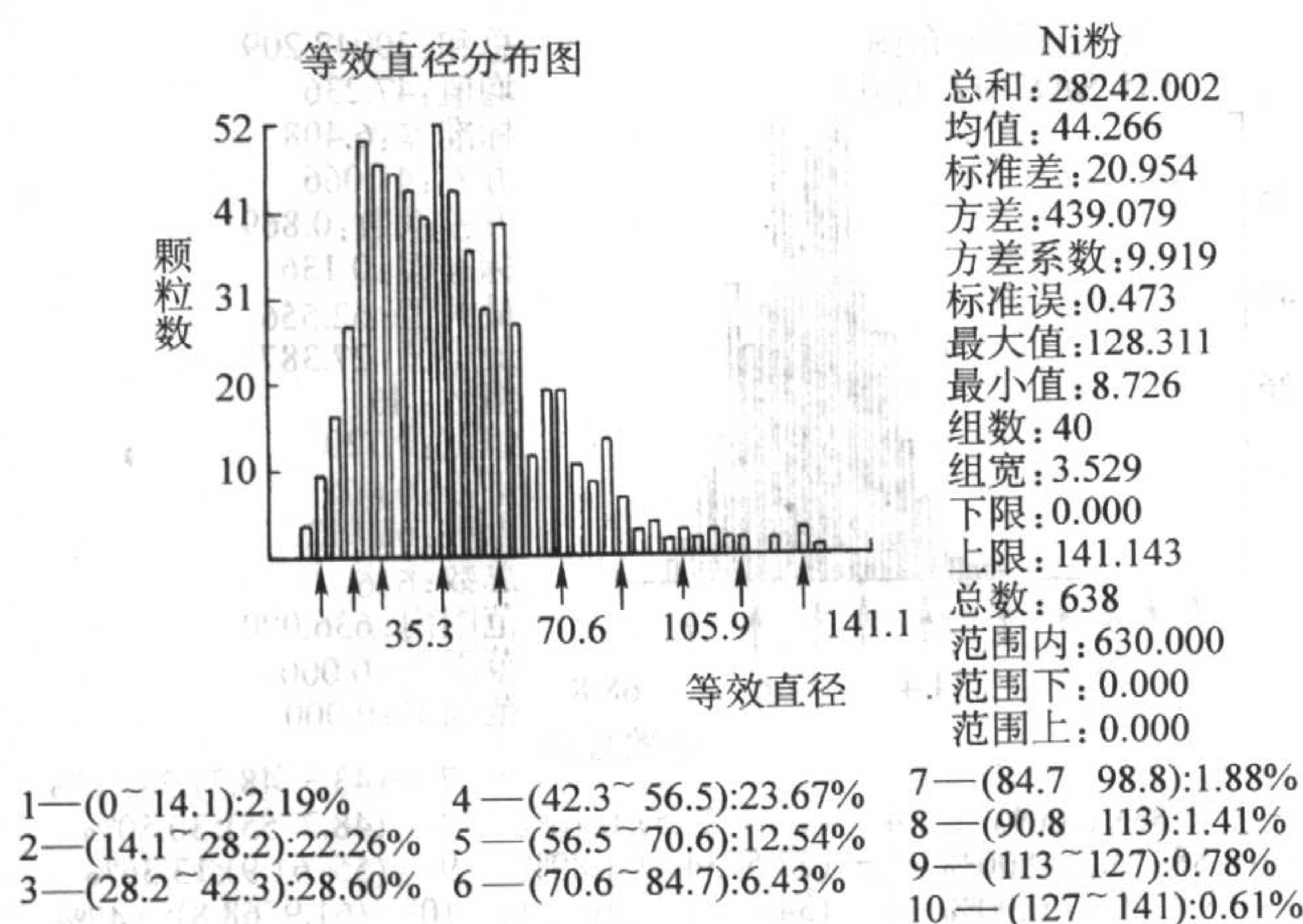
$$\bar{q}_{3,j} = \omega_j/\sum_{k=1}^{n}\omega_k\Delta x_k \quad (j = 1,2,\cdots,n) \tag{3.1-32}$$











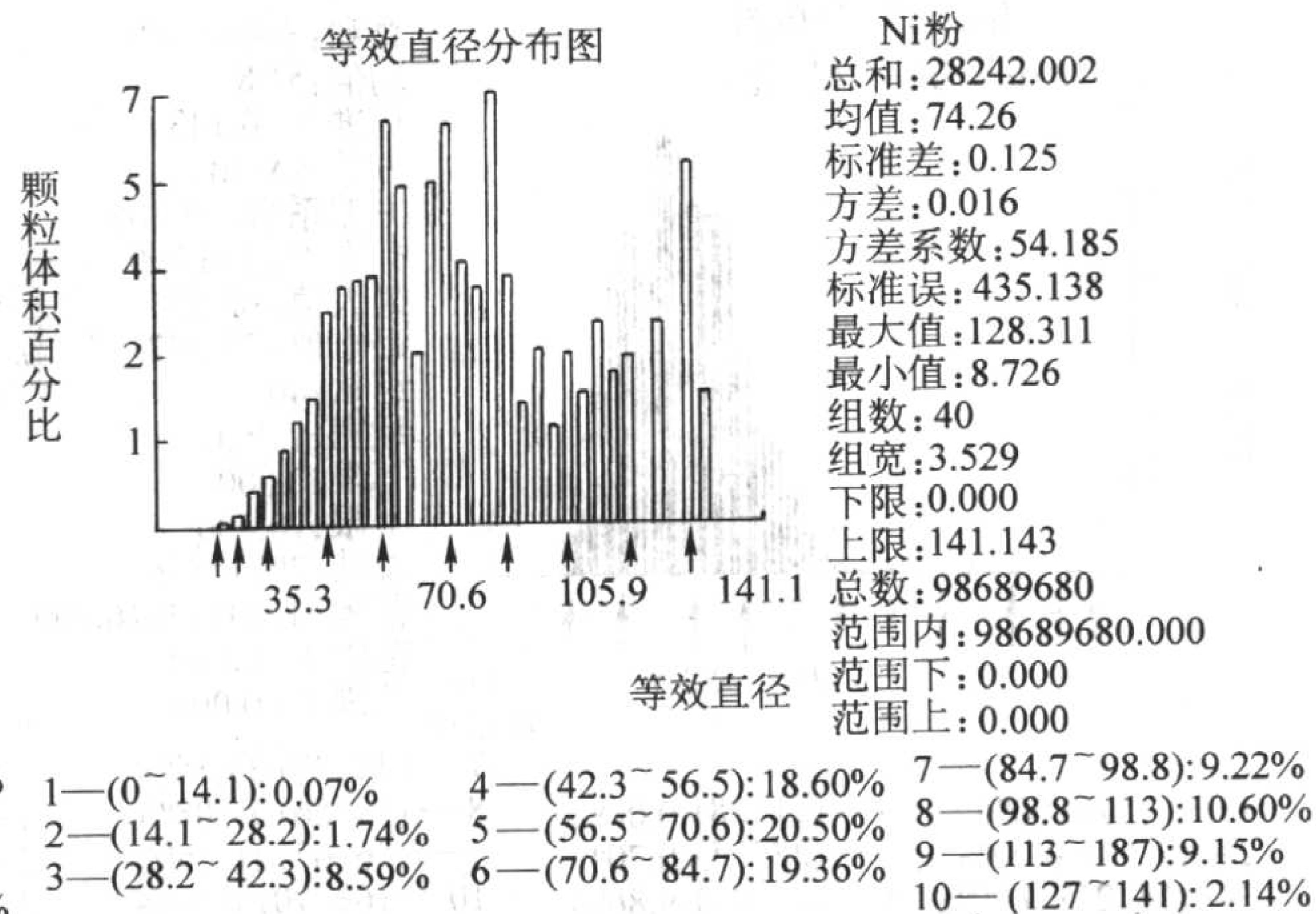


图 3.1-20　Ni－03711－（液氮罐）的 TEM 照片和图像分析统计结果

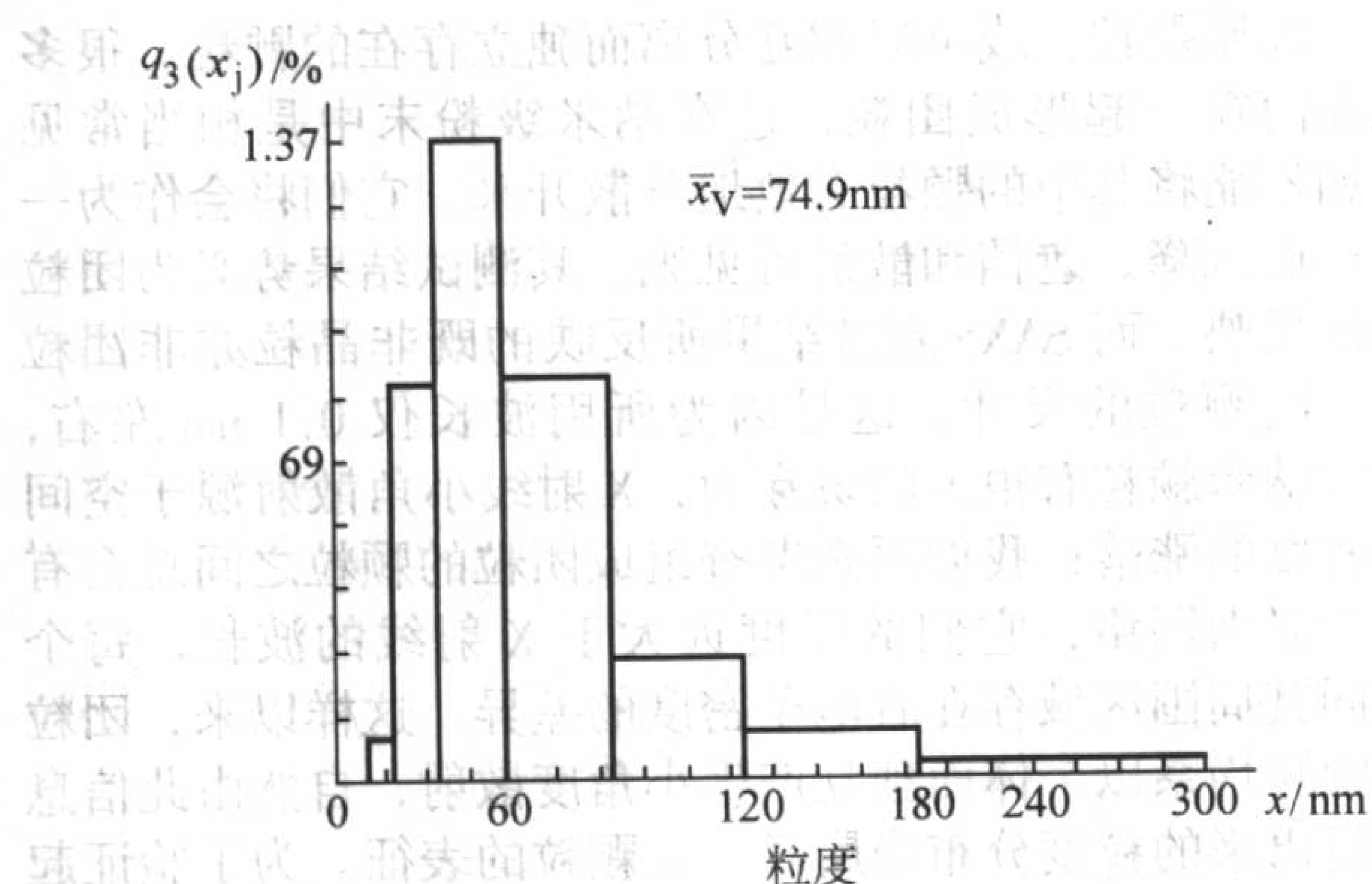


图 3.1-21　Ni－03711 的 SAXS 粒度分析直方图

$$\Delta Q_{3,j} = \bar{q}_{3,j}\Delta x_j \times 100\% \quad (j = 1,\ 2,\ \cdots,\ n) \tag{3.1-33}$$

$$Q_{3,j} = \sum_{k=1}^{j}\Delta Q_{3,k} \quad (j = 1,2,\cdots,n) \tag{3.1-34}$$

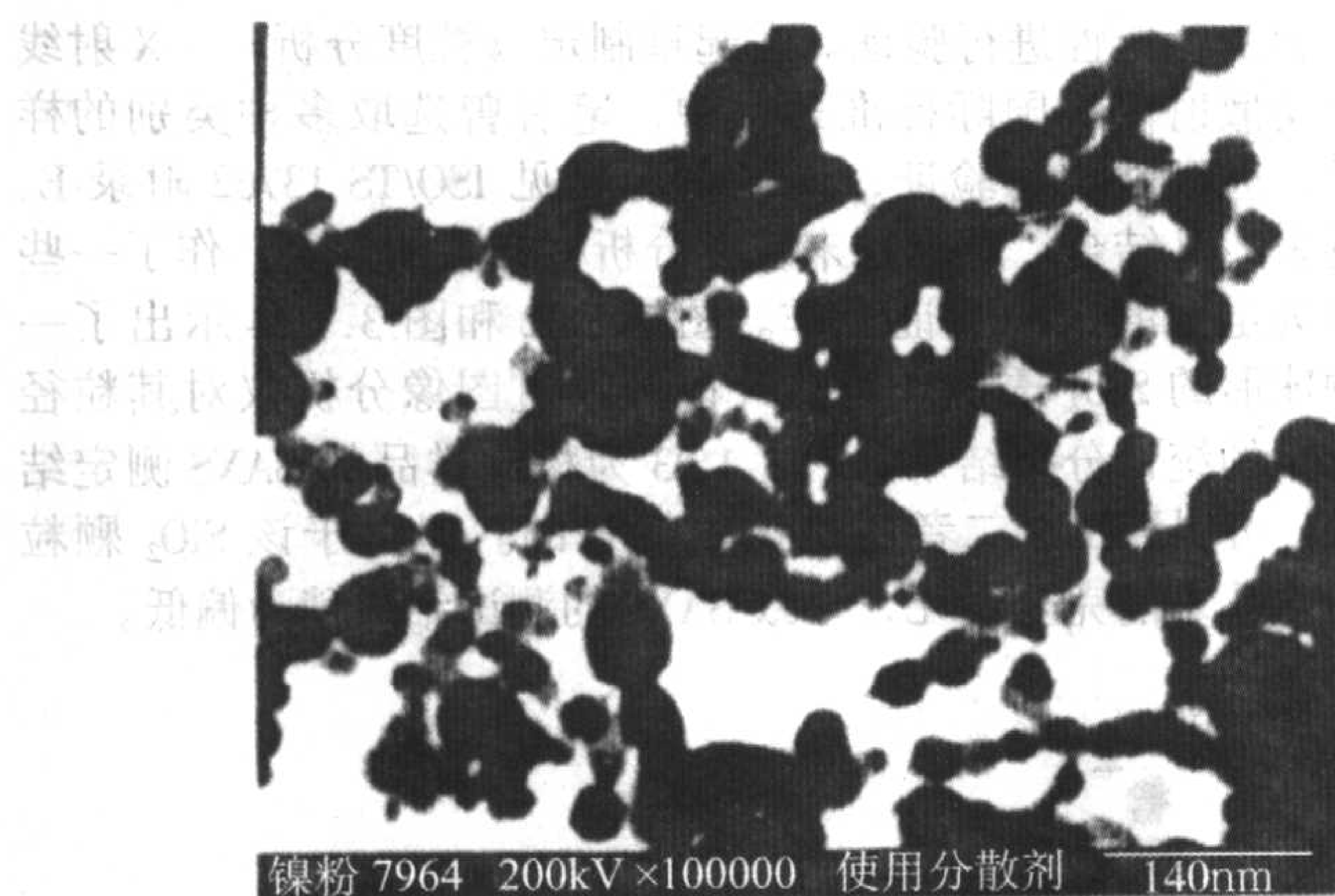
$$\bar{x}_v = \sum_{j=1}^{n}\Delta Q_{3,j}(x_{j-1} + x_j)/2 \tag{3.1-35}$$

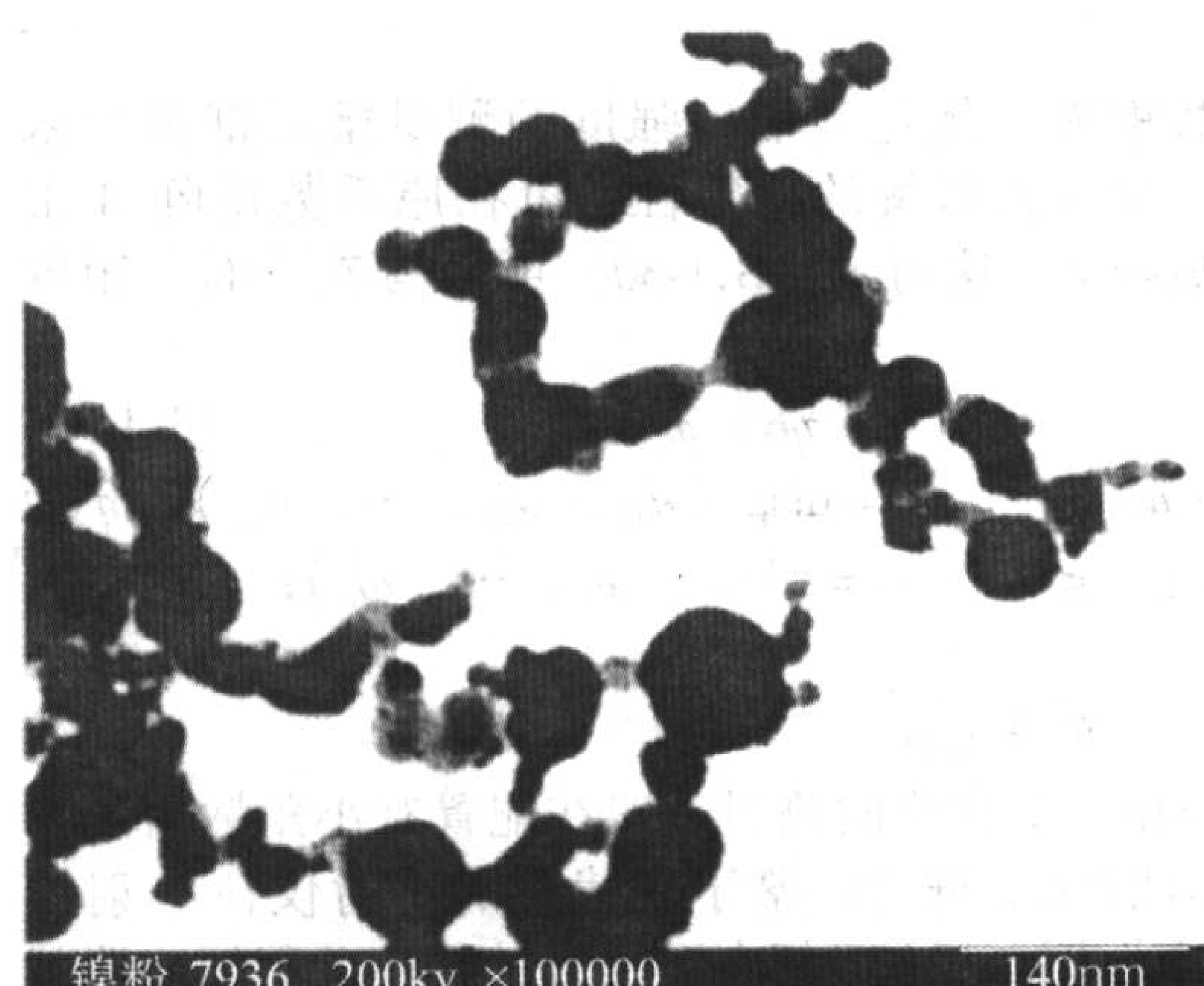
$$x_{50,v} = x_j \Big|_{Q_{3,j}=50\%} \tag{3.1-36}$$

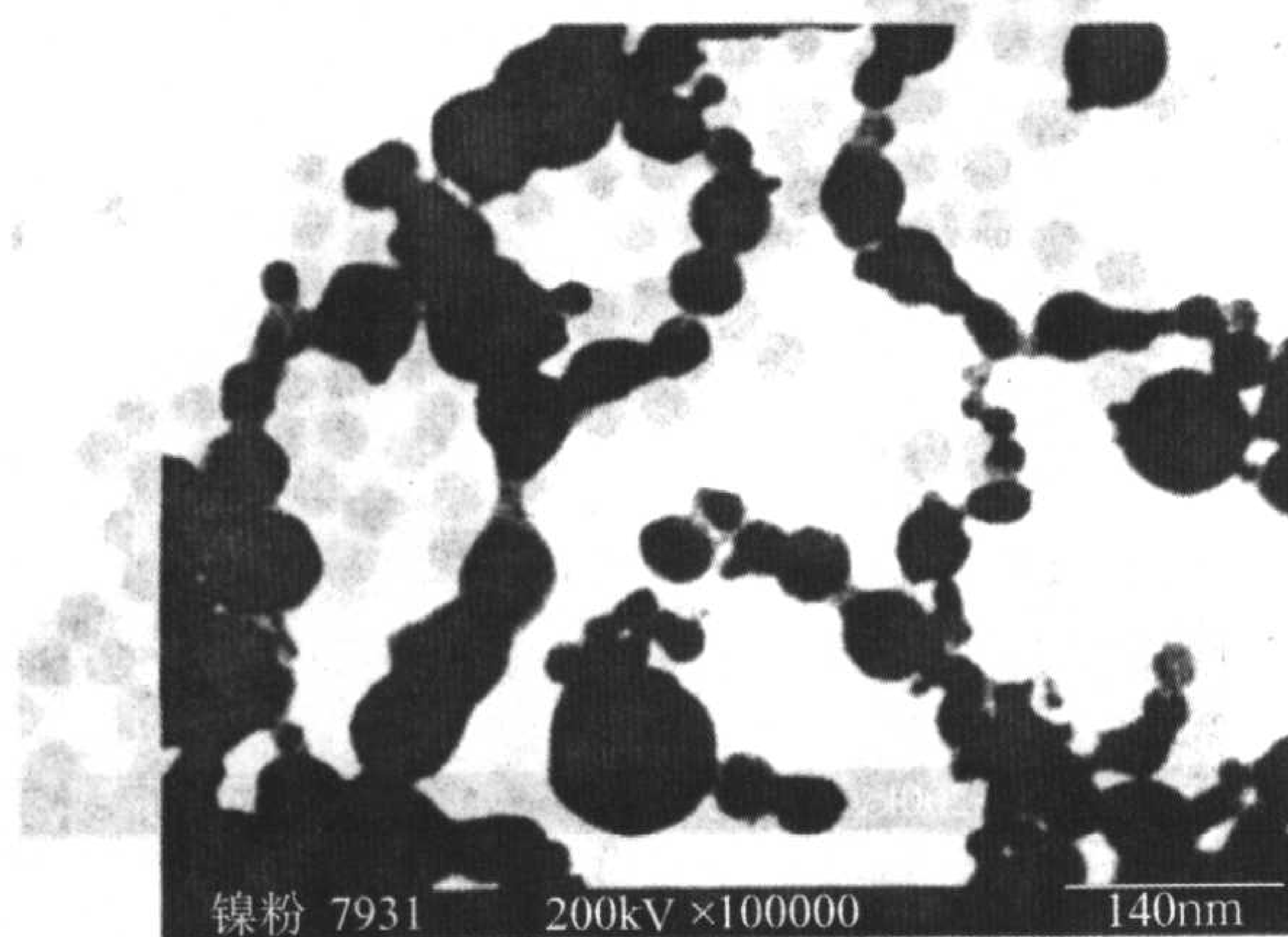
$$S_v = \left(\sum_{j=1}^{n}\left[\frac{1}{2}(x_{j-1} + x_j) - \bar{x}_v\right]^2\Delta Q_{3,j}\right)^{1/2} \tag{3.1-37}$$

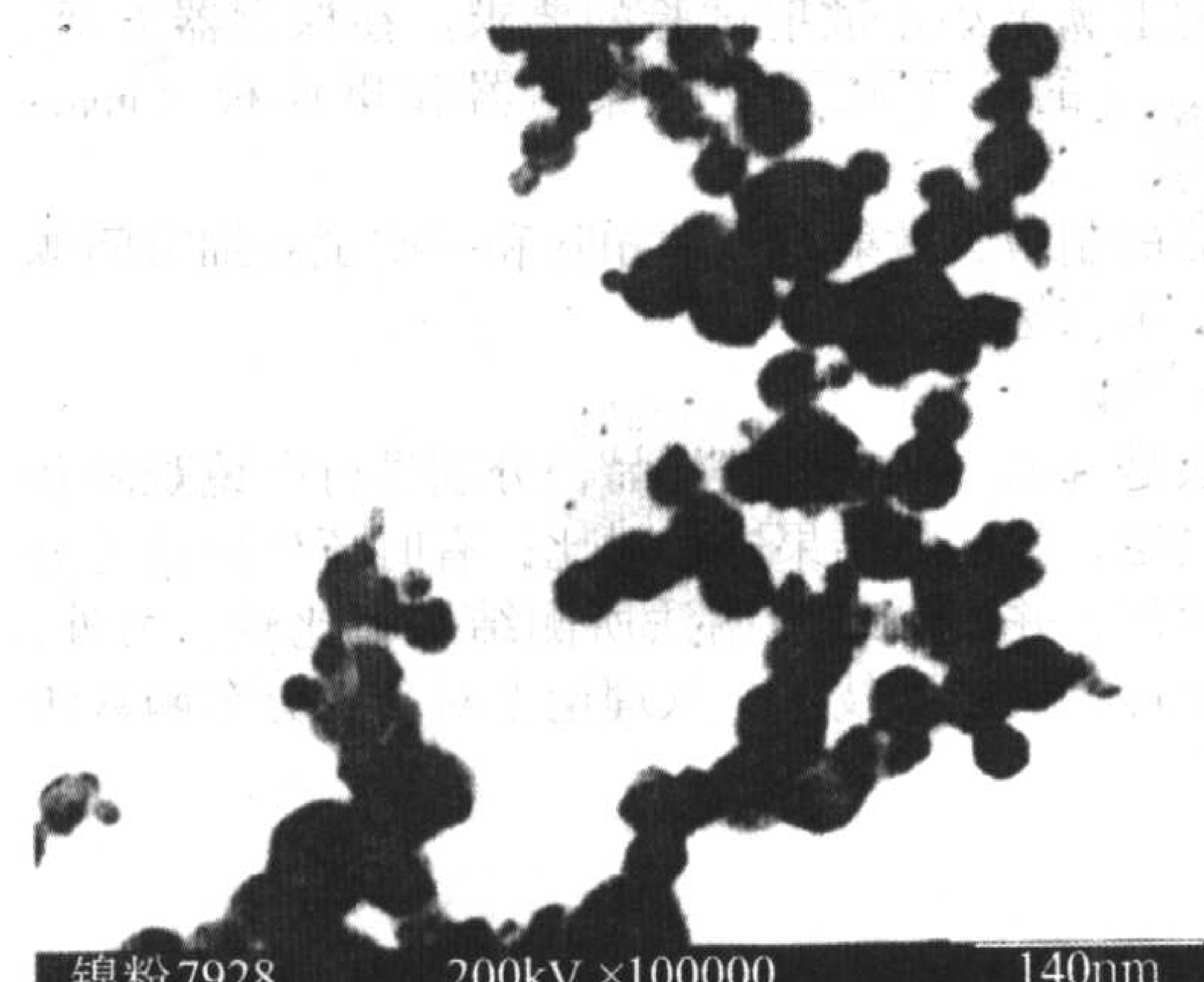
$$S_m = \frac{12}{\rho}\sum_{j=1}^{n}\frac{\Delta Q_{3,j}}{x_{j-1} + x_j} \times 10^3 \tag{3.1-38}$$

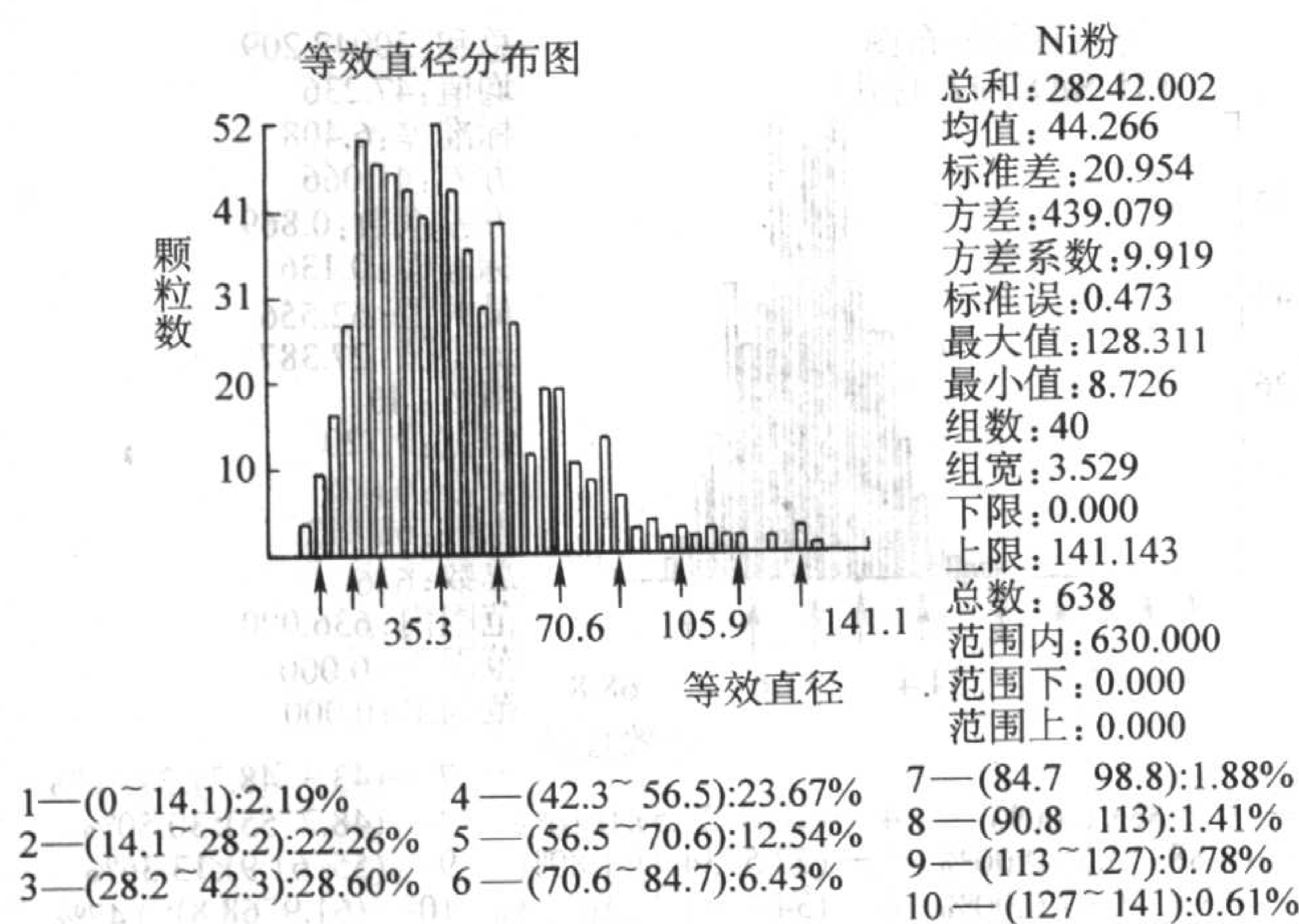
式中，S_m、x 以及颗粒密度 ρ 的单位分别取 m^2/g、nm 和 g/











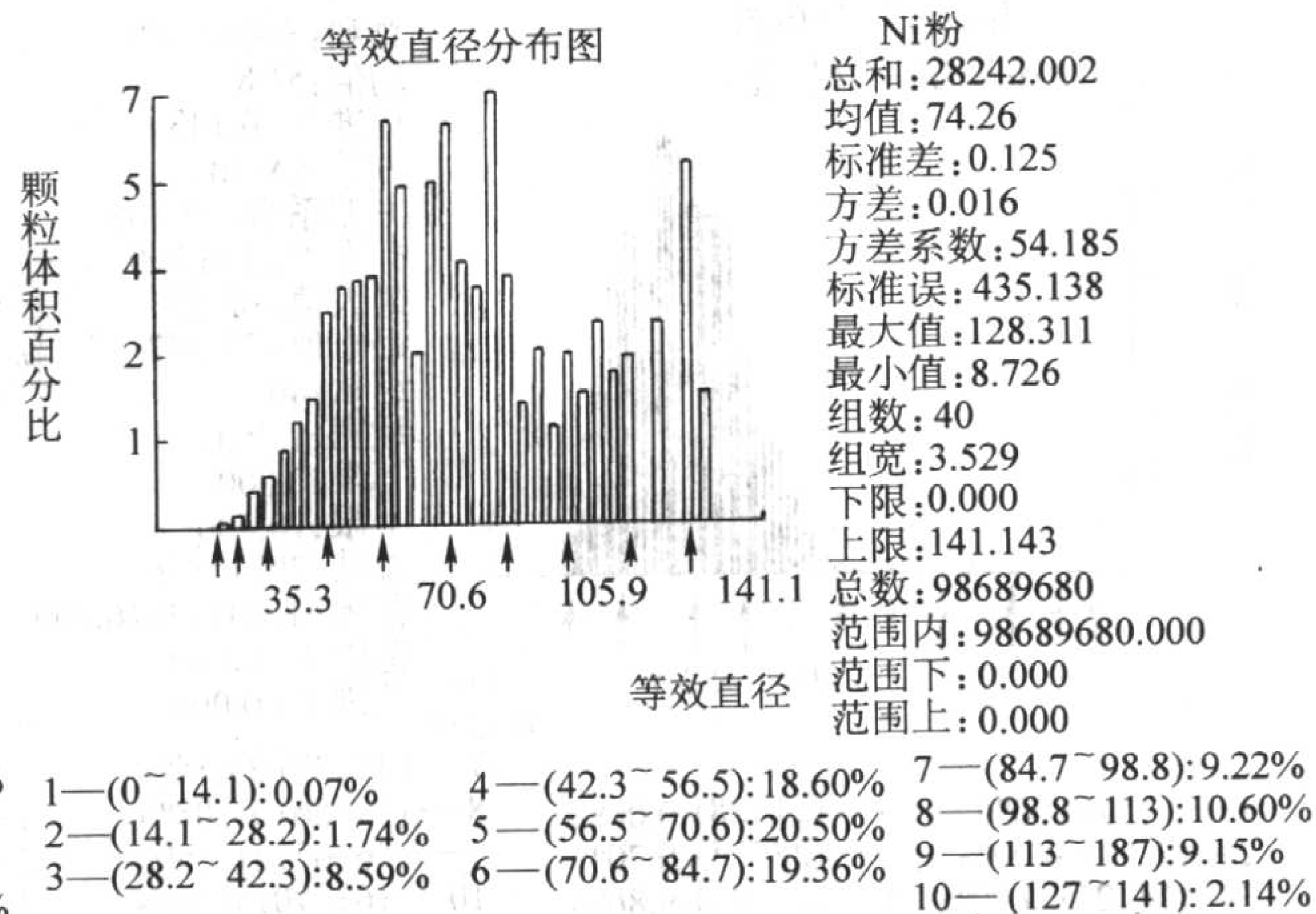


图 3.1-20　Ni－03711－（液氮罐）的 TEM 照片和图像分析统计结果

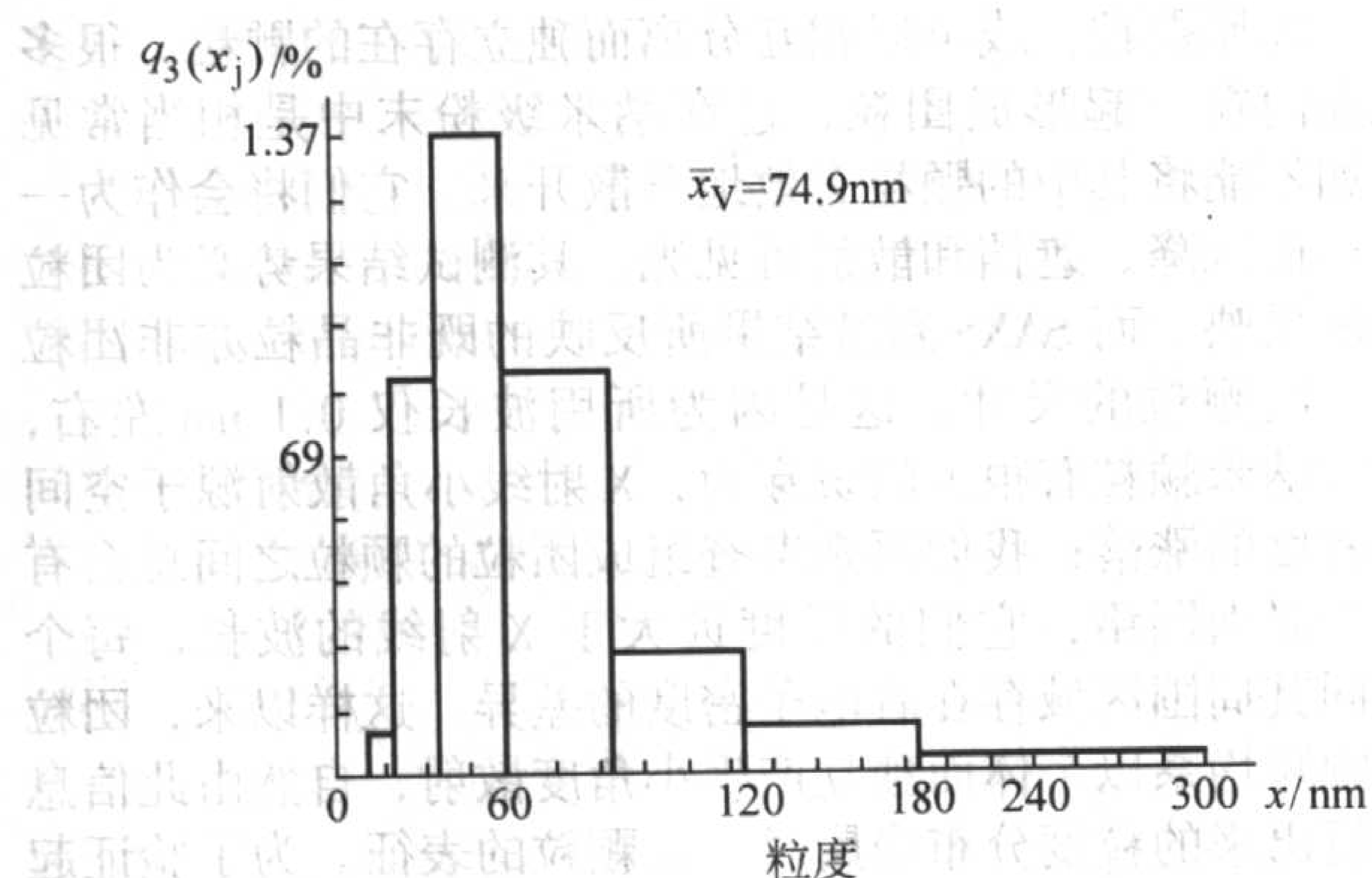


图 3.1-21　Ni－03711 的 SAXS 粒度分析直方图

$$\Delta Q_{3,j} = \bar{q}_{3,j} \Delta x_j \times 100\% \quad (j = 1,\ 2,\ \cdots,\ n) \tag{3.1-33}$$

$$Q_{3,j} = \sum_{k=1}^{j} \Delta Q_{3,k} \quad (j = 1, 2, \cdots, n) \tag{3.1-34}$$

$$\bar{x}_v = \sum_{j=1}^{n} \Delta Q_{3,j} (x_{j-1} + x_j)/2 \tag{3.1-35}$$

$$x_{50,v} = x_j \Big|_{Q_{3,j} = 50\%} \tag{3.1-36}$$

$$S_v = \left(\sum_{j=1}^{n} \left[\frac{1}{2}(x_{j-1} + x_j) - \bar{x}_v \right]^2 \Delta Q_{3,j} \right)^{1/2} \tag{3.1-37}$$

$$S_m = \frac{12}{\rho} \sum_{j=1}^{n} \frac{\Delta Q_{3,j}}{x_{j-1} + x_j} \times 10^3 \tag{3.1-38}$$

式中，S_m、x 以及颗粒密度 ρ 的单位分别取 m^2/g、nm 和 g/

cm^3。

鉴于系数矩阵的优化和散射强度的测量精度都是有限的，为了进一步改善求解的稳定性，可在原系数矩阵 A 上加一个对角矩阵 B，这时式（3.1-30）可以写成下面的矩阵式：

$$(A+\eta B)\ \omega=1 \qquad (3.1\text{-}39)$$

式中，$A=(a_{ij})_{n\times n}$；$B=\mathrm{diag}(a_{11},a_{22},\cdots,a_{nn})$；$\eta$ 为阻尼因子，$0\leqslant\eta\leqslant0.3$；$\omega=(\omega_1,\omega_2,\cdots,\omega_n)$；$I=(I_1,I_2,\cdots,I_n)$。

(3) 仪器和实验方法

X射线小角散射强度的测量一般在配置有小角散射测角仪的X射线衍射仪上进行；鉴于现代化的衍射仪在X射线单色化和入射光束准直方面都有了巨大的进步，稍加改造就可在一定程度上满足小角散射试验的要求。在探测器方面，除计数管外，有的还采取了位敏探测器和摄像板（image plate）。

关于样品的制备，散射背景的扣除和一些试验细节问题可参看相应的国家标准。

(4) 实验验证

基本作法是选取一些典型的样品，分别进行电镜观测和小角散射法测定，然后将结果进行对比；有时还根据粒度分布算出比表面积，并同BET吸附法所测结果相比较。另外，还可以借助于计算机仿真技术，从理论上对分割分布函数法求解的稳定性进行验证。在起草制定《粒度分析——X射线小角散射法》国际标准过程中，笔者曾选取多种类别的样品，进行过对比验证，详细情况可见ISO/TS 13762附录E。近来，又结合“纳米粉末粒度分析标样”的标定，作了一些更为定量的试验验证工作。图3.1-22和图3.1-24示出了一种球形的 SiO_2 透射电镜照片以及通过图像分析仪对其粒径分布的统计分析结果。图3.1-23为相应样品的SAXS测定结果。可以看出，二者还是比较接近的。但由于该 SiO_2 颗粒的内孔未能完全封死，导致SAXS的测试结果稍为偏低。

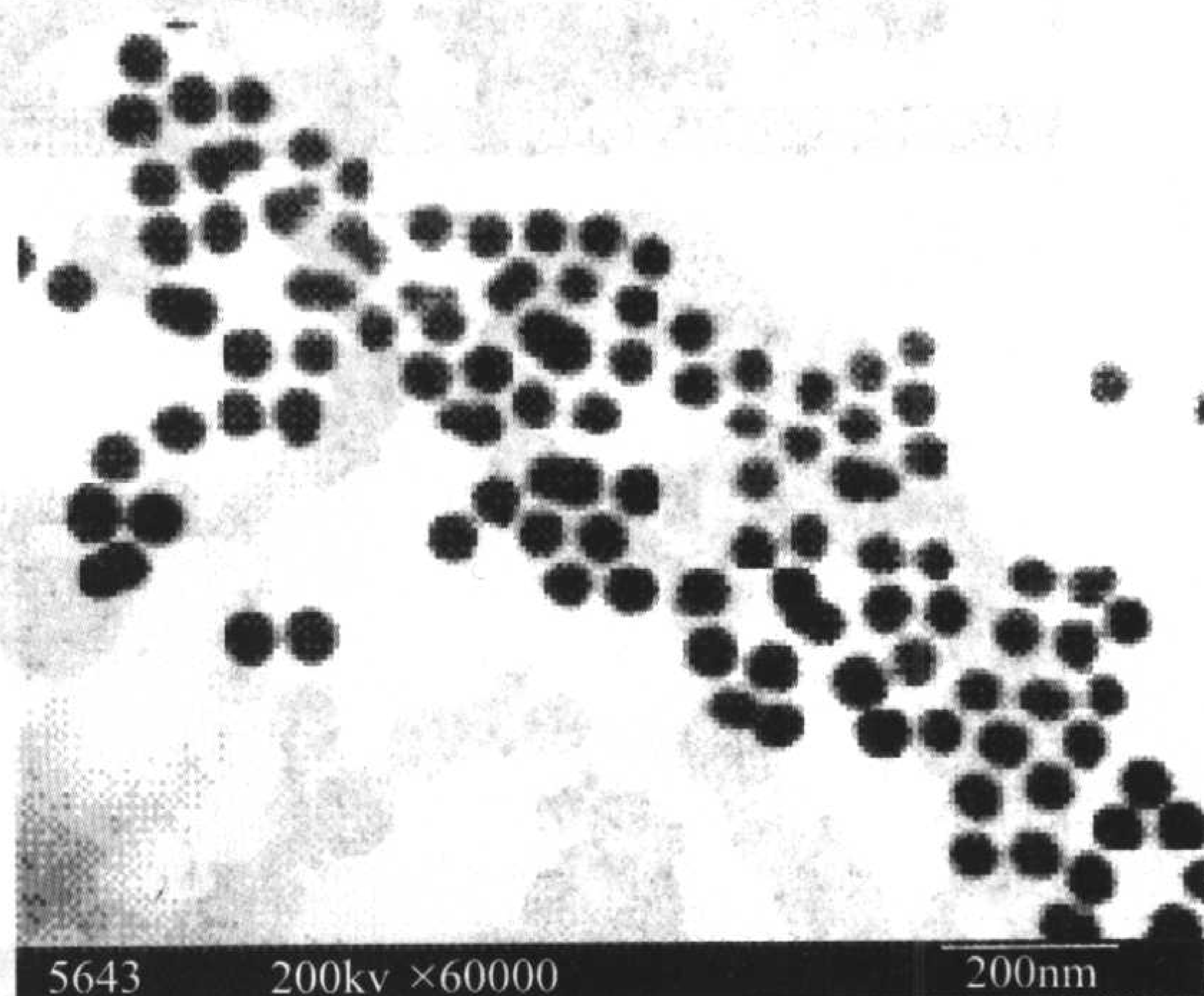


图3.1-22　LH－SiO_2－47的TEM照片

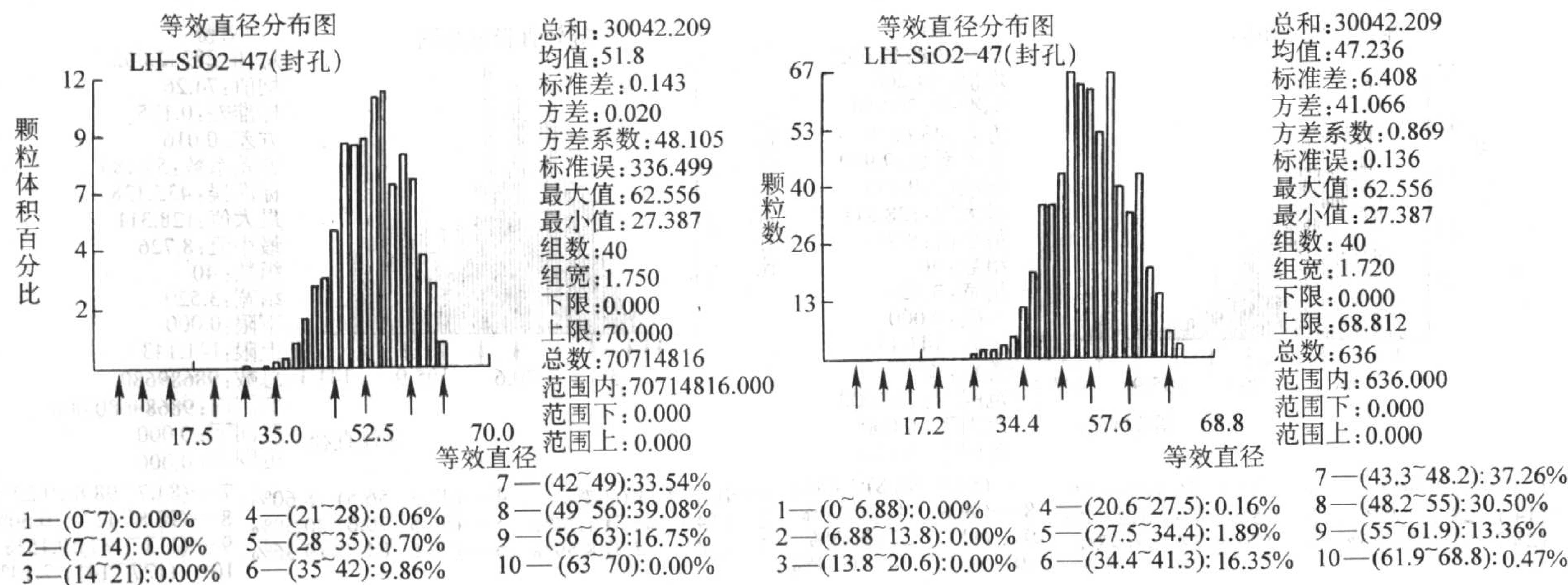


图3.1-23　LH－SiO_2－47的图像分析统计结果

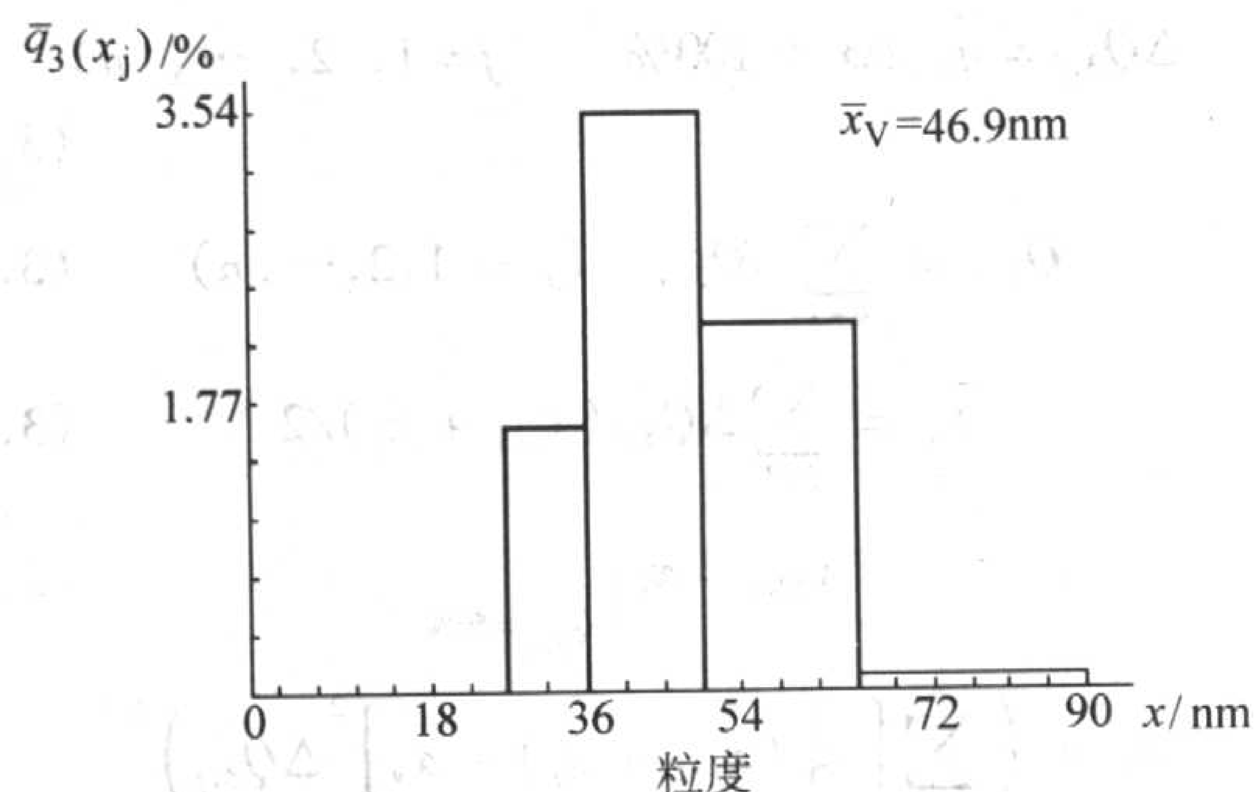
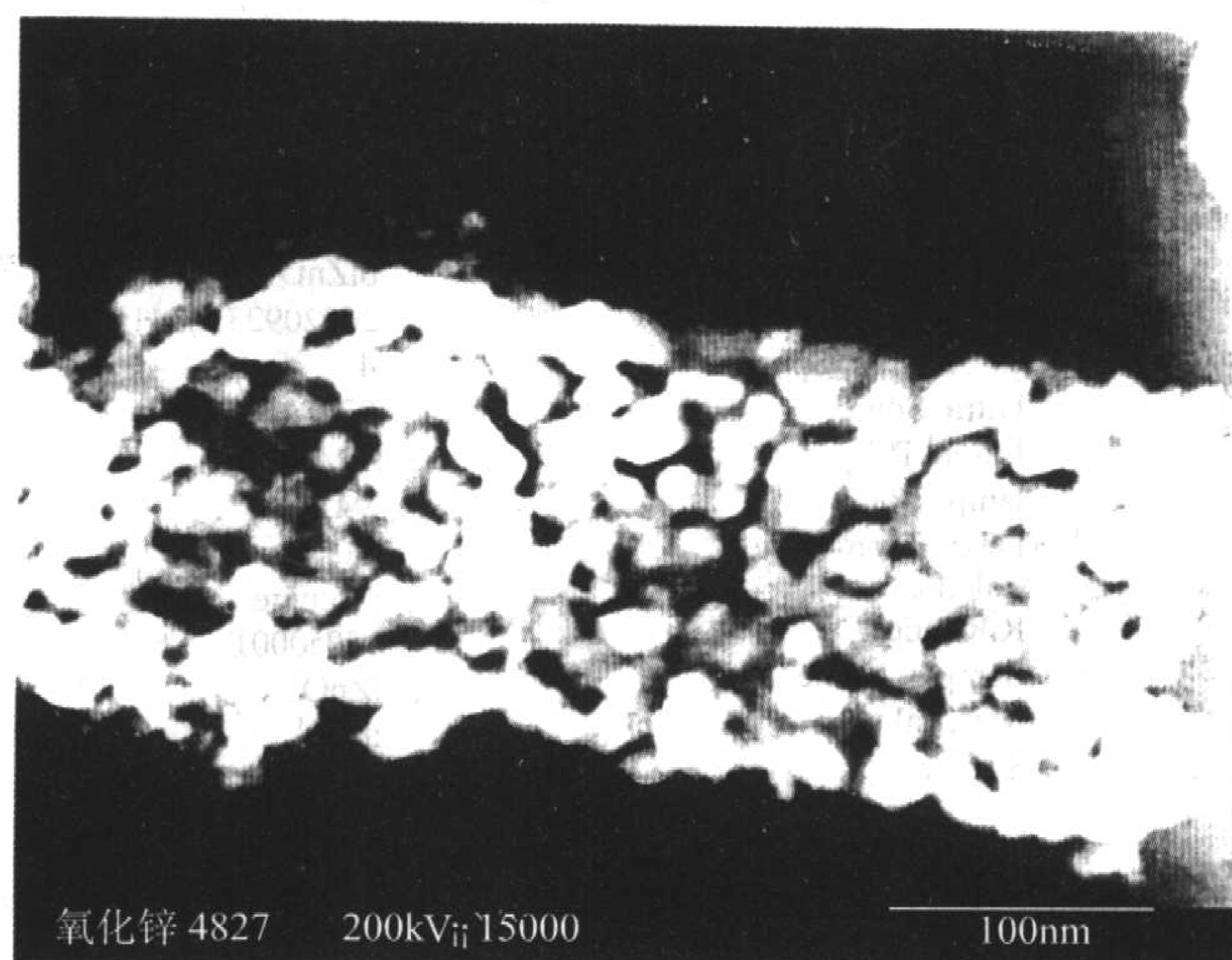


图3.1-24　LH－SiO_2－47的SAXS粒度分析直方图

(5) SAXS方法的特点

1) SAXS的结果所反映的为一次颗粒的尺寸　所谓一次颗粒，即原颗粒，或可以相互分离而独立存在的颗粒。很多颗粒黏附在一起形成团粒，这在纳米级粉末中是相当常见的。如不能将其中的颗粒有效地分散开来，它们将会作为一个整体而沉降、遮挡和散射可见光，其测试结果势必为团粒尺寸的反映。而SAXS测试结果所反映的既非晶粒亦非团粒而是一次颗粒的尺寸。这是因为所用波长仅0.1 nm左右，并且对纳米颗粒有很大的贯穿力，X射线小角散射源于空间电子密度的涨落；我们再来考查组成团粒的颗粒之间总会有空隙和界面网络，它们的尺度远大于X射线的波长，每个颗粒同其周围区域存在着电子密度的差异。这样以来，团粒内的颗粒均系以个体而独立产生小角度散射，自然由此信息所解析出来的粒度分布当属对一次颗粒的表征。为了验证起见，笔者曾选择一种团粒难以分散的ZnO样品，分别进行了透射电镜、X射线小角散射、动态激光散射等的测试分析，对上述观点提供了有力的佐证。其结果分别如图3.1-25、



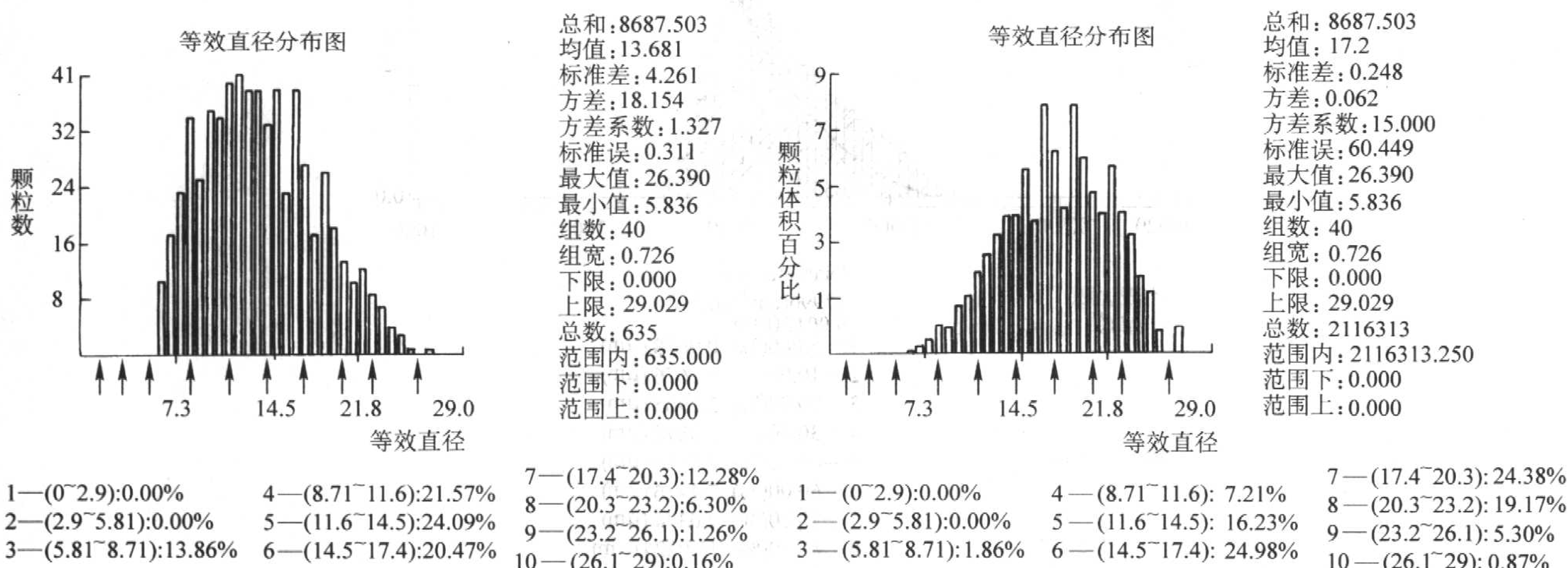


图 3.1-25 ZnO-14 的 TEM 照片和图像分析统计结果

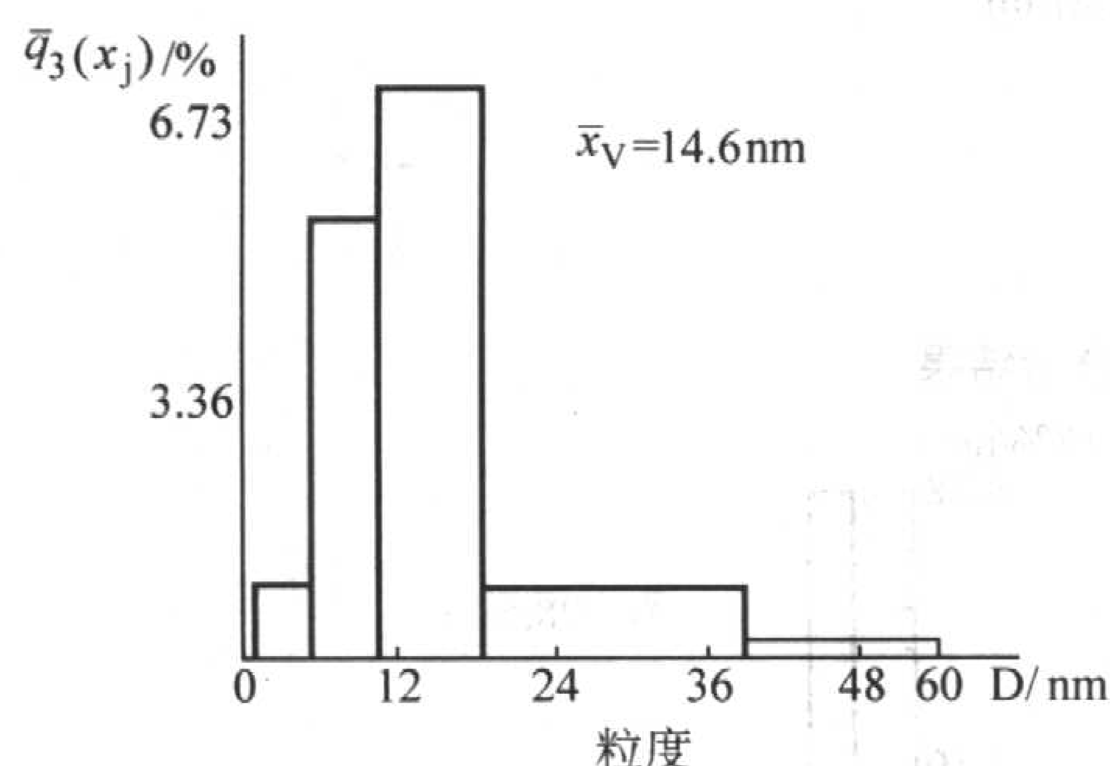


图 3.1-26 ZnO-14 的 SAXS 粒度分析直方图

3.1-26、图 3.1-27 所示。

2）测试结果的统计代表性　检测结果是否具有代表性，当取样合理时，主要是看测量信息来源于多少个颗粒，对小角散射而言就是要看测量时 X 射线大约照射上多少颗粒。这可以根据常规实验条件粗略估算如下：一般称粉 100 mg，假设粉末密度为 5 g/cm³，球形，粒度为 50 nm，所用烧杯的直径约为 40 mm，测量时照射到样品上的光束截面积约 15 mm×0.05 mm。根据上述参数可以算出 X 射线辐照体积内的颗粒数近似为 1.8×10^{10}个。因此，我们可以认为一般小角散射信息来自 $10^9\sim10^{11}$ 个颗粒，这也就保证其结果的统计代表性。

3）测试的粒度范围　SAXS 法一般的测试范围为 1～300 nm。其上限（300 nm）主要受制于原光束的发散度，这就要求在 1.5′左右的散射角下，应当没有原光束的干扰；下限定在 1 nm，则主要是考虑到要保证散射强度的测量精度。当然，如果有的仪器最小可测试角只有 5′，那么它只能测到 100 nm，反之，它的测试上限也可以超过 300 nm；如果有的仪器的光强很高，测量下限亦可小于 1 nm。

4）关于测试样品的类型　长期以来，经笔者测试分析的样品数以万计，包括各种金属、无机非金属粉末、有机粉末、胶体溶液、磁性液体以及弥散加入或时效析出的纳米相等。最近又对介孔分子筛有序区的层间距和无序区的孔径分布进行了测试，其结果同透射电镜的观测以及低温氮吸附－脱附法的测定相一致。一种弥散分布于聚酯胺薄膜中的纳米级 γ-Al_2O_3 的物相鉴定和粒度分布的测定也比较简而易行，其结果如图 3.1-28、图 3.1-29 所示，图 3.1-30 为该样品的原子力显微镜图像。应当说，结果是比较一致的。

1.2.10 光子相关谱法

（1）基本原理

基于分子热运动效应，悬浮于液体中的微细颗粒都在不停地作布朗运动，其无规律运动的速率与温度和液体的黏度有关，同时也与颗粒本身的大小有关。对于大的颗粒其移动相对较慢，而小的颗粒则移动较快。这种迁移导致颗粒在液体中的扩散，对分散于黏度为 η 的液体中的球形颗粒，彼此之间无交互作用时，其扩散系数 D 同粒径 x 之间的关系满足斯托克斯-爱因斯坦方程：

$$D=\frac{k_B T}{30\pi\eta x}\tag{3.1-40}$$

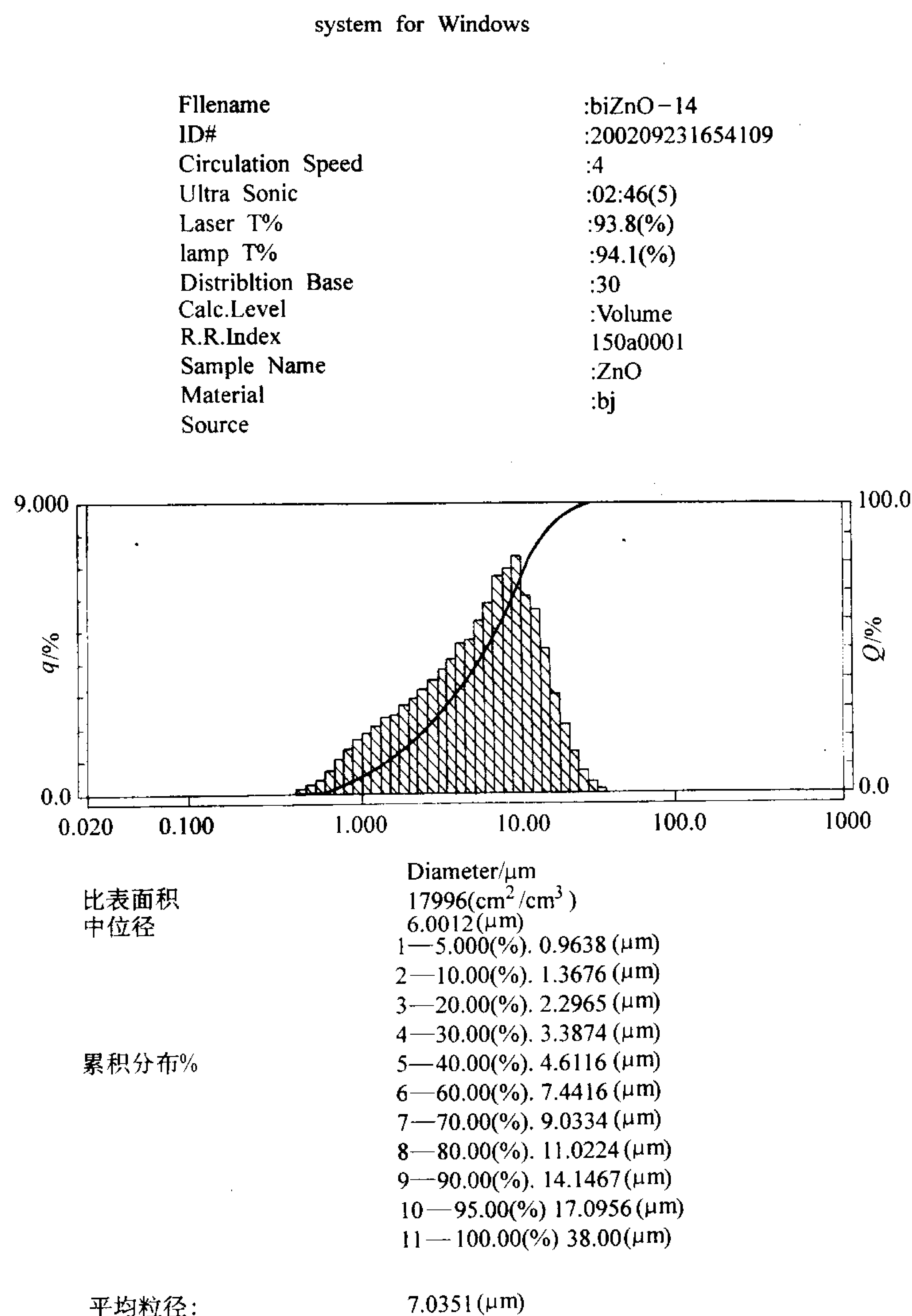


图 3.1-27 ZnO-14 的 PCS 粒度分析结果

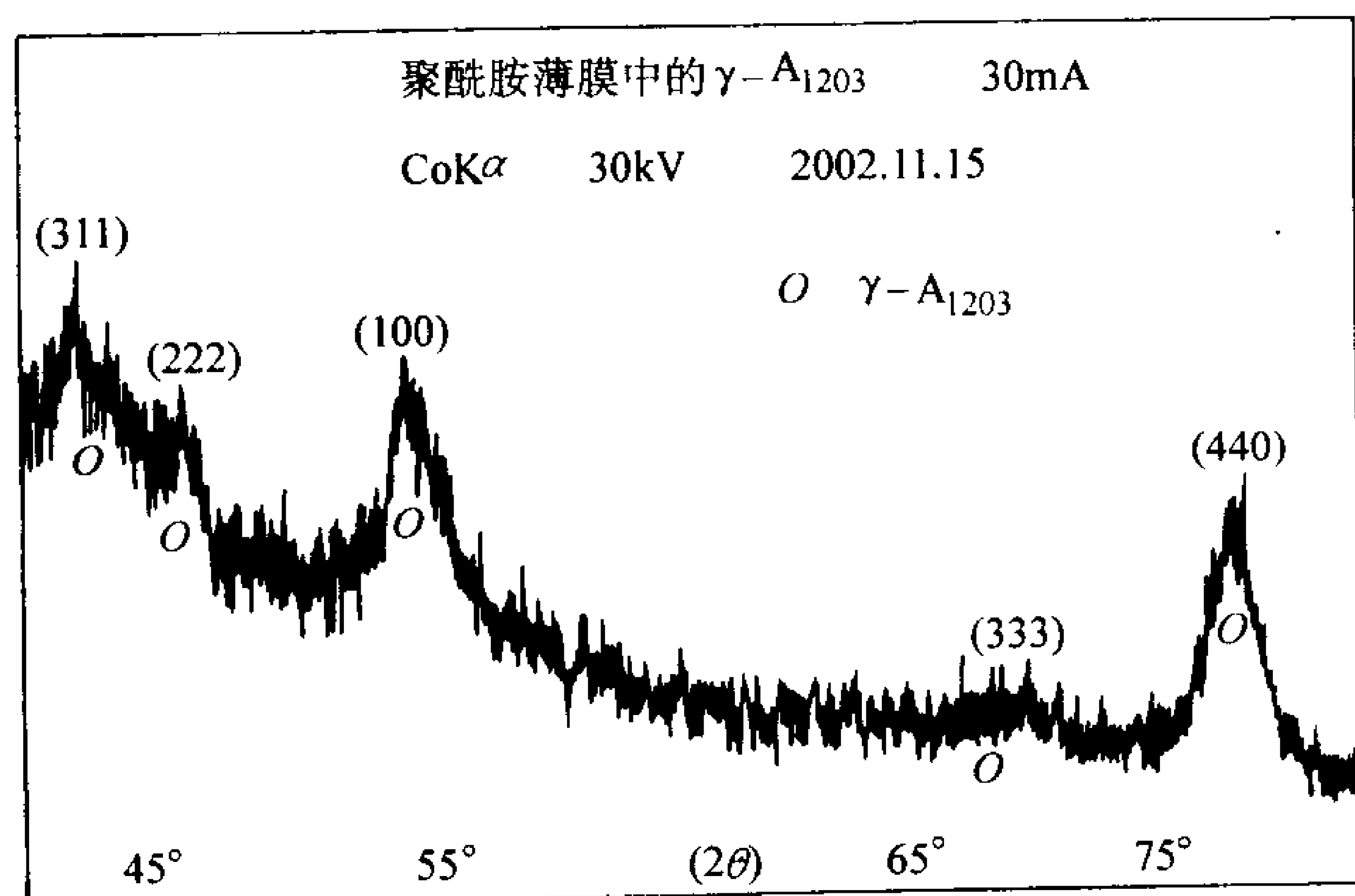


图 3.1-28 聚酰胺薄膜中的 $\gamma-Al_2O_3$ 的 XRD 谱图

式中，k_B 为波尔兹曼常数；T 为热力学温度。

当一束激光通过稀薄的颗粒悬浮液时，被照射的颗粒将光向四周散射。在某一角度下所测散射光的强度和位相取决于颗粒在光束中的位置以及颗粒与探测器之间的距离。由于颗粒在液体中不断地作布朗运动，它们的位置随机变动，因而其散射光强度也随时间波动。颗粒越小，扩散运动越强，

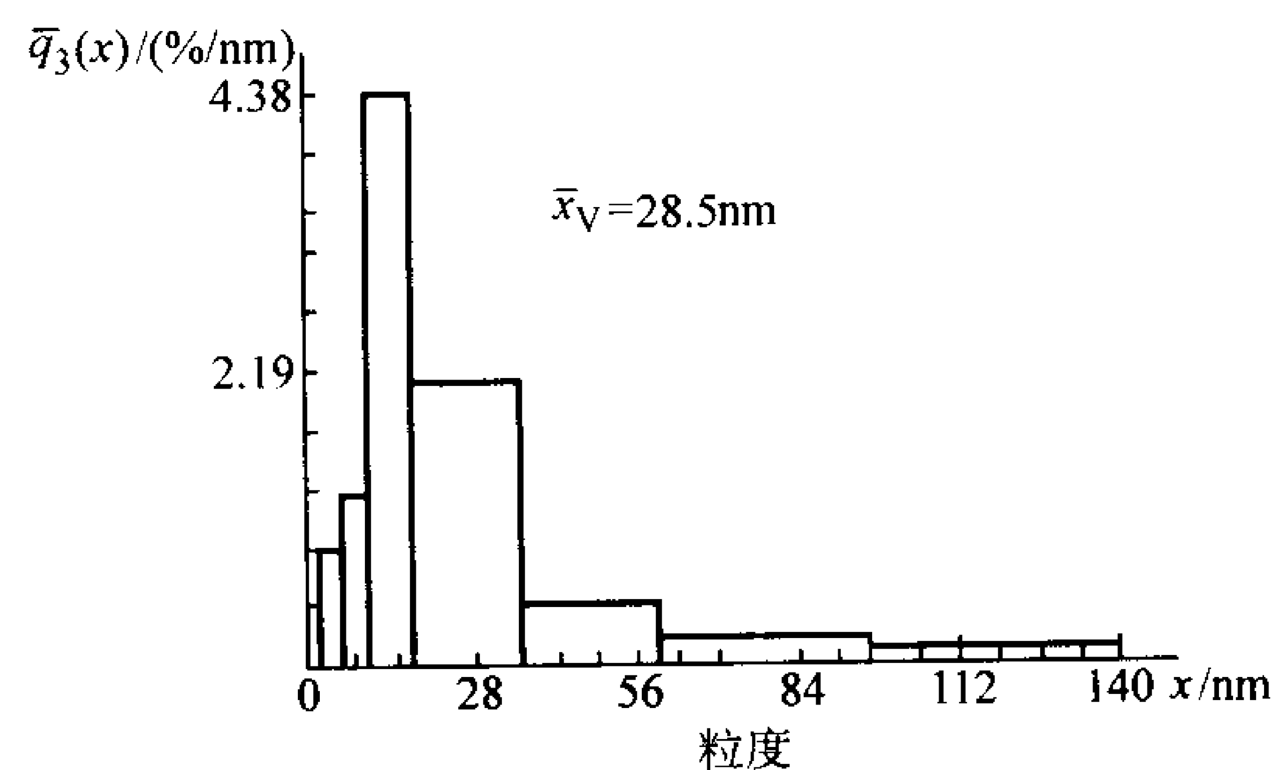


图 3.1-29 聚酰胺薄膜中的 γ-Al_2O_3 的 SAXS 粒度分析直方图

散射光强度涨落的速率也就越快；反之则相反。光子相关谱（PCS）法这正是从测量分析这种散射光强的涨落函数中获得颗粒的动态信息，求出颗粒的平移扩散系数而得到颗粒粒度信息的，所以又称为动态光散射法。

为了根据散射光强度随时间的起伏来计算扩散系数从而获得颗粒尺寸，这种信号必须转变成数学表达式，在 PCS 测量中，这种延时分析是通过谱仪的相关器来完成的，相关器建立起散射光强度的时间自相关函数 $G(\tau)$：

$$G(\tau) = \langle I(t)\ I(t+\tau)\rangle \tag{3.1-41}$$

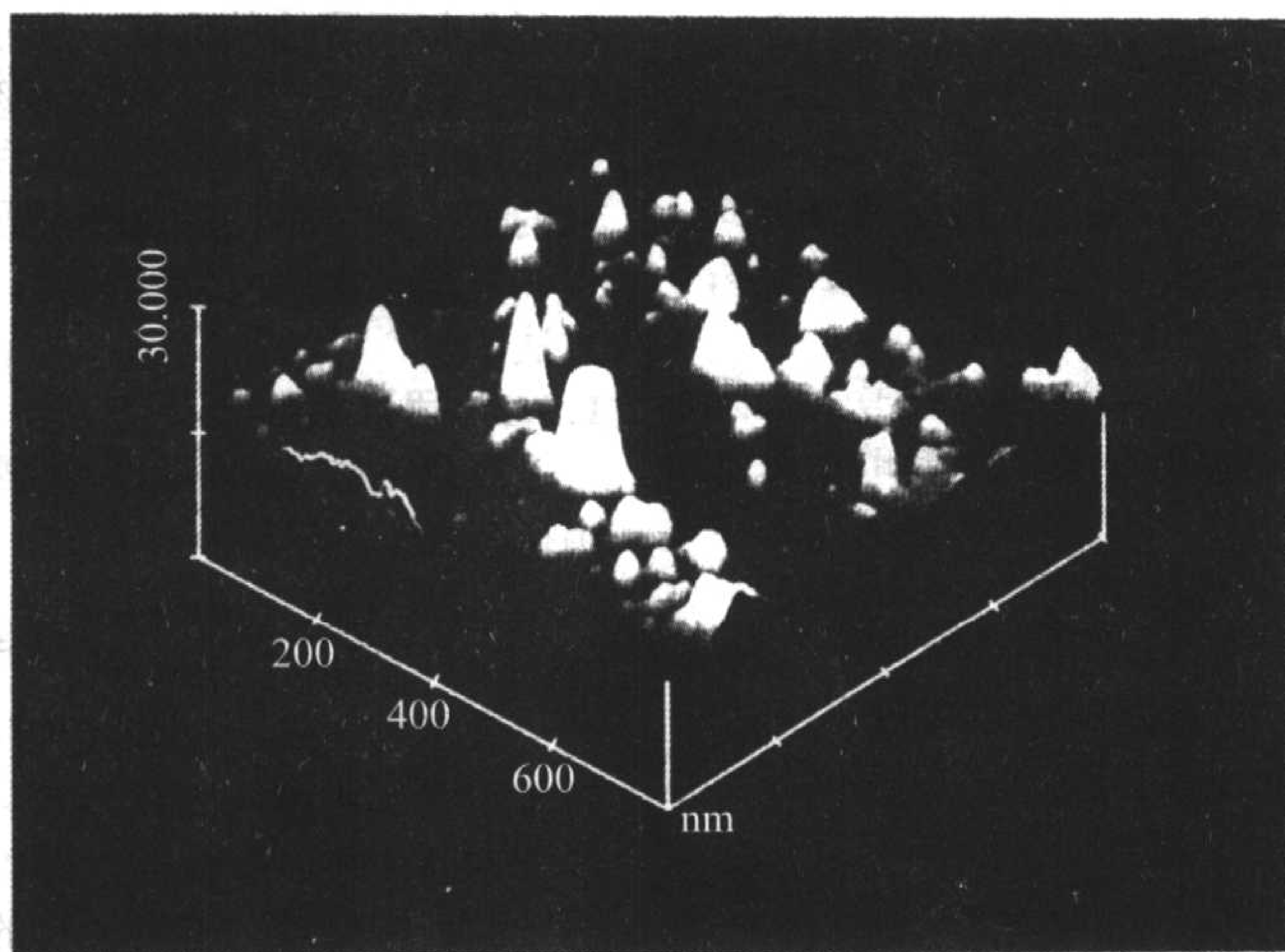


图 3.1-30 聚酯胺薄膜中的 $\gamma-Al_2O_3$ 的 AFM 图像

式中，$I(t)$ 为时间 t 探测到的散射光强度，$I(t+\tau)$ 为在 $t+\tau$ 时探测到的散射光强度。τ 为延迟时间，加有括号〈〉表示于不同时间 t 的 $I(t)$ $I(t+\tau)$ 的平均值。

对于体积中大量的作布朗运动的单分散颗粒，$G(\tau)$ 本质上随时间差 τ 作指数衰减：

$$G(\tau)=A[1+B\exp(-2\Gamma\tau)] \qquad (3.1\text{-}42)$$

式中，A 正比于散射光强度的时间平均值〈I〉的平方，它基本上同时间无关，称为基线；$B\leqslant 1$ 称为仪器因子，表示对自相关函数的截取状况；Γ 为衰减率，它同作布朗运动的球形颗粒的平移扩散系数 D 之间的关系为：

$$\Gamma=Dh^2 \qquad (3.1\text{-}43)$$

式中，h 是散射矢量的模：

$$h=|\boldsymbol{h}|=\frac{4\pi n}{\lambda}\sin\left(\frac{\varepsilon}{2}\right) \qquad (3.1\text{-}44)$$

式中，λ 为入射的激光波长；ε 为散射角；n 为液体介质的折射率。这样以来，求出相关函数的衰减率 Γ 后，就可以由式（3.1-43）算出 D，进而由式（3.1-40）得到粒径 x。应当说明，对于非球形颗粒所算出的粒径应为散射强度涨落等效粒径。

(2) 光子相关谱仪

图 3.1-31 示出的是一台商用的光子相关谱仪的功能框图。He－Ne 激光由聚焦镜聚焦于含待测颗粒的样品上，光纤接收器、步进电机和光电倍整管决定散射光探测的角度。光电倍整管探测到每个散射光光子所产生的电流脉冲，电流脉冲被送往脉冲放大和甄别器（PDA），由该仪器鉴别送入的脉冲是否大于某一个设定的门槛电平。如果电流脉冲大于这个门槛电平，就被整形放大，以便让数字自相关器探测，小于门槛电平的电流脉冲被忽略不计。数字自相关器在 6802 微处理器的控制下工作，只读存储器中含有控制程序。6802 微处理器通过软件处理指令，把它们转换成适当的形式去驱动数字自相关器，设定温度，或选择测试角度。自相关函数曲线的准确测量是 PCS 法的关键，而相关曲线是由仪器的相关器得出的，可以说动态激光散射粒度分析仪的性能主要是由相关器来决定的。先进的数字自动相关器不仅采样时间可在一个很大的范围内（例如 25～40 ns）选取，而且也应当是动态可变的。例如说，对于一个单分散系，其相关函数曲线可能如图 3.1-32a 所示，即在开始阶段变化快，而后面阶段变化缓慢，这时就需要在函数变化快的阶段，采样应快，而在后一阶段采样速度可以放慢一些。这样，在具有相同硬通道时，可以充分利用硬件资源，从而提高对高速变化信号的分辨率。图 3.1-32a 和图 3.1-32b 分别为将 τ 值及其对数（$\lg\tau$）取等间隔时得到 $G(\tau)$。

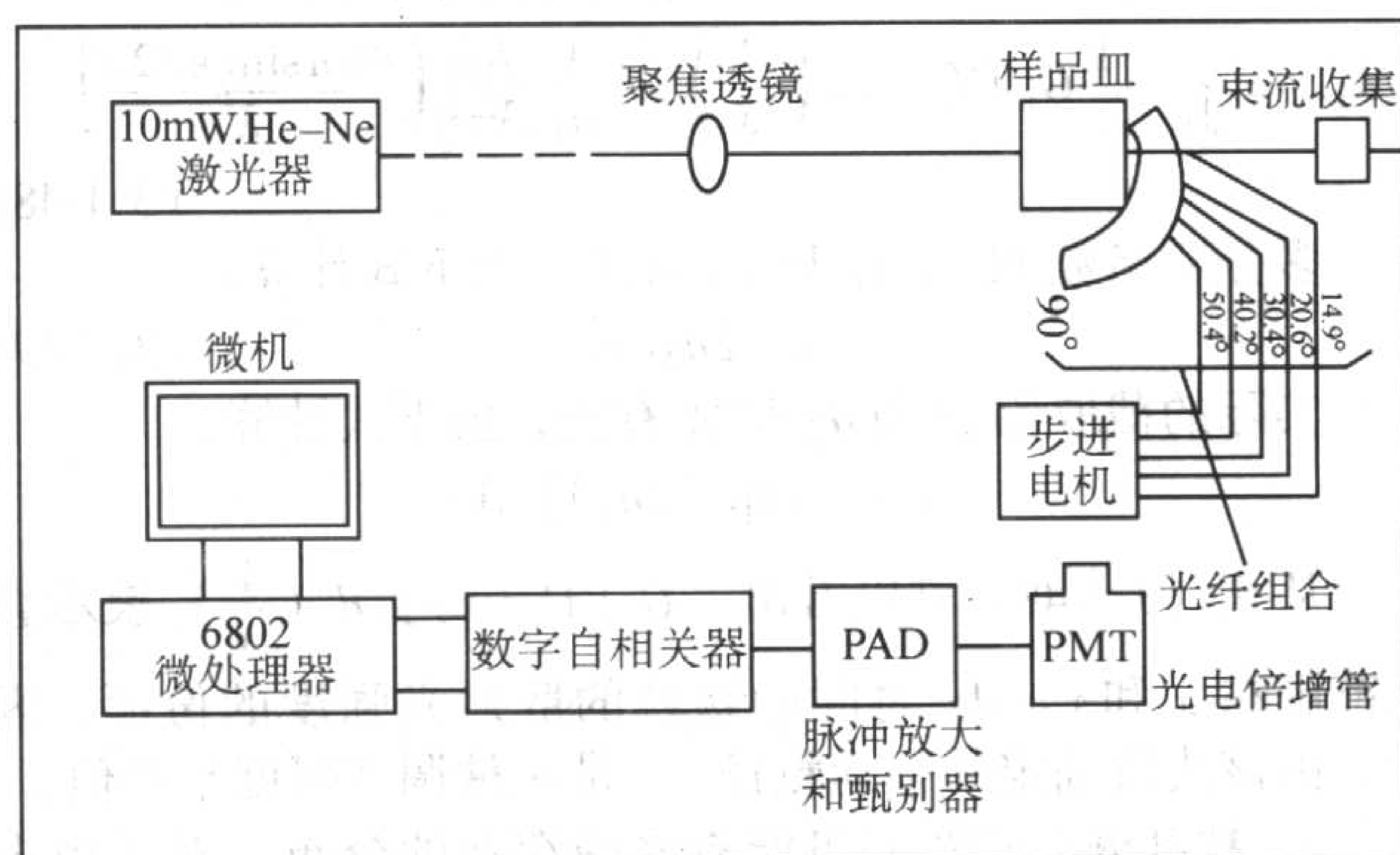


图 3.1-31 光子相关谱仪各功能部件框图

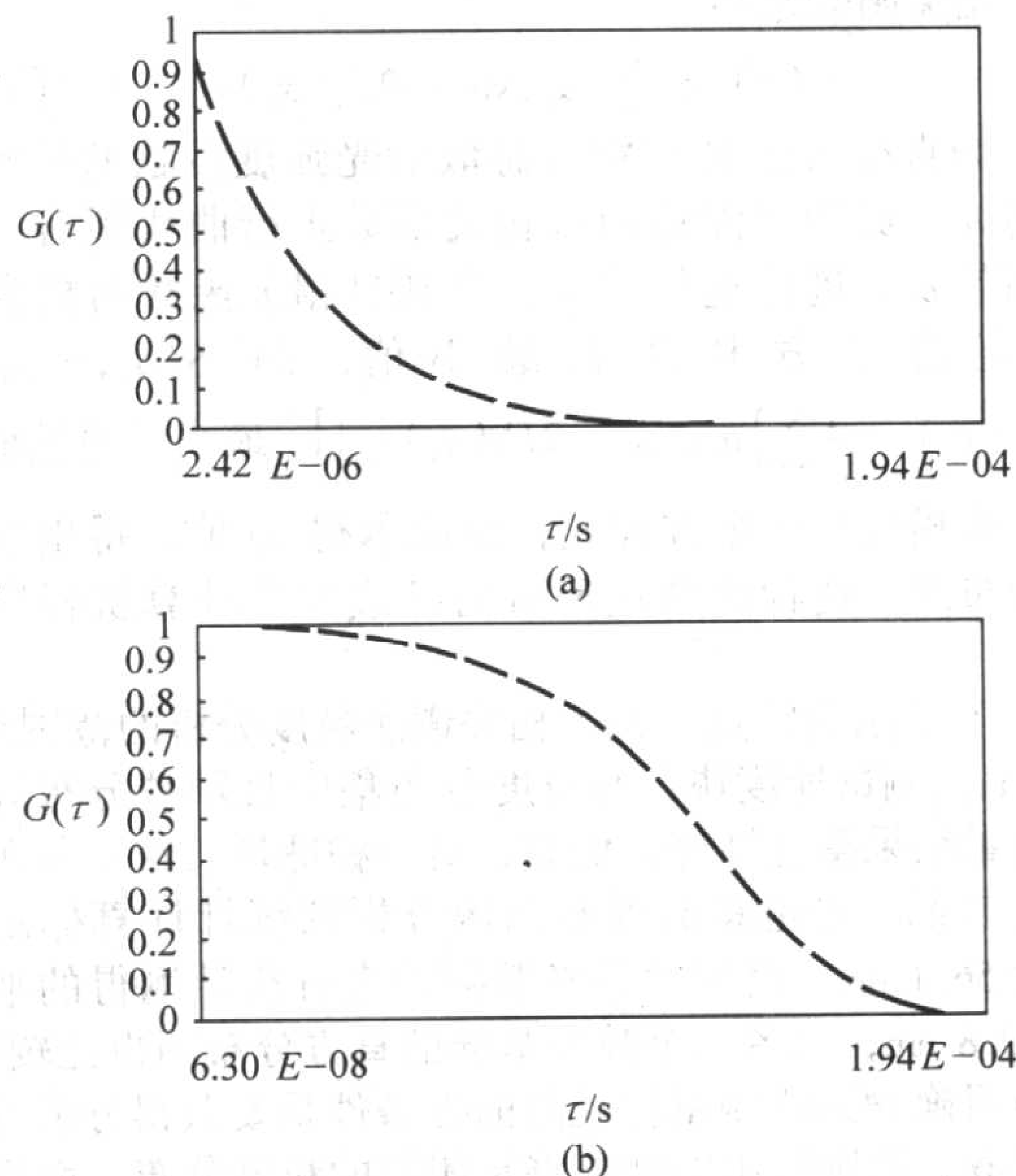


图 3.1-32 自相关函数

(3) 数据处理

1) 粒度分布较窄的单峰分布 可以通过累积分析法求出 PCS 平均粒径 X_{PCS} 和多分散指数 PI。

对于单峰分散系样品，可以导出自相关函数的近似表达式为：

$$G(\tau)=A[1+B\exp(-2\langle\Gamma\rangle\tau+\mu\tau^2)] \qquad (3.1\text{-}45)$$

式中，$\langle\Gamma\rangle=\int_0^\infty \Gamma G(\Gamma)\mathrm{d}\Gamma,\ \mu=\int_0^\infty(\Gamma-\langle\Gamma\rangle)^2G(\Gamma)\mathrm{d}\Gamma$

为了进行回归分析，将式（3.1-45）作如下变换：

$$Y(\tau)=\frac{1}{2}\ln[G(\tau)-A]\approx\frac{1}{2}\ln AB-\langle\Gamma\rangle\tau+\frac{\mu}{2}\tau^2$$

或
$$Y(\tau_j)=a_0-a_1\tau_j+a_2\tau_j^2 \quad (3.1\text{-}46)$$

式中，j 为相关器的延迟通道的个数。基线 A 可用两种方式测定：由整个测量时间内所记录到的光子计数总数来计算；或取延迟时间 $\tau\gg25/\langle\Gamma\rangle$ 时，$G(\tau)$ 的估计值。

通过实验点同理论曲线方程（3.1-46）之间的最小二乘法拟合来确定参数 a_0，a_1 和 a_2，也就是要使下面的函数为极小：

$$S(a_0,a_1,a_2)=\sum_{j=1}^{m}W_j(y_j-a_0-a_1\tau_j-a_2\tau_j^2)^2$$

式中，W_j 为归一化的权重因子，它考虑到原始数据 $G(\tau_j)$ 在变换为 $y(\tau_j)$ 的值时的非线性份额。

$$W_j=\frac{m[G(\tau_j)-A]^2}{\sum_{j=1}^{m}[G(\tau_j)-A]^2} \quad (3.1\text{-}47)$$

PCS 平均粒径 x_{pcs} 与 a_1 有关，由下式计算：

$$x_{pcs}=\int_0^\infty\frac{1}{x}G[\Gamma(x)]d\left(\frac{1}{x}\right)=\frac{1}{a_1}\frac{K_{\beta T}}{3\pi\eta}\left[\frac{4\pi n\sin(\varepsilon/2)}{\lambda}\right]^2 \quad (3.1\text{-}48)$$

多分散指数 PI 与 a_1 和 a_2 有关，由下式计算：

$$PI=2a_2/a_1^2 \quad (3.1\text{-}49)$$

实际的截取值 B 与 a_0 和 A 有关，由下式计算：

$$B=[\exp(2a_0)]A$$

从式（3.1-48）可以看出，$G[\Gamma(x)]d\left(\frac{1}{x}\right)$ 表示直径范围在 x 和 $x+dx$ 之间的颗粒的散射光强度的份额，因此，由该式所确定的平均粒径 x_{pcs} 是一种调和强度平均值。

2）粒度分布较宽并可能有多峰存在的分布　对于由多种粒径存在的复合分布系统，总的自相关函数为各种尺寸粒子的自相关函数之和：

$$G(\tau)<\sum\alpha_i\exp[-2\Gamma_i(x_i)\tau] \quad (3.1\text{-}50)$$

α_i 为直径为 x_i 的颗粒对总散射光强度贡献的份额。为了得到 α_i，必须对测得的自相关函数进行曲线拟合，即系统地调节 α_i，进行迭代运算，直到自相关函数与拟合曲线的差值的平方和达到最小值，即 $S(\alpha_i,\cdots\alpha_m)=\sum_j\left[G(\tau_j)-A\sum\alpha_i\exp[-2\Gamma_i(x_i)\tau_i]\right]^2$ 最小。通过最小二乘法，解相应的正则方程式，由此术得 α_i 值，得出粒径的直方分布图。这种拟合过程可由已成熟的计算机程序来完成。

3）PCS 法的特点　光子相关谱法粒度分析的范围约 3～1 000 nm。测试速度快，对粒度分布集中且颗粒分布好的样品，测量结果重复性好。例如，对一种球形、粒度分布集中的 SiO_2 样品，经电镜成像和图像分析仪统计计算标定平均粒径为 56.1 nm；而用动态光散射粒度分析计测得的平均粒径为 50.8 nm，二者以个数为基准的直方分布图也比较接近。但应当明确 PCS 法测量粒径的前提条件是要获得分散好的颗粒悬浮液，否则给出的结果将是团粒的粒度分布，而且其结果将会同分散条件相关。例如上面提到的 ZnO－14 样品，经电镜和 X 射线小角散射法分析其平均粒径在 14 nm 左右，且尺寸分布也比较集中，但由于颗粒彼此难以分散，由 PCS 法测得的平均粒度竟为 7.0 μm。鉴于纳米级粉末极易形成各种形式的团粒，在测量时必须引起足够的注意。另外，对于粒度分布范围较广，特别是有多峰分布的样品，PCS 法在测量精度和数据处理尚有待进一步提高。

1.3 团粒的表征

团粒的表征可分为几何特征和物理性质两个方面。几何特征是指团聚体的形状、尺寸和尺寸分布，另外还包括其孔隙度、孔形和孔径分布等。物理性质是指团聚体的密度，团聚体内一次颗粒的结合性质和结合强度等。对纳米级粉末团粒的表征是一个比较复杂问题，并且带有一定程度的不确定性，只能给出些大致的情况。以下就这两个方面，介绍若干方法。

1.3.1 团聚系数法

团聚系数 Φ 系指粉末团粒的中位径 X_{50} 同其一次颗粒的中位径 x_{50} 之比：

$$\Phi=\frac{X_{50}}{x_{50}} \quad (3.1\text{-}51)$$

关于 X_{50} 和 x_{50} 的测定可以采用电镜－图像分析法。这时首先要利用相应的软件对一次颗粒和团粒作出界定，然后再分别就团粒、颗粒的个数以及相应的团粒、颗粒尺寸进行统计和数据处理，得出各自的粒度分布和相应的中位径。测定的关键是成像的质量、界定的合理性和统计的代表性。

另一种方式是采用 X 射线小角散射法测定一次颗粒的粒度分布，并求出 x_{50}，同时用沉降法或光散射法测定团粒粒度分布及 X_{50}。这时要注意到各种测试方法的等效粒径的差异和统计基准的一致性。团聚系数越大，说明构成团粒的颗粒数愈多或结合得愈松散。

1.3.2 生坯密度压力法

生坯密度压力法主要用来测定团粒自身的结合强度。在含有团粒粉末的成形过程中，成形密度与压力对数的关系曲线往往可以近似视为由两条直线组成，如图 3.1-33 所示。在低压下，这一关系代表粉末中团粒的重排过程，在这一过程中，团粒内部结构基本上没有变化；而在高压下团粒则不断崩溃，因此第二段直线反映团粒内部结构被破坏的过程。可以用两条直线的交叉点，即曲线的转折点所对应的压力来表征团粒的屈服强度。

从上述密度－压力的关系中，还可以大致推断出粉末中团粒的含量。假定粉末中团粒的初始密度基本相同，在较高的压力时，含团粒的成形密度与无团聚体的相同粉末的成形密度相等，则粉末中团聚体的含量 C_{ag} 可以近似表示为：

$$C_{ag}\approx1-\frac{\alpha_m}{\alpha_{ag}} \quad (3.1\text{-}52)$$

式中，α_m 表示图 3.1-33 中低压部分直线的斜率；α_{ag} 表示高压部分直线的斜率。

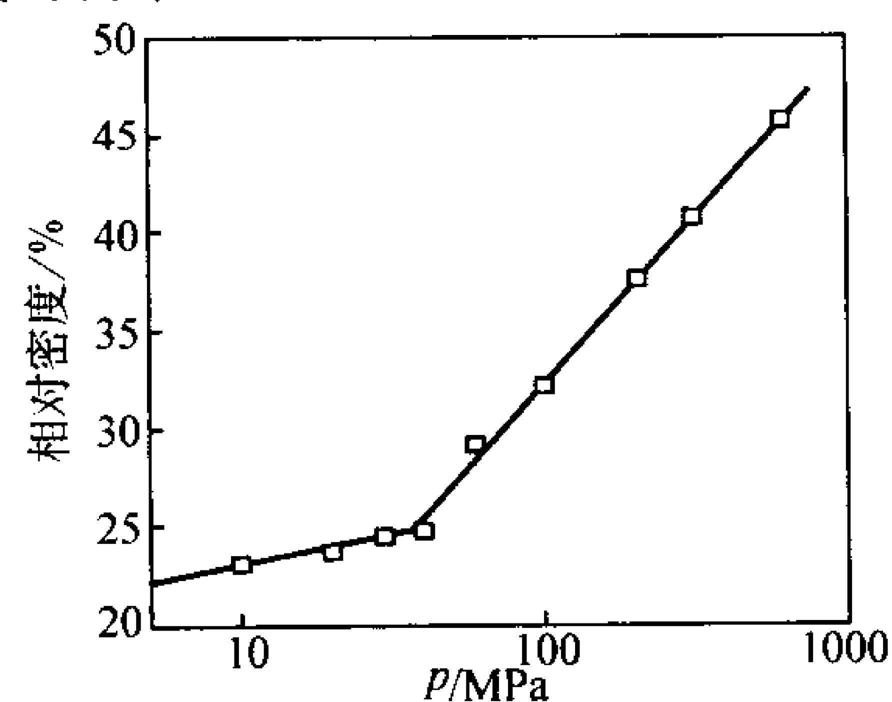


图 3.1-33　成形密度与压力对数关系

2　粉末颗粒形状的表征

粉末颗粒的形状和粒度一样，也是其基本特征之一，在确定粉末冶金材料最佳使用时，必须予以考虑。粉末的许多性能，诸如：流动性、松装密度、压缩性、成形性和烧结性，以及涂料的覆盖能力、颗粒与流体的相互作用、催化活性等，除了同粉体的粒度有关外，同其形状也有密切关系。工程上，根据不同的使用目的，对粉末颗粒的形状有着不同的要求。

借助于体视显微镜和扫描电镜可以对粉末颗粒的形貌进行观察，并可通过图像分析仪作不同方位的尺寸统计；或以形状因数、分形维数和对称谱等对形状作某些定量的描述。下面仅就常用的各种形状因数简做介绍。

1）颗粒的扁度和伸长度　将一个不规则的颗粒放在任一平面上（例如放在显微镜的载片上），一般情况是颗粒的最大投影面积与支承平面相贴合，这时颗粒具有最大的稳定度，颗粒的水平投影像如图 3.1-34b 所示。该颗粒的长度 L 和宽度 B 可分别由其外切矩形的长和宽表示。当然，根据平面图像来定量评估三维形状是不大可能的。为此还需要知道颗粒的厚度，它相当于取另一水平面与此水平面恰好夹住此颗粒，则定义这两水平面之间的距离 T 为颗粒的厚度，如图 3.1-34a。为了实际测量颗粒的厚度，可以采用扫描电镜双眼照相术、体视显微测量仪、X 射线形貌术以及阴影照相法等，但这些方法都很费时，而且尚未定型。一般可通过类似树脂镶嵌的金相制样法，而取不同方位的端面进行观测和统计而得到三维特征参数。作为一种最简单的形状因数，定义 B/T 为颗粒的扁度；而 L/B 为颗粒的伸长度。

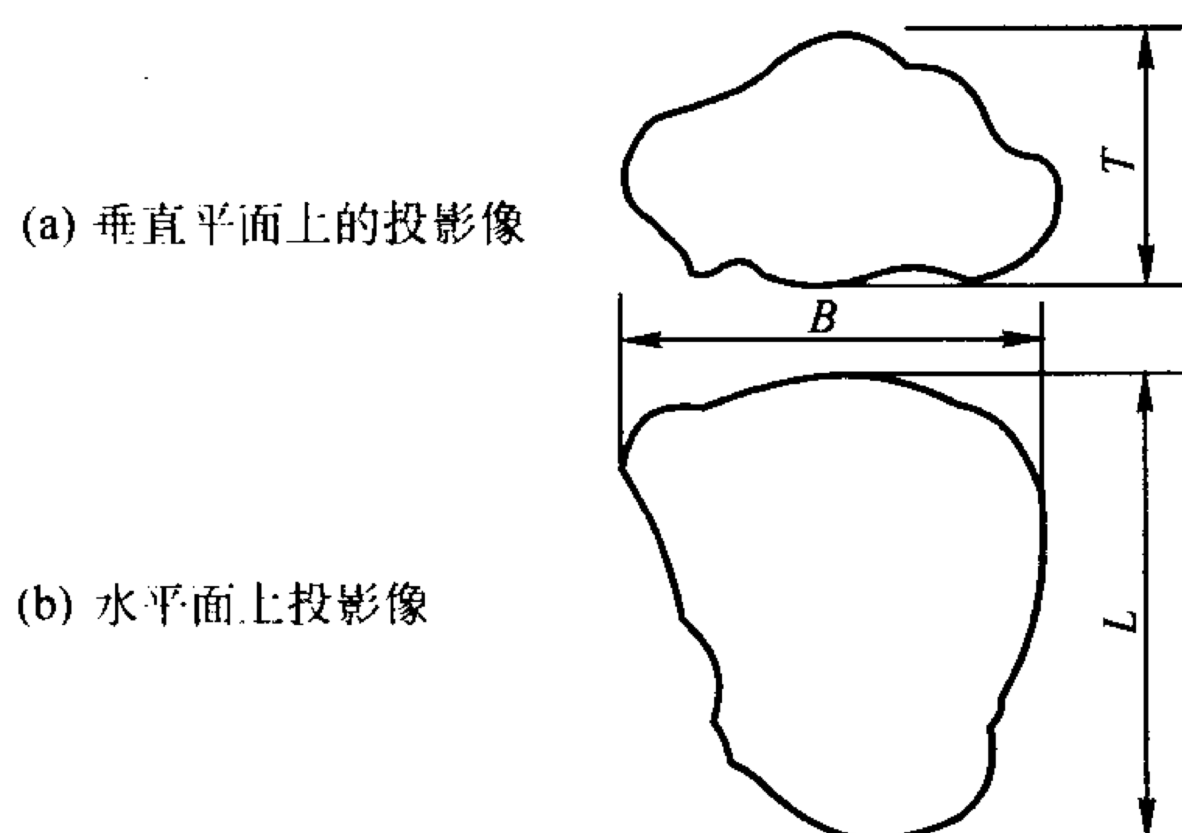


图 3.1-34　颗粒投影图像
(a) 垂直平面上的投影像　(b) 水平面上投影像

2）最大粒径与最小粒径之比　一个形状不规则的颗粒，通过重心可以引出无数个粒径，其中一定会有一个最大和一个最小的。这两个粒径之比，也是一种形状因数。据称，当这一比值小于 4 而且所测的颗粒数又足够多时，所求得的粉末平均粒径误差不会太大；而大于 4 后，误差则会相当大，需要加以修正。

3）表面积形状因数和体积形状因数　不管颗粒的形状如何，只要它是无孔隙的，它的表面积就一定正比于颗粒的某一特征尺寸的平方，而它体积就正比于这一尺寸的立方。如果用 D 代表这一特征尺寸，有：

$$S = \alpha_S D^2,\quad \alpha_S = \frac{S}{D^2}$$

$$V = \alpha_V D^3,\quad \alpha_V = \frac{V}{D^3}$$

式中，α_S 和 α_V 分别称为颗粒的表面积形状因数和体积形状因数。它们的比值 $\alpha_{sv} = \alpha_S/\alpha_V$ 称为形体系数，在由粒度计算比表面积时要用到它，对于球形颗粒，显然 $\alpha_S = \pi$，$\alpha_V = \pi/6$，$\alpha_{SV} = 6$。对于各种形状的颗粒，其 α_S，α_V 以及 α_{SV} 之值如表 3.1-10 所示：

不难看出单个颗粒的体积比表面 S_V 和质量比表面 S_m 分别为：

$$S_V = \frac{\alpha_{SV}}{D}$$

表 3.1-10　各种形状颗粒的特征尺寸、α_S、α_V 以及 α_{SV} 值

颗粒形状	特征尺寸	α_S	α_V	α_{SV}
球形	直径 d	π	$\pi/6$	6
立方体形	边长 a	6	1	6
半球形	直径 d	$3\pi/4$	$\pi/12$	9
四分之一球体	直径 d	$\pi/2$	$\pi/24$	12
正四面体	棱长 L	$\sqrt{3}$	0.117 9	14.69
正八面体	棱长 L	3.464 1	0.471 4	7.35
正十二面体	棱长 L	20.646	7.663 1	2.69
正二十面体	棱长 L	8.660 3	2.181 7	3.97
长方体（$L\times L\times 2L$）	棱长 L	10	2	5
长方体（$L\times L\times 0.5L$）	棱长 L	4	1/2	8
正圆锥体（高 h = 直径 d）	直径 d	$3\pi/4$	$\pi/12$	9
双圆锥体（$h=d$，底面重合）	直径 d	π	$\pi/6$	6
直圆柱体（高 h = 直径 d）	直径 d	π	$\pi/4$	4
直圆柱体（$h=10d$）	直径 d	10.5π	2.5π	4.2
直圆盘体（$h=0.1d$）	直径 d	0.6π	0.025π	24
细丝（丝长 $L=100d$）	丝长 L	$2.5\times10^{-5}\pi$	0.01π	400
椭球颗粒（雾化金属粉末、水冲蚀的沙子）	平均直径	2.7～3.4	0.32～0.41	约 8.4
带棱角的砂粒（粉碎的煤灰、石灰石、沙子）	棱长	2.5～3.2	0.20～0.28	约 12
薄片状颗粒（滑石、石膏等）	$(L+B)/2$	2.0～2.8	0.12～0.16	约 17
极薄的片状颗粒（云母、石墨等）	$(L+B)/2$	1.6～1.7	0.01～0.03	约 80

$$S_m = \frac{\alpha_{SV}}{\rho D}$$

式中，D 为颗粒的特征尺度；ρ 为颗粒的密度。

4）球形度　球形度 ψ 是一个应用较广泛的形状因数，它的定义是：一个与待测颗粒体积相等的球体表面积同该颗粒的表面积之比。设与该颗粒等体积的球的直径为 d，有：$\alpha_V D^3 = \frac{\pi}{6} d^3$，等效球的表面积为 πd^2，于是：

$$\psi = \frac{\pi d^2}{\alpha_S D^2} = \frac{\pi\ (6\alpha_V/\pi)^{2/3} D^2}{\alpha_S D^2} = 4.836\frac{\alpha_V{}^{2/3}}{\alpha_S} \quad (3.1\text{-}53)$$

表 3.1-11 为理论计算的一部分形状规则的颗粒的球形度值和几种物料的实测球形度值。

5）表面粗糙度　计算机技术的发展和应用，尤其是图像处理分析技术的开发，出现了一些能够对颗粒形状和粗糙度进行表征的新概念。Schwarcz 提出了对颗粒二维端面形貌进行数值化处理的傅里叶分析法；Reye 提出对凹凸不平的颗粒边界进行分形描述，用以表征颗粒的粗糙度；Pfeifer 和 Schmidt 研究了用 X 射线和中子小角散射技术测定表面分形和质量分形维数的方法。

表 3.1-11 各种颗粒的球形度值

颗粒形状	球形度	颗粒形状或物料名称	球形度
球形颗粒	1.000	圆盘体 $h=d/2$	0.826
正四面体	0.671	圆盘体 $h=d/6$	0.594
立方体	0.806	圆盘体 $h=d/20$	0.323
正八面体	0.846	长方体（$L\times L\times 2L$，L为单位边长）	0.767
正十二面体	0.910	长方体（$L\times L\times 3L$，L为单位边长）	0.725
正二十面体	0.939	天然煤粉	0.650
半球体	0.840	粉碎煤粉	0.730
圆柱体（高 h = 直径 d）	0.874	粉碎玻璃	0.650
圆柱体（高 h = 直径 $5d$）	0.691	参差不齐的燧石粉	0.650
圆柱体（高 h = 直径 $10d$）	0.580	片状燧石粉	0.430
正圆锥体（高 h = 直径 d）	0.779	接近于球体的渥太华砂	0.950

扫描电镜图像具有极佳的景深，可以用来观测颗粒三维方向的立体形貌，对颗粒表面的起伏不平反映灵敏，因而可以用来表征颗粒的表面粗糙度。如要给出定量的统计分析数据，首先需要定义一些特征参数，再通过计算机和应用软件对图像进行统计处理。值得提及的是原子力显微镜（AFM)，它属于扫描探针显微镜的一种，在三个方向上都有极佳的分辨率，尤其在高度方向可达0.01 nm。它可以在大气、真空、液体环境中检测导体、半导体和绝缘体样品的形貌、尺寸以及某些力学性能。在制备样品时，一方面要对其很好的分散，另一方面还要求将颗粒固定在基片上。AFM 可分别显示颗粒沿高度和沿长、宽方向上的形貌和尺寸，非常直观和精确。

下面仅就片状粉末表面粗糙度的分形表征，做简单介绍。

片状粉末的主要特征是具有较大的径厚比。这种颗粒的形状类似镜片，表现出良好的遮盖力和反光性能。随着研究的深入，在对片状粉末的厚度和径厚比提出更高的要求的同时，其表面的粗糙度也引起了高度的重视，因为表面的粗糙度直接影响到光的反射和漫反射，从而影响到应用效果。

片状颗粒表面在显微镜下可以观测到存在沟壑或细小突起，反映在图像中即为灰度值的起伏变化，呈现出明显的分形特征，如图 3.1-35 所示。只要对图像中的灰度值变化进行分形分析，就可以获得表面粗糙度的有用信息。运用分形来描述表面粗糙度的方法有变分法、结构函数法、自仿射法以及微盒子算法（differential box counting)。其中的微盒子算法简便、快速，得到了广泛的应用。其大致作法如下：

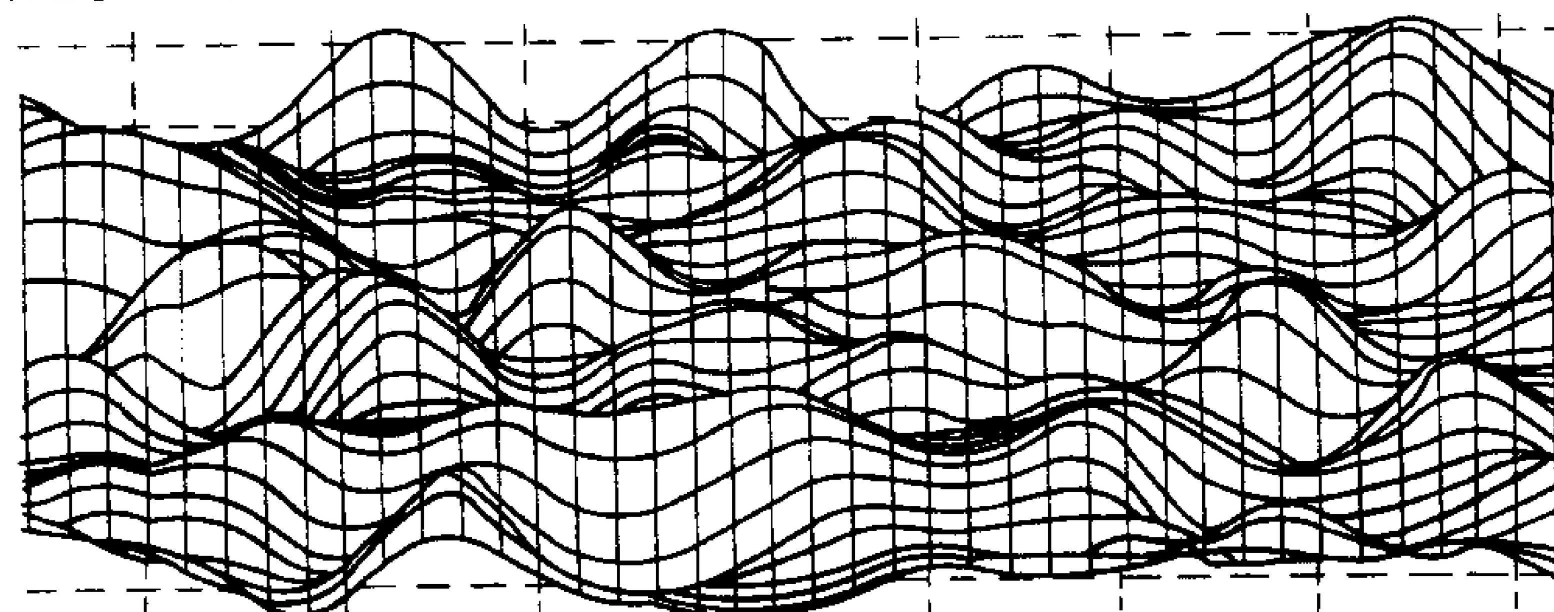


图 3.1-35 片状颗粒表面三维视图

将 $M\times M$ 大小的图像，先分成 $L\times L$ 的子块（$1<L\leqslant M/2$；令 $r=L/M$，每一个图像的网格上是一系列 $L\times L\times L^1$ 的盒子，其中 $L^1=G/M$，G 代表灰度级。找出第（i，j）网格中最大的灰度值（假定落入第 k 级盒子)，以及最小的灰度值（假定落入第 p 级盒子)；那么，为了覆盖第（i，j）网格中的图像所需的盒子数 n_r（i，j）为：

$$n_r(i,j)=K-P+1$$

而覆盖整个图像的盒子数应为：

$$N_r=\sum_{i,j}n_r(i,j)$$

图像的表面分形维数 D_F 可以由下式算出：

$$D_F=\lg N_r/\lg(1/r)$$

$$\text{或}\ \lg N_r=D_F\lg(1/r)$$

对于不同的 r，得到相应的 N_r，用最小二乘法对 $\lg N_r$ 和 $\lg(1/r)$ 进行线性拟合，得出线性方程的斜率即为表面分形维数 D_F。

为了提高运算速率和减小运算中带来的误差，M 最好选择成为 2^n，而 L 则按照 $2\times n$ 来变化。应对图像中的有效片状表面进行选择性测试，保障各种状态的表面都能被测量若干次以上。最后对测量结果进行分析，将平均值作为该种粉末的表面分形维数。另外，为了减少系统误差，在拍摄照片时，要求显微镜的放大倍数保持一致，数码相机的拍摄精度一致，拍摄出来的图片应当清晰。

还有一种衡量颗粒表面粗糙度的方法，即粉末的比表面积同其比投影面积的比值。前者可以通过 BET 气体吸附法进行测定，后者可以通过显微镜成像和图像的计算机处理来完成。另一种算法是将由 BET 法测定的粉末比表面积同假定颗粒为表面光滑的某种形体，按 α_{vs} 和粒度分布计算出来的比表面积进行比较；其比值越大表明该粉末颗粒的表面粗糙度越大。

3 比表面积的测定

粉末的比表面积为单位体积或单位质量粉末颗粒的总表面积，它包括所有颗粒的外表面积以及与外表面积相联通的孔所提供的内表面积。粉末的比表面积同其粒度、粒度分布、颗粒的形状和表面粗糙度等众多因数有关，它是粉末多分散性的综合反映。

测定粉末比表面积的方法很多，如空气透过法、BET 吸附法、浸润热法、压汞法、X 射线小角散射法等，另外也可以根据所测粉末的粒度分布和观察的颗粒形状因子来进行计算。在以上方法中，BET 低温氮吸附法是应用最广的经典方法，对于多孔物质可用压汞法，而 X 射线小角散射法则可测出纳米结构的全比表面。下面仅就这些方法作简单介绍。

3.1 从粉末粒度分布数据和形体系数计算

因为比表面积不仅与粒度分布相关，而且颗粒的形貌对其也有重要影响。对这种影响作出准确定量的描述是很困难的。对于一些比较规则的形体，如前所述，可以取其形体系

数 α_{sv} 除以特征尺度来表示它的比表面积。

假定组成粉末的颗粒形状基本相似，不随粒度大小而变，且不考虑颗粒表面的粗糙度，那么，就可以通过对颗粒形状的观察和粒度分布的测定，将粉末的比表面积计算出来。

设粉末颗粒的密度为 ρ，粒度介于 x_{i-1} 与 x_i 之间的质量分数为 $\Delta Q_{3,i}$，并用 $\bar{x}_i=\frac{1}{2}(x_{i-1}+x_i)$ 近似表示此区间的平均粒度，可导出粉末的比表面积为：

$$S_m=\frac{\alpha_{sv}}{\rho}\sum\frac{\Delta Q_{3,i}}{\bar{x}_i}\times 10^3 \tag{3.1-54}$$

对于个数分布，则有：

$$S_m=\frac{\alpha_{sv}}{\rho}\frac{\sum\Delta Q_{0,i}(\bar{x}_i)^2}{\sum\Delta Q_{0,i}(\bar{x}_i)^3}\times 10^3 \tag{3.1-55}$$

式中，10^3 来源于 S_m 以 m^2/g，ρ 以 g/cm^3，x 以 nm 为单位。

对于纳米级粉末，由于颗粒极其细小，在很多情况下，颗粒形状近于球形，一般可将形体系数 α_{sv} 取作6；对于其它的颗粒形状，可参考表3.1-10来选取 α_{sv} 的值。将这种计算比表面同BET法实测值进行系统比较，往往可以得出有关颗粒形貌的量化统计信息。

3.2 气体吸附法

(1) 概述

测量比表面积的BET吸附法，是基于测定样品表面上气体单分子层的吸附量。最广泛使用的吸附剂是氮气，测定范围在 1 ~ 1 000 m^2/g，十分适合对纳米级粉末的测定；对于比表面更低的样品，可以采用氪气作吸附剂。与此相关的国际标准和国外先进国家标准有①ISO 9277—95：气体吸附BET法测定固态物质的比表面积；②英国标准 BS 439—84：粉末比表面积的测定；③法国标准 NFX 11—621—75：低温氮吸附BET法测定粉末的比表积；④德国标准 DIN 66131—73：气体吸附BET法测定固态物质的比表面积；⑤美国标准 ASTMD 3037—86：氮吸附法测定炭黑的比表面积。⑥我国国家标准 GB/T 13390—92：金属粉末比表面积的测定——氮吸附法。纳米粉末的特点是其粒度细，比表面积大，比表面积的测定是比较容易的。但由于这种粉末在通常情况下会吸附一定量的气体，对粉末比表面积的测定带来不同程度的干扰，因此应对粉末预先作脱气处理，同时又不要引起粉末的粒度长大。

(2) 基本原理

置于气体中的样品，其物质表面在低温下将会发生物理吸附。对于给定重量的粉末，如果知道粉末表面上所吸附的气体单分子层的量和一个吸附气体分子所占据的面积，就可以计算出粉末的比表面积。

最广泛使用的吸附气体氮，其一个分子所占据的面积取 16.2×10^{-20} m^2。在液氮温度下单分子层气体吸附量（V_m）可以根据吸附等温线来计算。吸附等温线是以吸附达到平衡时被吸附气体的体积（V）作为压力（p）的函数，所测一系列的值而建立起来的。根据这些测量值，用 Beunauer、Emmett、Teller 推导的关系式可以计算出单分子吸附层的体积（V_m）：

$$\frac{p}{V(p_0-p)}=\frac{1}{V_mC}+\frac{(C-1)}{V_mC}\times p/p_0 \tag{3.1-56}$$

式中，p_0 是在吸附温度下吸附气体的饱和蒸汽压；C 为常数。

令 $x=p/p_0$，$y=\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)}$，$a=\frac{C-1}{V_mC}$，$b=\frac{1}{V_mC}$，便可得出一条斜率为 a、截距为 b 的方程：$y=ax+b$，该方程的线性范围一般为 p/p_0 取 0.05 ~ 0.30。在此范围内，于一系列压力下，测量出相应的气体吸附量 V，通过最小二乘法求出该直线的斜率 a 和截距 b。再由 a 和 b 求出单层吸附气体的体积 V_m 和 BET 参数 C，即 $V_m=\frac{1}{a+b}$，$C=1+\frac{a}{b}$。质量比表面 S_m 或体积比表面 S_V 便可以由单位质量或体积的粉末表面上所吸附的单层分子数和每个分子在一个完整的单层上所占有的平均面积求出，有：

$$S_m=\frac{(6.023\times10^{23})(16.2\times10^{-20})}{(22\,410)}\frac{V_m}{m}=4.35\frac{V_m}{m} \tag{3.1-57}$$

$$S_v=\rho S_m \tag{3.1-58}$$

在上式中，面积、体积、质量和密度分别取 m^2、cm^3、g 和 g/cm^3 为单位，这样一来，S_m 和 S_v 的单位分别为 m^2/g 和 m^2/cm^3。

BET参数 C 表示吸附剂和吸附物质之间的相互作用力，但不能用作定量计算吸附热。采用氮气作吸附剂时，C 值一般在 100 ~ 200 之间，截距很小，因此（3.1-56）可以简化为：

$$V_m=V(1-p/p_0) \tag{3.1-59}$$

这样只需测一个点就可以求出 V_m，但 p/p_0 的选取应在 0.2 ~ 0.3 之间。这种简易BET法所测结果同多点法相差一般不大于10%。

(3) 仪器和试验方法

按吸附气体所处的状态，可把比表面积测量仪分为两大类，即静态法和动态法。所谓静态法，是指在静态条件下测量样品吸附气体量的方法。在静态法中又分为容量法和重量法，鉴于这类方法比较经典，相关仪器和操作方法介绍较多，这里就不再赘述。所谓动态法，是指在流动状态下测量吸附气体量的方法，如连续流动色谱法。这种方法有许多优点，例如不需要高真空系统，不需要做“死空间”校正，测量快速而简便等。

图3.1-36为一种连续流动比表面积测定仪的示意图。一般氮为吸附气体，氦为载气。两种气体按一定比例混合后，在略高于大气压力下流过样品，当吸附或脱附发生时，会引起流动气体的相对浓度的变化，从而导致了热导池中的导热系数的改变，最后引起热敏电阻的阻值的改变，在电位差计上以脉冲峰的形式显示出来。

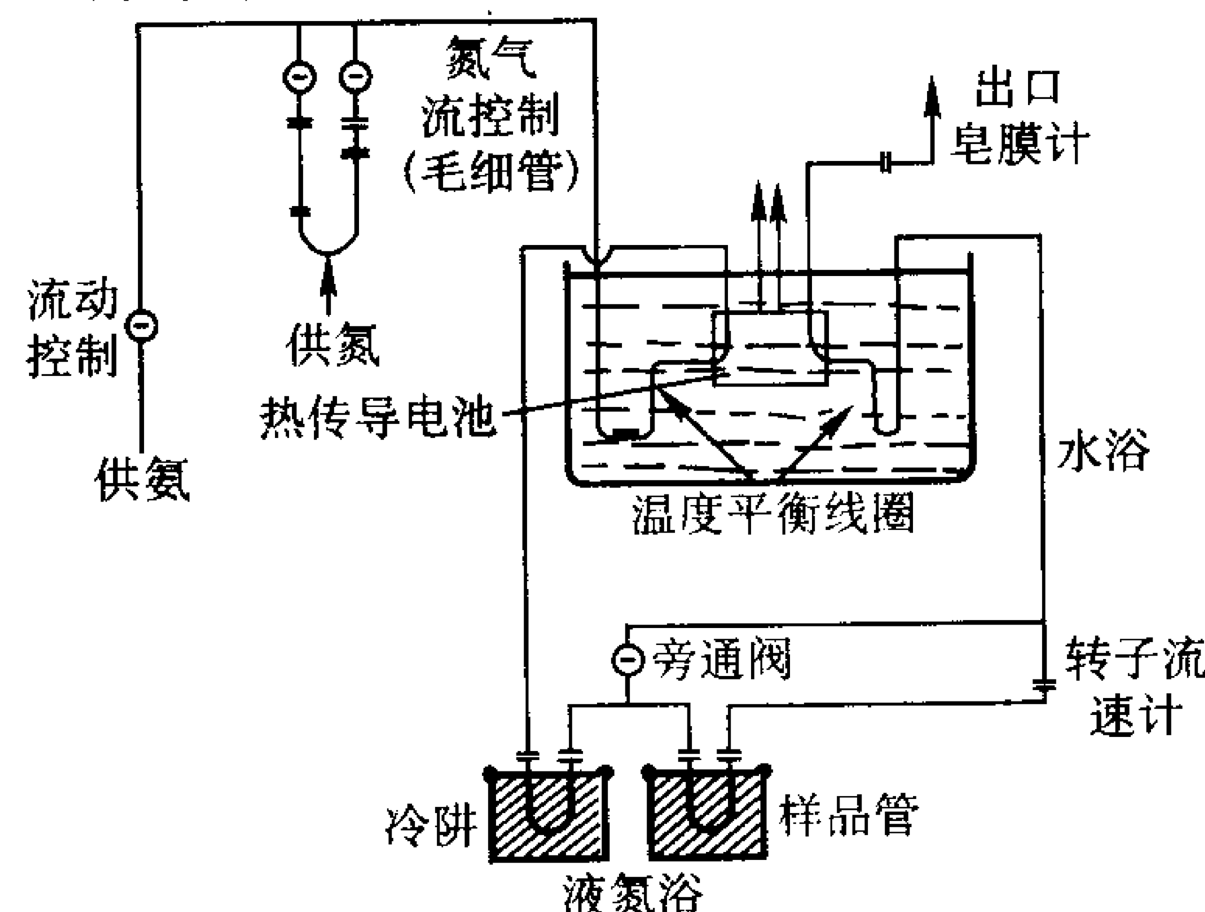


图3.1-36 连续流动比表面测定仪

将氮气流量调至约 40 mL/min，用皂泡流量计测量。给定一个氮气流量 F_{N1}，使两路气体混合，待混合均匀后，在将皂泡流量计测出混合气体的总流量 F_t。接通电源，调好电子电位差计的零点。待仪器稳定后，把装有液氮的杜瓦瓶套在样品管上，氮气开始被吸附。在吸附过程中由于氮气在混合气流中的浓度下降，而在电位差计上记录出一吸附峰，直至吸附达到平衡。待液氮移开后，样品开始脱附，在脱附

过程中，通过热导池效应，又记录下一个与吸附峰极性相反的脱附峰。改变氮气流量，可以得出一系列的吸附、脱附峰。于每次测量后，必须注射已知体积的纯氮气来标定记录器的峰面积。通常由脱附峰来计算吸附的气体量。

有关数据的具体计算如下：

$$p/p_0 = \frac{F_N}{F_t} \times \frac{p_{air}}{P_0} \tag{3.1-60}$$

式中，p_{air}为测量时的大气压力。

通过脱附峰面积 A_a 与注射标准峰的面积 A_s 的比，可以求出所吸附的氮气的体积 V：

$$V = V_s \frac{A_a}{A_s} \tag{3.1-61}$$

式中，V_s 为所注射纯氮在标准状况下的体积。

有了 p/p_0 和 V 的系列数据，根据 BET 方程，就可求出比表面积。

3.3　压汞法

对多孔材料的孔形可以不作任何假定，而从汞压入的数据测得比表面积。这是因为汞是非浸润物质，不能自然浸入多孔试样中。汞浸没试样颗粒表面 dS 面积所需的功 dW，是由压汞仪所施加的压力 p 迫使 dV 体积的汞浸入试样颗粒孔内来供给的。它们的关系式为：

$$dW = \sigma\cos\theta dS = -p dV$$

或

$$dS = \frac{-p dV}{\sigma\cos\theta}$$

式中，σ 为汞的表面张力；θ 为汞与样品表面间的接触角。

要测定汞所浸占的总表面积，需在全部压力范围内积分：

$$S = -\int_0^{V_{max}} \frac{p dV}{\sigma\cos\theta}$$

如果 p 和 V 分别以 MPa 和 cm^3 为单位，样品的质量和比表面积分别以 g 和 gm^{-2} 为单位，σ 取 0.485 Nm^{-1}，θ 取 130°，则比表面积 S_W 为：

$$S_W = \frac{3.2077}{m}\int_0^{V_{max}} p dV \tag{3.1-62}$$

积分上限 V_{max} 对应于汞充满最小孔时所需的最大压力。显然，测定比表面积时只能采用升压曲线。另一方面，若 S_W 已知，则可以用此式来测定接触角：

$$\cos 2\theta = \frac{-2.062}{mS_W}\int_0^{V_{max}} p dV \tag{3.1-63}$$

3.4　X 射线小角散射法

根据 X 射线小角散射法所测粒度分布可以计算粉末的比表面积。现在介绍一种利用 X 射线小角散射强度分布直接测定样品比表面积的方法，它无需假定颗粒的形状，也无需颗粒分散很开；且所测为全比表面，即包括所有的外表面和内表面。

如前所述，小角散射的根源在于样品中电子密度的差异。就空间而论，电子密度突变之处就是表面和界面。因此，在一定意义上来说，小角散射的强度分布也是样品中的表面和界面特征的反映。对于粉末样品而言，其颗粒的外表面以及由开孔和闭孔增加的内表面，都是造成其电子密度突变的分界，这种分界的特征也必然综合地映现在其小角散射花样上。对于纳米级粉末颗粒，X 射线的贯穿自然不成问题，由孔造成的散射效应也将叠加在花样上。

假定粉末颗粒的实体部分电子密度相同，整个体系从统计上讲是各向同性的，可以导出粉末的比表面同其 X 射线小角散度有下列关系：

$$S_m = C\frac{\lim\limits_{h \to h_{max}}[h^4 I(h)]}{\rho\int_0^{\infty} h^2 I(h) dh} \tag{3.1-64}$$

式中，S_m 为质量比表面；ρ 为粉末颗粒的密度；$h = \frac{4\pi\sin(\varepsilon/2)}{\lambda}$，$\varepsilon$ 为散射角，λ 为入射 X 光波长；$I(h)$ 为 ε 角下的散射强度；C 为实验参数，同试验条件以及粉末的材质有关，可以进行标定。以上为入射 X 射线呈点光源的情况，但一般为提高散射强度均采用长狭缝光束，这时有：

$$S_m = C'\frac{\lim\limits_{h \to h_{max}}[h^{\beta} I(h)]}{\rho\int_0^{\infty} h^{\beta-2} I(h) dh} \tag{3.1-65}$$

实验表明，$h \to h_{max}$ 时，$I(h) \sim h$ 符合 Porod 关系式，即 $I(h) \propto h^{-\beta}$。因此这时 $h^{-\beta} \cdot I(h)$ 趋于定数。为求出 β，可将大角域的散射强度和相应的散射角度在双对数坐标纸上做图，所得直线的斜率即为 β。另外，在处理上式分母中的积分时，也会遇到在角度过小（$\varepsilon \to 0$）或过大（$\varepsilon \to \varepsilon_{max}$）处没法测出散射强度 $I(\varepsilon)$ 的问题，这时可以采用线性外推法。对大角度已经谈到在双对数坐标系，$\lg I(\varepsilon) \sim \log\varepsilon$ 为线性；对于小角度，根据 Guinier 关系式，$\lg I(\varepsilon) \sim \varepsilon^2$ 呈线性。因而在单对数坐标系上，取较小角度下的散射强度亦可通过上式作图，再朝 0°方向线性外推。如此，分母中的积分也是可求的。

测量粉末比表面积的方法还有很多，像透气法、浸润热法等，但透气法不适用于纳米级粉末，浸润热法精度有限。

编写：张晋远（钢铁研究总院）
曹勇家（钢铁研究总院）

第 2 章　粉末性能测试方法国际标准要点

在现代工业生产中、使用的材料、元件、工具、生产工艺、试验方法与计量仪器，以及管理、服务等都有严格的技术规范。不遵守这些技术规范，就生产不出符合一定技术标准的工业产品。

粉末性能测试方法标准是为统一金属粉末的生产方与使用方的粉末性能测试方法而制定的。测试方法标准是金属粉末性能标准化的前提，也是粉末冶金材料与制品大批量、自动化生产的先决条件。

在国际市场竞争中，除关税外，实施国际技术标准的能力，实质上是另外一个潜在的森严壁垒。为了使金属粉末的生产方与使用方，对粉末性能测试方法标准，能有一个较为清楚地了解，在这一章汇总了国际标准化组织（ISO）已发布的粉末性能测试方法标准 21 个。需要说明的是，这些标准有的已等效转化为国标；有些国标是根据过去的 ISO 标准转化的；有些国标是参照相应的 ISO 标准制定的；也有的 ISO 标准尚未转化为国标。

这一章中的测试方法国际标准，主要取自全国有色金属标准化技术委员会和中国有色金属工业标准计量质量研究所编印的《2003 有色金属国际标准中译文汇编》，其中的相关标准由 ISO/TC 119 制定；另外，还包括由 ISO/TC 24 所制定的若干粒度分析基础标准。如下所列：

1）ISO 3954：1997　粉末冶金用粉末　取样方法
2）ISO 9276－1：2001　粒度分析结果的表述　第 1 部分：图解表示法
3）ISO 9276－2：2001　粒度分析结果的表述　第 2 部分：由粒度分布计算平均粒度/直径和各次矩
4）ISO 9276－4：2001　粒度分析结果的表述　第 4 部分：分级过程的表征
5）ISO 3923－1：1979　金属粉末　松装密度的测定　第 1 部分：漏斗法
6）ISO 3923－2：1981　金属粉末　松装密度的测定　第 2 部分：斯科特 Scott 容量计法
7）ISO 3953：1993　金属粉末　振实密度的测定
8）ISO 4490：2001　金属粉末　流动性的测定　标准漏斗法（霍尔流量计法）
9）ISO 3927：2001　金属粉末（不包括硬质合金粉末）在单轴压制中压缩性的测定
10）ISO 3995：1985　金属粉末　用矩形压坯横向断裂来测定压坯强度
11）ISO 4492：1985　金属粉末（不包括硬质合金粉末）与压制和烧结有关的尺寸变化的测定
12）ISO 4497：1983　金属粉末　干筛分法测定粒度
13）ISO 10076：1991　金属粉末　粒度分布的测定　液体中重力沉降光衰减法
14）ISO 10070：1991　金属粉末　稳流条件下粉末层透气性试验　外比表面积的测定
15）ISO 4491－1：1989　金属粉末　用还原法测定氧含量　第 1 部分：总则
16）ISO 4491－2：1997　金属粉末　用还原法测定氧含量　第 2 部分：还原时的质量损失（氢损）法
17）ISO 4491－3：1997　金属粉末　用还原法测定氧含量　第 3 部分：可被氢还原的氧
18）ISO 4491－4：1989　金属粉末　用还原法测定氧含量 第 4 部分：还原提取法测量总氧含量
19）ISO 4496：1978　金属粉末　铁、铜、锡和青铜粉末中酸不溶物含量的测定
20）ISO 13944：1996　含有润滑剂的金属粉末　润滑剂含量的测定　修正的索格利特（Soxhlet）萃取法
21）ISO 13762：2001　粒度分析　X 射线小角散射法

1　ISO 3954：1997　粉末冶金用粉末——取样方法

（1）范围和适用领域

本国际标准规定了粉末冶金用粉末的取样以及把样品分成试验所需数量的方法。

（2）定义（图 3.2-1）

以下定义是和 ISO 3081、ISO 78 一致的。

1）批（lot）　同一条件下生产或处理的一定数量的粉末。

2）份样（increament）　用取样装置从一批中一次所得的粉末。

3）总样（grosss sample）　由一批粉中伞出的所有份样组成的粉末。

4）混合样（composite sample）　经过合批的全部总样，或其有代表性的一部分。混合样也可以通过缩分经充分混合的一批粉末得到。

5）试样（test sample）　为了测定某项性能或制备试件，从混合样中取出的粉末。通常是用缩分混合取得的。

① 称量样（test porton）　由试样中取出的（或者，如果试样与混合样相同，可由混合样中取出）用于试验的一定数量的粉末。

② 试件（test piece）　由试样制成的具有规定形状的物体。

（3）份样数目（表 3.2-1）

1）从装有容器内的粉末中取样　当从装在容器内的粉末中取样时，除非另有协议，应从一批粉中任意选出表中所示数目的容器。从每一个选出的容器中取出一份或多份的份样，以组成总样。如果在一批中包含装有不同数量粉末的容器时，所选的容器应在一批中有代表性，由每一个选出的容器中所取份样的数量，应与容器的装粉成比例。

以后每增加 100 个或不到 100 个装粉容器，应增加一个取样容器。

2）在连续流出料时取样　如果整批粉通过一个孔连续流动出料，则可以在出料时取样。这时，应在整个出料期间，按一定间隔取份样。份样数目取决于要求的精确度。至少应取 3 份份样，1 份在出料开始后不久取，1 份在出料过程中间取，1 份在出料结束前不久取。

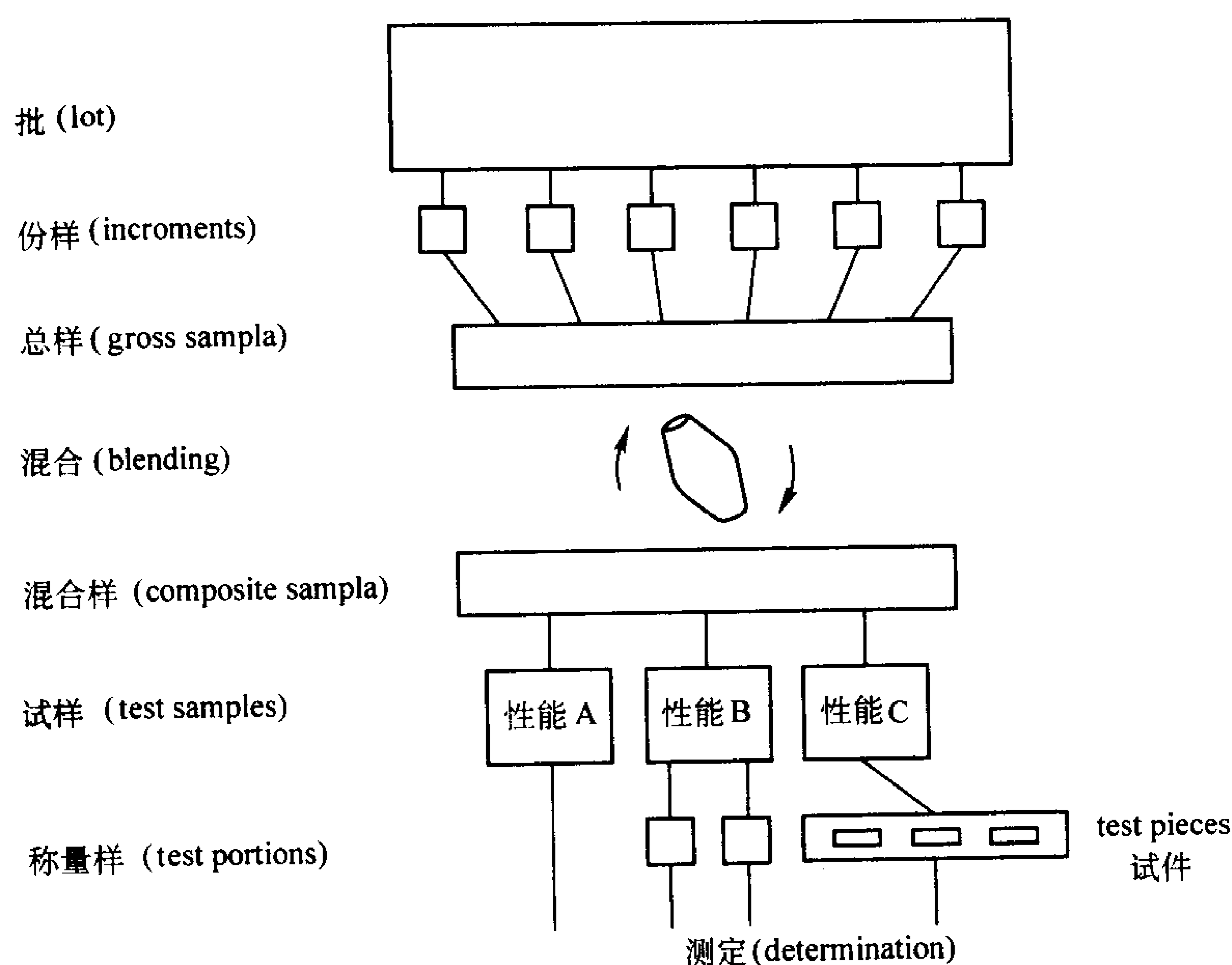


图 3.2-1 取样程序

表 3.2-1 份样数目

一批中的装粉容器数目	取样容器数目
1～5	全部
6～11	5
12～20	6
21～35	7
36～60	8
61～99	9
100～149	10
150～199	11
200～299	12
300～399	13

(4) 取样

1) 总则 份样的采取应使混合样尽可能精确地代表该批粉末。

注：当一批粉末处于运动状态时，例如在装粉、出料、运输过程以及储存时容器受到振动，随时都可能出现混合不匀。

与粉末接触的取样器所有表面都应光滑和清洁。

2) 取样过程 取样过程中应不改变粉末的性能。

① 缩分取样 整批粉末的缩分取样可用第3)节中介绍的装置和方法。

② 在连续流动出料时取样 在垂直于粉流方向上，取样容器的尺寸应比粉流横截面大出足够的宽度。

取样容器送入和撤出粉流时，应使各部分粉流具有相同的流入容器的机会。

③ 用取样器取样 可用不同形式的取样器，其长度应使粉末能从容器的各个深度取出。取样器的结构取决于所取粉末的流动性。图 3.2-2 和图 3.2-3 示出了两种取样器图例。

图 3.2-2 所示的取样器只适用于流动性好的松装粉末。该取样器有一个内管和一个外管，底部封闭，在外管的适当位置开有纵向长形斜孔，内管开有纵向的宽度与外管的相同的长形直孔，以便内外管转动时孔能依次打开和关闭。为避免在遇到大颗粒时能转动卡死，管子之间应有适当间隙。

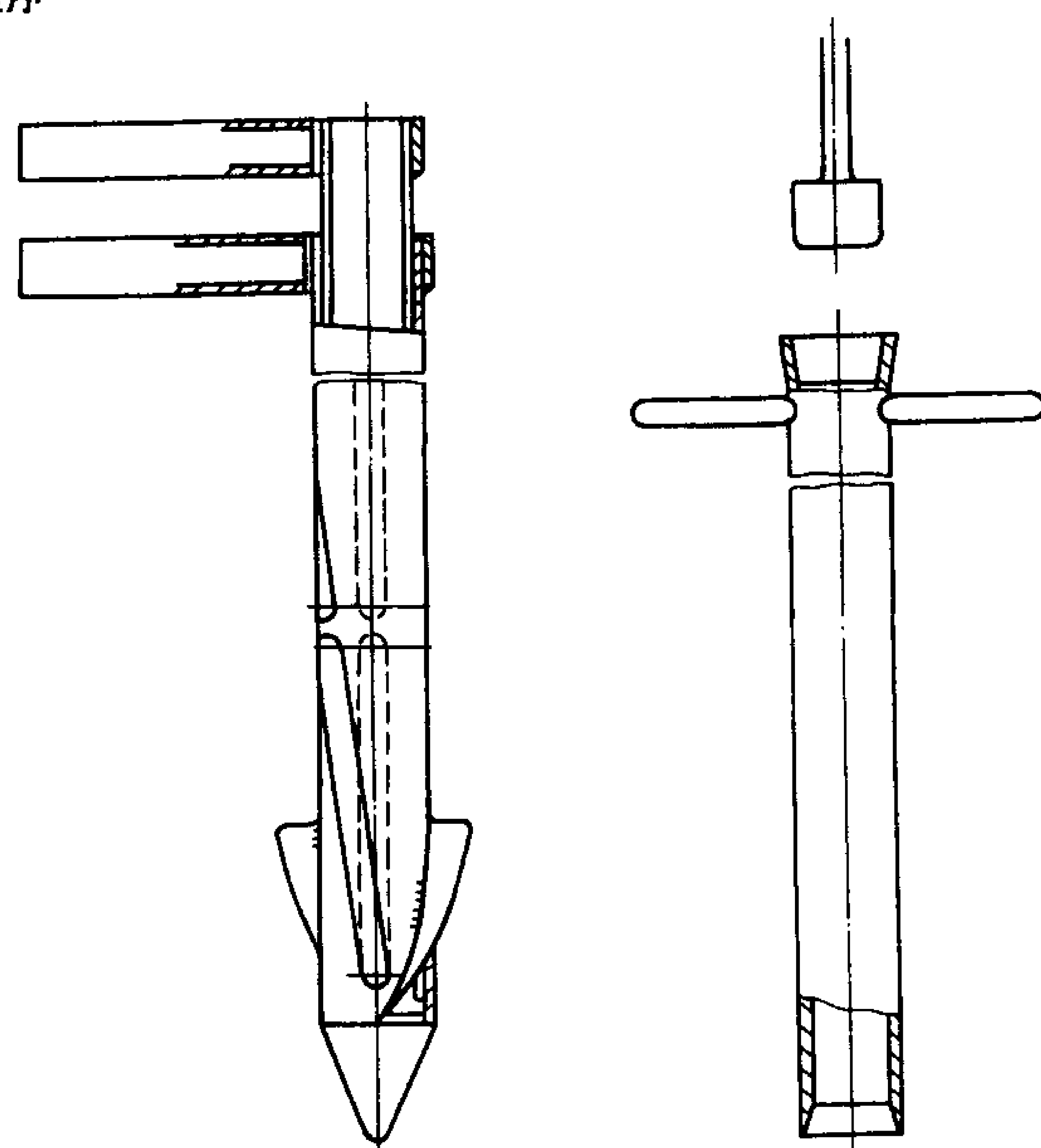


图 3.2-2 取样器　　图 3.2-3 取样器

用该取样器取样时，先关闭长形孔，再一直插入到容器的底部。建议取样器应从粉末运输和贮存时的垂直方向插入。当取样器到达底部后，打开长形孔，以使粉末由底到顶填满取样器，然后关闭长形孔，拔出取样器。取样器中的所有粉末就注入总样容器内。

图 3.2-3 所示的取样器由开口的单层管构成。适用于当取样器从粉末中拔出时，能留在管内的各种粉末。这可通过选择合适的管径来实现。

取样器应缓慢地插入容器直到底部。建议取样器从粉末运输和储存时的垂直方向插入。到达底部后，拔出取样器，将取样器中的所有粉末注入总样容器内。

3) 分样 分样装置的尺寸应与待分粉量相适应，以便可以忽略分样过程中的损耗，并使污染最少。推荐下列几种分样装置（见图 3.2-4～图 3.2-7）：

① 四分法分样器；

② 二分器；

③ 旋转分样器；

④ 旋转圆锥分样器。

实例见图 3.2-4 ~ 图 3.2-7。

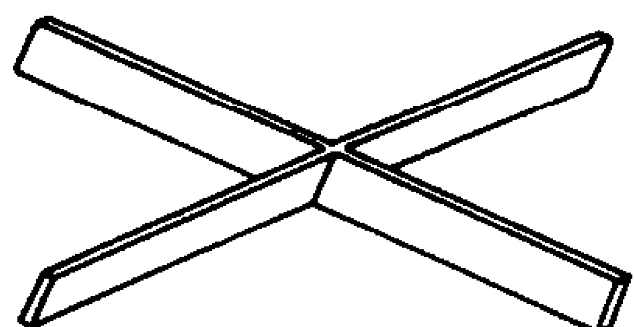


图 3.2-4　四分法分样器

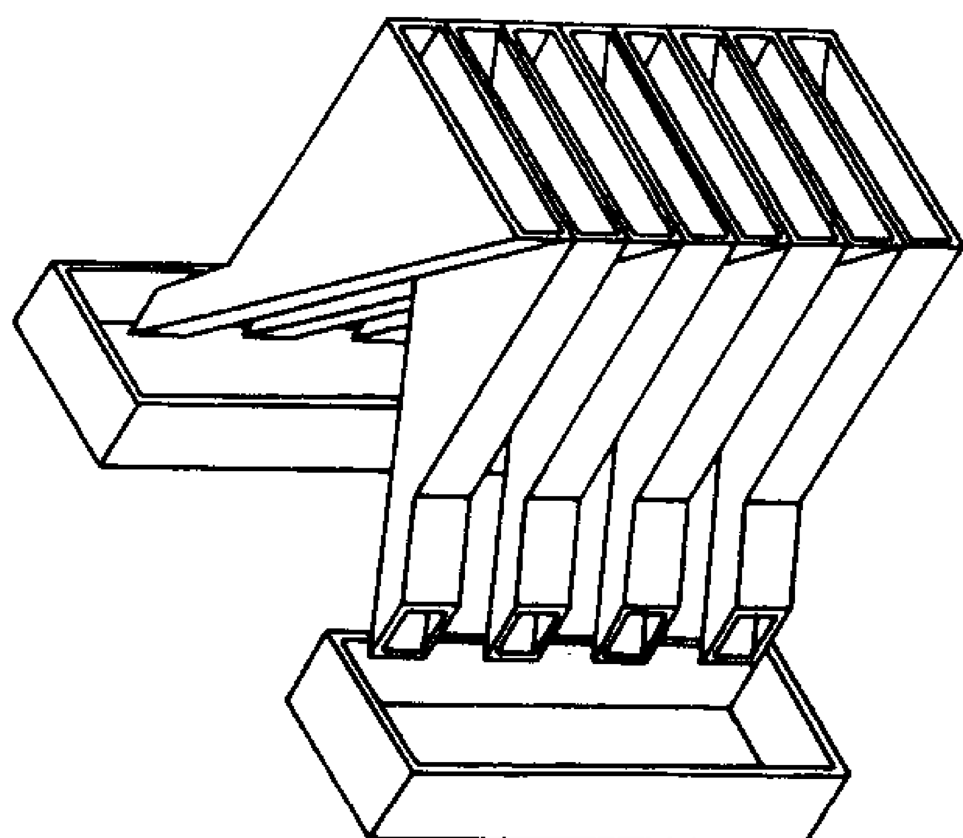


图 3.2-5　二分器

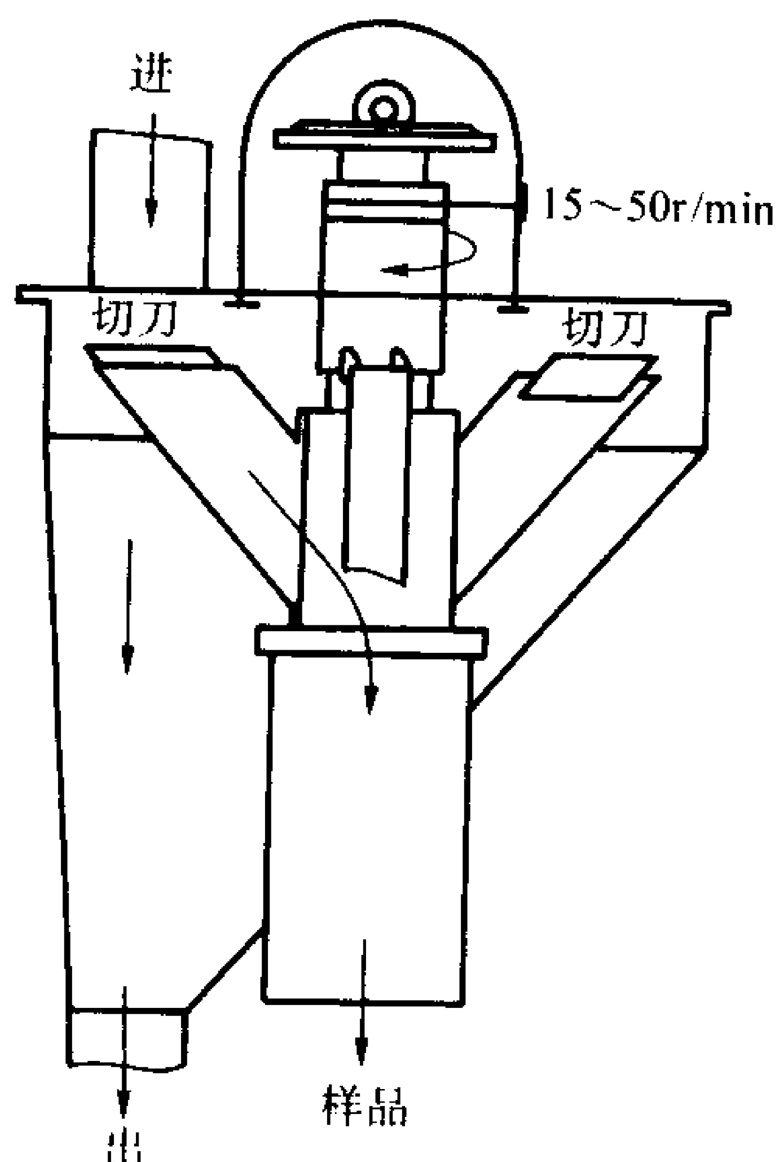


图 3.2-6　旋转分样器

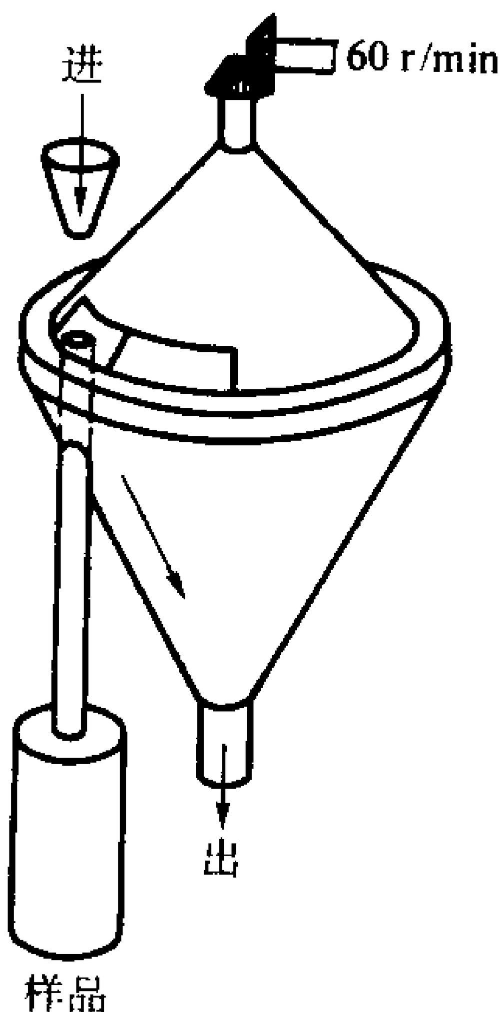


图 3.2-7　旋转锥形分样器

2　ISO 9276 - 1：2001　粒度分析结果的表述　第 1 部分：图解表示法

(1) 范围

ISO 9276 - 1 的这一部分规定了粒度分析的图示法则，包括直方图、频度分布和累积分布曲线。还建立了为从测量数据得到上述分布所要遵照的标准化命名法则。

ISO 9276 的这一部分适用于包括所有粒度范围的固态颗粒、液滴和气泡的尺寸分布的图示表征。

(2) 符号

i　上限为 x_i 的粒度级序号：$\Delta x_i = x_i - x_{i-1}$

n　总粒度级数

$q_0(x)$　数频度分布

$q_1(x)$　长度频度分布

$q_2(x)$　表面或投影面频度分布

$q_3(x)$　体积或质量频度分布

$q_r(x)$　频度分布（通用描述）

q_r^*　以对数横坐标所表征的频度分布

$\bar{q}_{r,i} = \bar{q}_r(\Delta x_i)$　Δx_i 级的平均频度分布

$\bar{q}_r(x)$　直方分布（通用描述）

x_{min}　给定粒度分布的下限

x_{max}　给定粒度分布的上限

x_i　第 i 个粒度间隔的上限

x_{i-1}　第 i 个粒度间隔的下限

$Q_0(x)$　个数累积分布

$Q_1(x)$　长度累积分布

$Q_2(x)$　按表面积或投影面积的累积分布

$Q_3(x)$　按体积或质量的累积分布

$Q_r(x)$　累积分布（通用描述）

$Q_{r,i}$　$= Q_r(x_i)$

$\Delta Q_{r,i}$　$= Q_r(x_i) - Q_r(x_{i-1})$（在 Δx_i 范围内累积分布的增量）

x　粒度，球直径

$\Delta x_i = x_i - x_{i-1}$　粒度间隔的宽度

ξ　x 的函数

(3) 粒度、度量和类型

在粒度分析数据的图示表征中，独立变量，即取来用于表征颗粒尺寸的物理量作为横坐标。用以表征度量及其类型的相关变量作为纵坐标（见图 3.2-8）。

1) 粒度 x　关于粒度 x，无惟一的定义。不同的分析方法是基于不同物理特性的测量。鉴于实际测量的颗粒属性（例如，长度、面积或体积）的独立性，粒度是作为线尺寸而报出。在本标准中，粒度 x 被定义作具有相同物理性能的球的直径；称其为等效球直径。该等效直径所参照的物理性能用适当的角标示出。

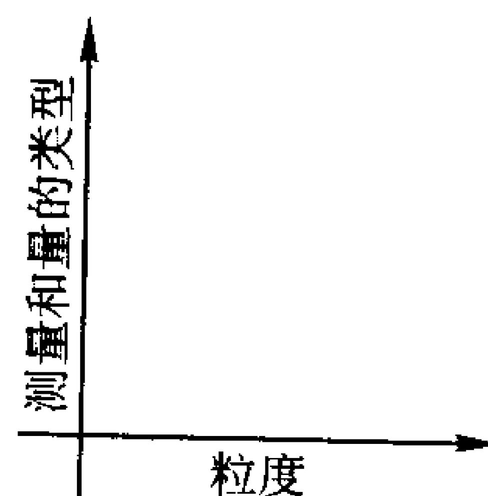


图 3.2-8　粒度分析数据表征的坐标系

例如：x_s　等效表面积直径

x_v　等效体积直径

还可能有其它的定义，像基于筛孔的粒径或统计粒径，由图象分析法所测量的 Feret 直径。

2) 度量和类型　相应于不同的相关变量用下面的符号将度量和类型加以区别。

不同的度量是：累积度量 Q 和频度度量 q。

每一种度量可取下面几种类型之一：个数 $r = 0$，长度 $r = 1$，面积 $r = 2$，体积或质量 $r = 3$。类型由泛指角标 r 标出。

将上面的符号及其表征涵义汇总，如表 3.2-2 所示。

表 3.2-2　关于分布的符号

类型	频度分布（符号）	累积分布（符号）
按个数	$q_0(x)$	$Q_0(x)$
按长度	$q_1(x)$	$Q_1(x)$
按面积	$q_2(x)$	$Q_2(x)$
按体积或质量	$q_3(x)$	$Q_3(x)$
通用符号	$q_r(x)$	$Q_r(x)$

(4) 图示

图 3.2-9 ~ 图 3.2-11 给出粒度分析数据的图示表征的

例子。

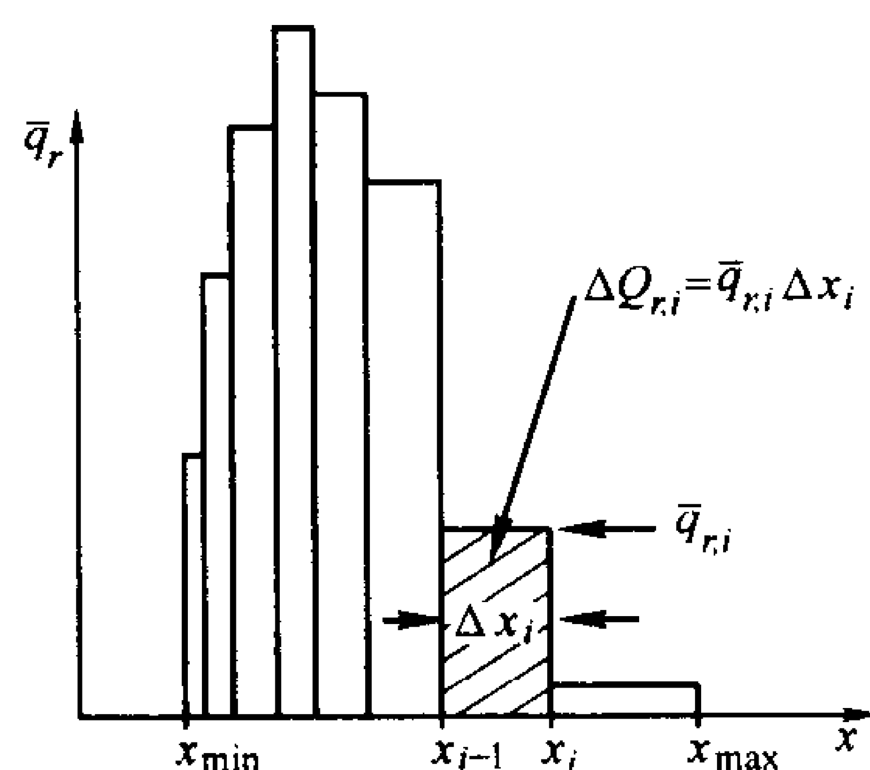


图 3.2-9　频度分布函数 $\bar{q}_r$（x）直方图

1）直方图 $\bar{q}_r$（x）　图 3.2-9 示出频度分布函数 $\bar{q}_r$（x）的归一化直方图。它由一系列连续的矩形柱组成，每一矩形面积表示相对量$\Delta Q_{r,i}(x)$，而

$$\Delta Q_{r,i}(x)=\Delta Q_r(x_{i-1},x_i)=\bar{q}_r(x_{i-1},x_i)\Delta x_i \qquad (3.2\text{-}1)$$

或

$$\bar{q}_{r,i}=\bar{q}_r(x_{i-1},x_i)=\frac{\Delta Q_r(x_{i-1},x_i)}{\Delta x_i}=\frac{\Delta Q_{r,i}}{\Delta x_i} \qquad (3.2\text{-}2)$$

所有由直方图 $\bar{q}_r$（x）下面的面积构成的相对量 $\Delta Q_{r,i}$ 的和，被归一化到 100%或 1（归一化条件）。因此，下面的方程是成立的：

$$\sum_{i=1}^{n}\Delta Q_{r,i}=\sum_{i=1}^{n}\bar{q}_{r,i}\Delta x_i=1=100\% \qquad (3.2\text{-}3)$$

2）累积分布 Q_r（x）　图 3.2-10 示出一种典型的累积分布$Q_r(x)$，如果累积分布是由直方图算出，得到的仅是一些分立的点 $Q_{r,i}=Q_r$（x_v），如图 3.2-10 所示。每一个点确定粒度小于和等于 x_i 的颗粒的相对量。为得到连续分布曲线，可用适当的内插法计算。最简单的方法是将相继的点用直线连起来。

归一化的累积分布在 0 与 1，即 0~100%之间延伸。

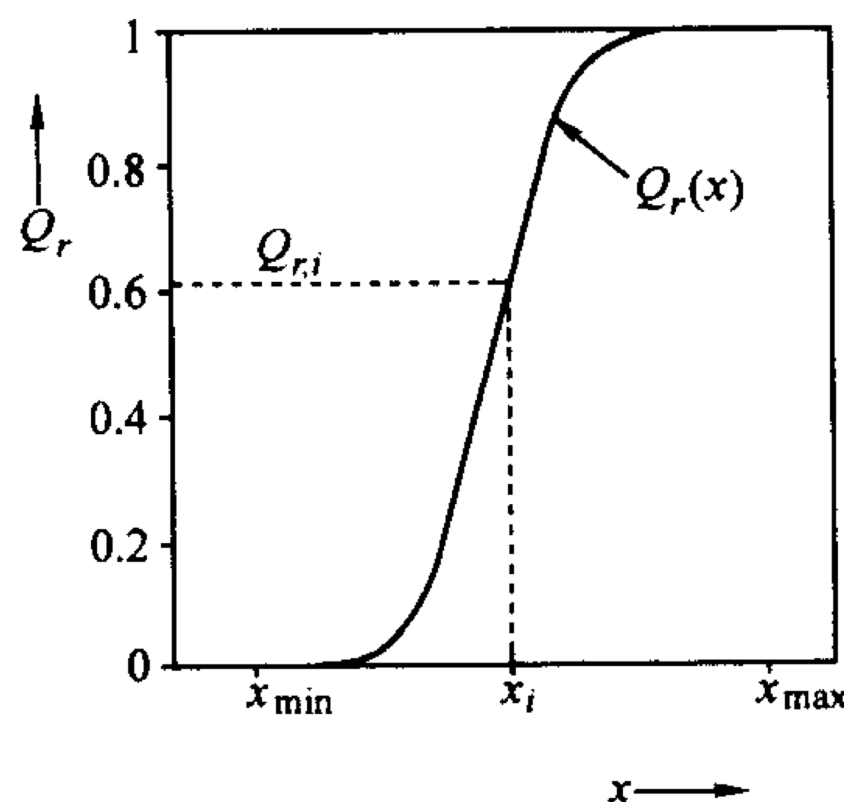


图 3.2-10　累积分布 Q_r（x）

$$Q_{r,v}=\sum_{i=1}^{v}\Delta Q_{r,v} \qquad (3.2\text{-}4)$$

其中　$l\leqslant i\leqslant v\leqslant n$

3）频度分布 q_r（x）

假定累积分布 Q_r（x）曲线是可微的，通过微分可直接得到连续的频度分布 q_r（x）曲线，如图 3.2-11 所示。即

$$q_r(x)=\frac{\mathrm{d}Q_r(x)}{\mathrm{d}x} \qquad (3.2\text{-}5)$$

反之，可以由频度分布曲线通过积分得到累积分布：

$$Q_r(x)=\int_{x_{min}}^{x}q_r(\xi)\mathrm{d}\xi \qquad (3.2\text{-}6)$$

（5）累积和频度分布的对数横坐标图示表征

由于最小粒度 x_{min} 同最大粒度 x_{max} 之间可以相差几个数量级，这时如仍然用线性横坐标来图示数据，可能是不适宜的。因此，在这种情况下，结果将被图示于单对数坐标纸上。

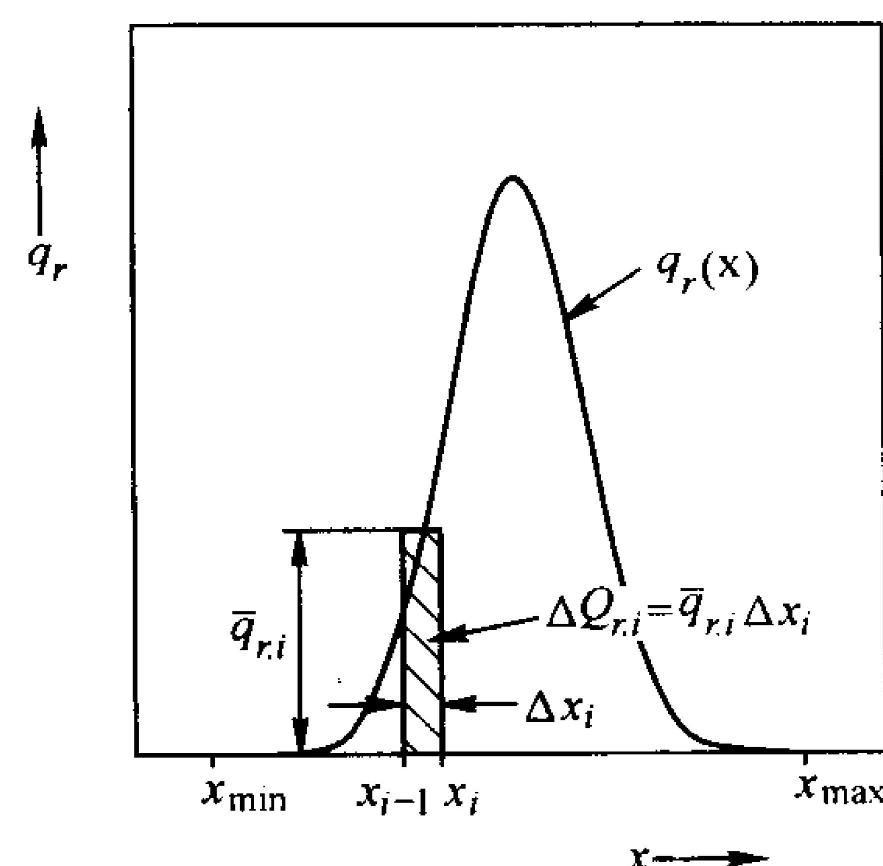


图 3.2-11　频度分布 q_r（x）

1）在单对数坐标纸上图示累积分布　当横轴取对数坐标时，相应的累积值 $Q_{r,i}$ 即纵坐标并没有变化。在累积分布曲线变化的同时，小于某一粒度的相对量仍然保持不变。因此有：

$$Q_r(x)=Q_r(\ln x) \qquad (3.2\text{-}7)$$

2）在单对数坐标纸上图示频度分布　直方图的频度值 $\bar{q}_{r,i}=\bar{q}_r(x_{i-1},x_i)\Delta x_i$ 必须通过式（3.2-8）来计算，这意味着在频度分布曲线下的相应面积要保持恒定。特别是总面积要等于 1 或 100%而与任何坐标变换无关。

$$q_r^*(\xi_{i-1},\xi_i)\Delta\xi_i=\bar{q}_r(x_{i-1},x_i)\Delta x_i \qquad (3.2\text{-}8)$$

其中 ξ 是 x 的函数。

为了得到以对数横坐标所表示的频度分布，必须进行下面的变换：

$$\bar{q}_r^*(\ln x_{i-1},\ln x_i)=\frac{\bar{q}_r(x_{i-1},x_i)\Delta x_i}{\ln x_i-\ln x_{i-1}}=\frac{\bar{q}_{r,i}\Delta x_i}{\ln(x_i/x_{i-1})}=\frac{\Delta Q_{r,i}}{\ln(x_i/x_{i-1})} \qquad (3.2\text{-}9)$$

如果将自然对数换成常用对数式（3.2-9）依然成立。

3　ISO 9276－2：2001　粒度分析结果的表述　第 2 部分：由粒度分布计算平均粒度/直径和各次矩

（1）范围

ISO 9276 的本部分主要目的在于提供一些相关的公式，以便从粒度分布来计算平均颗粒尺寸或平均颗粒直径。假定粒度分布能够以直方图的形式得到，如果粒度分布以解析函数的形式表示，相应的数学处理同样适用。

在 ISO 9276 的本部分中，假定任何形状颗粒的尺寸 x 由其等效球的直径来表示，例如体积等效球等效直径。

（2）符号和缩写

在 ISO 9276 的本部分中，应用到以下一些符号和缩写：

i	粒度级序号，其粒度上限为 x_i
k	x 的幂
n	粒度分级总数
r	分布量的类型 $r=0$：按个数分布 $r=1$：按长度分布 $r=2$：按表面积或投影面积分布 $r=3$：按体积或质量分布

$M_{k,r}$　　q_r（x）分布的闭合 k 次矩
$m_{k,r}$　　q_r（x）分布的闭合 k 次中心矩
q_r（x）　　频度分布
$\bar{q}_{r,i}$　　第 i 个粒度间隔 Δx_i 内的分布频度的平均高度
$\bar{q}_{r,i}$（x_{i-1}，x_i）　　$x_{i-1} \sim x_i$ 区间内的直方高度。
Q_r（x）　　累积分布
$\Delta Q_{r,i}$　　相邻两个累积分布值的差，即分布在第 i 个粒度间隔 Δx_i 内的相对量。
S_r　　q_r（x）分布的标准偏差
S_q　　正态分布的几何标准偏差
S　　表面积
S_V　　体积比表面积
v　　颗粒体积
$\bar{v}$　　平均颗粒体积
x　　颗粒直径，球直径
x_i　　第 i 个粒度间隔的上限
x_{i-1}　　第 i 个粒度间隔的下限
x_{min}　　给定粒度分布的下限
x_{max}　　给定粒度分布的上限
$\bar{x}_{k,r}$　　平均粒径（通用描述）
$\bar{x}_{k,0}$　　算术平均粒径（通用描述）
$\bar{x}_{1,0}$　　算术平均长度粒径，
$\bar{x}_{2,0}$　　算术平均面积粒径
$\bar{x}_{3,0}$　　算术平均体积粒径
$\bar{x}_{1,r}$　　加权平均粒径（通用描述）
$\bar{x}_{1,1}$　　加权平均长度粒径
$\bar{x}_{1,2}$　　加权平均面积粒径
$\bar{x}_{1,3}$　　加权平均体积粒径
$\bar{x}_{geo,r}$　　几何平均粒径
$\bar{x}_{har,r}$　　调和平均粒径
$x_{50,3}$　　累积体积分布的中位粒径
$\Delta x_i = x_i - x_{i-1}$　　第 i 个粒度间隔的宽度
z　　对数正态概率分布中的无量纲变数

（3）矩的基本定义

频度分布 q_r（x）的闭合 k 次矩由（3.2-10）式所定义的积分来表示：

$$M_{k,r} = \int_{x_{min}}^{x_{max}} x^k q_r(x)\mathrm{d}x \qquad (3.2\text{-}10)$$

式中，M 为矩；k 为 x 的幂；r 为粒度分布量的类型。

如果 $r=0$，q_0（x）表示粒度按个数的频度分布，而当 $r=3$，q_3（x）则表示按体积或质量的频度分布。

如果积分限从最小粒度 x_{min} 至最大粒度 x_{max}，则（3.2-10）式所描述的为闭合矩或称为完全矩。

$M_{o,r}$ 为一特殊的闭合矩：

$$M_{o,r} = \int_{x_{min}}^{x_{max}} x^0 q_r(x)\mathrm{d}x = \int_{x_{min}}^{x_{max}} q_r(x)\mathrm{d}x = Q_r(x_{max}) - Q_r(x_{min}) = 1 \qquad (3.2\text{-}11)$$

如果积分在给定粒度分布范围 $x_{min} < x_i < x < x_j < x_{max}$ 内的任两个粒径 x_i 和 x_{i-1} 之间进行，则得出的是不完全矩 $M_{k,r}$（x_i，x_j）：

$$M_{k,r}(x_{i-1}, x_i) = \int_{x_{i-1}}^{x_i} x^k q_r(x)\mathrm{d}x \qquad (3.2\text{-}12)$$

除了式（3.2-10）和式（3.2-12）所表示出的矩与颗粒粒径坐标的原点有关外，从给定的频度分布，还可以推出所谓频度分布 q_r（x）的 k 次中心矩 $m_{k,r}$，它同加权平均粒径 $\bar{x}_{1,r}$ 相关，见方程式 3.2-20。

完全 k 次中心矩的定义为：

$$m_{k,r} = \int_{x_{min}}^{x_{max}} (x - \bar{x}_{1,r})^k q_r(x)\mathrm{d}x \qquad (3.2\text{-}13)$$

不完全 k 次中心矩可表示作：

$$m_{k,r}(x_{i-1}, x_i) = \int_{x_{i-1}}^{x_i} (x - \bar{x}_{1,r})^k q_r(x)\mathrm{d}x \qquad (3.2\text{-}14)$$

（4）平均粒径

所有平均粒径的计算通式为：

$$\bar{x}_{k,r} = \sqrt[k]{M_{k,r}} \qquad (3.2\text{-}15)$$

根据下标 k，r 所选用的数值的不同，可以算出不同意义下的平均粒径。由式 3.2-15 所计算出的各种平均粒径可能会有很大的差别，应当注明相应的下标 k 和 r 的值。

通常涉及到的有下面两类平均粒径。

1）算术平均粒径　算术平均粒径由粒径的个数频度分布 q_0（x）算出：

$$x_{k,0} = \sqrt[k]{M_{k,0}} \qquad (3.2\text{-}16)$$

通过显微镜成像，对一个个颗粒进行尺寸和个数统计是一个典型的粒度测试的例子；如此可以得出以个数（$r=0$）百分数为基础的平均粒径。

下面介绍以下几种算术平均粒径

算术平均长度粒径：$\bar{x}_{1,0} = M_{1,0}$　(3.2-17)

算术平均面积粒径：$\bar{x}_{2,0} = \sqrt[2]{M_{2,0}}$　(3.2-18)

算术平均体积粒径：$\bar{x}_{3,0} = \sqrt[3]{M_{3,0}}$　(3.2-19)

2）加权平均粒径　加权平均粒径的定义为：

$$\bar{x}_{1,r} = M_{1,r} \qquad (3.2\text{-}20)$$

筛分称重法是以质量（$r=3$）百分数为基础，求平均粒径的一个典型例子。

加权平均粒径的值就是 q_r（x）分布重心的横坐标。所推荐的加权平均粒径可分别由式（3.2-21）～式（3.2-24）表出：

个数频度分布 q_0（x）的加权平均粒径同算术平均长度粒径等效（见式 3.2-17），故可用算术平均长度径来表示，即：

$$\bar{x}_{1,0} = M_{1,0} \qquad (3.2\text{-}21)$$

长度频度分布 q_1（x）的加权平均粒径为加权平均长度粒径，即：

$$\bar{x}_{1,1} = M_{1,1} \qquad (3.2\text{-}22)$$

面积频度分布 q_2（x）的加权平均粒径为加权平均面积粒径，即：

$$\bar{x}_{1,2} = M_{1,2} \qquad (3.2\text{-}23)$$

体积频度分布 q_3（x）的加权平均粒径由加权平均体积粒径给出，即：

$$\bar{x}_{1,3} = M_{1,3} \qquad (3.2\text{-}24)$$

3）从个数或体积频度分布 q_0（x）或 q_3（x）计算 $M_{k,r}$ 和平均粒径

在很多实际应用中，测试数据往往以个数频度分布 q_0（x）或体积频度分布 q_3（x）表出。以上所描述的各种平均粒径可以通过式（3.2-25）求出：

$$\bar{x}_{k,r} = \sqrt[k]{M_{k,r}} = \sqrt[k]{\frac{M_{k+r,0}}{M_{r,0}}} = \sqrt[k]{\frac{M_{k+r-3,3}}{M_{r-3,3}}} \qquad (3.2\text{-}25)$$

于是有：

$$\bar{x}_{1,0} = M_{1,0} = \frac{M_{-2,3}}{M_{-3,3}}$$

$$\bar{x}_{2,0} = \sqrt{M_{2,0}} = \sqrt{\frac{M_{-1,3}}{M_{-3,3}}} \qquad (3.2\text{-}26)$$

$$\bar{x}_{2,0} = \sqrt[3]{M_{3,0}} = \sqrt[3]{\frac{1}{M_{-3,3}}} \qquad (3.2\text{-}27)$$

$$\bar{x}_{1,1}=M_{1,1}=\frac{M_{2,0}}{M_{1,0}}=\frac{M_{-1,3}}{M_{-2,3}} \quad (3.2\text{-}28)$$

$$\bar{x}_{1,2}=M_{1,2}=\frac{M_{3,0}}{M_{2,0}}=\frac{1}{M_{-1,3}} \quad (3.2\text{-}29)$$

$$\bar{x}_{1,3}=M_{1,3}=\frac{M_{4,0}}{M_{3,0}} \quad (3.2\text{-}30)$$

从式（3.2-15）～式（3.2-29）可以看出，如要计算上述定义的各种平均粒径，需要知道下面的矩值：

对于给定体积频度分布 q_3（x）有：$M_{1,3}$；$M_{-1,3}$；$M_{-2,3}$；$M_{-3,3}$

对于给定个数频度分布 q_0（x）有：$M_{1,0}$；$M_{2,0}$；$M_{3,0}$；$M_{4,0}$

4）由给定的直方图所表达的个数或体积频度分布 q_0（x）或 q_3（x）计算 $M_{k,r}$

如果频度分布以直方图的形式给出，在粒度间隔 $\Delta x_i=x_i-x_{i-1}$ 中的 q_r（x_{i-1}，x_i）为常数，如此可以将式（3.2-10）改写如下：

$$M_{k,r}=\int_{x_{\min}}^{x_{\max}}x^k q_r(x)\mathrm{d}x=\sum_{i=1}^{n}\bar{q}_{r,i}\int_{x_{i-1}}^{x_i}x^k\mathrm{d}x \quad (3.2\text{-}31)$$

当 $k\neq -1$ 时，计算出 x^k 积分的平均值，我们有：

$$M_{k,r}=\frac{1}{k+1}\sum_{i=1}^{n}\bar{q}_{r,i}(x_i^{k+1}-x_{i-1}^{k+1})=\frac{1}{k+1}\sum_{i=1}^{n}\Delta Q_{r,i}\left(\frac{x_i^{k+1}-x_{i-1}^{k+1}}{x_i-x_{i-1}}\right) \quad (3.2\text{-}32)$$

当 $k=-1$ 时，

$$M_{-1,r}=\sum_{i=1}^{n}\bar{q}_{r,i}\ln\frac{x_i}{x_{i-1}}=\sum_{i=1}^{n}\Delta Q_{r,i}\frac{\ln\frac{x_i}{x_{i-1}}}{x_i-x_{i-1}} \quad (3.2\text{-}33)$$

而
$$\bar{q}_{r,i}=\frac{\Delta Q_{r,i}}{x_i-x_{i-1}} \quad (3.2\text{-}34)$$

如此，矩值 $M_{1,0}$；$M_{2,0}$；$M_{3,0}$；$M_{4,0}$；$M_{1,3}$；$M_{-1,3}$；$M_{-2,3}$ 和 $M_{-3,3}$ 可由式（3.2-35）～（3.2-42）计算出来：

$$M_{1,0}=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\bar{q}_{0,i}(x_i^2-x_{i-1}^2)=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\Delta Q_{0,i}(x_i+x_{i-1}) \quad (3.2\text{-}35)$$

$$M_{2,0}=\frac{1}{3}\sum_{i=1}^{n}\bar{q}_{0,i}(x_i^3-x_{i-1}^3)=\frac{1}{3}\sum_{i=1}^{n}\Delta Q_{0,i}\left(\frac{x_i^3-x_{i-1}^3}{x_i-x_{i-1}}\right) \quad (3.2\text{-}36)$$

$$M_{3,0}=\frac{1}{4}\sum_{i=1}^{n}\bar{q}_{0,i}(x_i^4-x_{i-1}^4)=\frac{1}{4}\sum_{i=1}^{n}\Delta Q_{0,i}\left[\frac{x_i^4-x_{i-1}^4}{x_i-x_{i-1}}\right] \quad (3.2\text{-}37)$$

$$M_{4,0}=\frac{1}{5}\sum_{i=1}^{n}\bar{q}_{0,i}(x_i^5-x_{i-1}^5)=\frac{1}{5}\sum_{i=1}^{n}\Delta Q_{0,i}\left[\frac{x_i^5-x_{i-1}^5}{x_i-x_{i-1}}\right] \quad (3.2\text{-}38)$$

$$M_{1,3}=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\bar{q}_{3,i}(x_i^2-x_{i-1}^2)=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\Delta Q_{0,i}(x_i+x_{i+1}) \quad (3.2\text{-}39)$$

$$M_{-1,3}=\sum_{i=1}^{n}\bar{q}_{3,i}\ln\frac{x_i}{x_{i-1}}=\sum_{i=1}^{n}\Delta Q_{3,i}\frac{\ln\frac{x_i}{x_{i-1}}}{x_i-x_{i-1}} \quad (3.2\text{-}40)$$

$$M_{-2,3}=\sum_{i=1}^{n}\bar{q}_{3,i}\left(\frac{1}{x_{i-1}}-\frac{1}{x_i}\right)=\sum_{i=1}^{n}\Delta Q_{3,i}\frac{1}{x_i x_{i-1}} \quad (3.2\text{-}41)$$

$$M_{-3,3}=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\bar{q}_{3,i}\frac{x_i^2-x_{i-1}^2}{x_i^2x_{i-1}^2}=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\Delta Q_{3,i}\frac{x_i+x_{i-1}}{x_i^2x_{i-1}^2} \quad (3.2\text{-}42)$$

5）体积比表面积的计算　从任何一种分布量的矩均可计算出体积比表面积 S_V，因为 S_V 同加权平均面积径，即 Sauter 直径 $\bar{x}_{1,2}$［见式（3.2-23）］成反比，可以证明：

$$S_v=\frac{6}{\bar{x}_{1,2}} \quad (3.2\text{-}43)$$

从式（3.2-29），可以得出：

$$S_v=\frac{6}{M_{1,2}}=6\frac{M_{2,0}}{M_{3,0}}=6\times M_{-1,3} \quad (3.2\text{-}44)$$

对于非球形颗粒应当引进形状因子。

6）粒度分布的方差　粒度分布的散度可以由其方差来表达，即标准偏差 S_r 的平方。分布 q_r（x）的方差 s_r^2 定义为：

$$s_r^2=\int_{x_{\min}}^{x_{\max}}(x-\bar{x}_{1,r})^2q_r(x)\mathrm{d}x \quad (3.2\text{-}45)$$

引入完全矩，方差可以由下式来计算：

$$s_r^2=m_{2,r}=M_{2,r}-(M_{1,r})^2 \quad (3.2\text{-}46)$$

如果是直方分布，则有：

$$s_r^2=\frac{1}{3}\left[\sum_{i=1}^{n}\bar{q}_{r,i}(x_i^3-x_{i-1}^3)\right]-\frac{1}{4}\left[\sum_{i=1}^{n}\bar{q}_{r,i}(x_i^2-x_{i-1}^2)\right]^2$$
$$=\frac{1}{3}\left[\sum_{i=1}^{n}\Delta\bar{Q}_{r,i}\left(\frac{x_i^3-x_{i-1}^3}{x_i-x_{i-1}}\right)\right]-\frac{1}{4}\left[\sum_{i=1}^{n}\Delta Q_{r,i}(x_i+x_{i-1})\right]^2 \quad (3.2\text{-}47)$$

4　ISO 9276－4：2001　粒度分析结果的表述　第4部分：分级过程的表征

在粒度分析所用的分级过程中（诸如发生于冲击器、筛子等分级工艺中），原始粉料的质量 m_s，或颗粒数 n_s，以及用频度分布所描述的粒度分布 $q_{r,s}(x)$，至少被分成一个细组分和一个粗组分，它们的质量、个数和频度分布分别为 m_f、n_f、$q_{r,f}(x)$ 和 m_c、n_c、$q_{r,c}(x)$。在分析中所选择的量的类别以下标 r 来表示，而原始粉料、分级细料、分级粗料分别以另外的下标 s、f、c 来表示，如框图 3.2-12 所示。

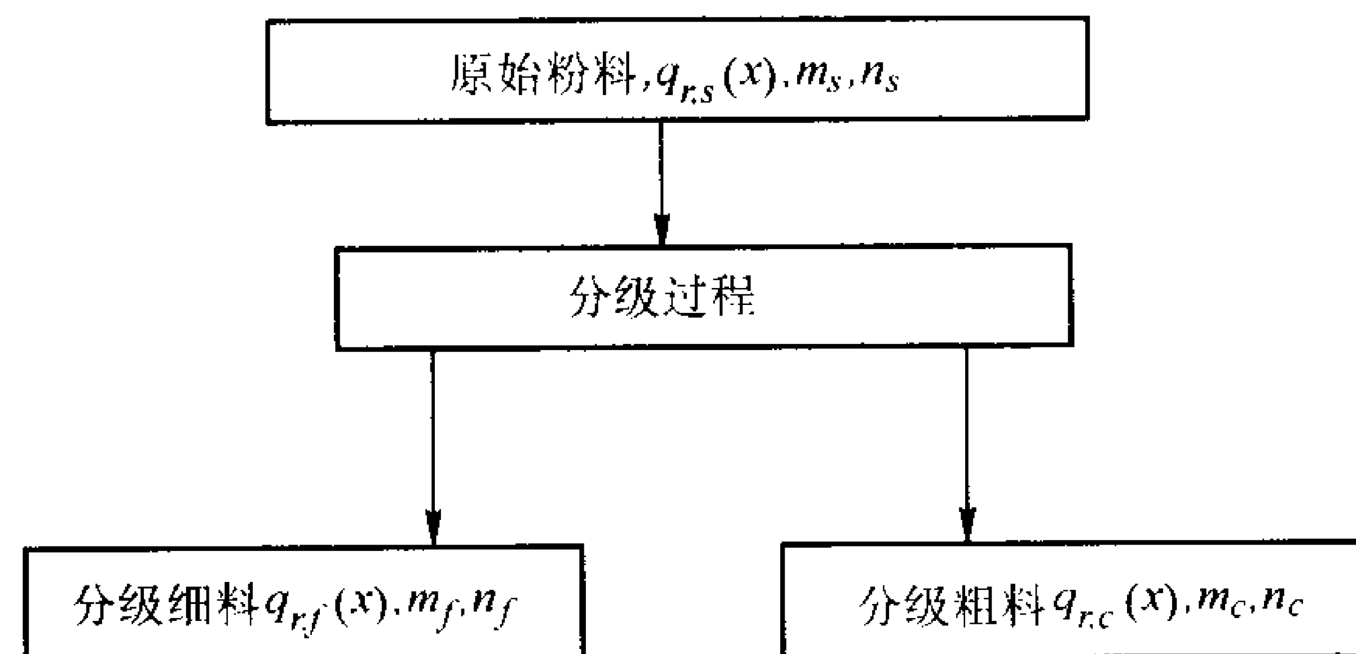


图 3.2-12　一阶分级所形成的组分和分布

当粗级组分多于一阶时（例如采用多级冲击器），为了表征分级过程，可以采用0，1，2，3等来代替 s，f，c，例如用3来表示第2个粗级份，它比组份2中包含更大的颗粒。

假定粒度 x 由球的直径来表征，当颗粒为其它形状时，根据不同实际情况也可以用颗粒的等效球直径来表示其粒度 x。

（1）范围

ISO 9276－4 的主要目的是提供一种用来表征分级过程的数学基础。它不仅适用于粒度分析，同样也可以用于表征分级过程（如：空气分级、离心分级）或分离的过程（如：旋风分离或水力旋流分离）。

在第4.3节中表征分级过程的物理模型是建立在对原始粉料、分级料频度分布曲线的描述以及总体质量的平衡都没有误差的前提下。在第4.4节中描述了系统误差对分级效率的影响。

（2）符号

1）专用术语符号见表 3.2-3。

2）下标见表 3.2-4。

表 3.2-3 专用术语符号

符号	术语	符号	术语
A	由累积分布曲线上导出的参数	x_a	分析切割粒度
E	累积分布中的质量平衡误差	x_e	等概率切割粒度，在分级效率曲线上的中位径
I	分级不理想度	x_i	第 i 个粒度间隔对应的上限粒度
$K(x)$	修正的累积分布	x_{i-1}	第 i 个粒度间隔对应的下限粒度
m	质量	Δx_i	第 i 个颗粒粒度间隔的宽度
n	粒度分级的总数，颗粒的数目	x_{max}	给定粒度分布的最大粒度
$q_r(x)$	频度分布曲线	x_{min}	给定粒度分布的最小粒度
$Q_r(x)$	累积分布曲线	α	坡度角，计权方差的总和
$\Delta Q_r(x)$	相邻两个累积分布值的差，对应第 i 个粒度间隔 Δx_i 内的累积分布之相对量	ε	频度分布中的质量平衡误差
		$\eta_{r,i} = Q_{r,s,i} - Q_{r,c,i}$	变量
s^2	方差	k	由特征粒度所形成的切割参数锐度
t	Student 因子	ν	相对量
T	分级效率	$\xi_{r,i} = Q_{r,f,i} - Q_{r,c,i}$	变量
T_0	总分级效率或分离效率	τ	未参与分级过程的颗粒的量
$T(x)$	分级效率曲线	Φ	变量
x	颗粒直径或等效球直径		

表 3.2-4 下标

符号	意义
c	粗组分（r 后的第 2 下标）
f	细组分（r 后的第 2 下标）
i	上限粒度为 x_i 的粒度区间序数
r	频度分布量的类型（通用表述）*
s	原始粉料或进料（r 后的第 2 下标）
0	不止一个粗组分时取代 s
1	不止一个粗组分时取代 f
2	不止一个粗组分时取代 c

* 例如：$r=3$ 量的类型为体积或质量

(3) 建立在无误差分布曲线和质量平衡基础之上的分级过程的表征

1) 用频度分布曲线表征分级过程　在一个分级过程中，给定的原始粉料（下标为 s）至少被分级为两个部分，即细组分（下标为 f）和粗组分（下标为 c）。设有一个如图 3.2-13 所示的理想分级，其中存在一个所谓的切割粒度 x_e，细组分是小于或等于这个粒度的颗粒集合，粗组分是大于这个粒度的颗粒集合。

在计权频度分布曲线下的阴影部分分别为细组分和粗组分的相对量，用 $\nu_{r,f}$ 代表细颗粒的百分数，用 $\nu_{r,c}$ 代表粗级颗粒的百分数，它们的总数等于 100% 或为 1；$\nu_{3,f}$ 表示细颗粒的质量百分数，$\nu_{0,f}$ 表示细颗粒的个数百分数。

但是在现实中，有这样一个粒度范围 $x_{min,c} < x < x_{max,f}$，在此粒度范围内的颗粒不仅可属于细组分中也存在于粗组分中，细组分和粗组分的频度分布曲线在此粒度范围内相互切割重叠。在图 3.2-13 中的交叉点示出一个切割尺寸，被称为等概率切割粒度 x_e。

在粗组分中小于切割粒度 x_e 和在细组份中大于 x_e 的颗粒属不正确分级。

2) 质量和数量上的平衡

① 从 x_{min} 到 x_{max} 的粒度范围内的质量和数量的平衡　由于分级过程的作用，质量为 m_s 或颗粒数为 n_s 的原始粉料

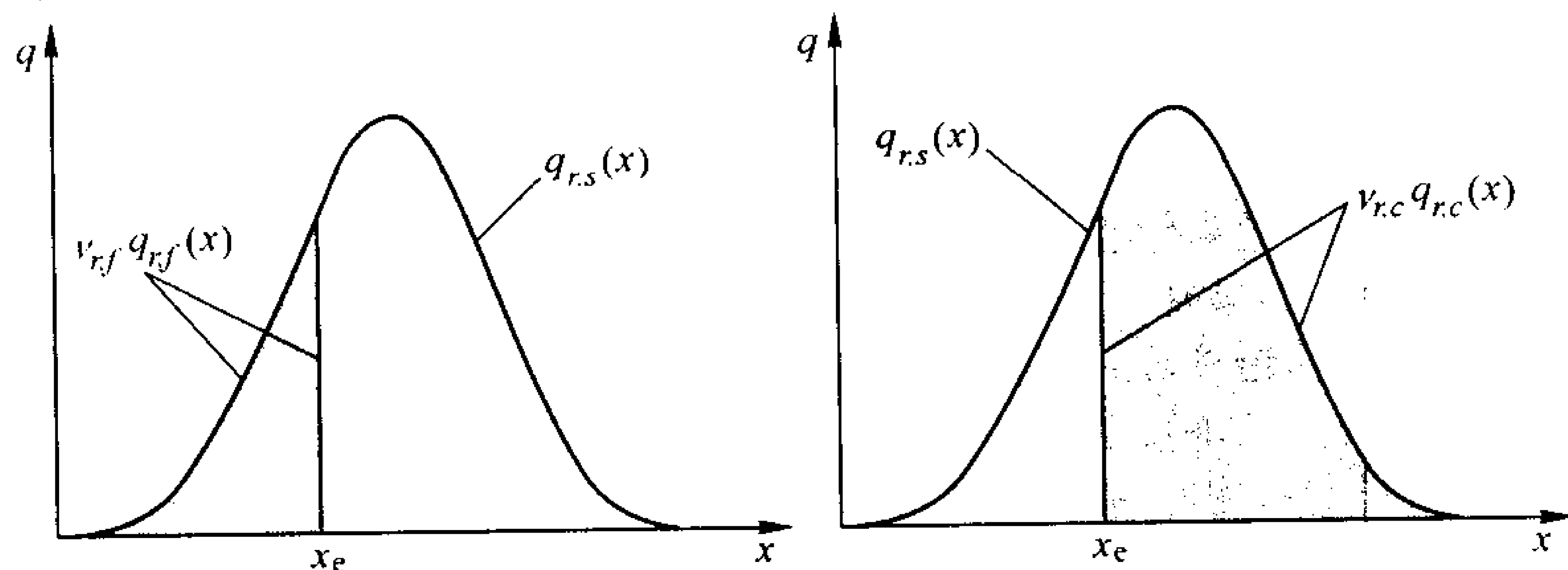


图 3.2-13 理想分级条件下原始粉料以及细组分和粗组分的计权频度分布曲线

被分为质量为 m_f 或个数为 n_f 的细组分；和质量为 m_c 或个数为 n_c 的粗组分。有：

$$m_s = m_f + m_c \quad 或 \quad n_s = n_f + n_c \tag{3.2-48}$$

并且

$$1 = \frac{m_f}{m_s} + \frac{m_c}{m_s} \quad 或 \quad 1 = \frac{n_f}{n_s} + \frac{n_c}{n_s} \tag{3.2-49}$$

$$1 = \nu_{3,f} + \nu_{3,c} \quad 或 \quad 1 = \nu_{0,f} + \nu_{0,c} \tag{3.2-50}$$

$\nu_{r,f}$ 代表细组分的相对量，$\nu_{r,c}$ 代表粗组分的相对量。

在图 3.2-13 和图 3.2-14 中 $\nu_{r,f}$ 和 $\nu_{r,c}$ 分别由计权细组分频度分布曲线 $\nu_{r,f}q_{r,f}(x)$ 和粗组分频度分布曲线 $\nu_{r,c}q_{r,c}(x)$ 下的面积来表示。原始粉料的频度分布曲线 $q_{r,s}(x)$ 下的面积等于 1。

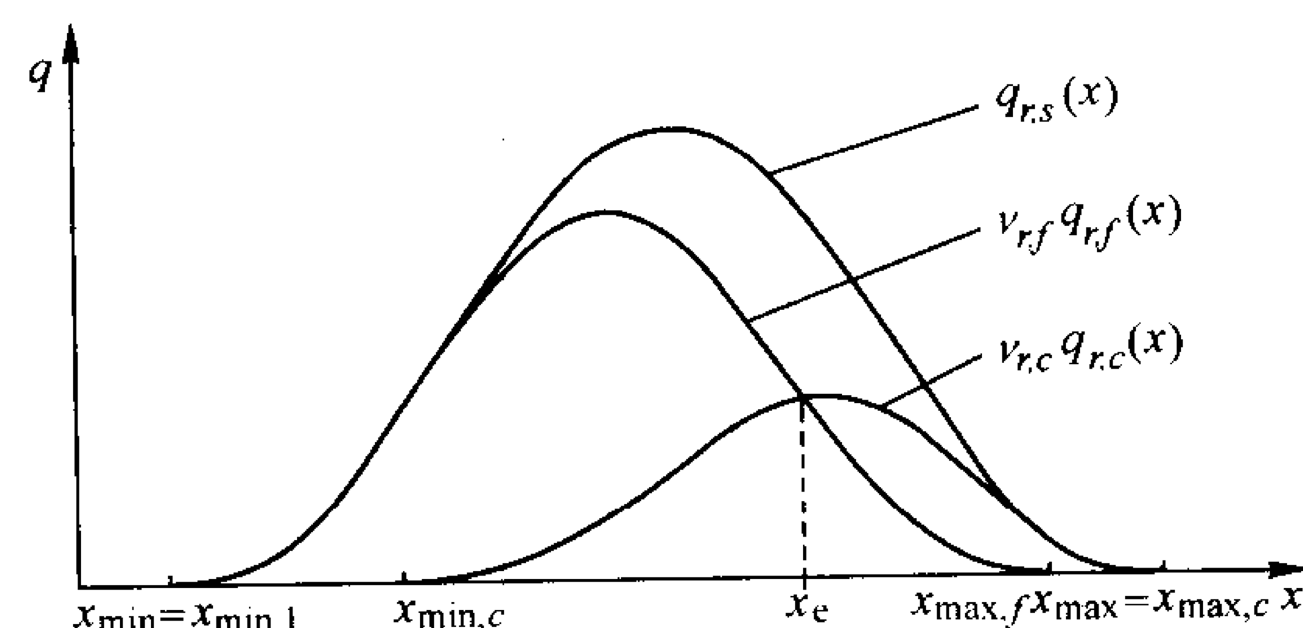


图 3.2-14 实际分级中原始粉料、细组分、粗组分的计权频度分布曲线

② 从 x 到 $x+\mathrm{d}x$ 的粒度范围内的质量和数量平衡式　在原始粉料中存在粒度为 x 的某种颗粒，在分级过程中既可能转移到细组分中也可能分至粗组分中。原始粉料中具有尺度为 x 的颗粒总量 $\mathrm{d}Q_{r,s}(x)$ 因而被分为两部分 $\nu_{r,f}\mathrm{d}Q(x)$ 和 $\nu_{r,c}\mathrm{d}Q(x)$。

$$\mathrm{d}Q_{r,s}(x)=\nu_{r,f}\mathrm{d}Q_{r,f}(x)+\nu_{r,c}\mathrm{d}Q_{r,c}(x) \tag{3.2-51}$$

将 $\mathrm{d}Q_r$ 由（3.2-52）式取代

$$\mathrm{d}Q_r(x)=q_r(x)\,\mathrm{d}x \tag{3.2-52}$$

我们有

$$q_{r,s}(x)=\nu_{r,f}q_{r,f}(x)+\nu_{r,c}q_{r,c}(x) \tag{3.2-53}$$

为了建立图 3.2-14 一类的频度分布曲线，必须采用式（3.2-53)。在绘制图 3.2-14 时，应当认识到式（3.2-53）中仅有 3 个变数可供任意挑选。例如说，两个频度分布 $q_{r,s}(x)$，$q_{r,f}(x)$ 和细组分的相对量 $\nu_{r,f}(x)$ 已被给定，那么，$q_{r,c}(x)$ 和 $\nu_{r,c}$ 就是固定的。

③ 从 $x_{\min}$ 到 x 的粒度范围内的质量和数量平衡式　将式（3.2-53）从 $x_{\min}$ 到 x 取积分，得到

$$Q_{r,s}(x)=\nu_{r,f}Q_{r,f}(x)+\nu_{r,c}Q_{r,c}(x) \tag{3.2-54}$$

④ 间接计算 $\nu_{r,f}$ 和 $\nu_{r,c}$　在许多实际情况下，$\nu_{r,f}$ 和 $\nu_{r,c}$ 不可能由相关的质量和质量流量算出，因为实际测量这些数据是很困难的、或者说不可能得到。但是，如果所提供的物料样品有代表性且已测出其细组分和粗组分的百分数，那么，通过式（3.2-50）和式（3.2-53）或式（3.2-54）可以计算出 $\nu_{r,f}$ 和 $\nu_{r,c}$。将式（3.2-50）引入式（3.2-53）和式（3.2-54）中，对 $\nu_{r,f}$ 求解，有：

$$\nu_{r,f}=1-\nu_{r,c}=\frac{Q_{r,s}(x)-Q_{r,c}(x)}{Q_{r,f}(x)-Q_{r,c}(x)}=\frac{q_{r,s}(x)-q_{r,c}(x)}{q_{r,f}(x)-q_{r,c}(x)} \tag{3.2-55}$$

3）切割粒度 x_e 的定义

① 概述　从原理上讲，介于 $x_{\min,c}$ 和 $x_{\max,f}$ 之间的任何 x 的值，只要在细组分和粗组分频度分布相互重叠的区域内的粒度都可以被定义为切割粒度。

② 分级效率曲线的中值——等概率切割粒径 x_e，分级效率的中位径　在图 3.2-14 中，细组分和粗组分的计权频度分布曲线在某个确定的粒度 x_e 相交。这一粒度为等概率交割粒径 x_e，如在第（4）小节中所定义的那样，就是分级效率曲线 $T(x)$ 上的中值：

$$x_e=x\Big|_{T=0.5} \tag{3.2-56}$$

与其它粒度的颗粒不同，这个粒度的颗粒有相等的概率被分级在细组分和粗组分中。在图 3.2-14 中，从计权的细组分和粗组分频度分布曲线交叉点所作铅垂虚线的长度等于从该点至原始粉料计权频度分布曲线上的垂直距离。

因而，粒度为 x_e 的颗粒以相同的概率存在于细组份和粗组份中。即

$$\nu_{r,f}q_{r,f}(x_e)=\nu_{r,c}q_{r,c}(x_e) \tag{3.2-57}$$

③ 分析切割粒径 x_a　假定通过一个分析型空气分级器（例如一个单级气流冲击器）所得到的分级结果如图 3.2-12 的框图所示。例如，将质量为 m_s 的粉料供给分级器，于分级过程结束后，在绝大多数情况下我们仅能获取粗组分的质量 m_c。细组分的质量可以从 m_c 与 m_s 之差计算得到。因为由实验测定的细组分的相对质量，$\nu_{3,f}=m_f/m_s$，被取作等于供给粉料中小于某一尺寸的相对质量，相应于这个尺寸也定义了一个切割粒度，这个切割粒度被称为分析切割粒径 x_a。通常定义为：

$$1-\nu_{r,c}=\nu_{r,f}=Q_{r,s}(x_a) \tag{3.2-58}$$

对于原始粉料（或进料）的某一给定的粒度分布，由已知细组分的相对量所产生的分析切割粒径如图 3.2-15 所示。

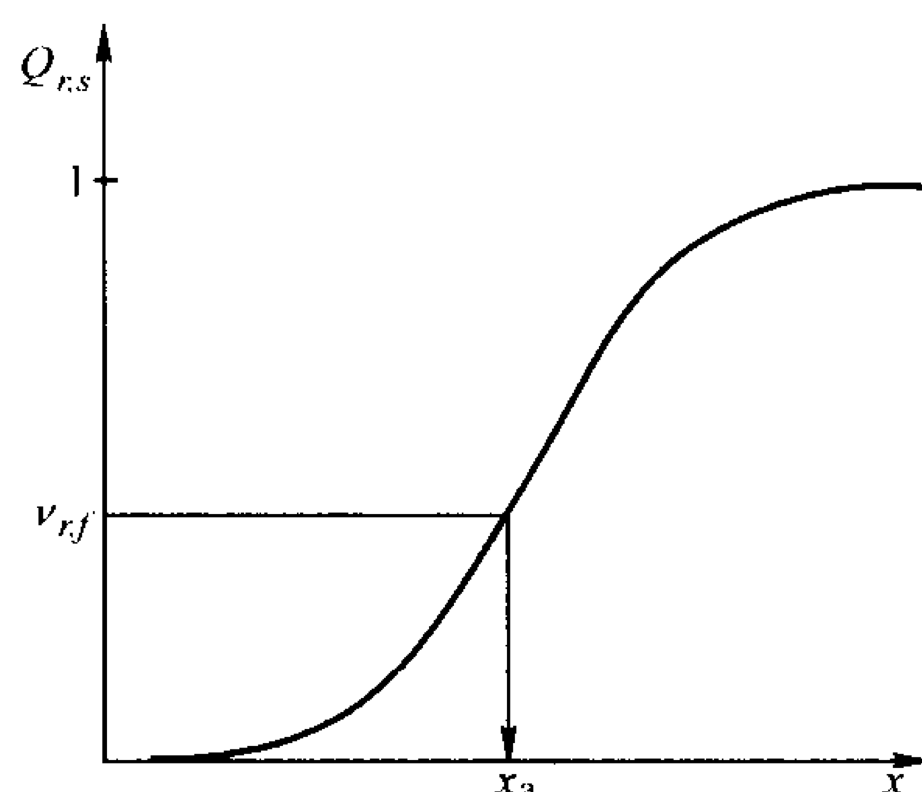


图 3.2-15　分析切割粒径 x_a 的定义

将式（3.2-58）代入式（3.2-54)，可以看出，就这个粒度来说，细组分和粗组分包含等量的误分级物质，即在细组分中的粗颗粒的相对量 $\nu_{r,f}[1-Q_{r,f}(x_a)]$ 等于粗组分中细颗粒的相对量 $\nu_{r,c}Q_{r,c}(x_a)$。在图 3.2-17 中，这种 $x=x_a$ 的特定情况，可以想像为阴影 A_3 和 A_6 的面积相等，而阴影面积 A_1 则表示从 $x_{\min}$ 到 $x_{\max}$ 的全部面积中的 $\nu_{r,f}$ 部分。

4）分级效率 T 和分级效率曲线 $T(x)$，（Tromp 曲线）

为了描述分级效率，往往从图 3.2-14 的频度分布曲线中，推导出所谓的分级效率曲线 $T(x)$。

对某一特定的粒度来说，分级效率（或粒度的选择性）T，是指在分级粗料存在的这种粒度的颗粒的量 $\nu_{r,c}q_{r,c}\mathrm{d}x$ 与原始粉料中存在的对应量 $q_{r,s}(x)\mathrm{d}x$ 的比值。

分级效率曲线 $T(x)$ 可以计算如下：

$$T(x)=\frac{\nu_{r,c}q_{r,c}(x)}{q_{r,s}(x)}=\frac{\nu_{r,c}\Delta Q_{r,c}(x_i,x_{i-1})}{\Delta Q_{r,s}(x_i,x_{i-1})}=\frac{\nu_{r,c}[Q_{r,c}(x_i)-Q_{r,c}(x_{i-1})]}{Q_{r,s}(x_i)-Q_{r,s}(x_{i-1})} \tag{3.2-59}$$

如果我们将 T 对颗粒粒度 x 作图，便可以得出分级效率曲线 $T(x)$，如图 3.2-16 所示。分级效率曲线应从 0 开始，并且在 $x_{\min}$ 和 $x_{\min,c}$ 之间保持为 0，在 $x_{\max,f}$ 和其以上处为 1。但实际上不尽如此，详见第 4.4 节。

5）切割锐度的衡量

① 概述　界于 $x_{\min,c}$ 和 $x_{\max,f}$ 之间重重叠粒度范围愈小，

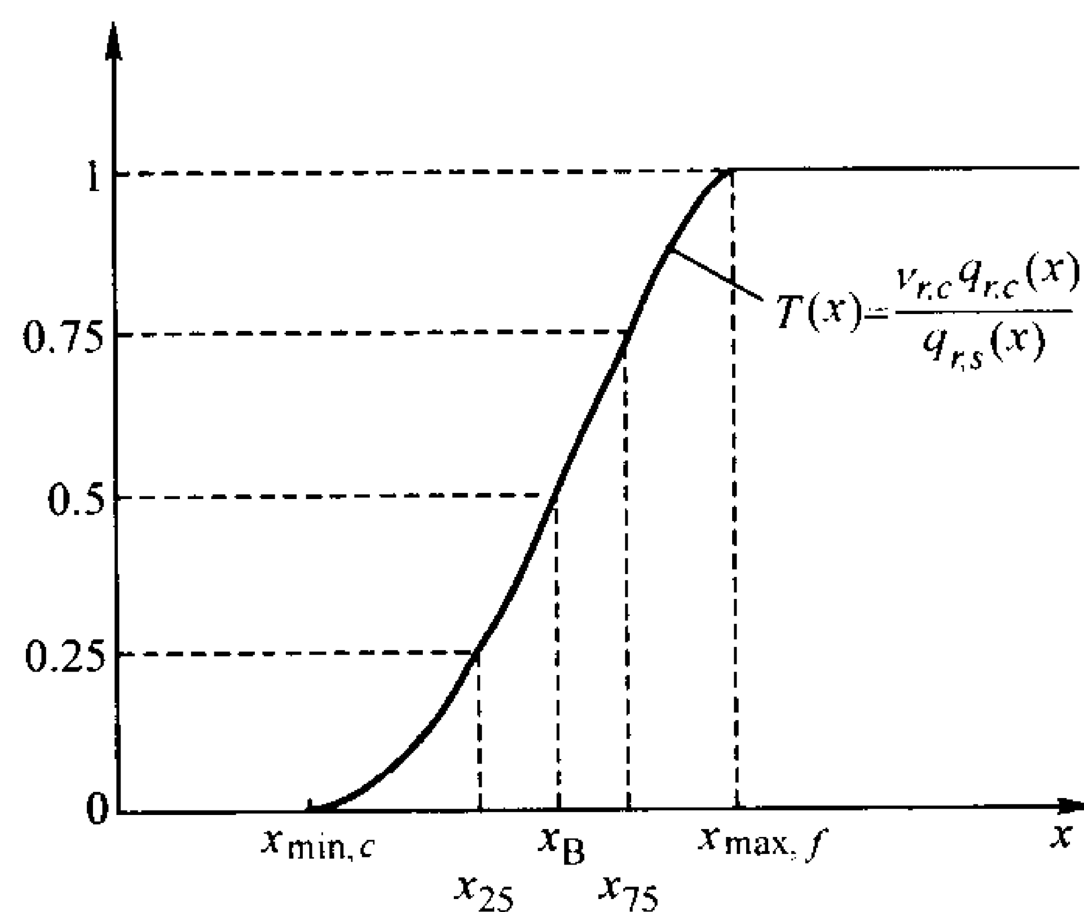


图 3.2-16　分级效率曲线 $T(x)$

或者说被误分级的物质量愈少，分级过程的质量愈高，或者说切割的锐度愈好。为了定量地表示一个分级过程的切割锐度或不理想度，建议了大量的参数。这些参数只有在应用分级技术的过程中才有意义。在很多情况下，要想完整地描述分级过程，仅用一个参数是不够的，需要用一系列的参数，甚至要用不同参数之组合。切记所给出的绝大多数参数只不过对局部作出定量描述或者说只能对从分级效率曲线所得到的那部分信息作到定量。下面所述三组参数，足以包括目前

建议的各种分组指标。

② 颗粒特征参数的获得　一些参数表示从分级效率曲线上获得颗粒粒度特征值的差（或比值）。X_y 表示在分级效率曲线 $T=y\%$ 处对应的粒度 x 的值。

例如，可以用下面的式子来区别分级的不理想度：

$$I=\frac{x_{75}-x_{25}}{2x_{50}} \tag{3.2-60}$$

或锐度：

$$K_{25/75}=\frac{x_{25}}{x_{75}} \tag{3.2-61}$$

式（3.2-60）和式（3.2-61）表示分级效率曲线中心处的陡度。

③ 从累积分布曲线导出的参数　以下参数可由累积粒度分布曲线 $Q_{r,0}$（x），$Q_{r,f}$（x），$Q_{r,c}$（x）以及它们的相对量 $\nu_{r,f}$，$\nu_{r,c}$得到；而不必用分级效率曲线。

如图 3.2-17 所示，原则上可以区分的 3 条频度分布曲线下的 A_1 至 A_6 六种不同的面积。从这些面积可以导出下面的特征参数。

以下参数示出了原始粉料和分组细料及粗料中在某一粒度以下或以上细颗粒或粗颗粒的相对量，或者说它们的份额。

在原始粉料中的细颗粒的累积分数：

$$A_1=Q_{r,s}(x) \tag{3.2-62}$$

在原始粉料中的粗颗粒的累积分数：

$$A_2=1-Q_{r,s}(x) \tag{3.2-63}$$

在分级粗料中细颗粒占有的额度：

$$A_3=\nu_{r,c}Q_{r,c}(x) \tag{3.2-64}$$

在分级粗料中粗颗粒占有的额度：

$$A_4=\nu_{r,c}[1-Q_{r,c}(x)] \tag{3.2-65}$$

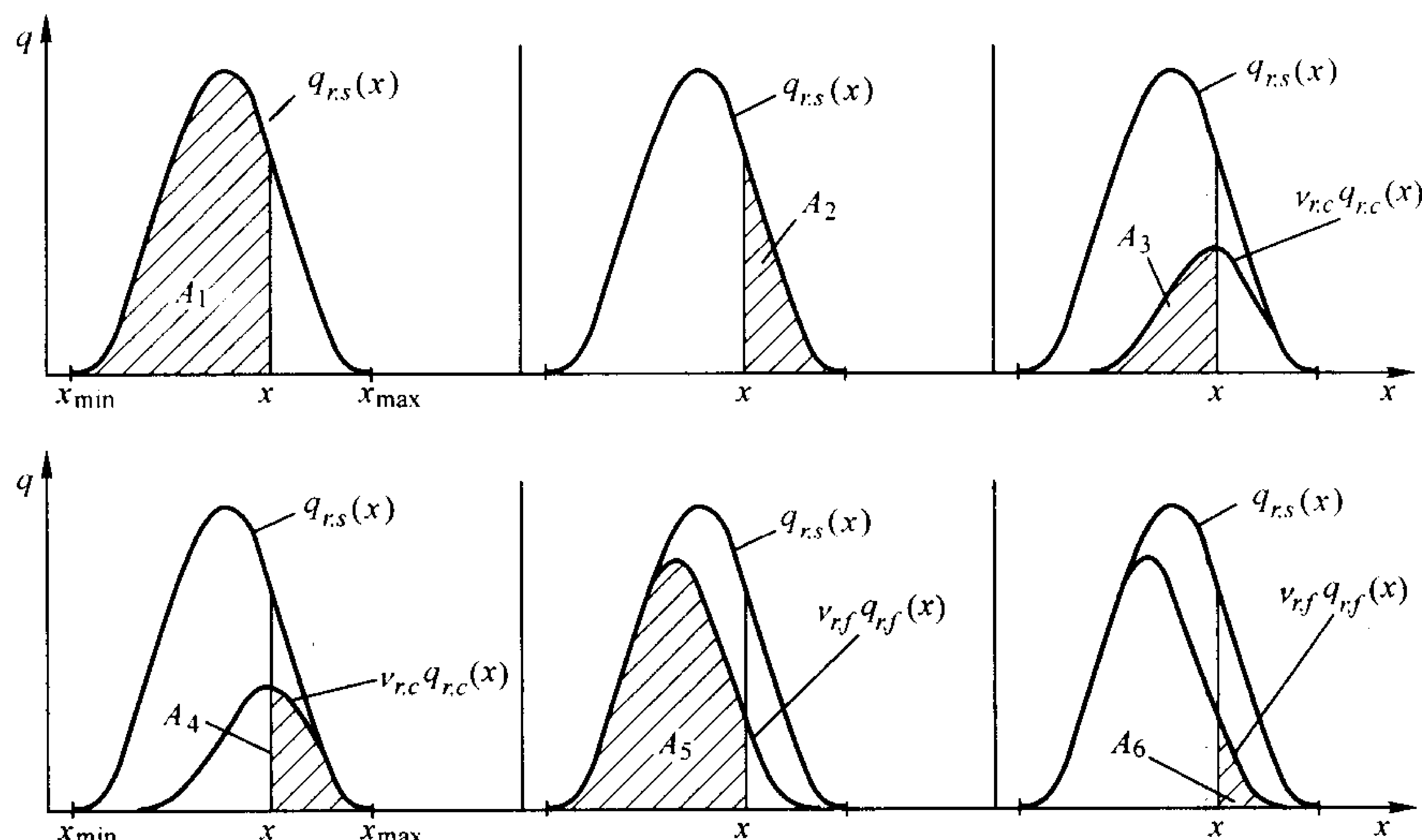


图 3.2-17　3 种频度分布曲线下六种面积的定义

在分级细料中细颗粒的额度：

$$A_5=\nu_{r,f}Q_{r,f}(x) \tag{3.2-66}$$

在分级细料中的粗颗粒的额度：

$$A_6=\nu_{r,f}[1-Q_{r,f}(x)] \tag{3.2-67}$$

应当注意到从 A_1 至 A_6 的面积同所取粒度 x 有关。通过这些面积，还可以形成另外一些相关参量，例如：

相对于原始粉料中存在的细颗粒，分级后，其采收率为：

$$\frac{A_5}{A_1}=\frac{\nu_{r,f}Q_{r,f}(x)}{Q_{r,s}(x)} \tag{3.2-68}$$

相对于原始粉料中存在的粗颗粒，分级后，其采收率为：

$$\frac{A_4}{A_2}=\frac{\nu_{r,c}[1-Q_{r,c}(x)]}{1-Q_{r,s}(x)} \tag{3.2-69}$$

④ 总分级或分离效率 T_0　总分级或分离效率一般被用来评述除尘系统（如气流旋风机）的性能。它相应于一个已经定义过的粗颗粒相对量 $\nu_{r,c}$，并可以由分级效率曲线 T（x）和原始粉料的频度分布曲线 $q_{r,s}$（x）计算如下：

$$T_0=\nu_{r,c}=\int_{x_{min}}^{x_{max}}T(x)q_{r,s}(x)\mathrm{d}x=\int_0^1 T(x)\mathrm{d}Q_{r,s}(x)=\sum_{i=1}^{n}T_i(\bar{x}_i)\Delta Q_{r,s,i} \tag{3.2-70}$$

（4）系统性误差对分级效率曲线测定的影响

1）概述　相对于一个理想化的分级效率曲线的系统偏差可能由以下因素引起。

① 取样和分样带来的系统性分析误差；

② 在分级器中分级和分离过程的叠加；

③ 由细颗粒构成的团粒，未能分散而被转移至粗组分中；

④ 分级过程中产生的粉碎过程。

如果对原始粉料、分级细料和粗料的取样和分样已经十分仔细，那么，上述所列的第一种系统性误差可以不考虑。

2）分级器中的分离过程所产生的系统性误差　如图 3.2-18 所示，在小粒度区域，分级效率曲线并不趋向于 0，而是在某一分级效率 $T=\tau$ 时，其端部平行于横坐标，这很可能是某种分离过程叠加于分级过程中。

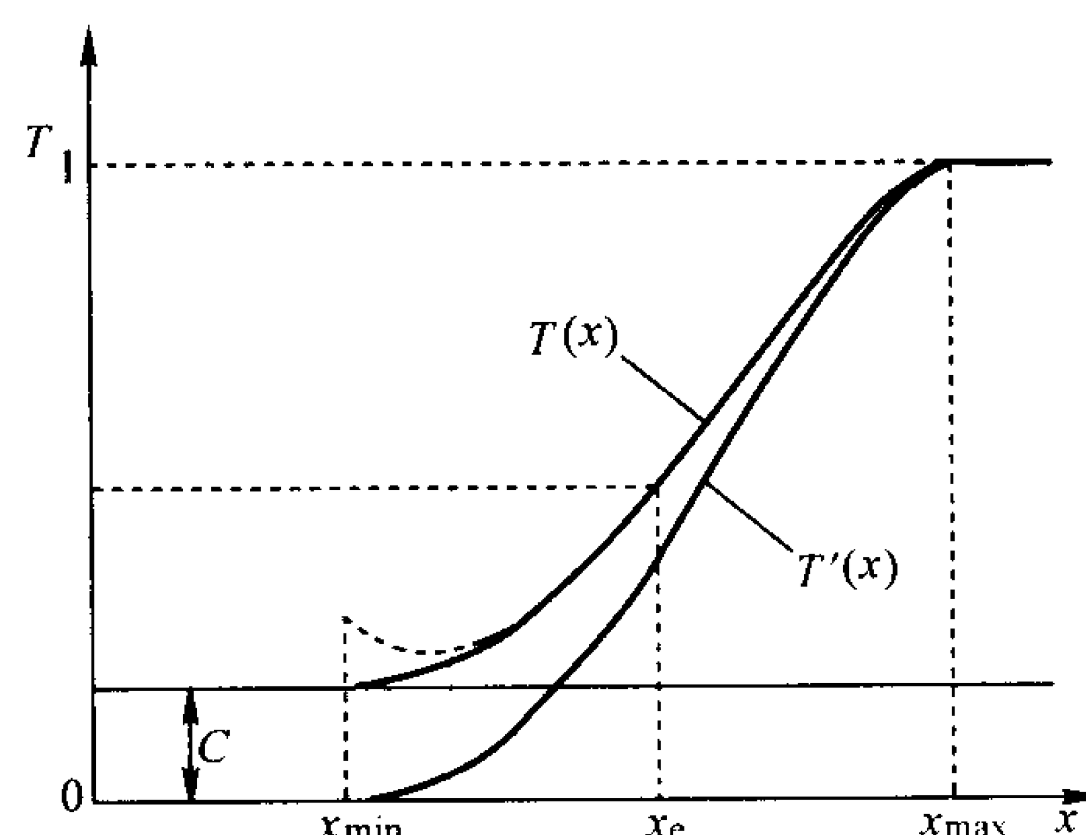


图 3.2-18　分级器内的分离过程对 T（x）的影响

在这种情况下，原始粉料中有一部分未经过分级而进入粗组份中。通过式（3.2-71）可以得出一个修正的分级效率曲线 $T'(x)$。

$$T'(x)=\frac{T(x)-\tau}{1-\tau} \tag{3.2-71}$$

这时，仍然用 $T(x)$ 来表示真实的分级效率曲线，但是通过引入 $T'(x)$ 和 τ，可以简化分级效率曲线的描述并给出若干附加的技术信息。

3）原始粉料的不完全分散　如果原始粉料进入分级区之前没有完全分散，细颗粒构成较粗的团粒，就会被分级到粗颗粒组分中去。但在对原始粉料分级细料和粗料样品进行粒度分析时，则分散得较分级时为好，以致粗团粒（即那些在分级时被当作粗颗粒者）将消失，这样以来，分级效率曲线就会在细粒度区抬高，如图 3.2-19 所示。

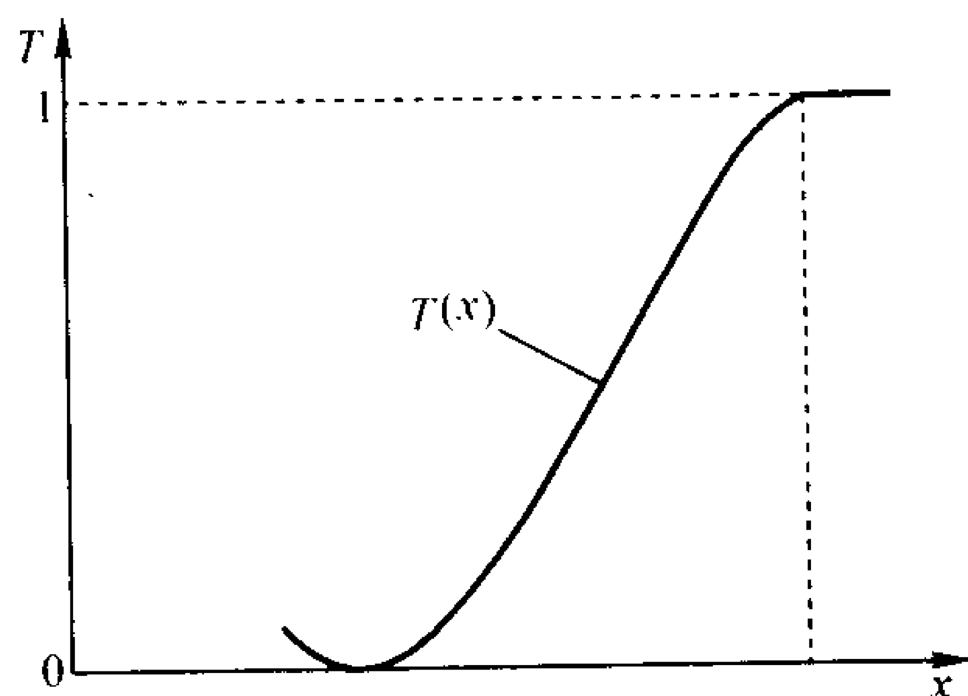


图 3.2-19　由于分级中的原始粉料的不完全分散所导致分级效率曲线的偏差

4）原始粉料在分级器中粉碎的影响　如果在原始粉料分级的过程中存在粉碎行为，即分级设备在某种意义上充当了研磨机。这样以来，真正"喂入"的料将同原始料有所不同。新的细颗粒产生的同时，等量的粗颗粒消失。

考虑到频度分布中的质量平衡，由误差 $\varepsilon(x)$ 导出一个新的变量 $\Phi(x)$。它指明所观测到偏差是随机性的还是系统性的，其推导如下：

$$\Phi(x)=\frac{\nu_{r,f}q_{r,f}(x)+\nu_{r,c}q_{r,c}(x)}{q_{r,s}(x)}=1-\frac{\varepsilon(x)}{q_{r,s}(x)} \tag{3.2-72}$$

如果粗、细组份的计权频度分布的和等于原始粉料的频度分布，那么，$\varepsilon(x)$ 等于0，$\Phi(x)$ 等于1。

如果 $\Phi(x)$ 同1的偏差呈随机性质，说明 $\varepsilon(x)$ 为偶然误差。在评估分级效率曲线时，应当进行误差校正和多次分析。

如果 $\Phi(x)$ 同1的偏差具有系统性，原始料在分级器中可能被磨细。这时不能推荐相应的装置用于粒度分析，除非修改操作条件以避免产生颗粒的细化。

5　ISO 3923－1：1979　金属粉末　松装密度的测定　第1部分：漏斗法

（1）范围和适用领域

国际标准 ISO3923 的这一部份规定了在标准条件下，金属粉末松装密度的漏斗测定法。

本方法适用于能自由通过直径为 2.5 mm 小孔的金属粉末，但也可以用于难通过直径为 2.5 mm 小孔却可自由通过直径为 5 mm 小孔的粉末。

不能自由通过直径为 5 mm 小孔的金属粉末松装密度的测定方法在本国际标准第2部分和第3部分中规定。

（2）原理

粉末以松散状态精确装满一已知容积的量杯，测量粉末的重量。

将一漏斗置于量杯上方一规定距离处，通过这个漏斗装粉便获得这种松散状态。

以上述重量与体积之比值表示松装密度。

（3）符号（表 3.2-5）

表 3.2-5　符号

符号	涵义	单位
ρ_a	金属粉末的松装密度（一般用语）	g/cm³
ρ_{ac}	用漏斗法测定的松装密度	g/cm³
m	粉末重量	g
v	量杯容积	cm³

（4）装置

1）漏斗　一个漏斗的小孔直径为 $2.5^{+0.2}_{0}$ mm；另一个的小直径为 $5^{+0.2}_{0}$ mm。见图 3.2-20。

2）圆柱型量杯　容量为（25±0.05）cm³，内径为（30±1）mm。

注：量杯和漏斗应由非磁性抗腐蚀的金属材料制成，有足够的壁厚和硬度以免其变形和过度磨损。量杯和漏斗的内壁应经过抛光。

3）天平　具有足够容量，试样称量的精度达±0.05 g。

4）支架和水平防振座　用以支撑量杯和漏斗，保持漏斗小孔在杯顶平面上方 25 mm 处并与量杯同轴，见图 3.2-21。

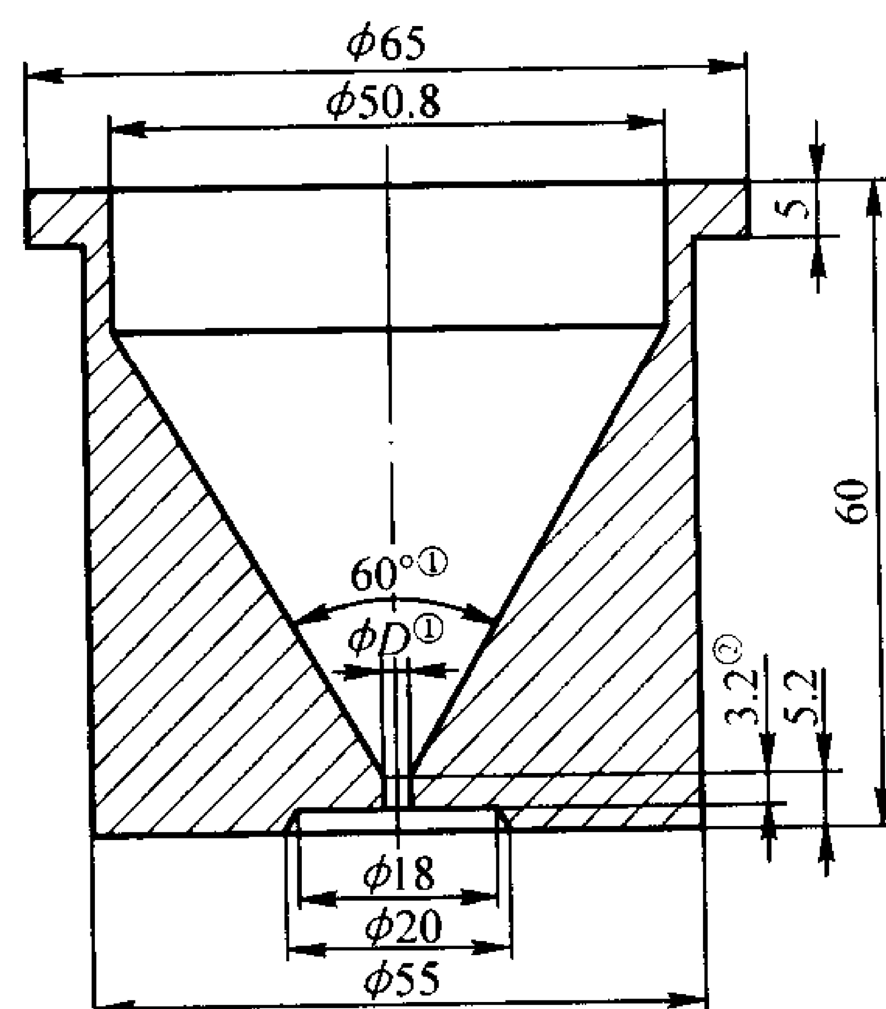


图 3.2-20　漏斗

$D^{①}=2.5^{+0.2}_{0}$ 或 $5^{+0.2}_{0}$

② 必报值

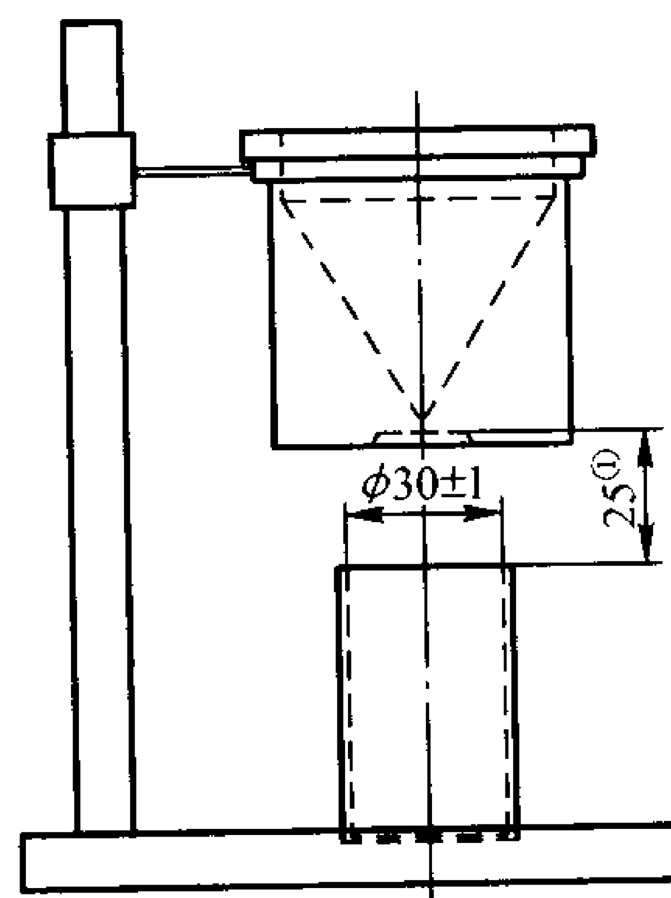


图 3.2-21　支架和水平防震座

① 必报值

（5）取样

1）试验样品体积不少于 100 cm³，足够3次测定之用。

2）一般，粉末应按收货状态进行测定。对有些情况而言，粉末可进行干燥。如果粉末对氧化作用很敏感，则干燥过程应在真空或惰性气体中进行。如果粉末含有挥发性物，则不应进行干燥。

（6）测定程序

1）把粉末装入 2.5 mm 小孔的漏斗中，同时用于手指堵住小孔。

2）让粉末通过小孔流入杯至满且溢出。用非磁性的直边刀刃一次把粉末刮平。不要压实粉末，并注意不使量杯受到振动或摇动。

① 如果粉末仍然不能通过漏斗，则改用 5 mm 的漏斗。

② 如果粉末仍然不能通过，允许用 1 mm 插丝从漏斗上部往下捅一次以促其流通。插丝不能进入量杯中。

3）粉末刮平后，轻敲量杯使粉末沉实以免在转移过程中洒出，应确保不使量杯外部粘附粉末颗粒。

4）称出粉末重量，精确至 0.05 g。

此项测量分 3 个试样进行。

（7）结果的表示方法

松装密度由下式求出：

$$\rho_{ar} = \frac{m}{V} = \frac{m}{25}$$

报出 3 次测量结果的算术平均值，精至 0.01 g/cm^3。如果测量结果之间相对偏差超过 1%，则报出最大和最小测量值。

6　ISO 3923－2：1981　金属粉末　松装密度的测定　第 2 部分：斯科特Scott容量计法

（1）范围和适用领域

ISO 3923 的这部分规定用斯科特容量计法测定金属粉末的松装密度。本方法适用于不能自由通过 5 mm 小孔的粉末（见 ISO 3923/1）。

本国际标准的第 3 部分，规定了用振动漏斗法测定上述金属粉末的松装密度，该方法因有较高的精度而被优先采用，但对试验中受振动而改变其性质的粉末则不能采用。

（2）原理

将一定量的粉末以松散状态精确地装满一已知容积的量杯，然后测定这些粉末的重量。

粉末的松散状态，由粉末通过斯科特容量计（见图 3.2-22 和图 3.2-23）内的一系列斜板，呈瀑布状落下，装满量杯而获得。

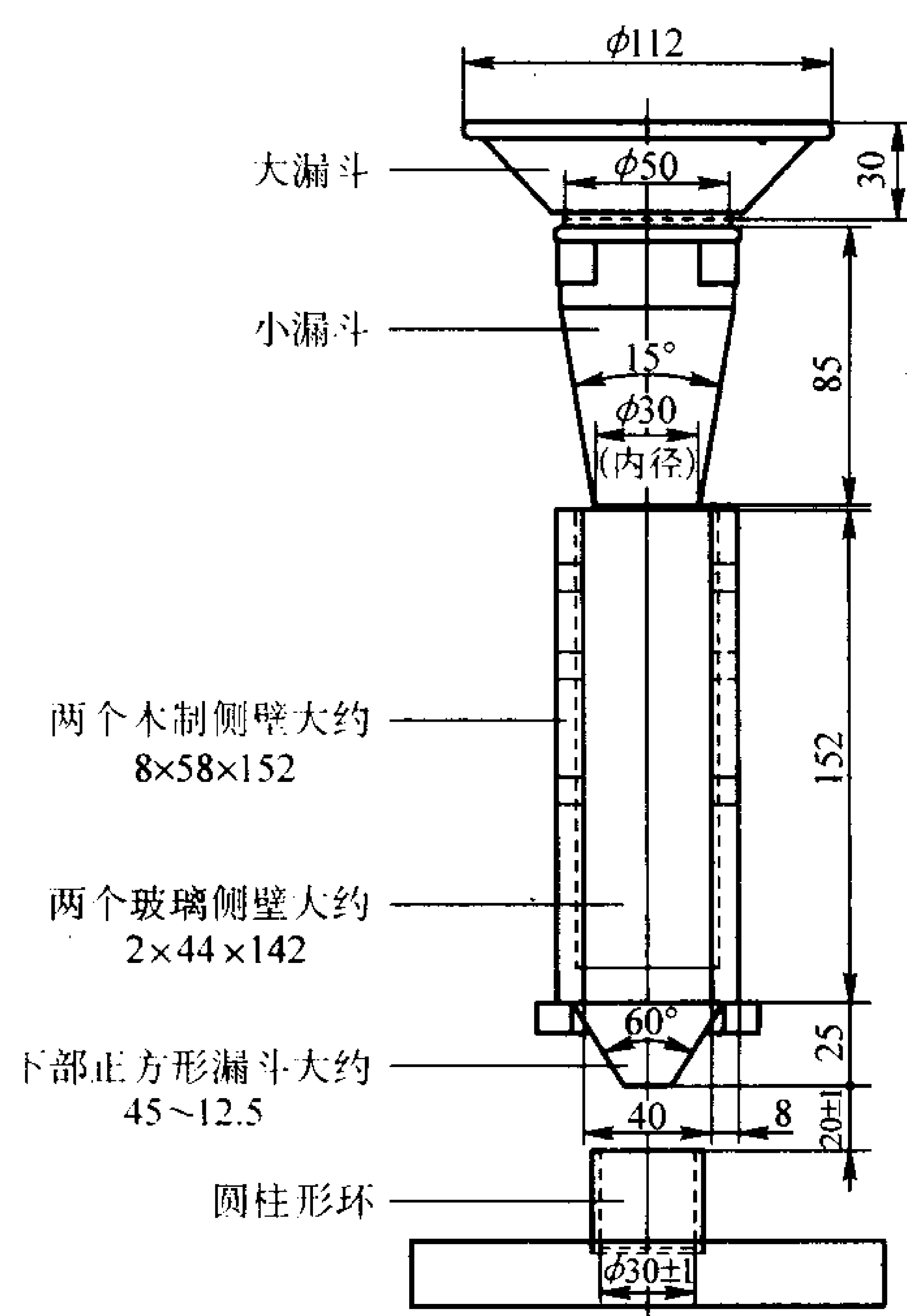


图 3.2-22　试验装置——正视图

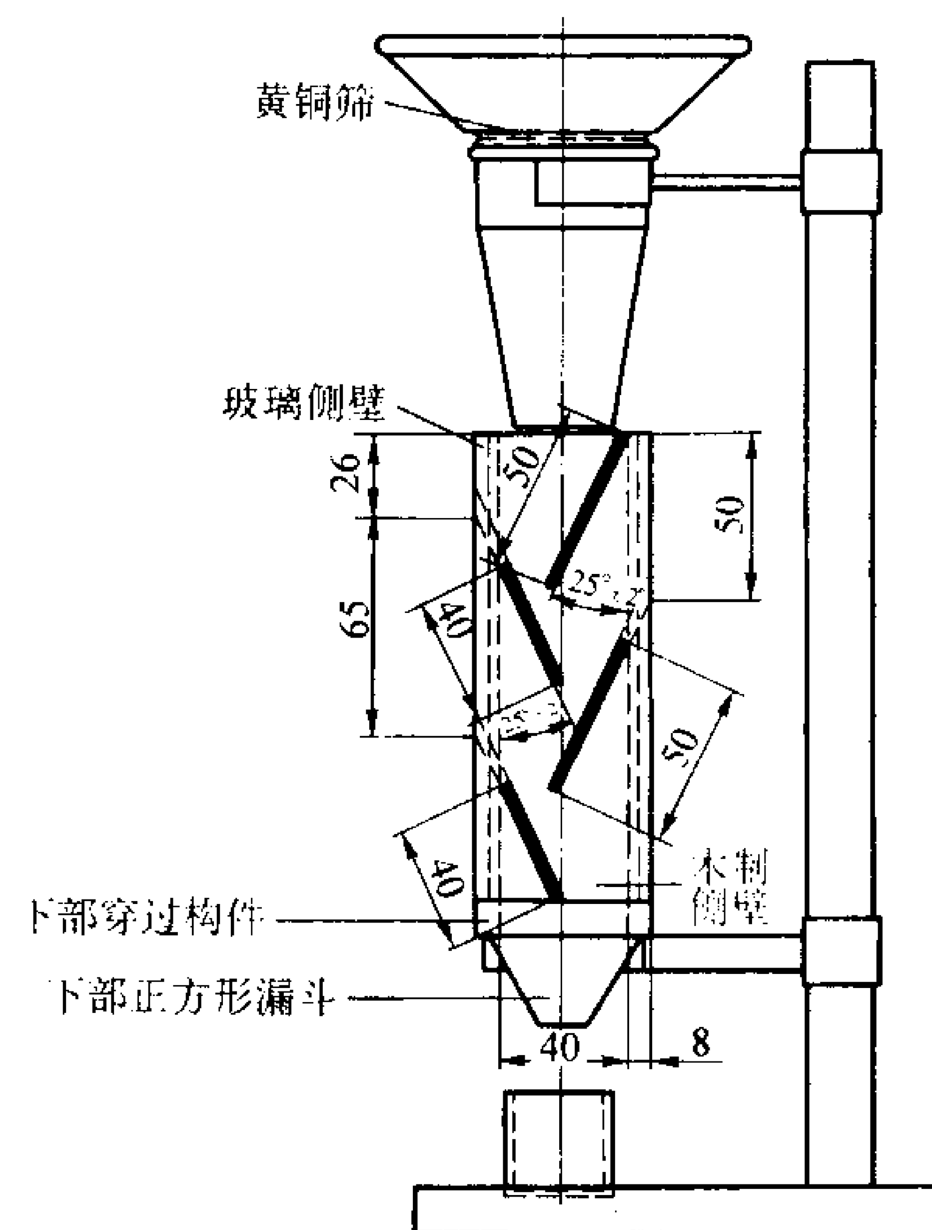


图 3.2-23　试验装置——侧视图

用重量和体积之间的比率，表示松装密度。

（3）符号（表 3.2-6）

表 3.2-6　符号

符号	名称	单位
ρ_a	金属粉末松装密度（通用术语）	g/cm^3
ρ_{as}	用斯科特容量计法测得的松装密度	g/cm^3
	粉末的重量	g
m	量杯的容积	cm^3

（4）装置

1）斯科特容量计，包括：

① 漏斗　有一大一小两个圆锥形部件由一个圆筒形部件隔开，并包括一孔径尺寸为 1.18 mm 的黄铜筛子。

② 挡板盒　为一矩形部件，装有四块玻璃挡板，由盒子相对两面的沟槽定位夹持，便于取出清洗。挡板的安装方式，可使粉末依次落到每一块挡板上，从而破碎落物，并降低粉末流的速度。重要的是，不允许任何粉末从挡板的上端与盒子内侧之间流过，同样重要的是，各挡板的下端在垂直平面上或应成一直线，或稍微重迭。

斯科特容量计的典型图样表示在图 3.2-22 图 3.2-23 中。给有公差的尺寸是必需遵循的，其他尺寸大多为常用的，允许稍微变化，但不得违背前已述及的基本要求。

③ 支架和无水平振动基座，用以支撑杯子、盒子和漏斗，它们在图中高度方向上保持同轴。

2）圆柱形量杯，容积为 25±0.05 cm^3，内径为（30±1）mm。

注：杯子和漏斗须用非磁性且具有足够壁厚和硬度的耐腐蚀金属材料制作，以防止变形和过度磨损。杯子和漏斗的内表面抛光。

3）天平，要有足够量程，容许称重精确到 ±0.05 g。

（5）取样

1）试样至少要 100 cm^3 体积，足够完成测定所要求的 3 次试验用量。

2）通常粉末以收货状态进行试验。在某些情况下，可将粉末进行干燥处理，如果粉末易氧化，需在真空或惰性气体中干燥，若粉末含有挥发性物质，则不能进行干燥。

（6）程序

1）用水平勺仔细地将粉末送进漏斗，直到完全装满杯子并溢出为止。

2）如果粉末不能自由流动，可用软刷子轻刷，以促使

粉末过筛子。

注：如果轻刷不足以使粉末完全通过筛子，则斯科特容量计法不适用于这种粉末。

3）用一直尺刮平粉末，注意不得压缩或带出粉末，并且不得碰撞或振动量杯。

4）在刮平粉末之后，轻轻敲打量杯，使粉末下沉以避免运输中粉末洒出。要确保量杯外部没有黏附的颗粒。

5）测定粉末的质量，精确到 0.05 g。通过 3 次试验，进行测定。

（7）结果的表示

松装密度由公式算出

$$\rho_{as}=\frac{m}{V}=\frac{m}{25}$$

报出 3 次测定的算术平均值，精确到 0.01 g/cm³，如果试验结果之间的差值超过值平均的 1%，应报出最大值和最小值。

7 ISO 3953：1993 金属粉末 振实密度的测定

（1）范围

本标准规定了金属粉末振实密度的测定方法，即在规定的条件下，经过对装有粉末的容器振实后，所测得的粉末密度。

（2）原理

将定量的粉末装在容器内，通过设备振动，直到粉末的体积不再减小。粉末的质量被振实后的粉末体积除，即为粉末的振实密度。

经协商，亦可用手工振动。

（3）符号（表 3.2-7）

表 3.2-7 符号

符号	涵义	单位
ρ_t	振实密度	g/cm²
m	粉末质量	g
V	振实粉末的体积	cm³

（4）设备

1）天平 应能满足表 3.2-8 中所要求的称量范围和精度。

表 3.2-8 量筒容量

松装密度/（g·cm⁻³）	量筒容量/cm³	试料质量/g
≥1	100	100±0.5
<1	100	50±0.2
>7	25	100±0.5
>2~7	25	50±0.2
0.8~0.2	25	20±0.1
<0.8	25	10±0.1

2）玻璃量筒 校准容量为 100 cm³，标尺的高度大约 175 mm。刻度间隔 1 cm³，其允许的测量精度为 ±0.5 cm³。

另一种玻璃量筒，校准容量为 25 cm³，标尺的高度大约 135 mm，刻度间隔 0.2 cm³。

25 cm³ 的量筒用于测量松装密度大于 4 g/cm³ 的粉末，尤其是难熔金属粉末，也可用来测量松装密度较低的粉末。

3）振动设备，可使量筒固定在稳定的基座上振动。

振动使粉末密实而表面层不松散。振幅 3 mm，振频 100~30 次/min。振动设备的示意图见图 3.2-24。

另外，只有经协商才可用硬橡胶板（其尺寸约为：100 mm×100 mm×5 mm）。

（5）取样

1）每次度验所需粉末量见表 3.2-8。

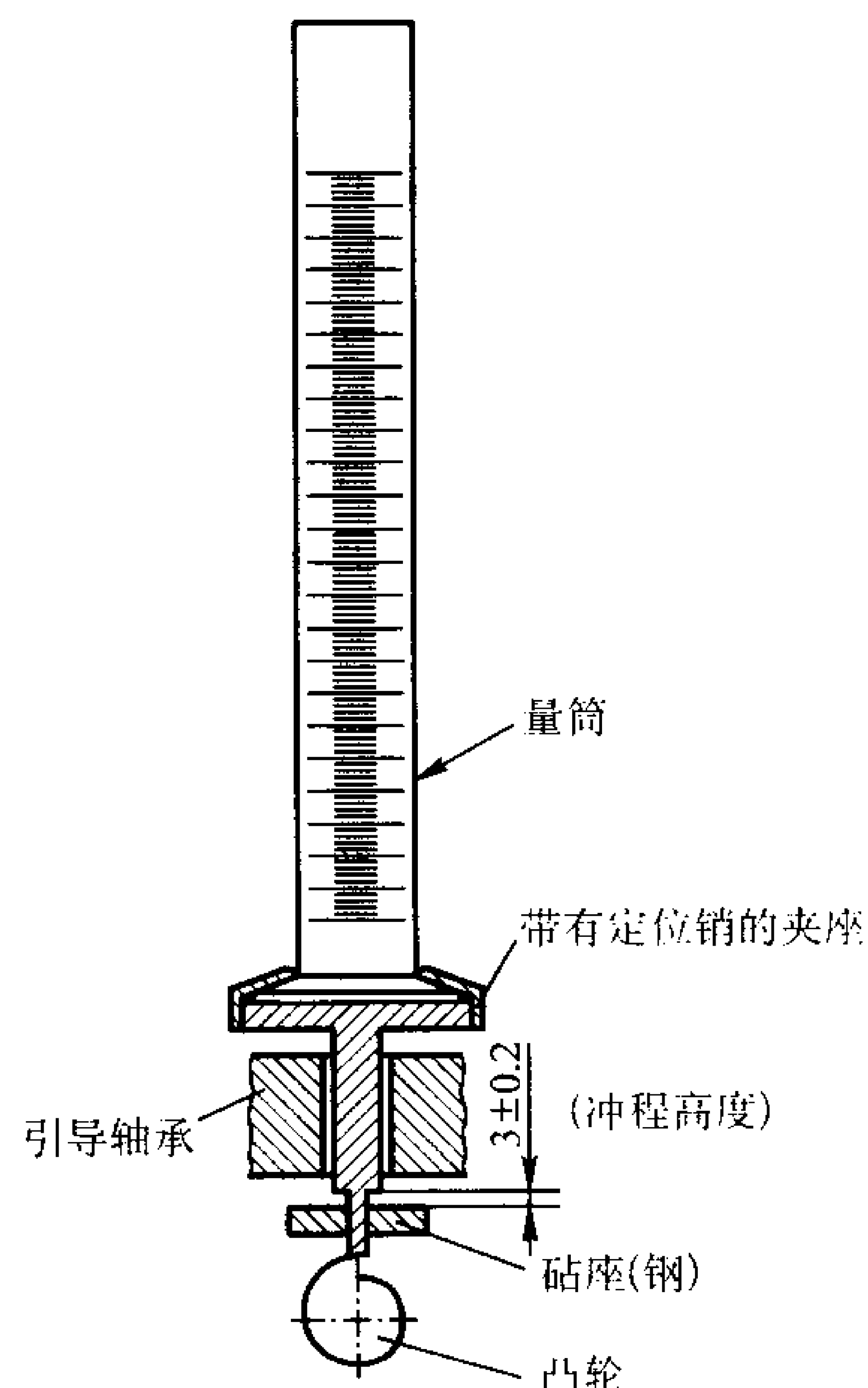


图 3.2-24 振动装置示意图

2）一般来讲，粉末应在接收条件下测试。在某些情况下，粉末可进行干燥处理。如果粉末易于氧化，干燥应在真空或惰性气氛中进行。如果粉末含有易挥发物质，则不应干燥。

3）取 3 份试料进行测试。

（6）步骤

1）用干净的刷子清洁量筒的内壁，如有必要，可用溶剂（如：丙酮）冲洗。如果使用了溶剂，使用前应对量筒进行彻底干燥处理。

2）按表 3.2-8 的要求，用天平称量试料，精确至 0.1 g。

3）将试料倒入量筒内，注意使粉末表面基本处于水平。将量筒放在振动设备上，振动量筒，直至粉末的体积不再缩小❶。

经协商，振动可以按下列方式进行：

手工振动置于硬橡胶板上的量筒，直至粉末体积不再变小。振动结尾振动应轻一点，以免粉末表面层松散❷。

4）如果振动后粉末的表面是水平的，可以直读其测量体积。如果粉末表面不是水平的，要取粉末表面的最高点和最低点的平均值，为所测量的体积。当使用 100 cm² 的量筒时，所测体积应精确至 0.5 cm³；当使用 25 cm² 的量筒时，所测体积应精确至 0.2 cm³。

（7）结果的表示

振实密度的公式如下：

$$\rho_t=m/V$$

式中的 m 和 V 的定义见表 3.2-7。

报出 3 个测量值的平均值，对于≤4 g/cm³ 的数值，应修约精确至 0.1 g/cm³；对于>4 g/cm³ 的数值，应精确至0.2 g/cm³。

8 ISO 4490：2001 金属粉末 流动性的测定 标准漏斗法（霍尔流量计法）

（1）范围

---

❶ 实际上确定粉末体积不再继续减小时的最少振动次数 N。对于同类粉末的所有试验，除了通常实验和验收时满足已确定的特定振实次数（不小于 N 次）外，均应振动 $2N$ 次。对于难熔金属细粉末，3 000 次振动可满足其各种粒度的要求。

❷ 通常，用机械的方法和人工的方法获得的结果是可比的。然而，对松装密度很低的粉末或很细的粉末，两种方法所得结果可能会有明显的差别。

本标准规定了用标准漏斗（霍尔流量计）测定金属粉末（包括硬质合金粉末）的流动性的方法。

本方法只适用于能自由流过规定的孔径的粉末。

（2）原理

测量 50 g 金属粉末通过标准漏斗的出口所需的时间。

（3）设备

1）标准漏斗，其尺寸见图 3.2-25。

漏斗应由非磁性耐腐蚀的金属材料制成，且具有足够的壁厚和硬度，经得住变形和过度磨损。

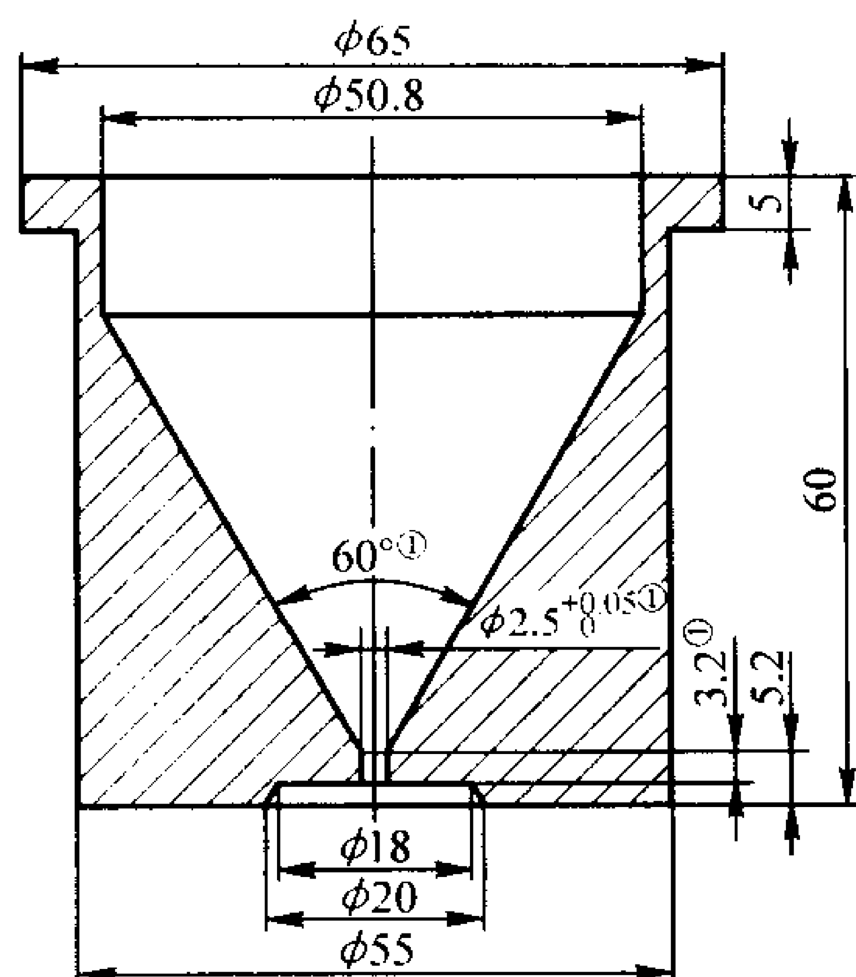


图 3.2-25　标准漏斗（霍尔流速计）

① 硬性规定值

2）支架和抗水平自由振动底座，可稳定地支承漏斗，如图 3.2-26 所示。

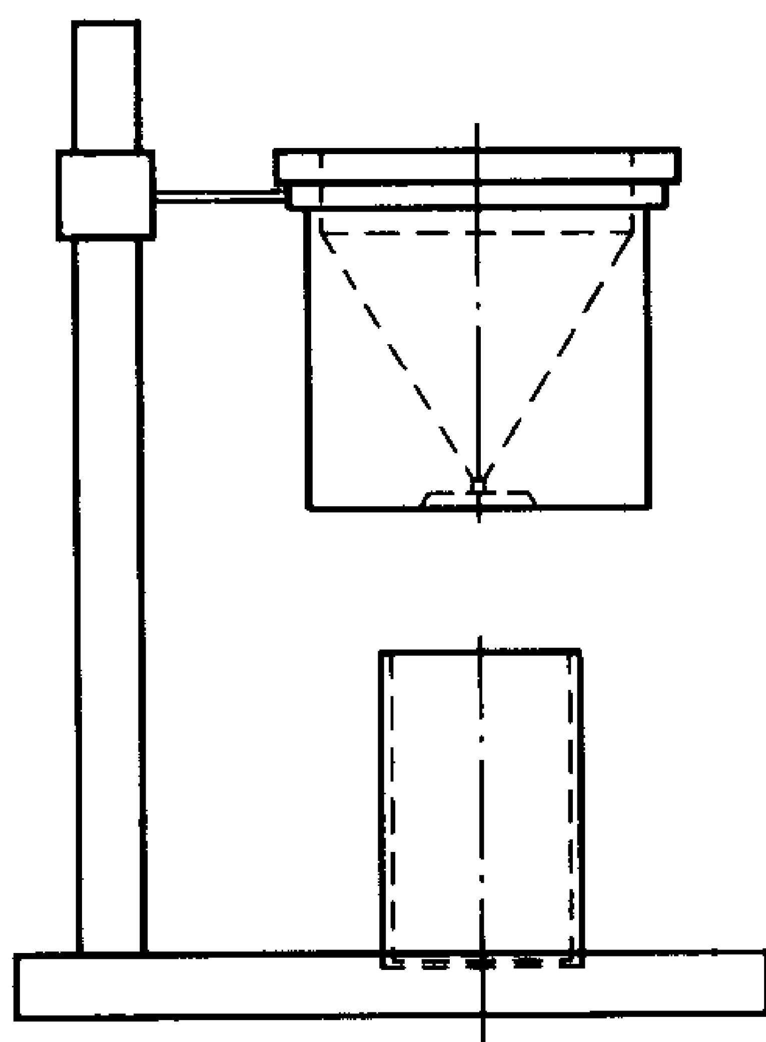


图 3.2-26　标准漏斗和支架示意图

3）天平　应具有足够的量程，称量试料精确至 ±0.5 g。

4）秒表，测量时间能精确至 ±0.15 s。

5）中国刚玉砂，用于校准漏斗的标准粉末。

（4）漏斗的校准

1）漏斗的制造商校准　制造商应提供按下列步骤校准流量计。

① 将中国刚玉砂放入清洁的开口玻璃瓶内，于 110℃ 干燥 60 min。

② 在干燥器内将其冷至室温。

③ 称出 50 g 刚玉砂。

④ 按第 6 条的步骤操作。

⑤ 取同样 50 g 刚玉砂重复上述步骤，直到五次测量结果的差值在 0.4 s 内。

⑥ 五次测量结果的平均值，应在（40.0 ± 0.5）s 内，并标识在漏斗上。

2）由漏斗的使用者校准　标准粉末的流动时间是由上述方法测定。如果流动时间超出（40.0 ± 0.5）s，当测量不同的粉末时必须考虑使用校正系数。对于中国刚玉砂来说，校正系数是由所测的数值除 40.0 而得。

（5）取样

1）试样的质量至少应取 200 g。

2）一般情况粉末应以接收状态进行测试。在某些情况下，经供需双方协议后，粉末可以被干燥处理。如果粉末易于氧化，干燥处理应在真空或惰性气体下进行。如果粉末含有挥发物质，则不应进行干燥处理。

3）应在测试前迅速称出 50 g ± 0.1 g 的试料。

4）应取 3 份试料进行测量。

（6）步骤

用手指堵住漏斗出口，将试料放入漏斗。要确保将粉末充满漏斗底部。当打开漏斗孔时开始计时，当漏斗中的粉末全部流尽，立即停止计时。记录所用的测量时间，精确到 0.1 s。

另外，漏斗的出口也可以是在不堵的状态下，将试料倒入漏斗，其它操作步骤同上。

（7）结果的表示

计算 3 个测试结果的算术平均值，报出每 50 g 试料所用的时间，单位为秒。如果引入校正系数，其算术平均值应乘以该系数。

（8）精确度

1）重复性　同一操作者使用同一设备对同批均匀的粉末做重复试验时，其置信水平约在 95%，如果其差值大于 0.1 s，球形粉末的流动时间小于 20 s/50 g，则其结果值得怀疑。

2）再现性　本标准不存在。

9　ISO 3927：2001　金属粉末（不包括硬质合金粉末）在单轴压制中压缩性的测定

（1）范围

本标准规定金属粉末在规定条件下，在封闭的模具中，受到单向压缩时，测定其压缩性的方法。

本方法不适用于硬质合金粉末。

（2）符号（表 3.2-9）

表 3.2-9　符号

符号	涵义	单位
ρ_P	压缩性	g/cm³
m	压坯质量	g
V	压坯体积	cm³

① 如果压缩性是在某一压力下测定，例如在 400 N/mm²，则符号写为 ρ_P（400）。

（3）原理

粉末是在密闭的模具内受双向压力的单轴压制。粉末试样可以在规定的单一压力下压制，也可以在规定的一组压力下压制。从模具内取出压坯后，测定压坯的密度。

前者所获得的密度值表示在规定的压力下粉末的压缩性，后者所获得的一组密度值可用来绘制粉末压缩性曲线，即密度与压制压力函数关系曲线。

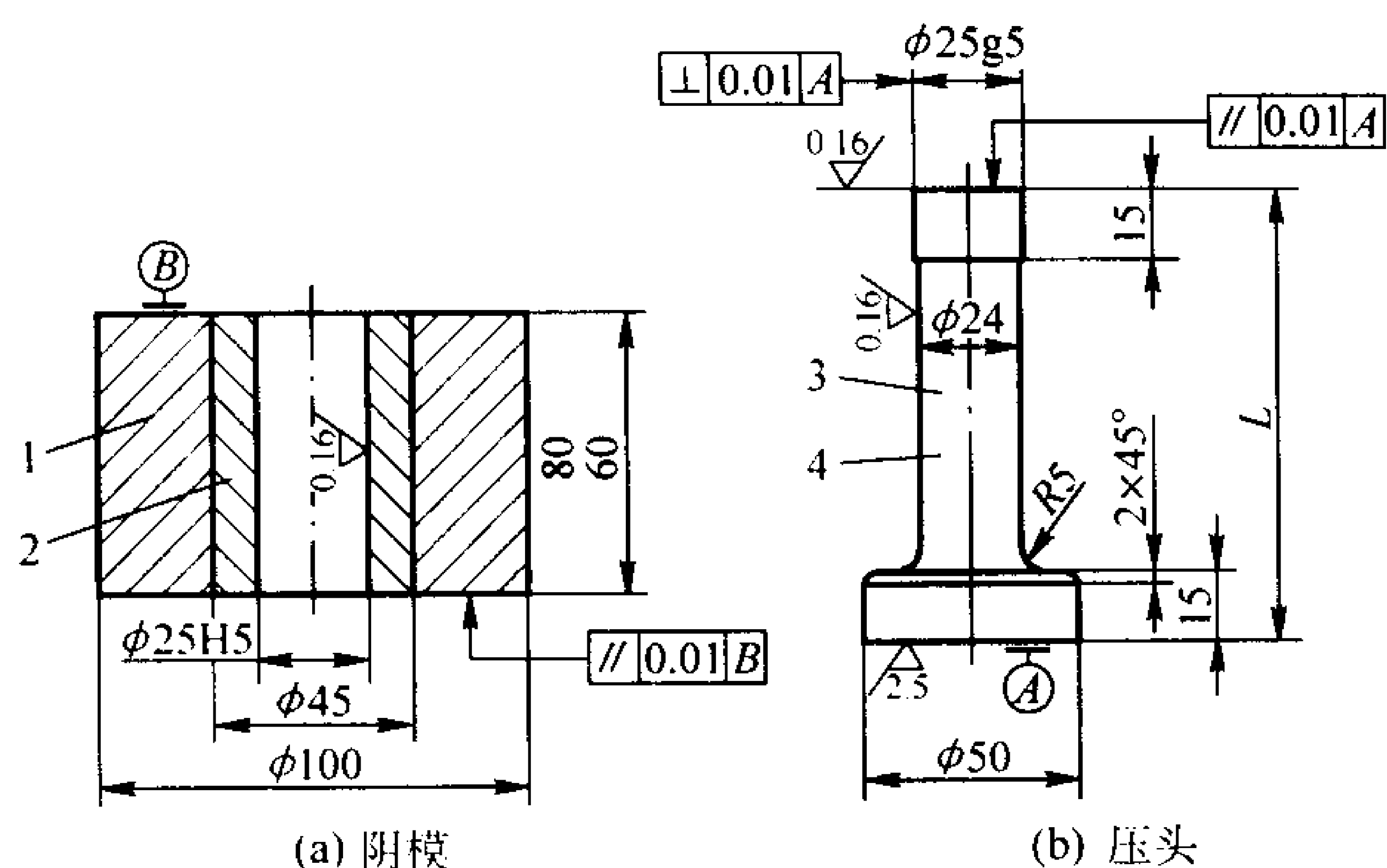
（4）设备

1）模具　最好是硬质合金模具，也可采用工具钢模具。两个模冲，既可压制圆柱形也可压制矩形压坯。

圆柱形模具可压出直径为 20 ~ 26 mm，长径比为 0.8 ~ 1.0 的压坯，其模具示意图见图 3.2-27。

矩形模具可压出 30 mm × 12 mm 厚为 5 mm ~ 7 mm 的压坯，其模具示意图见图 3.2-28。

配套的卡具应安装好。



(a) 阴模 (b) 压头

图 3.2-27 圆柱形试样的模具图

2）压机 压制力约 50 kN，精度 ±1%，并可调控压力以不大于 50 kN/s 的速率加压。

3）天平，量程至少 100 g，精度为 ±0.01 g。

4）千分尺或合适的测量装置，用于测量压坯的尺寸，精度为 ±0.01 mm。

（5）取样

试样的选取量应满足（4）节第 1）条规定尺寸的试件（见图 3.2-27 和图 3.2-28）的要求数量。如有必要，应通过预先试验确定所需粉末的量，以满足上述要求。

（6）步骤

1）模具的清理 用软而清洁的纸巾，蘸上适量挥发性溶剂如丙酮，擦净模腔和模块。

2）粉末试验条件

① 不含润滑剂的粉末有以下压制方法：

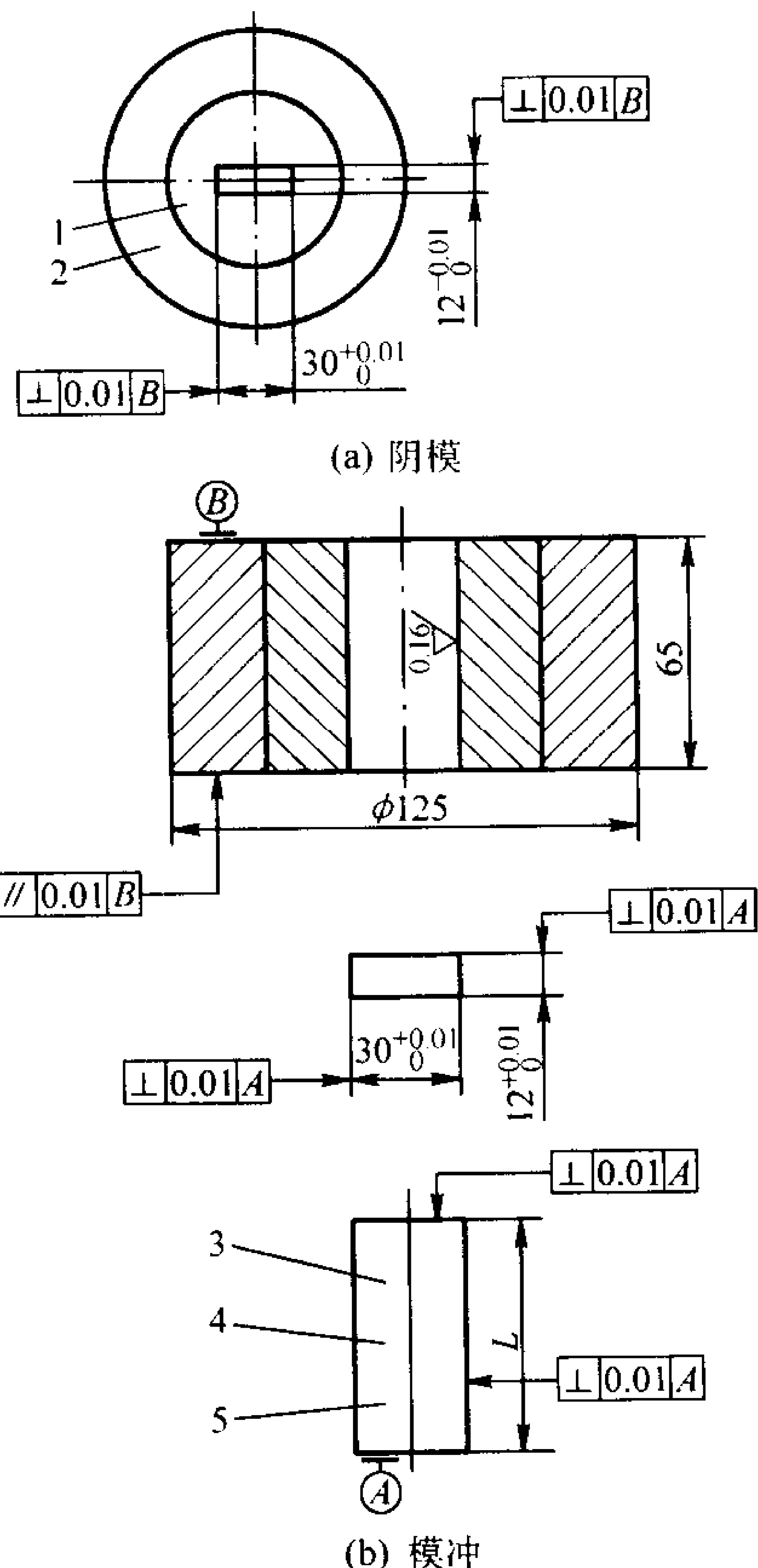


图 3.2-28 矩形试样的模具图

1—硬质合金；2—模套；3—钢，HRC60～62；4—上模冲，$L=25$ mm；5—下模冲，$L=70$ mm

a）干模压制；

b）模壁润滑压制；

c）粉末中掺入润滑剂后干模压制。

② 含润滑剂的粉末有以下压制方法：

a）干模压制；

b）粉末中掺入润滑剂后干模压制。

3）润滑

① 一般要求 使用下列两种润滑方法之一。

② 模壁润滑 将掺有润滑剂的混合物或掺有润滑剂的挥发性有机溶液（如：1 000 cm^2 的丙酮中加入 100 g 的硬脂酸锌）涂于模壁上。在多余的液体沥干后，让附着在模壁上的溶液挥发，形成一很薄的润滑膜。

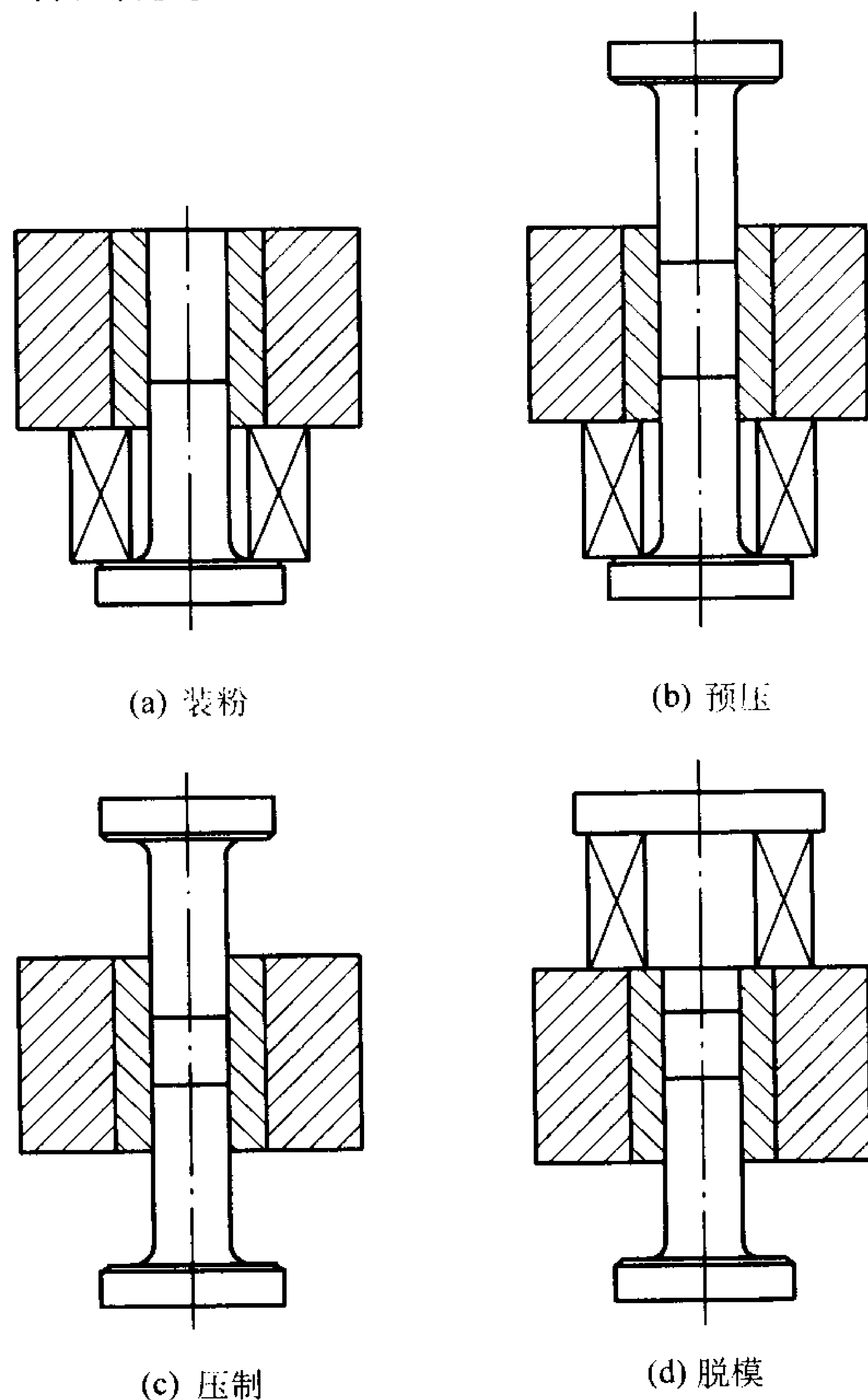
③ 粉末润滑 在粉末中混合适量（如 0.5%～1.5%）的固体润滑剂（如硬脂酸锌或合成蜡）。

4）压制和脱膜 将下模冲插入模腔内，用支垫调整下模冲与模腔内的填充高度。将粉末倒入模腔内，要注意确保模腔内的粉末分布均匀。对准上模冲并把模具置于压机的平台上。施加大约 20 kN 的预负载，然后卸载。撤出支垫。如果模具是用弹簧来支撑或类似的支撑方式，则没有必要施加预负载。

以不超过 50 kN/s 的恒定速度施加压力，当压力达到预定的压力值时，卸载。

通过下模冲将压坯从模具中脱出。

压制和脱模步骤见图 3.2-29。


(a) 装粉 (b) 预压

(c) 压制 (d) 脱模

图 3.2-29 压制和脱模过程

脱模后，如有必要，去毛刺，称量压坯精确至 0.01 g。测量压坯的尺寸，精确至 0.1 mm。

5）压制压力 为了解一组压力下的粉末压缩性曲线，宜施加 200 MPa、400 MPa、500 MPa、600 MPa 和 800 MPa 的压力。如果只在某一压力下测定粉末压缩性，最好是采用上述的某一压力或由有关各方协商。

（7）结果的表示

1）压坯的密度，由下列式子求出：

$$\rho_P = \frac{m}{V}$$

求出的密度值精确至 0.01 g/cm³。

2）在规定的压制压力下得到的粉末压缩性，应是 3 个密度测定值的平均值，计算结果精确至 0.01 g/cm³。

3）粉末的压缩性曲线是用规定的压制压力下，ρ_P 测定值的点绘制的。

（8）精确度

1）金属粉末密度测定的重复性：在同一试验室对同一材料所测定的各个试验结果的绝对误差超过 0.025 g/cm³ 的只能占 5%以下。

2）对金属粉末本方法的再现性：在不同试验室对同一材料所测定的各个试验结果的绝对误差超过 0.078 g/cm³ 的只能占 5%以下。因此，如出现较大偏差，则有理由质疑其一或两个试验结果。

10　ISO 3995：1985　金属粉末　用矩形压坯横向断裂测定压坯强度

（1）范围和适用领域

本国际标准规定用测量具有矩形横截面压坯的横向断裂强度来测定压坯强度的方法。

（2）原理

对金属粉末压制成的压坯，在特定条件下施加一个均匀增加的横向力，直至发生断裂。横向断裂强度或此处所指压坯强度的测定方法是，以压坯作为简单横梁，在靠近其两端的支撑固定中心之间的中部位置施加力。由使压坯断裂所需的力，按弯曲公式算出应力，即为横向断裂强度或压坯强度。

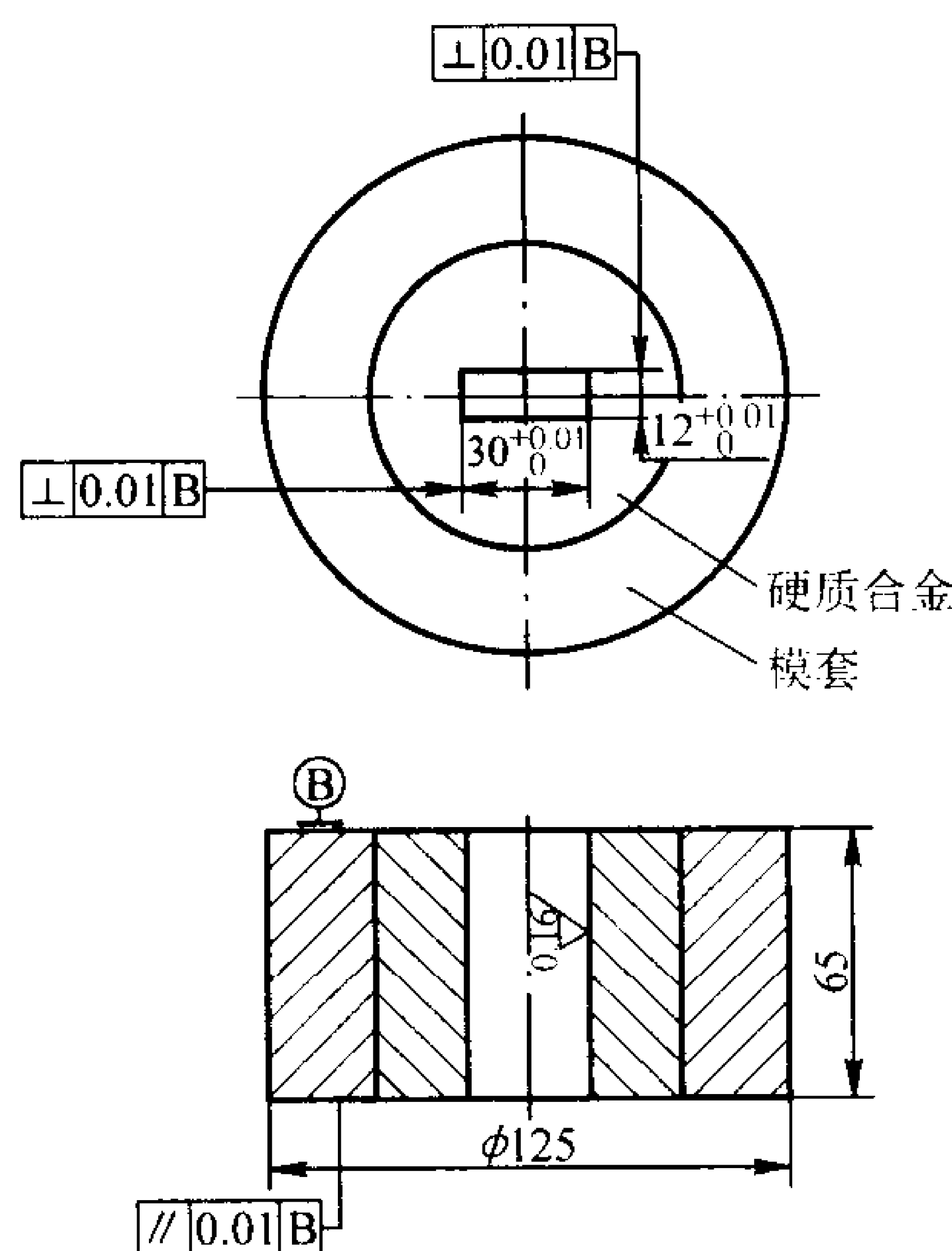
压坯强度是对具有特定密度的压坯或在特定压制压力下压成的压坯进行测定的。

（3）设备

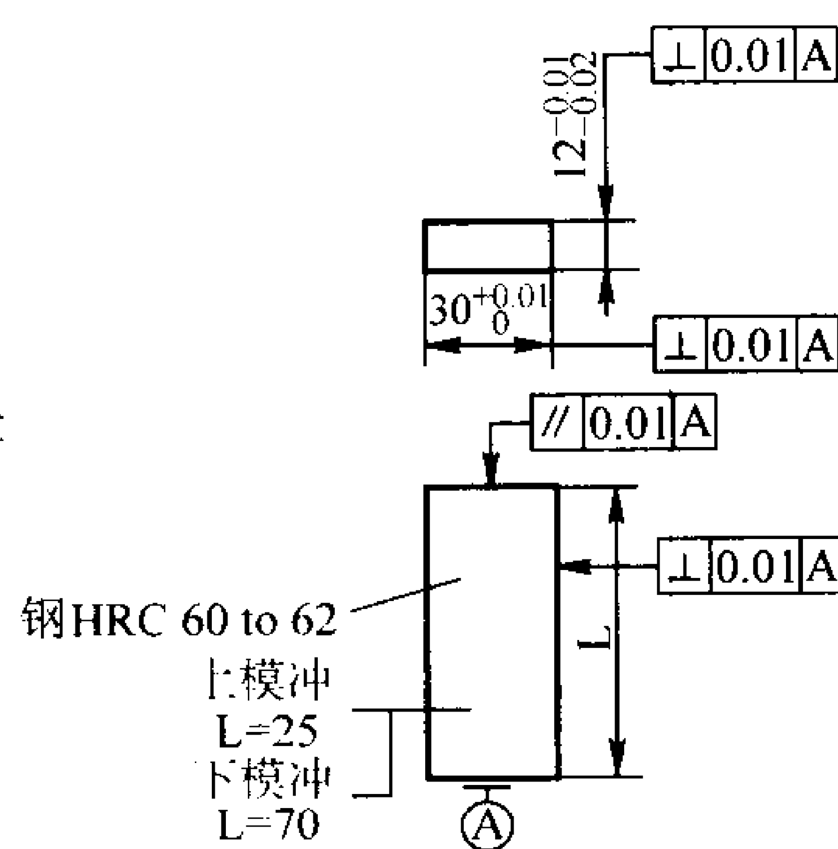
1）用来压制第 10.4 节所述尺寸矩形试样的压模（材质最好是硬质合金，以可工具钢代用）及两个冲头。模具设计实例如图 3.2-30 所示。

2）压机　能施加外力到 300 kN 左右，其最低精确度为 ±2%，并能以不大于 50 kN/s 的速度平稳增加外力。

3）天平　称量压坯的精确度能达到 ±0.01 g。



(a) 压模



(b) 模冲

图 3.2-30　制备矩形试样用模具范例

装配件应过盈配合和精研

4）千分尺或其他合适的测量仪器　测量压坯尺寸，精确到 ±0.01 mm。

5）实验夹具　两个具有固定间距的支撑圆柱体（辊）和一个加载圆柱体（辊）。3 个圆柱体的直径为（3 ± 0.01）mm，并由硬度至少为 700 HV 的淬火钢或硬质合金制成。圆柱体应平行安装，两个支撑圆柱体中心之间的距离为（25 ± 0.2）mm，测量精确到 ±0.01 mm。加载圆柱体安装在两个支撑圆柱之间。

安装圆柱体应考虑到曲试样面和底面平行度引起的允许偏差。

典型的试验夹具装配如图 3.2-31 所示。

6）加载装置　可采用以下任一种。

① 压力试验机　测定断裂力的最低精确度为 ±2 N。

② 加载杠杆装置　能适当固定试样并通过一个杆装置施加断裂力。外力可通过各种系统施加，图 3.2-32 给出了一个实例。施加在试样上的力，应计算到 ±2 N 的精确度。

（4）取样

选取的试验样品数量，应能保证制备 3 个尺寸为宽 10～13 mm、长至少 30 mm 和厚 5.5～6.5 mm 的试样，试样在两支撑点间的长度上其厚度偏差应在 0.1 mm 之内。为了确定满足要求所需的粉末数量，必要时，应做预试验。

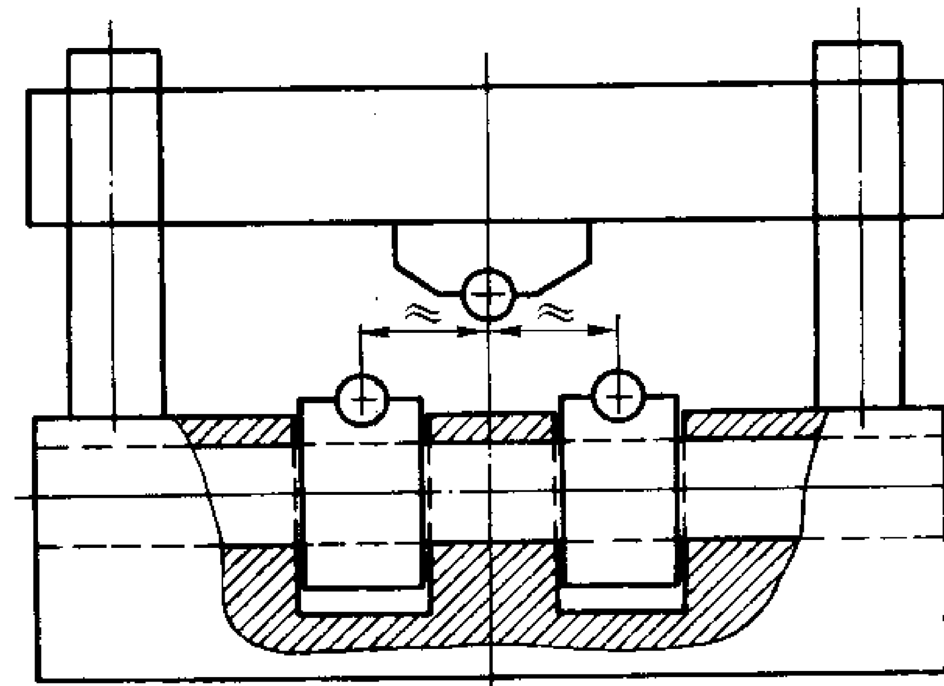


图 3.2-31　试验夹具装配

（5）程序（图 3.2-33）

1）压模和冲头的清洗　用在丙酮一类合适的溶剂中浸过的软而干净的纸料擦洗压模内腔和冲头，然后使溶剂挥发掉。

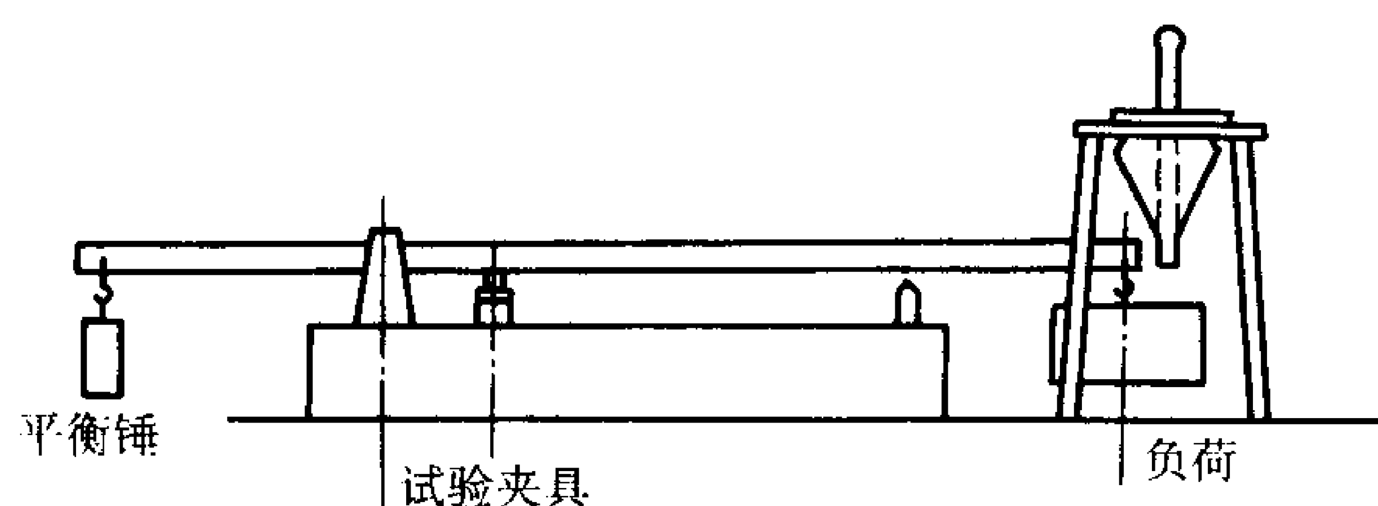


图 3.2-32 加载杠杆装置范例

2）粉末试验条件

① 不含润滑剂的粉末可用下面方法压制。

a）干模压制（可能发生卡模和严重磨损压模现象，特别是在高压制力情况下）；

b）具有润滑壁的压模压制。

c）掺入润滑剂后干模压制。

② 含润滑剂的粉末可用下面方法压制：

a）干模压制；

b）掺入附加润滑剂后干模压制。

3）润滑 采用以下润滑方法之一。

① 模壁润滑 用混入易挥发液体的润滑剂溶液或混合液（例如 100 g 硬脂酯锌加入 1 000 cm^3 的丙酮中）涂在模壁上。多余的液体流掉后，让黏附在模壁上的溶液挥发，留下一薄层润滑剂。

② 粉末润滑 在试验粉末中加入一定量（例如 0.5% ~ 1.5%）适当的固体润滑剂（例如硬脂酸锌或硬脂酸）使粉末得到润滑

4）压制和脱膜 把下冲头插进压模压腔。利用压模和下冲头支座之间的支撑衬垫把压模安放到所需的装料高度。把粉末样品倒入模腔中，采取通常的措施，保证粉末均匀地分布在模腔。安放上冲头并把带有上下冲头的压模放置在压机的模板之间。施加大约 2 kN 初始力然后卸载。移去支撑压模的衬垫。如果压模用弹簧或类似方法支撑，则无需施加初始力。

以不超过 50 kN/s 的恒定速率施加最终力。

压坯通过下冲头从压模中脱出。

图 3.2-33 举例说明了压制和脱制和脱模过程。

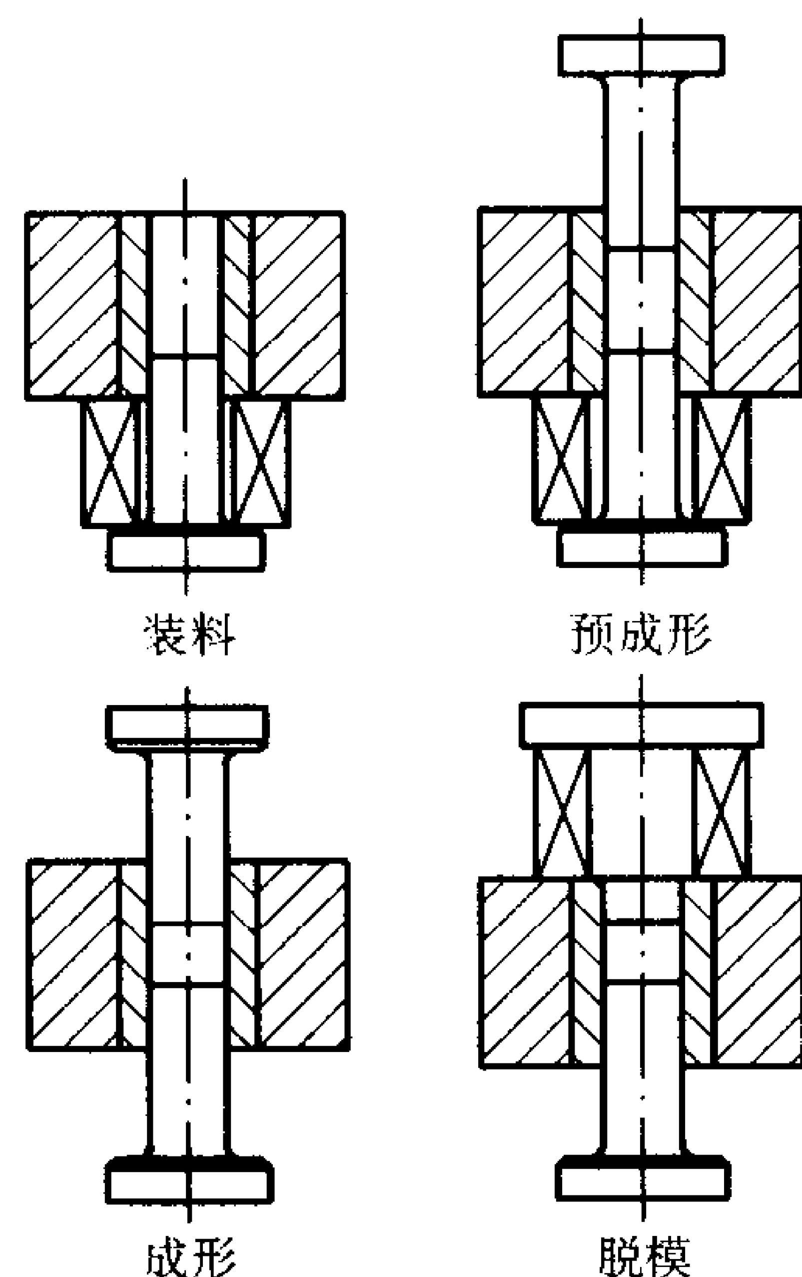


图 3.2-33 压制和脱模过程

5）压制压力 可按供方和用户协议给定的压力或密度测定压坯强度。在前一种情况下推荐的压力是 400 N/mm^2。在第二种情况下，试样被压到给定的密度时，3 个试样之间的最大密度偏差应不超过 0.1 g/cm^3。

6）密度的测定 在施加力的面上测量试样的长度、宽度和厚度，精确到 0.01 mm。并测定质量和体积（以尺寸的平均值计算）。

7）断裂力的测定 使用压力试验机或加载杠杆装置使试样在可控条件下断裂。

① 使用压力试验机 把试样安放在横向断裂试验夹具上（见图 3.2-31），使其在中心定位并与圆柱体支撑轴垂直。在试验机模板之间安置夹具，然后以均匀速率施加压力，使试样在不少于 10 s 时间内断裂。记录断裂力，精确到 2 N。

② 使用加载杠杆装置（见图 3.2-32） 调节杠杆天平使其处于水平位置。把试样安放在加载杠杆装置中，使其在中心定位并与支撑圆柱体垂直。以均匀速率增加载荷，使试样在不少于 10 s 时间内断裂。

测定输入力，精确到 2 N。

(6) 结果表达

1）由试样的质量和体积计算其密度。计算 3 个不同试样测定的算术平均值，精确到 0.05 g/mm^3。

2）强度 S（MPa）用下式计算。

$$S = \frac{3 \times P \times L}{2 \times t^2 \times \omega}$$

式中，P 为断裂力，N；L 为夹具的跨距长度，mm；t 为试样厚度，mm；ω 为试样宽度，mm。

3）计算 3 次测定的算术平均值。对小于和等于 10 N/mm^2 的值，修约到 0.2 N/mm^2；对大于 10 N/mm^2 的值，修约到 0.5 N/mm^2。

11 ISO 4492：1985 金属粉末（不包括硬质合金粉末） 与压制和烧结有关的尺寸变化的测定

(1) 范围和适用领域

本国际标准规定金属粉末和参考粉末在相同条件下进行压制和烧结后的尺寸变化的测定方法。

本方法适用于测定金属粉末（不包括硬度合金粉末）在加工过程中的 3 种尺寸变化。

(2) 原理

将金属粉末或掺有润滑剂的粉末压制成试样，然后在特定条件下进行烧结。根据测量某种尺寸变化的需要，测量未装粉压模型腔、压坯和烧结后试样的尺寸。计算这些参量之间的代数差，并表示为占压模型腔或压坯尺寸的百分数。

由参考粉末制成的标准试样和试验试样一起加工，报出两种粉末试件的尺寸变化。

(3) 试验参数

参考粉末应由供方和用户按协议选取，并应具有和试验粉末尽可能接近的成分和性能。

本国际标准涉及下面 3 种尺寸变化。

1）从压模尺寸到压坯尺寸的变化（弹性后效）：压坯从压膜中脱出后，垂直于压制方向的压坯尺寸将增加。

2）从压坯尺寸到烧结尺寸的变化（烧结尺寸变化）：由烧结引起的物体尺寸变化。

3）从压模尺寸到烧结尺寸的变化（总尺寸变化）。

(4) 符号（表 3.2-10）

表 3.2-10 符号

符号	涵义	单位
d_D	未装粉末压模的试验尺寸	mm
d_G	压坯的试验尺寸	mm
d_S	烧结坯的试验尺寸	mm
Δd_{DG}	弹性后效	%（+）
Δd_{GS}	烧结尺寸变化	%（+或-）
Δd_{DS}	总尺寸变化	%（+或-）

(5) 设备

1) 模具　用来压制圆柱形（见图 3.2-34）矩形（见图 3.2-35）或拉伸试验试样（依照 ISO 2740），或压制成类似于实际部件的粉末试样。

2) 压机　能施加达到所需密度的压力。

3) 天平　至少能称量 100 g，精确到 ±0.005 mm。

4) 烧结炉　能提供尽可能接近该类试验材料生产中的烧结条件（时间－温度曲线和气氛）。

(6) 取样

试验和参考粉末的取样数量，应保证至少能制取 3 个压坯。

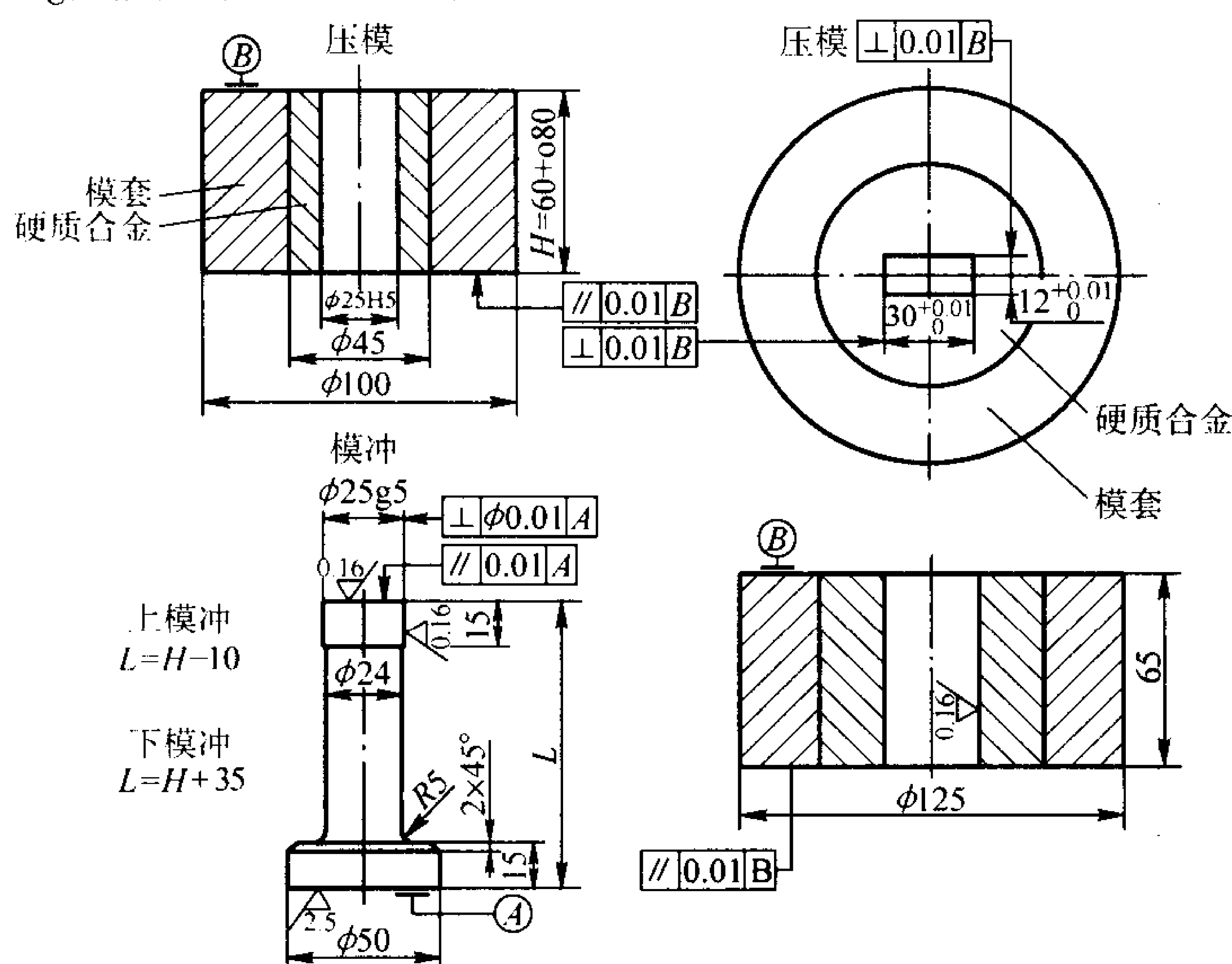


图 3.2-34　制作圆柱形试样的工具实例

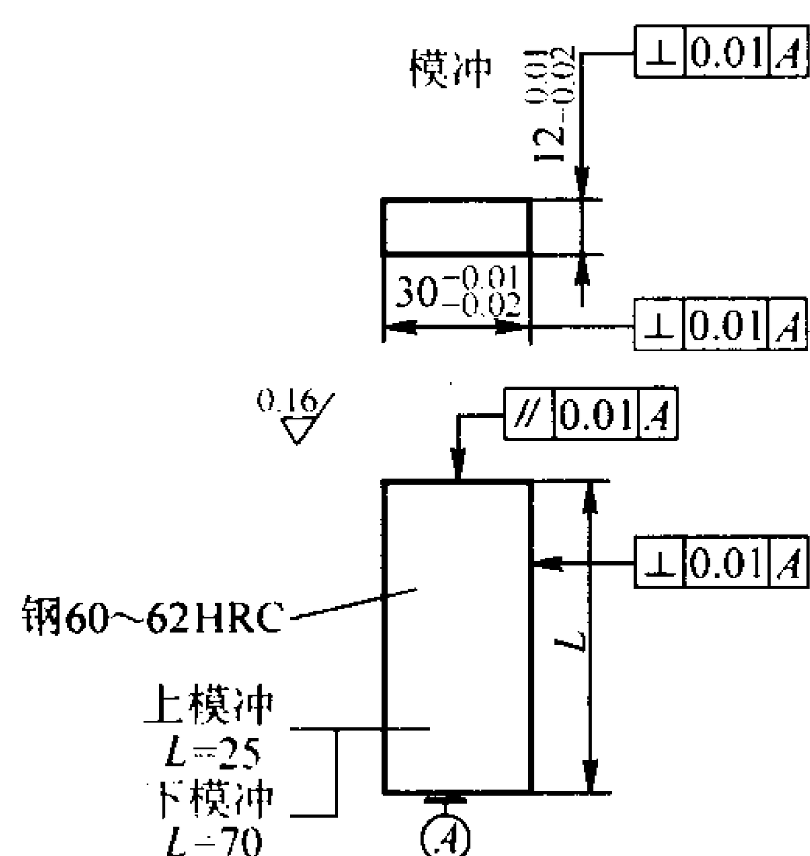


图 3.2-35　制作矩形试样的工具实例

(7) 试验程序（图 3.2-36）

1) 试验粉末和参考粉末应在相同条件下掺入相同质量的添加剂（包括润滑剂），每一种取自同一批料，用以生产这种粉末的烧结坯成分。准备提供作为压制的试样粉末，应在原始来料状态下进行试验。

为了避免烧结过程中可能出现的试验变形，建议试样厚度不小于 5 mm。

2) 在未装粉状态下测量压模的尺寸（直径或长度），精确到 0.005 mm，记下得到的 d_D 值。

3) 按第 1) 条的规定，将准备好的试验粉末和参考粉末各自压制至少 3 个压坯，达到供需双方协议中规定的密度。

4) 测量压坯的试验尺寸，精确到 0.005 mm，记下得到的 d_C 值。

5) 在类似于工业生产该粉末烧结所采用的时间、温度、气氛条件下，烧结彼此邻近排放的试验压坯和参考压坯。

为了防止试样变形所采用的支撑（即陶瓷板或炉带）、加热速率、气氛和冷却速率，可能影响要测量的尺寸变化，这些条件应保持不变。

6) 冷却到室温后，测量烧结压坯和参考压坯的试验尺寸，精确到 0.005 mm，并要保证烧结前和烧结后的尺寸测量是在压坯同一位置上进行的。

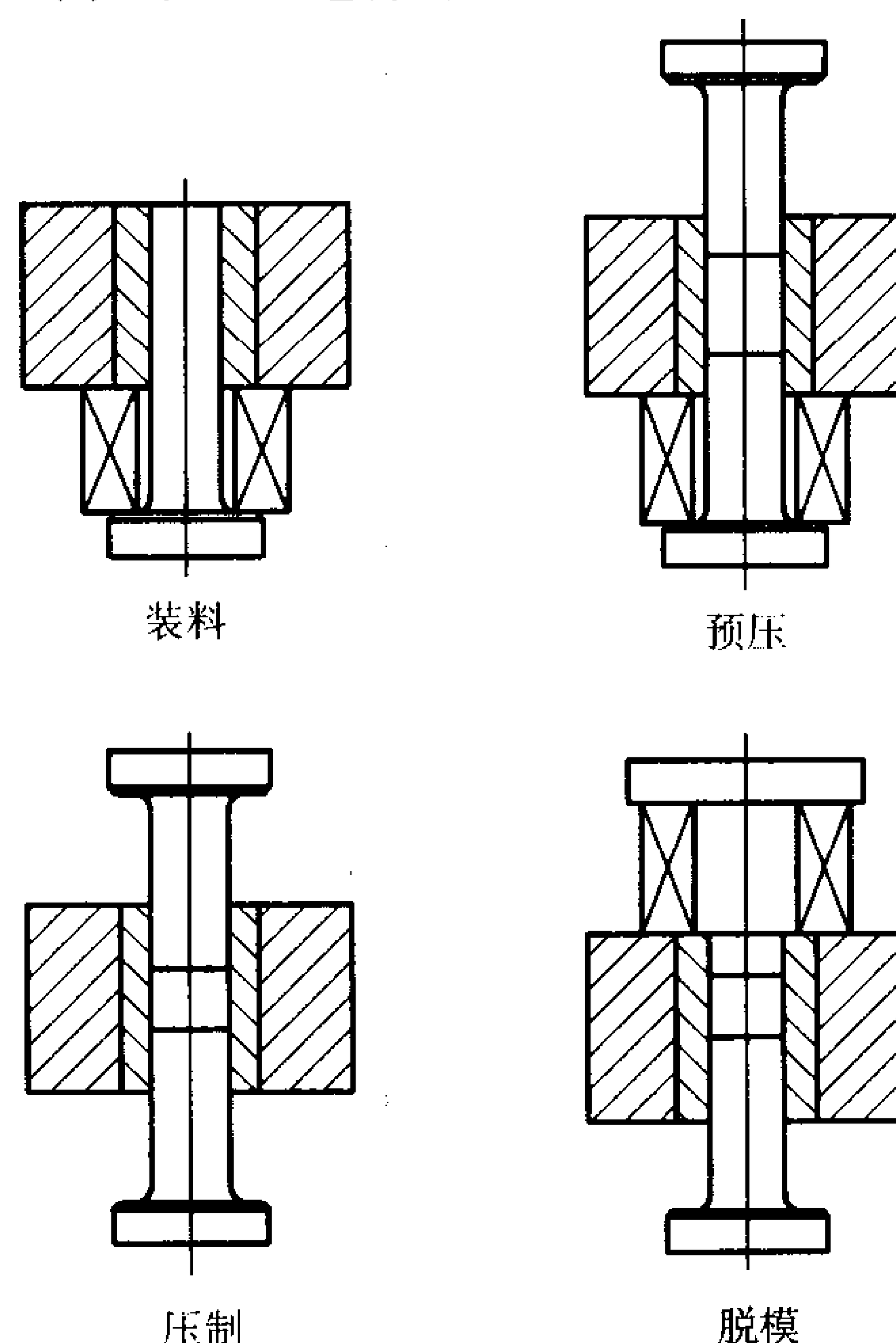


图 3.2-36　压制和脱模程序

(8) 结果表示

1) 尺寸变化（用百分数表示）按下式得出：

① 压坯尺寸变化（弹性后效）

$$\Delta d_{DC} = \frac{d_C - d_D}{d_D} \times 100\%$$

② 烧结尺寸变化（正或负）

$$\Delta d_{CS} = \frac{d_S - d_C}{d_C} \times 100\%$$

③ 总尺寸变化（正或负）

$$\Delta d_{DS} = \frac{d_S - d_D}{d_D} \times 100\%$$

2）试验粉末和参考粉末试件的尺寸变化，分别以至少3次测量结果的平均值报出，并修约到0.01%。

12 ISO 4497：1983 金属粉末 干筛分法测定粒度

（1）范围和适用领域

本国际标准规定了干筛分法测定金属粒度分布的方法。

本方法适用于干的、无润滑剂的金属粉末，但不适用于形状明显不等轴的金属粉末（例如片状粉末）。

本方法不适于粒度全部或大部小于45 μm的金属粉末。

（2）原理

利用振动使金属粉末通过按筛孔尺寸依次排列的一套试验筛，将其分成不同的粒度组分。

称量每个筛子上的组分和通过最细筛子的组分。

（3）设备

1）非磁性的金属丝网校正套筛 具有不同的标准孔径，每个筛网均装在非磁性的金属筛框上，筛框的公称直径为200 mm，公称深度在25～50 mm以内。

注：ISO2591规定的公称深度为50 mm。

试验筛框彼此紧密地套在一起，由顶盖和底筛下面的收集盘组成一套。

按ISO2591中的3.1.3进行筛子的校正。

试验筛的孔径从ISO565的标准尺寸（$R20/3$）中选取，如果这些尺寸不合适，可以部分或全部地由中间尺寸（$R40/3$或$R20$）中的任一尺寸取代。试验筛孔的选择应能满足测定试样的粒度分布的要求（见第12.6节）。

注：若供需双方同意，可以选择不规则的或部分系列的试验筛。

2）机械筛分机 如用的话，见第（5）节第2）条。

3）天平 至少能称量100 g，精度±0.05 g。

4）软毛刷。

（4）试样的制备

1）通常，粉末在收货状态下试验。必要的话，可以进行干燥；若粉末易于氧化，则干燥应在真空或惰性气氛下进行。

2）松装密度大于1.50 g/cm³的粉末，试样量需约100 g；松装密度等于或小于1.50 g/cm³的粉末，试样量需约50 g。

（5）步骤

1）将选好的一套试验筛，按筛孔尺寸的大小顺序排列，最大的孔筛放在最上层，然后用盖子和收集盘完成组装，试样放到顶筛上并用盖子盖紧。

2）筛分可手工进行，也可借助机械筛分机。

不同类型的筛分机在使用相同的筛子和相同的粉末时，会得到不同的结果，因此，对某一特定粉末，可规定不同筛分机之间的对比值。

3）筛分过程可继续到筛分的终点，也可进行到供需双方一致同意的时间。当每分钟通过试样（按ISO2591规定的）最大组分的筛面上的数量小于试样量的0.1%时，即为达到筛分终点。

4）筛分完后，称量每个筛面和底盘的粉末。在100 g试样情况下，称量准确到0.1 g；50 g试样的情况下，称量准确到0.05 g。开始称最粗的组分，最后称底盘下的组分。

按如下方法收集每个筛面上的粉末组份以供称量之用。

从筛套中取出筛子，轻轻地将里面的粉末倾斜一边并用软毛刷扫到蜡光纸上，再将粘在筛网下和筛框底部的粉末扫到下一个较细的筛子中，然后将筛子反扣在蜡光纸上，轻轻地敲打筛框。

以类似的方法收集底盘上的组分供称量用。

5）全部组分量的总和应不小于试样量的98%。

（6）结果的表示

每个筛上的组分量和收集在底盘内的组分量以所占全部组分量总和的百分数表示，并按精确到0.1%报出结果。百分数小于0.1%的任何组分应以“痕量”报出。

表3.2-11的结果仅以举例的方式给出。

表3.2-11 结果表示示例

筛孔尺寸范围		筛分组分	
/μm		/g	/%
	≥180	痕量	痕量
<180	≥150	0.2	0.2
<150	≥106	21.3	21.6
<106	≥75	25.5	25.9
<75	≥63	11.6	11.8
<63	≥45	14.1	14.3
<45		25.8	26.2
总量		98.5	100.0
试样量		99.9	
损失量		1.4	

13 ISO 10076：1991 金属粉末 粒度分布的测定 液体中重力沉降光衰减法

（1）范围

本标准规定金属粉末在悬浮液中受重力作用沉降时，通过测量光束透过悬浮液时的衰减量来测定颗粒粒度分布的方法。

本方法仅适用于满足斯托克斯方程的情况，即雷诺数<0.25的层流条件，同时颗粒沉降速度不受布朗运动影响。因此，本方法适用于全部颗粒粒径在1～100 μm之间的金属粉末（包括硬质合金用粉末）。但本方法不适用于以下情况：

1）颗粒形状偏离等轴太远的金属粉末，如片状、纤维状及其他形状复杂的金属粉末；

2）混合粉末；

3）含有润滑剂或黏结剂的粉末；

4）不能在液体中分散的粉末。

沉降法测量颗粒粒径存在上限和下限。

如果样品中的最大颗粒超出这个范围，则需要增加液体的黏度以满足要求。

假设粉末在液体中的初始浓度小于0.5%（体积分比）时斯托克斯定律有效。在一些情况下，在1%以下（体积分比）浓度较高时仍可以得到正确的结果，但对每一种材料必须测试其有效性。

（2）定义

以下定义适用于本标准。

1）斯托克斯直径 在已知密度和黏度的液体中，与所测定粉末颗粒有着相同密度和自由沉降速度的球形颗粒的当量粒径。

2）有效密度 粉末的质量和利用比重瓶法测量出的有效体积之比。

3）沉降高度 悬浮液的表面到测量层的垂直距离。

4）累积质量百分数 斯托克斯直径小于一个给定直径的所有颗粒的质量百分数。

5）质量百分数 斯托克斯直径在两个已知值之间的所有颗粒质量百分数。

6）空白强度 穿过沉降槽中净液体的透射光的强度。

7）透射强度　沉降时穿过悬浮液的透射光的强度。

（3）符号（表 3.2-12）

表 3.2-12　所用符号的定义

符号	涵义	单位	备注
g	重力加速度	m/s^2	$g=9.81\ m/s^2$
L	吸收长度	m	白光或 X 光光束穿过悬浮液路径的长度
h	沉降高度	m	
c_0	初始浓度	kg/m^3	
c	浓度	kg/m^3	
ρ_l	液体密度	kg/m^3	
ρ_e	粉末的有效密度	kg/m^3	
η	液体黏度	$N\cdot s/m^2$	
V	沉降速度	m/s	
I_0	空白强度		
I	透射强度		
D	光密度		$D=\lg\left(\frac{I_0}{I}\right)$
K_m	消光系数		
A_w	颗粒无规则取向时的质量投影面积	m^2/kg	
S_w	粉末的质量比表面积	m^2/kg	
μ_a	原子吸收系数		
t	沉降时间	s	
d_{st}	斯托克斯直径	μm	
ΔM	两个给定直径之间的颗粒质量	kg	
ΔQ	给定粒度间隔的质量分数	%	
Q	累积质量分数	%	
d_m	悬浮液中最大颗粒的斯托克斯直径	m	

（4）原理

在液面下的一个已知深度 h 处，一束水平平行光或 X 光穿过悬浮液（见图 3.2-37）。

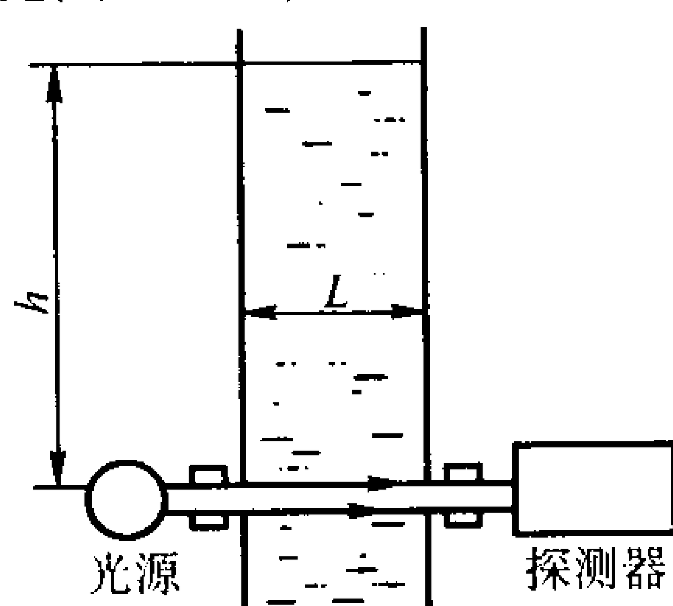


图 3.2-37　沉降装置原理图

假设悬浮液开始为均匀状态，在时间 $t=0$ 时浓度为 C_0，然后颗粒在重力的作用下产生沉降现象。在沉降初期，光束所处平面颗粒维持动态平衡，即离开该平面与从上层沉降到此的颗粒数相同，使该处的浓度保持不变。当悬浮液面存在的最大颗粒（粒径为 d_m）穿过光束平面后，该平面上就不再有相同粒度的颗粒来替代，这个平面的浓度也开始随之减少。因此，在时刻 t 和深度 h 处的悬浮液浓度中只含有小于 d_{st} 的颗粒。d_{st} 可由相关的斯托克斯公式求出，如果以 μm 为单位，则

$$d_{st}=\sqrt{\frac{18\eta h}{(\rho_e-\rho_l)\ gt}}\times10^6 \tag{3.2-73}$$

对于可见光和 X 光，光束的衰减机理是不同的。对于可见光，光密度的变化间接反映了粉末的表面积，而对于 X 光，测量浓度直接与累积质量分布 Q 成正比关系。

1）粒度范围　雷诺数的定义：

$$Re=\frac{\rho_l Vd_{st}}{\eta} \tag{3.2-74}$$

合并式（3.2-73）和式（3.2-74）以及 $Re<0.25$ 的条件，得出粒度范围。

$$(d_{st})_{max}=\sqrt[3]{\frac{4.5\eta^2}{\rho_l\lg\ (\rho_e-\rho_l)}}\times10^6$$

例如，对于青铜（$\rho_e=8\ 900\ kg/m^3$），在水中沉降时（$\eta=0.001\ N\cdot s/m^2$，$\rho_l=1\ 000\ kg/m^3$），则颗粒上限约为 40 μm。

由于存在的布朗运动，超细颗粒的平均位移常常超出沉降范围。另外，细颗粒需要非常长的沉降时间或很小的沉降高度，而前者缺乏实际意义，后者导致分布曲线分辨率差。因此，对于铜和铁，重力沉降法仅适用于斯托克斯直径大于 0.5 μm 左右的颗粒，或斯托克斯直径大于 1 μm 的轻金属。

2）颗粒密度　对于多孔和海绵状颗粒，沉降时要确定它的有效密度是非常困难的，这是由于在这个状态下开孔可能被液体部分地填充，而闭孔则是空的。所以在斯托克斯公式中，粉末颗粒的有效密度 ρ_e 要比它的实体密度小。

可在合适的液体中利用比重瓶法测量颗粒的密度，其测量值比假设的实体密度更接近于有效密度。

在任何情况下，都应对为计算斯托克斯直径而采用的密度值进行说明。

3）光吸收法　通过简化假设，悬浮液中的光吸收满足兰伯特－比尔定律：

$$\ln\ (I_0/I)\ =A_w cLK_m \tag{3.2-75}$$

通常假设：

① 颗粒是不透明且外凸的（满足理论要求：外表面积是随机运动中投影面积的 4 倍）；

② 最初的光密度小于 0.7（可以得到一个好的分辨率）；

③ 消光系数恒定（通常 K_m 假定为 1）。

则式（3.2-75）可以写成：

$$\ln\ (I_0/I)\ =S_w cL/4 \tag{3.2-76}$$

应当注意上述假设在实际中是不合理的，因为 K_m 取决于颗粒的粒度大小、粒度分布以及颗粒的透光能力。所以，衰减不仅取决于 S_w，也就是说本方法是比较近似的。另外 K_m 值与光束形状有关，因此必须指明使用仪器。

测得的光密度正比于颗粒的累积比表面积。然后通过式（3.2-76）递增形式的计算或图形累积可以转换得到颗粒质量分布。

依照光密度 D，方程（3.2-76）可以写成：

$$D=0.434\times\frac{A}{4s}\text{或}\quad D=\alpha A \tag{3.2-77}$$

式中，A 为在体积中所有颗粒的表面积，该体积由横截面为 s 的光束所决定；α 为比例常数。

考虑到经过一个很短的时间间隔 $\Delta t=t_2-t_1$ 后，光束面上悬浮液状态已经改变，通过式（3.2-73）可知，t_1 和 t_2 对应的斯托克斯直径分别为 d_1 和 d_2，在时刻 t_1 和 t_2 之间，所有粒径在 d_1、d_2 之间的颗粒将从光束区域消失，它们的质量为 ΔM。在光束中，颗粒的总表面积将会减少 ΔA（从这平面消失的颗粒的表面积）：

$$\Delta A=S_{1.2}\times\Delta M=\frac{6}{\rho_e\ \overline{d}}\times\Delta M \tag{3.2-78}$$

式中，$S_{1.2}$ 为这部分颗粒的质量比表面积，并设该部分颗粒的平均斯托克斯直径为 $\overline{d}$：

$$\overline{d}=\frac{d_1+d_2}{2}=\frac{6}{\rho_e S_{1.2}}$$

代入式（3.2-78），得到：

$$\Delta M = \frac{\rho_e}{6}\overline{d}\Delta A$$

由式（3.2-77），测量的光密度的变化为：

$$\Delta D = \alpha \Delta A$$

最后，这个方程可用于计算任何颗粒大小在 $d_{i-1} - d_i$ 之间的质量分布

$$\Delta M_i = \beta \overline{d}_i \Delta D_i \qquad (3.2\text{-}79)$$

其中 β 为常数，$\overline{d}_i = \frac{1}{2}(d_{i-1} + d_i)$。

4）X 光吸收法　在 X 光照射下，光吸收正比于光束中粉末的质量。因此：

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \mu_a cL$$

浓度直接与粉末累积质量分数成正比。因此：

$$\frac{Q}{100} = \frac{c}{c_0}$$

（5）步骤

1）制样　粉末于接收状态进行测量，且取样应按照 ISO 3954 进行。除非相关各方同意，否则不能对粉末进行分散、碾磨或其它的加工处理。后者应详细记录处理过程或者参照有关规程。

当被测粉末所含粗颗粒明显较多时（例如粒径大于 100 μm的粉末），这些颗粒在进行沉降实验前应通过筛分分离，并应记录该过程。

2）悬浮液制备

a）选择悬浮液液体　液体的选择应满足下列要求：

b）液体的密度小于所测颗粒实体密度；

c）固体不溶解于液体且不与其发生反应；

d）液体有良好的润湿性，不会导致颗粒产生团聚；

e）液体的黏度合适，既不能使实验时间过长，也不能让粗大颗粒沉降得太快。

通常，纯液体不能很好地分散颗粒，在这种情况下，应加入分散剂或润湿剂，添加时既可以直接加到液体中，也可以混入粉末中。

② 分散测试　以下是测试悬浮液中颗粒是否团聚的几种方法。

a）显微镜观察　滴一滴待测悬浮液放在显微镜的载物片上，小心覆盖玻璃，在合适的放大倍数下，观察颗粒是否完全分散，或是否聚集为链状或团状。

b）定性沉降　进行沉降时，分散很好的悬浮液一般比絮状悬浮液沉降得慢，在透明液体层和混浊层之间不存在明显的界限。产生的沉降物比较结实、紧密，并且体积小。

c）光学测量下的定量沉降　使用不同的悬浮介质，在相同粉末浓度下，摇匀后立即进行衰减测量，最大光密度值为最佳分散。

d）X 光吸收下的定量沉降　从体积百分比为 0.1% 的低浓度开始，对不同的液体、不同浓度下的悬浮液进行定量测试，细颗粒比例最高的即为最好的分散系统。

③ 悬浮液制备

a）在测试温度下所选液体的粘度和密度应已知或测得。制备时，可先根据浓度称取合适量的粉末，加入到液体中得到悬浮液；或者先将液体慢慢地加入并将粉末调成糊状，然后再稀释成悬浮液。如果液体不能快速润湿粉末，应在液体或粉体中加入一滴润湿剂。最后取接近合适体积的悬浮液。

b）可以振动悬浮液或在沉降容器中搅拌使其分散。必要时，在分散皿或沉降槽中进行超声波处理或在负压下排气。选择分散处理的时间和强度，以便打碎团块，而不打碎所要的颗粒。

3）沉降测试

① 正确测试一般要求如下：

a）沉降槽应垂直牢固地安装，无振动；

b）沉降槽应配有隔热套或置于恒温环境，使槽保持在给定温度，波动在 ±1℃以内；

对于延续时间长的分析（大于 1 h），温度变化率则应≤0.01℃/min；

c）应避免在液体中产生对流现象（例如由于蒸发或外部加热）以及质量转换趋势（由于悬浮液中密度变化）。

② 在分析开始（$t = 0$）前，应用机械搅拌或磁性搅拌一直搅拌悬浮液。

③ 大多数仪器都会记录悬浮液的初始光密度或 X 射线吸收值，该值对应于 100% 累积粉末。开始测试之前，应将仪器调零，使光密度或 X 射线吸收值在净液体情况下对应于 0。

（6）结果表示

1）对于光沉降，光密度测试得到累积表面积分布，对每一时刻 t_i 及对应的斯托克斯粒度 d_i，这些值分别可以转换成累积质量百分比。

2）在 X 光沉降中，X 光吸收值直接取决于质量浓度即累积质量百分比。

在某些情况下，利用图和曲线能方便的表现出从 0 到 100% 累积质量与斯托克斯直径的对数的函数关系。可将结果表示在专门的图表中，比如有关各方认可的对数正态曲线或 Rosin – Rammler 坐标图。

14　ISO 10070 : 1991　金属粉末　稳流条件下粉末层透气性试验　外比表面积的测定

（1）范围

1）本国际标准规定了金属粉末层透气性和多孔性的测定方法及由此得出的外层比表面积的测定方法。透气性是在稳流条件下进行测定的，使用的是接近于大气压的层流。本标准不包括透气性的恒定体积测定法。

这里建议几种不同的测定方法，以及能买到几种仪器。倘若遵照本标准中所提出的大部分的指示且试验参数一致的话，将会得到相似、重复的结果。

2）本方法适用于所有的金属粉末，包括直径达 1 000 μm的硬质合金粉末，但一般用于直径在 0.2～50 μm 之间的金属粉末；不适用于非等轴颗粒（片状或纤维状）组成的金属粉末，除非由供需双方明确同意。

本方法不适用于不同金属的粉末或含有黏合剂和润滑剂金属粉末的混合粉。

如果粉末里有团粒，测定的比表面积将会受到不同程度团粒的影响。如果要对金属粉末进行去团粒处理，应该由供需双方同意。

（2）定义

以下的定义适用于本国际标准。

1）渗透性　多孔的材料允许某种流质通过的能力。

在本标准中，采用空气为流质。

2）间隙　粉末层中颗粒间的空间，空气从此通过。

3）渗透孔　被容积层分开的间隙的容积。

4）外层体积　粉末层里的颗粒所占据的体积，不包括间隙所占的体积。在渗透法里，外层体积由固体物质的体积加所有对气流没影响的孔（闭孔、盲孔、微孔、表面的微孔、粗糙表面）组成。因为这种体积不能通过任何已知的方法测量，所以，本标准把它们等同于有效的体积，用液体比重瓶法测定。

5）外层密度　粉末层质量除以外层体积。如果粉末颗粒含有对通过粉末层的气流没有影响的孔隙，外层密度会低

于固体密度。

6）质量比表面积　粉末的表面积与表面区域内的质量之比。此区域取决于它测定时所用方法的类型。

7）外层比表面积　根据本标准用气体渗透法测定的粉末比表面积。

8）体积比表面积　粉末的表面积与其有效体积（即其外层体积）之比。

9）等效球直径　与所测粉末比表面大小相同且理论上无孔的球形颗粒直径，即用其进行粉末检验时，使用相同的渗透法可得出相同的体积比表面积。

（3）符号（表 3.2-13）

（4）一般原理

1）渗透性是通过在层流条件下，测定空气流过粉末层的体积流动量 q 和在干气体和所产生的压力差 Δp 来测定。

渗透系数由达西定律计算出：

$$\Phi = \frac{q\eta L}{A\Delta P} \tag{3.2-80}$$

2）卡曼－阿耐尔方程式表示比表面积和粉末层的渗透性的关系，并且把滞流和滑流都考虑在内。这个方程式可以写成：

$$\Phi = \frac{\varepsilon_p}{K\eta}\left[\frac{\varepsilon_p^2}{S_V^2\ (1-\varepsilon_p)^2} + \frac{8}{3}\sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \times \frac{\Delta k_0\ \eta\varepsilon_p}{pS_V\ (1-\varepsilon_p)}\right] \tag{3.2-81}$$

式（3.2-81）（即 S_V 的二次方程）的解法，可以通过计算两个数值：卡曼值 S_K 及滑流值 S_m 然后相加合成而得 S_V。

卡曼值 S_K 由下式给出。

$$S_K = \sqrt{\frac{A\Delta p\varepsilon_p^2}{K\ (1-\varepsilon_p)^2\ L\eta q}} \tag{3.2-82}$$

本值与卡曼方程得出的 S_V 值相同，并有助于得出由于层流的粉末的表面积。

滑流值 S_m 由下式给出。

$$S_m = \frac{A\Delta p}{KLq} \times \frac{8}{3}\sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \times \frac{\Delta k_0\,\varepsilon_p^2}{p\ (1-\varepsilon_p)} \tag{3.2-83}$$

或者，在大气条件由下式给出，

$$S_m = 81 S_K^2 \frac{(1-\varepsilon_p)\ \eta}{p\varepsilon_p}\sqrt{T} \tag{3.2-84}$$

S_V 值便由下式给出：

$$S_V = \frac{S_m}{2} + \sqrt{\frac{S_m^2}{4} + S_K^2} \tag{3.2-85}$$

质量比表面积 S_W 由下式给出：

$$S_W = \frac{S_V}{\rho_e} \tag{3.2-86}$$

等效球直径 D 由下式给出：

$$D = \frac{6}{S_V} = \frac{6}{\rho_e S_W} \tag{3.2-87}$$

表 3.2-13　符号

符号	涵义	单位	观测
		粉末层	
A	横截面面积	m^2	垂直于气流方向的整个粉末层的截面面积（公式略）
d	测量单元的直径	m	
L	厚度（高度）	m	
m	粉末质量	kg	
ρ_e	外层的密度	kg/m^3	
ρ_c	固体密度	kg/m^3	

续表 3.2-13

符号	涵义	单位	观测
		粉末层	
ε_p	渗透性的孔隙度		$\varepsilon_p = 1 - \frac{m}{AL\rho_e}$
ε	总孔隙度		$\varepsilon = 1 - \frac{m}{AL\rho}$
q	体积流量	m^3/s	转化成标准条件（STP）
p	平均气压值	N/m^2	
Δp	压差值	N/m^2	
η	气体的黏性	$N \cdot s/m^2$	
T	气体的温度	K	
M	气体的摩尔质量	kg/mol	对于空气 $M = 0.029$ kg/mol
R	气体摩尔恒量	$\frac{J}{mol \cdot K}$	$R = 8.31\frac{J}{mol \cdot K}$
K	科辛尼－卡曼系数		在本国际标准中 $K = 5.0$
ΔK_0	合成恒量		在本国际标准中（通常允许值为 2.25）
S_W	质量比表面积	m^2/kg	
S_V	体积比面积容量	m^{-1}	$S_V = \rho_e S_W$
ϕ	渗透性	m^2	
D	等效球直径	m	$D = \frac{6}{S_V} = \frac{6}{\rho_e S_W}$

当体积比表面积大于 $10^6\,m^{-1}$（平均粒径小于 6 μm）时必须用卡曼－阿耐尔方程式，因为除滞流值之外，由滑流构成的渗透性变得很重要。

对于粗糙的粉末。可在供需双方同意的情况下使用科辛尼－卡曼方程式（3.2-82）；平均粒径值为 6 μm 时，由于忽略滑流而引起的误差为 10%，并且随着粉末变细而增大。

质量比表面积 S_W 由下式给出：

$$S_W = \sqrt{\frac{\varepsilon_p^2 A\Delta p}{5.0\ (1-\varepsilon_p)^2\ q\eta L\rho_e^2}} \tag{3.2-88}$$

3）实际上方法和仪器的使用取决于气体的体积流量和压力差值的测量方法。

4）科辛尼－卡曼系数只适用于粉末层孔隙度在限定范围内，这个范围取决于粉末的类型。科辛尼系数 K 随着粉末的颗粒的形状及的分布而变化，最适用于等轴形粉末。在本国际标准中，K 值规定为 5，其他数值的使用必须由供需双方协商同意。

5）由于在第 4）条中所注明的限制，对于任何特定粉末，作为孔隙度函数的比表面积的变化首先应按经验进行确定。

举例说明，从同个实验室样品中取相同质量的料，并按孔隙度在整个孔隙递减方式填装粉末层，按顺序进行渗透性的测定。在整个孔隙度范围内，比表面积将几乎不变。只有在此范围内的测定才能被认为是有效的测定。

6）在以上等式中，使用粉末层的高渗透性的孔隙度 ε_p 和颗粒的外层密度 ρ_e。它们的关系式为：

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{m}{AL\rho_e} \tag{3.2-89}$$

只有当颗粒平滑无孔时，外层密度 ρ_e 才等于固体密度 ρ_c。

在其他的情况下，外层的密度 ρ_e 应用适当的比重瓶法进行测量。固体密度 ρ_c，或其他密度，在供需双方同意的情况下可以用替代外层密度。

（5）步骤

1）试样的制备　试样应依照 ISO 3954 的要求制备。试样应从交货状态的样件中取。在适当的气压中烘干或消除结

团只允许在供需双方同意的情况下进行。

称量试样的质量，精确到0.1%。

2）粉末层的制备　粉末层的厚度（高度）应不低于平均颗粒直径的50倍，粉末层的直径应不小于平均颗粒直径的100倍。

在粉末层的表面发生不连续是由于层壁和末端作用引起的。若粉末层的直径和厚度在以上指定的范围内，这些作用是可以忽略的（造成的渗透性的误差不大于2%）。

在装粉末的两端用滤纸圆片固定试样，并用坚硬的多孔板支撑。

把试样用一次倒入的量倒进测量的装粉管，轻轻敲打装粉管的边使粉末下行。用滤纸圆片覆盖在粉末层上，并用活塞压实，活塞上带凹槽或孔以便在压实过程中气体的排出。在活塞上慢慢加力压实，使孔隙度达到预期范围的值或/和使粉末层均匀压实。

如果有证据表明压实的粉末层的孔隙度不均匀，那么建议增加倒入量和压实力。

3）测定　测量粉末层的厚度，精确到0.25%。在测定的过程中，温度的变化在已校准的仪器的温度基础上波动不超过±3℃。

气体恒流通过粉末层。当气流稳定时，测量流量和压力差值。压力差值应小于大气压（大约小4 000 N/m^2），因此，气体压缩性的影响可以忽略不计。

如果需要，应对圆纸片面积的影响进行空白试验予以校正。

(6) 结果的表示

粉末比表面积可以由方程式（3.2-85）、式（3.2-86）和式（3.2-88）得出。

结果的表示应符合以下一个以上的条件，所用的单位要指定：

1）质量比表面积 S_W，m^2/kg 或 m^2/g；

2）体积比表面积 S_V，m^2/m^3 或 cm^2/cm^3；

3）从式（3.2-87）得出的等效球体直径 D，m或μm。

15　ISO 4491－1：1989　金属粉末　用还原法测定氧含量　第1部分：总则

(1) 范围

ISO 4491的本部分是还原法测定金属粉末中氧含量系列标准的第一部分，本部分给出了测定方法的总则及正确解释所获得结果的建议。

本标准的试验方法通常可用于所有的金属、合金、硬质合金及其混合物粉末。在测试条件下粉末的组成应无挥发性物质，应去除润滑剂或有机黏结剂。

然而，所有的某些限定取决于所分析的金属的性质，这些限定见本文第（3）节。

(2) 取样

粉末的取样方法见ISO 3954：1977　粉末冶金用粉末——取样方法。

粉末应以接收货状态进行测试。金属粉末通常是易于与空气和湿气反应的物质，因此，对于其受检样品的处理和贮存应特别注意。取出试料要马上分析。

(3) 根据所用的测试方法得到的结果的含义

1）氢为还原剂

① 在测试时，在规定试验温度下，只有下列金属的氧化物可被氢可全部还原：

Fe、Ni、Co、Cu、Ag、Sn、Pb、W、Mo、Re

所有其他的常见氧化物是不可被氢还原的，特别是 Al_2O_3、SiO_2、ZrO_2 和其他的碱性金属、碱土金属及大多数稀土金属的氧化物。铬、锰、钛和钒的氧化物可被氢部分还原。

② 在还原过程中还有与粉末的组成发生的其他反应

a）样品中存在的水蒸气和碳氢化合物及在粉末中吸附的其他气体在加热过程的释出。

b）游离或化合在粉末中的C、N、S、P等元素可以完全或部分的消除，这是由于他们是可挥发物质，或与粉末中的氢和氧反应形成可挥发性化合物。

c）存在于粉末中的某些元素如Pb、Sn、Cd、Zn，可部分或完全的挥发。这取决于试验条件。

d）粉末中的C在特定的试验条件下可还原氧化物；通常不被还原或只部分被氢还原的氧化物如铬、锰和钒的氧化物可被C还原。

e）合金粉末中的金属元素如Cr、Mn、Si、Al和Ti与氧有较高的亲和力，在测试时，与大气或低熔点的氧化物反应被氧化，导致所测的氧含量明显减少。

③ 氢损法（ISO 4491－2）中，在氢中进行特定的热处理，可测出试料的质量损失。最初曾考虑在这种试验中对金属粉末的氧含量及可被氢还原的氧化物给出一个评估。然而随着粉末合金化的多元性，本节第2）条指出的各种反应，都可能对质量损失的测定产生影响。因此这种试验方法纯粹是习惯方法，其操作过程的再现性需格外注意。这种方法通常是用于ISO 4491－2中所说的某些确定的金属粉末的常规控制。

④ 可被氢还原的氧化物的氧含量测定方法（ISO 4491－3）中，由氢还原这些氧化物所形成的含量，可用滴定法测量。与氢损法相比，这种方法由于以下原因而更为特殊。

a）湿气和所吸的气体的干扰可通过低温预处理予以预防，在操作过程中稍加改进，就可以确定样品中的水含量。

b）非金属和挥发性金属的干扰是可以避免的。

然而，样品中碳的干扰必须考虑。某些被氢还原的金属氧化物，又可被碳还原，产生的一氧化碳或二氧化碳都不能用滴定法测定，所以测试的结果会较低。因此，对两个替换方法作了规定：

方法1　与可被氢还原的氧化物相当的氧含量，未考虑碳的影响。当已知所取的粉末样品中的碳几乎都是游离碳[例如 C<0.02%（质量分数）]或碳是以不反应的形式存在时，这种方法实际上是可用的。其测试结果表示的是可被氢还原的氧化物的氧含量。

方法2　与可被氢还原的氧化物相当的氧含量，考虑了碳的影响。本方法中由于碳还原的某些氧化物所释放的 $CO+CO_2$ 气体和氢气所携带的气体在380℃镍的催化作用下，会定量地转化为甲烷和水。所测定的总水量表示由可被氢还原的氧化物的氧含量，而不考虑实际还原反应是通过氢还是通过碳发生的。

2）碳为还原剂：还原-提取法

这种方法（ISO 4491－4）是基于很高的温度（2 000～3 000℃）下，在真空或纯的惰性气体（例如氩气）中，通过石墨来还原样品。所选择的操作条件取决于所分析的金属，以使所有的氧化物即使是最难熔的化合物都能被全部还原。由于任何干扰都能被完全地去除，其结果精确表示样品中总氧含量。

(4) 标准方法的实际应用

在表中简要地给出了可使用的测试方法，采用何种方法，取决于所分析的粉末类型和被测的氧的性质。应该强调的是几个方法的组合能给出准确的信息，例如：

1）“可被氢还原的”和“不可被氢还原的”氧即在“可被氢还原”的金属中有难熔氧化物的存在。

2）当出现碳的作用时，说明了其对可还原氧化物产生了影响。

选择其中一个方法对已被氢还原的试料（通过氢损试验或可被还原的氧试验）来进行总氧含量的测量。用这种方法可

以确定在氢还原条件下未被氢还原（和碳还原）的氧含量。

（5）还原法测定氧含量的方法提要

分两种情况考虑：

1）可被氢还原并可能含有碳的金属氧化物，例如：Fe、Ni、Co、Cu、Ag、Sn、Pb、W、Mo、Re。当某一金属被氢还原时，其氧和碳含量的情况可由下列分析结果表示：

氧含量：
- 可被氢还原的氧化物的氧含量 O_H
- 可被碳还原的氧化物的氧含量 O_c
- 残留（未被还原）的氧化物的氧含量 O_r

已反应的碳含量　　Co

2）任何金属（含或不含碳）当全部被石墨（还原-提取法）还原时，其测定的是总氧含量。

不同方法测定的氧含量见表 3.2-14。

表 3.2-14　不同的方法测定的氧含量

粉　　末	方法				
	氢损	可被氢还原的氧		还原-提取法	
		直接法	对碳的修正	初始样品	被氢还原的样品
含可被氢还原的氧化物的金属					
不含碳	O_H	O_H	O_H	$O_t = O_H - O_r$	O_r
含碳	$O_H + Oc + Co$	O_H	$O_H + Oc$	$O_t = O_H + O_c + O_r$	O_r
其他金属				O_t	

注：在本表中，湿气、吸附的气体、挥发物质和可再氧化的金属假定不存在。

16　ISO 4491 - 2：1997　金属粉末　用还原法测定氧含量　第 2 部分：还原时的质量损失（氢损）法

（1）范围

ISO 4491 的本部分规定了金属粉末在规定的条件下，经干燥的纯氢气中加热时，其相应的质量损失的测定方法。

本试验的目的是测定粉末的化学特性，这对粉末冶金工业是重要的。本试验不作为测定特定元素含量的方法（见 ISO 4491 - 1）。

本方法适用于单一金属、部分合金化和全合金化的金属粉末（见表 3.2-15）。本方法不适用于含有润滑剂的粉末或金属粉末的混合物。

试验结果会由于还原性金属、氧化性金属或挥发性金属及非金属和化合物的存在而受到影响。对于这种粉末所获得的测试结果应谨慎使用，其结果的解释应得到供需双方的认可。

ISO 4491 的本部分应与 ISO 4491 - 1 结合起来用。

（2）试剂和材料

1）氢，其中的含氧量应不大于 0.005%（质量分数），其露点不高于 - 45℃。

2）氮或氩，其中的含氧量应不大于 0.005%（质量分数），其露点不高于 - 45℃。

（3）装置

试验装置示意图见图 3.2-38。

1）实验室天平，应有足够的量程，称重应精确到 0.1 mg。

2）电加热管式炉，在达到表 3.2-15 给定的适当温度时，可持续操作，在含载舟的炉管中应具有控制系统，其温度偏差见表 3.2-15。

当测试磁性粉末时，建议绕线炉应采用无感应缠绕。

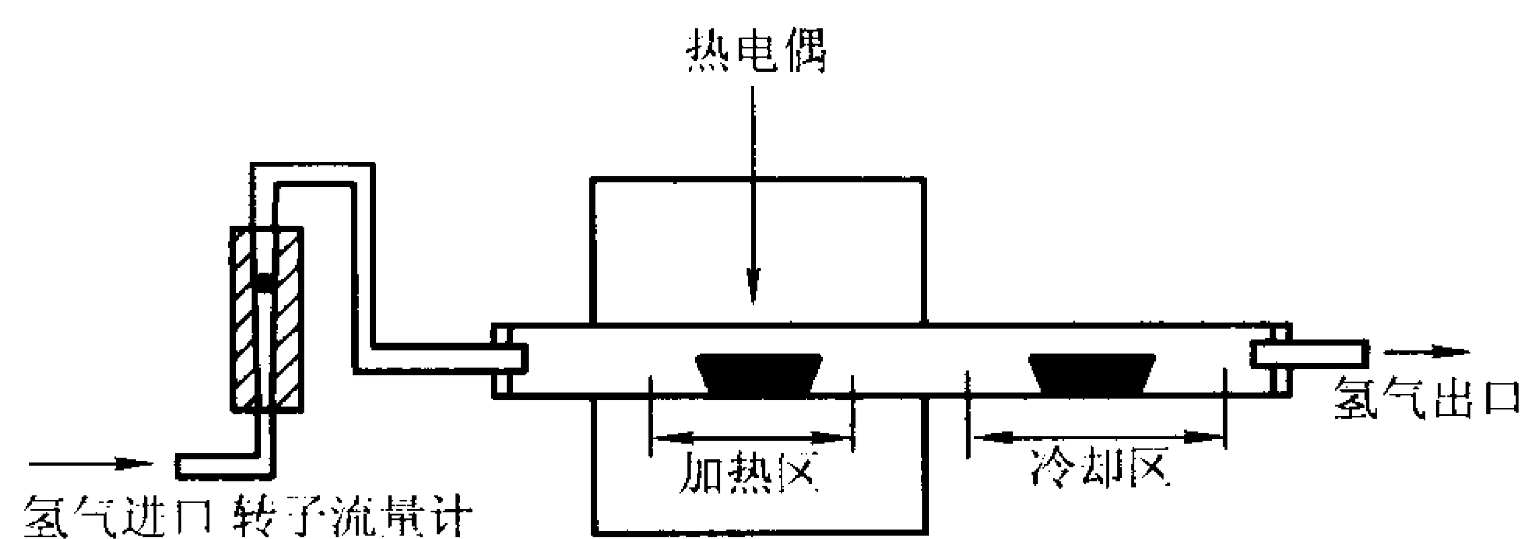


图 3.2-38　试验装置示意图

3）气密管，材质是石英或耐火材料（例如致密的刚玉）。管内径应为 ϕ25 mm ~ 40 mm，在炉子的两端应伸出约 200 mm。

当进行大量的氢损测定时，可以使用比上述更大的炉子，并允许对几个受测试料同时进行测试，只要这个大炉子所提供的温度和时间符合表 3.2-15 的条件，其所获得结果与所推荐的设备测试结果一致，就可以用。

4）密封式热电偶，例如铂及铂-铂铑，及指示和记录仪表，其温度测量精度为 ± 5℃。

如果由于某种原因，希望把热电偶置于还原管的外边，也是可以的。但在这种情况下，应用另一根热电偶置于管子内对其进行预先校准，以便确定测试样品的温度与表 3.2-15 中规定的数值和偏差相一致。

5）载舟，最好是优质的表面抛光高铝陶瓷制成。如果条件允许，也可以使用其他的材料如石英、镍。载舟的尺寸一般为 75 mm 长、12 mm 宽。粉末应均匀分布，其厚度不应大于 3 mm。

新载舟应在测试温度下通氢预处理，并在干燥器内保存。

载舟可用多次，但要装载相同或同类金属粉末，每次试验时要清洁干净，要在干燥器内保存。

6）供氢和氮或氩装置。应具有控制气体的压力计和流量表。

（4）取样

1）粉末应以接收状态测试。

2）应以两个试料来确定质量损失。

3）除松装密度低的粉末外，试料的质量取 5 克。

（5）步骤

1）加热插入管子的炉子，应取两份试样进行测定。根据所要测的金属粉末，加热到表 3.2-15 所示的温度。

表 3.2-15　还原温度和时间

金属粉末	还原温度/℃	还原时间[①]/min
锡青铜	750 ± 15	30
锡	425 ± 10	30
银	550 ± 10	30
铜	850 ± 15	30
铜铅合金	600 ± 10	10
钢铁	1 100 ± 20	60
钴	1 100 ± 20	60
镍	1 100 ± 20	60
钨	1 100 ± 20	60
钼	1 100 ± 20	60
铼	1 150 ± 20	60

① 所给出的还原时间只作参考。只要在经验证明，某套装置和某种粉末足以保证完成氢损反应，就可以缩短反应时间。

2）称载舟质量，精确到0.1 mg，将试料均匀分布在载舟上，厚度不超过3 mm。然后称盛有试料的载舟质量，精确到0.1 mg。

3）氮气以至少25 mm/s的流速通入管中，在管子的冷却区测量流速的时间间隔至少1 min。将装有试料的载舟送入管子内，置于炉的均温区中央。载舟应缓慢放炉内，以防放气速度快引起粉末被吹散。然后持续通氮气1 min。

如果难以避免载舟上的粉末被吹散，可将粉末压成一个低密度的压坯（不能加润滑剂）。如果在压坯强度很低，可用无氧铜箔包好。只有当试验温度示高于铜的熔点时，才可使用铜箔。

当受测粉末易与氮化合时（例如含铬的合金钢粉末），应以氩代替氮进行清洗。

4）开通氢气并截止氮气。确定均匀流过管子冷却区的氢气流速不小于25 mm/s。这就相当于25 mm直径管子中气体流量大约是50 L/h，40 mm直径的管子中气体流量大约是110 L/h。按表3.2-15给出的时间来保持氢气流入。同时保持炉温在规定的温度范围内。

5）到规定的时间后，再次开启氮气，关闭氢气，2～3 min后，将载舟移到炉端的冷区。

6）允许载有还原试料的载舟在氮气中冷却到35℃以下，从炉内取出后放在干燥器内冷至室温。

7）称量载有还原试料的载舟，精确到0.1 mg。

（6）试验结果的计算和表示

1）氢损 HL，按质量百分比表示，公式为

$$HL = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100\%$$

式中，m_1 为载舟的质量，g；m_2 为试验前载有试料的质量，g；m_3 为试验后载有试料的载舟质量，g。

2）计算两个测量结果的平均值。测量结果的计算和表示按表3.2-16的规定进行。

表3.2-16　测量结果的计算和表示

氢损/%	测试结果计算的精度/%	两测试值的最大允许差	表述结果的精确至/%
≤0.2	0.01	0.01%（绝对值）	0.01
>0.2～≤0.5	0.01	平均值的5%	0.02
>0.5～≤1.0	0.01	平均值的5%	0.05
>1.0	0.01	平均值的5%	0.1

17　ISO 4491－3：1997　金属粉末　用还原法测定氧含量　第3部分：可被氢还原氧

（1）范围

本标准规定了可被氢还原氧含量的测定方法，金属粉末的氧含量范围为0.05%～3%。

本方法适用于各种金属、部分合金化或完全合金化的金属粉末、碳化物（硬质合金）。本方法不适用于含有润滑剂或粘结剂的粉末。

本方法可延伸适用于特殊的催化装置制取的含碳的粉末。

本标准应结合ISO 760和ISO 4491－1使用。

（2）原理

在干燥的氮气和氩气中于低温（170℃）下对试料进行预处理。应在给定的温度下于纯净干燥的氢气中还原。由氢和氧化物反应形成的水被甲醇吸收。用Karl-Fischer试剂滴定法可通过目视颜色的变化或双电极电测量法（死停点）来确定终点。

对于含碳的粉末，通过在380℃用镍触媒将一氧化碳和二氧化碳转化为甲烷和水。

（3）试剂

在分析中，只能使用分析级试剂和蒸馏水或相同纯度的水。

Karl Fischer试剂含有4种有毒化合物：碘、二氧化硫、吡啶和甲醇。要注意避免与其直接接触特别是避免吸入。如有意外溅出，需用水冲洗。

1）无水甲醇

2）Karl-Fischer试剂，相当于每毫升溶液含1 mg的氧，用下列方法之一确定Karl-Fischer试剂的滴定度：

① 往滴定瓶内加入20 mg～30 mg的水，称量精确到0.1 mg。

② 加入100 mg～200 mg的的二水酒石酸钠（理论上含有15.66%的水，相当于13.92%的氧），称重精确到0.1 mg。二水酒石酸钠应预先研磨成细粉并在105℃±5℃干燥。

③ 按第17.6节的要求，取100～200 mg的纯二水酒石酸钠，称量精确到0.1 mg。作为试料，对在170℃的干燥步骤及后续滴定有限制。详细的标准步骤见ISO 760。

3）氢，其最大氧含量为0.005%，露点不超过－45℃。

4）氮或氩，其最大氧含量为0.005%，露点不超过－45℃。

5）干燥剂，由粒状的无水硅酸钠铝、活性硅胶或高氯酸镁组成。

（4）设备

试验装置示意图分别见图3.2-39（方法1）和图3.2-40（方法2）。

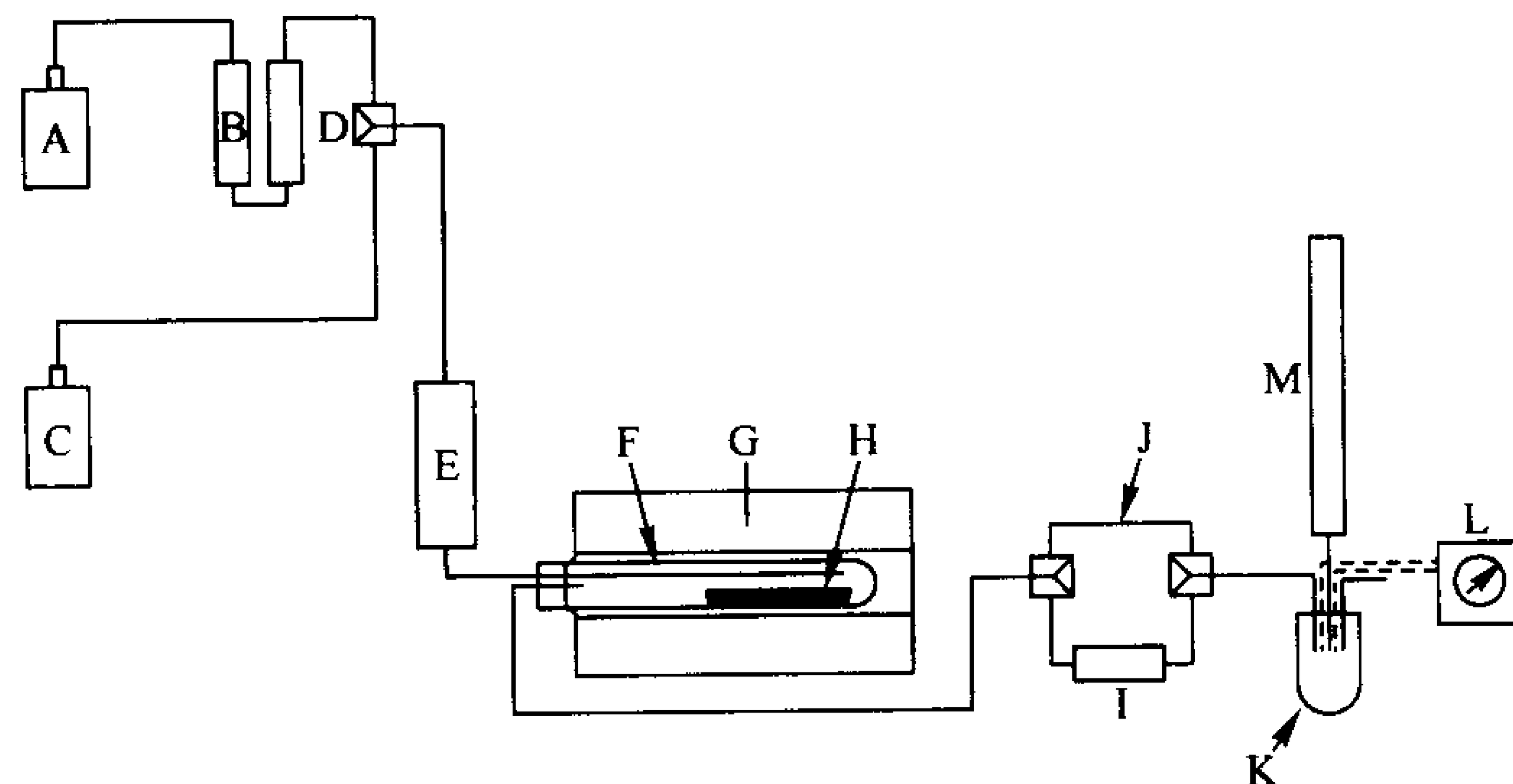


图3.2-39　方法1的设备示意图

A—供氢装置；B—净化器；C—供氮（或氩）装置；D—气体转换阀；E—气体干燥装置；F—还原管；G—加热炉；H—载舟；I—催化转换器；J—气流旁路；K—滴定瓶；L—端点检测器；M—滴定管

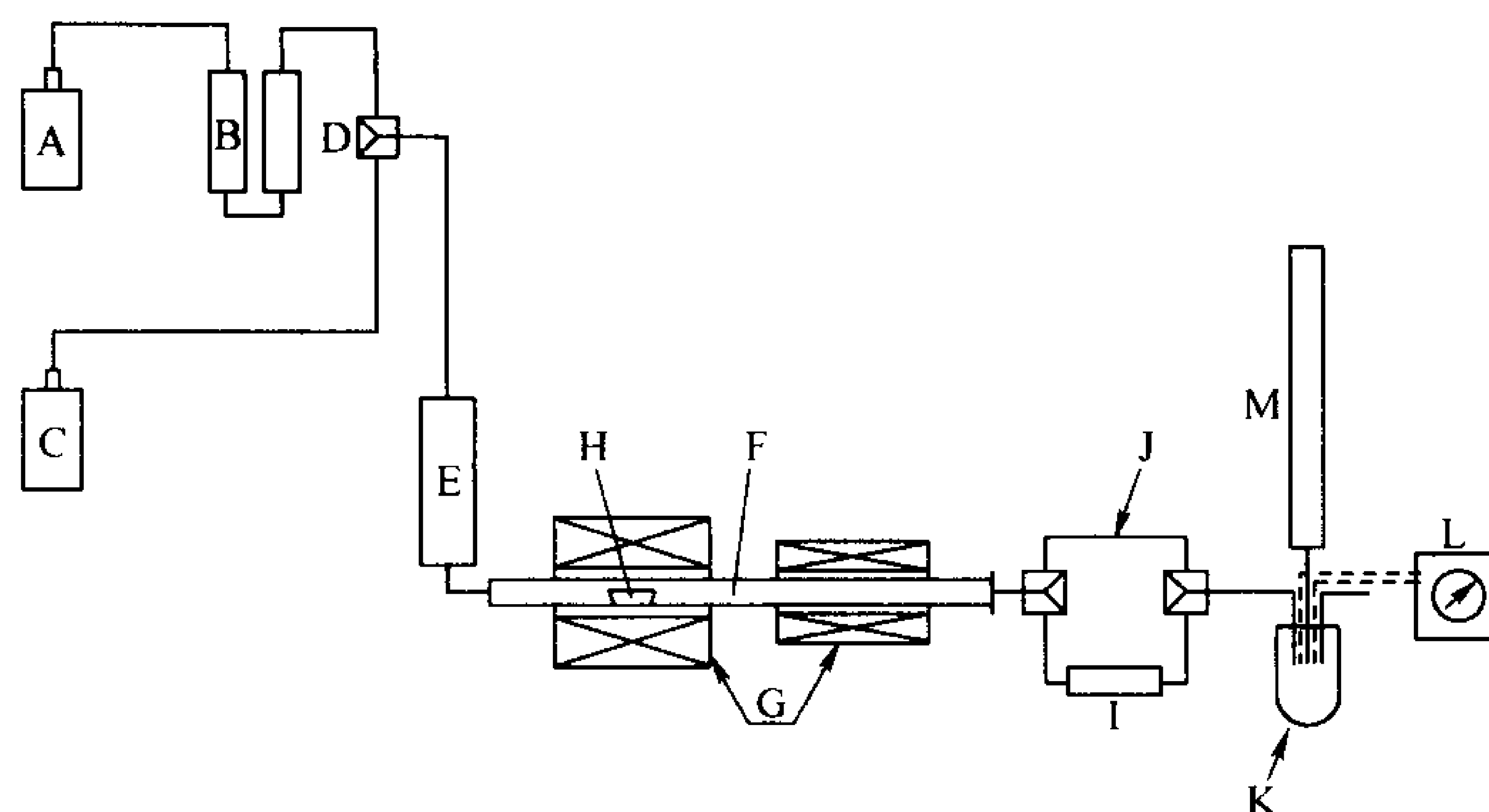


图 3.2-40 方法 2 的设备示意图

A—供氢装置；B—净化器；C—供氮（或氩）装置；D—气体转换阀；E—气体干燥装置；
F—还原管；G—加热炉；H—载舟；I—催化转换器；J—气流旁路；K—滴定瓶；L—端点检测器；M—滴定管

1）供氢装置（A），装有调压阀、流量控制阀和流量计。

2）氢净化器（B），装有催化脱氧剂和干燥剂。

3）供氮（或氩）装置（C），装有调压阀、流量控制阀和流量计。

4）气体转换阀（D）。

5）气体干燥装置（E），装有干燥剂。

6）还原管（F），装有气封，由石英或耐火材料（如致密刚玉）制成，应满足下列规定的两个条件之一：

① 管子的一端开口，管子的内径为 27 ~ 30 mm，长度为 400 mm，其内有两根直径为 5 ~ 6 mm，长度分别为 60 ~ 80 mm和 200 ~ 240 mm 的小石英管，其分布见图 3.2-41。小石英管的连接方式是其中一端插入干燥炉，另一端插入还原炉。

② 管子的两端开口，内径为 20 mm，长度为 1 m，一端为进气口，另一端为出气口。这种管子要永久插入两个加热炉子内。

7）双加热炉（G），其中一个是用于标准样品脱水，另一个是用于氧的还原。加热炉应具有控温系统，能保持管内放载舟部位的温度在规定的温度范围内。

8）载舟（H），最好是由表面抛光的高铝陶瓷制成，其尺寸要合适，试样填装不到一半。使用前载舟应在氢气中于 900 ~ 1 100℃下至少煅烧 1 h，应在干燥器内保存。

9）催化转换器（I），由装有镍触媒的玻璃管和加热炉组成，炉子具有控温系统，能保持玻璃管的温度在 380℃。触媒应置于氢气内。

10）气流旁路（J），当不需要催化转换器时，用于避免气流通过触媒。

11）滴定瓶（K），其容积为 200 ~ 300 mL，具有磁力搅拌器或类似的装置。如果要用电势来测定终点，需装两支铂电极。

12）终点检测器（L），电势测定终点时用（见图 3.2-42）。

13）滴定管（M），其容积为 25 mL，细头的刻度间隔为 0.05 mL，并用装有干燥剂的护管来阻隔大气中的水分。

第 11）、12）和 13）条所述设备可以变动，只要满足 ISO 760 的要求，任何市场上买到的 Karl-Fischer 试剂和滴定装置都可使用。

（5）取样

粉末应在接收条件下进行测试。

（6）步骤

1）试料　称重，精确到 0.1 mg，试料的质量应与预计的可被氢还原的氧含量一致，见表 3.2-17。

表 3.2-17 试料的质量

估计可被氢还原的氧含量/%	试料的质量/g
0.05 ~ 0.5	5
>0.5 ~ 2.0	2
>2.0 ~ 3.0	1

2）试验条件　所用的还原温度见表 3.2-18。

表 3.2-18 反应温度

金属粉末	还原温度/℃
锡青铜	750 ± 15
铅青铜	600 ± 10
铅铜	600 ± 10
铅	500 ± 10
锡	425 ± 10
银	550 ± 10
铜	850 ± 15
钢铁	1 100 ± 20
钴	1 000 ± 20
镍	1 000 ± 20
钨	1 000 ± 20
钼	1 100 ± 20
铼	1 150 ± 20
硬质合金混合料	1 000 ± 20

在这些温度的还原时间大约 20 min，对于不同的设备和不同的粉末来说，使其充分还原的最佳还原时间应由经验确定。

3）设备的准备

① 按图 3.2-39（方法 1）或图 3.2-40（方法 2）来连接设备。设定还原炉的温度。对方法 1 来说，还原管可以放在炉外。

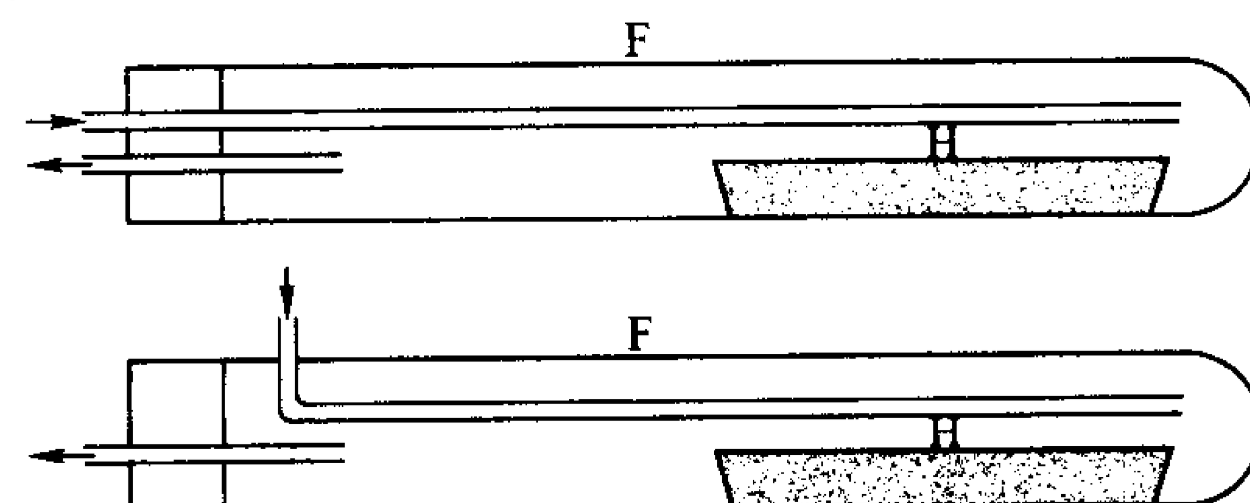


图 3.2-41 还原管示意图

F—还原管；H—载舟

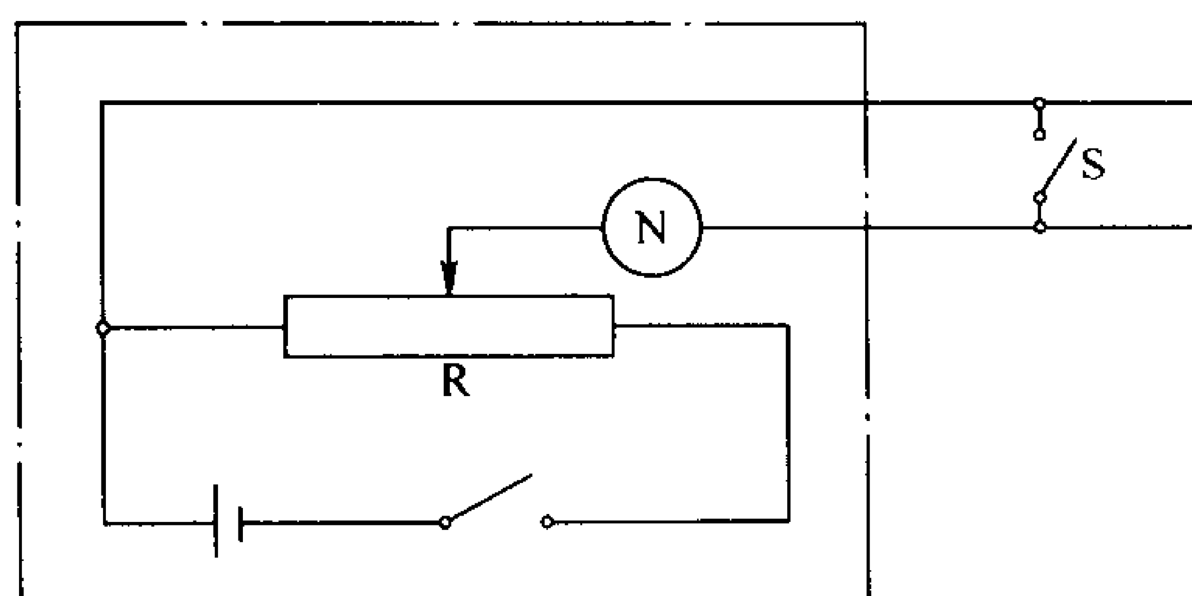


图3.2-42　终点检测器L示意图
N—微安表；R—可变电阻；S—开关

② 用Karl-Fischer试剂冲洗滴定管，以确保其内没有水分（因为水分会改变试剂的标准液）。倒掉冲洗液，将Karl-Fischer试剂加入滴定管。

③ 将甲醇加入滴定瓶，小心的调整液面，使插入管（或电极）置于液面之下。启动搅拌器，用Karl-Fischer试剂滴定，到可见终点，以中和甲醇中的微量水。

④ 如果使用电势来测终点（见图3.2-42），应合上电势端点测量器的开关S将电极短接并调整可变电阻R，在微安计N上示出120 μA的电流，然而再断开开关S。

⑤ 对于上述测试方法来说，氮气的流量至少要调到30 L/h并保持10 min，可通过气体切换阀将氮气切换为氢气，其流量大约应调为25 L/h。

对方法1来说，将还原管插入还原炉内，并放置10 min，切换回氮气。然后将还原管抽出还原炉冷却至室温。

⑥ 再次滴定甲醇至可见终点，以中和试验过程中释出的水。

⑦ 通过第4）条规定的空白试验检查设备的状况，包括仪器的气密性。

当还原管仍热时，除非切换回氮气，否则不要切断氢气。

4）空白试验　对于每一组测定，都应用空载舟做空白试验，其步骤与试料的试验步骤相同。

对于良好条件下的仪器，在20 min加热时间内，空白试验产生的氧接近1 mg。如果结果太高，或结果不稳定，则应检查仪器是否漏气。

5）测定　在两种测定方法中，如果必须要考虑到碳的影响，应开启催化装置，预热到380℃±10℃，并在载舟置于还原区之前打开转换装置。

测定结束时，将氢气切换为氮气之前，要确保催化装置处于直通位置。

如有需要，可通过测定用于滴定干燥过程中释出的水的Karl Fischer试剂的容积来确定试样中的水分含量。

① 方法1　单端开口还原管　打开管口，插入装有已称重试料的载舟。关好管口，以至少30 L/h的流量通入干燥的氮气，来消除试料带入的空气。如果通入氮气的时间预先尚未确定，允许通入氮气的时间定为10 min。

滴定甲醇至可见终点，将氮气流量调至25 L/h，并在170℃±10℃时将反应管插入炉内。在干燥期结束时，滴定甲醇到可见终点。既可使用可视法亦可使用电势法来测定终点。如果用电势法测定终点，应预先按测定第4）条的要求调整检测器。记录滴定管中Karl-Fischer试剂的容积和干燥时间。用气体切换阀，将氮气切换为氢气，将氢气流量调至25 L/h，将管子插入还原炉内，在还原温度下保温。还原期结束时，按前述同样的终点检测方法滴定甲醇至终点，记录滴定管的读数和滴定剂的容积 V_1（单位：mL），记录反应时间。将氢气切换为氮气并将管子从炉内抽出。将管子冷却到室温（如果需要可用吹风机），然后打开管口，取出载舟。

② 方法2　两端开口还原管要确定炉温设置正确，通入干燥的氮气。然后打开管口插入装有试料的载舟。用不锈钢钩将载舟推入干燥区，然后用气密塞封好管口。在干燥期结束时，用Karl-Fischer试剂滴定甲醇。

将氮气切换为氢气，将载舟推入还原炉的高温区。在还原期结束时，用Karl-Fischer试剂滴定。记录容积 V_1（单位：mL）。

将氢气切换为氮气，将载舟移至低温区，1 min后，将载舟从炉管内移出。

③ 至少要重复一次测定。

（7）试验结果的计算和表达

1）可被氢还原的氧含量，按质量百分比表示，公式为

$$O_{red}=100n\frac{V_1-V_2}{m}$$

式中，V_1 为试料使用的Karl-Fischer试剂容积，mL；V_2 为空白试验使用的Karl-Fischer试剂容积，mL；m 为试料质量，mg；n 为Karl-Fischerr试剂对氧的滴定度，mg/mL。

2）试验结果的计算和表达按表3.2-19的规定进行。

表3.2-19　试验结果的计算和表达

可被氢还原的氧含量 /%	测试结果计算的精确至/%	两次测试值的最大允许偏差	表达结果的精确至/%
≤0.2	0.01	0.01%（绝对值）	0.01
>0.2～≤0.5	0.01	平均值的5%	0.02
>0.5～≤1.0	0.01	平均值的5%	0.05
>1.0	0.01	平均值的5%	0.1

18　ISO 4491－4：1989　金属粉末　用还原法测定氧含量　第4部分：还原提取法测定总氧含量

（1）范围

本标准规定了高温还原-提取测定金属粉末中不大于2%的总氧含量的方法。

经同意，本方法也适用于测定烧结金属材料总氧含量。

本方法适用于各种金属、合金、硬质合金以及在测试条件下无挥发性组分的混合物粉末。样品可以是粉末状也可以是压块状。

粉末按供应状态进行分析，但本方法不适于含有润滑剂和粘结剂的粉末，如果样品中含有这类物质，只有采用某种方法能完全除去这些物质而又不影响粉末的氧含量的情况下才可使用本方法。

本标准应结合ISO 4491－1使用。

（2）原理

将试料置于石墨坩埚中，在真空或惰性气流中高温加热。样品中的氧转化为碳的氧化物。这些碳的氧化物被提取出来并完全转化为一氧化碳或二氧化碳，再通过合适的气体分析方法来测定。

实际上，用来测定总氧含量的方法有下列特点。

1）反应室的环境：

① 真空；

② 惰性气体（氮、氩、氦）。

2）石墨坩埚：

① 单个的，即仅用于一份试料测定；

② 累积的，即同一坩埚用于连续几份试料逐次测定。

3）反应介质：

① 固体，即试料，倒入石墨坩埚中，待测金属没有熔化，还在固态就已发生了还原反应；

② 金属浴，即为了加速某些金属的还原，可先制备一

种能溶解试料中的碳和金属的易熔金属浴（如铂、锡、铁、镍）。

4）加热：

① 连续加热，即将试料放入预先加热到反应温度的石墨坩埚内，还原反应持续一个固定的时间，大约为几分钟；

② 脉冲加热，即将装有试料的冷坩埚经持续几秒钟的高频脉冲加热，还原反应在高峰温度下（高达 3 000℃）非常迅速地进行。

5）氧的测定：

检测 CO 或 CO_2 有几种方法可以采用。这两种情况均采用一种化学转化装置，将被测氧完全转化为 CO 或 CO_2。通常采用的分析方法有

① 容量法（检测 CO）；

② 色谱法（检测 CO）；

③ 红外吸收法（检测 CO_2）；

④ 热导法（检测 CO 和 CO_2）；

⑤ 库仑法（检测 CO_2）。

（3）仪器和材料

适于测定金属粉末中总氧含量的仪器由以下主要部件组成：

1）坩埚，由高纯石墨加工而成；

2）高温下对石墨坩埚脱气的装置；

3）室温下于真空或惰性气氛中进样和脱气的装置；

4）与预定的温度带相匹配的气体提取装置；

5）除水纯化装置；

6）测定 CO 或 CO_2 的测量装置。

所需材料将取决于所用设备的类型，如高纯惰性气体（氦气或氩气）。

必要时，检测装置要用高纯气体 CO、CO_2 或经检定合格的有证金属标准样品进行校准。

（4）试料

称取两份试料进行分析。试料进入仪器之前可选用下述几种方法制备试料：

1）直接称取试料投入脱气后的坩埚中。

2）取适量粉末样品于一小圆柱形模具中，不加任何润滑剂或粘结剂，以 100 ~ 200 MPa 的压力单轴向压制，并测得压坯质量。

3）取适量粉末样品包于一已知重量的由高纯铂、锡、镍或铁—镍箔制成的小囊中，然后称取试料和囊的重量。箔的氧含量应已知或预先测得。

4）在样品已成形的情况下，则取样品的合适碎块称重作为试料，精确至 0.1 mg。

如果使用金属箔囊只是为了便于试料的投入，那么囊的重量应尽量轻。但是，当制作囊的金属可形成某种便于提取所需的金属浴时，囊的重量则要根据针对某特定分析所推荐的金属浴与试料的质量之比来确定。

当石墨坩埚与金属浴用于几次连续的分析时，每次提取气体之前要先对金属浴脱气。

应保持金属浴/试料之质量比大于推荐的最小值。必要时，在金属浴脱气之后定时加入金属碎片。

试样量的选择取决于仪器的灵敏度和预期的氧含量。通常，试料量选择在 0.1 ~ 1 g。

（5）步骤

1）通则　基于引言中所述的原因，对于可得的各种不同类型的仪器以及待测的各种不同类型的金属、合金和碳化物（硬质合金）的每一种，将氧的测定条件规定出来是不现实的。应该指出，特别当还原反应以固态进行且连续加热时，反应可能较慢，氧化物还原达到完全的时间将取决于氧的含量。

针对某一特定类型的材料的测试和某一给定的氧含量范围，建议通过预先试验确定最佳条件。一般采用对同一样品进行系列化（条件）试验，提高还原程度（升温或延长反应时间）直到氧含量测试值达到最大恒定值。其它试验条件或参数（如，金属浴的采用）也可作相应的变化。

特别建议采用与样品同类的有证标准物质来验证或校正所选的工作条件。

2）空白试验和校正　通常，空白试验是在与测定样品所选定的条件相同的测试条件下进行，但不含试料。

必要时，按仪器制造厂家提供的说明书来校准或检定仪器是否处于正常工作状态，一般用纯气（CO，CO_2）或经检定的氧含量标准物质进行校正。

3）测试　按仪器使用说明书结合所选用的试验条件进行测试。

（6）结果的表述

1）允许差　两次测定的差值应不超过表 3.2-20 中的所列值。

2）最终结果　报出两次测定的算术平均值，并按表 3.2-20 进行修约。

表 3.2-20　结果的表达

氧含量/%	两次测定结果的最大允许偏差	结果精确至/%
0.005	平均值的 20%	0.0005
> 0.005 ~ 0.01	平均值的 10%	0.001
> 0.01 ~ 0.02	平均值的 10%	0.002
> 0.02 ~ 0.05	平均值的 5%	0.002
> 0.05 ~ 0.1	平均值的 5%	0.005
> 0.1 ~ 0.2	平均值的 5%	0.01
> 0.2 ~ 0.5	平均值的 5%	0.02
> 0.5 ~ 1.0	平均值的 5%	0.05
> 1.0 ~ 2.0	平均值的 5%	0.1

19　ISO 4496：1978　金属粉末　铁、铜、锡和青铜粉末中酸不溶物含量的测定

（1）范围

本国际标准规定测定铁、铜、锡和青铜粉末中不溶于普通矿物酸的非金属材料近似含量的方法。

所谓的不溶物系指通常被认为是不溶于酸的二氧化硅和硅酸盐、碳化物、氧化铝、粘土或其他难熔氧化物，它们或者存在于制取粉末的原料中，或者是在生产过程中被带入。

（2）适用领域

本方法适用于无润滑剂的铁、铜、青铜粉末以及铜和锡的混合物粉末。

（3）试剂

分析中，只用认可的分析纯试剂、蒸馏水或相当纯度的水。

所需要的试剂见表 3.2-21。

（4）仪器

1）实验室天平，具有足够的载量，称量精确到 ± 0.000 1 g。

2）玻璃过滤漏斗，直径约 60 mm。

3）中速滤纸，直径约 110 mm。

4）炉，工作温度 900 ~ 1 000℃。

5）石英玻璃或瓷坩埚，在 900 ~ 1 000℃下预热到恒定

重量，在干燥器中存放。

表 3.2-21 试剂

粉末种类	试剂	密度 ρ/g·mL^{-1}	溶液浓度
铁	盐酸	1.19	1+1
	盐酸	1.19	1+25
	硫氰酸钾		5%
	硝酸	1.42	浓的
铜 锡 青铜	盐酸	1.19	浓的
	硝酸	1.42	1+1
	过氧化氢		30%
	醋酸铵		20 g/L
铜 青铜	二乙基二硫代氨基甲酸钠		4%
锡	硫化钠、硫化氢		

（5）取样

1）用两份试样测定不溶解物质含量。

2）一份试样质量约为 5 g。

（6）试验步骤

1）铁粉

① 称取约 5 g（质量 m_1）的试验试样，精确到 0.000 1 g，置于玻璃烧杯中。

② 小心加入 100 mL 盐酸，用表皿盖住烧杯。在室温下静置该溶液，到反应完成为止（无氢气进一步逸出）。

如果将碳化物排除在不溶物之外，则按照第 1）条的规定将 20 mL 硝酸加入盐酸中，然后按第③条至第⑥条规定进行。

③ 把玻璃烧杯放在加热板上，把溶液加热煮沸，保持煮沸约 1 min。然后，加入 150 mL 水，再加热煮沸，保持沸腾约 1 min。让溶液冷却，静置沉淀 5 min。

④ 用中速滤纸过滤该溶液，用热水和热盐酸交替洗涤残留物，反复洗涤，直到在洗涤水中例如用硫氰酸钾查不出铁盐为止。

⑤ 称量坩埚，精确至 0.000 1 g（质量 m_2），把带有残留物的滤纸放在坩埚内。把坩埚放在加热板上干燥并烧焦滤纸。放在 900 ~ 1 000℃的炉内加热，直到冷却后带有残留物的坩埚的两次连续的称量差不大于 0.000 1 g 为止。让坩埚在干燥器内完全冷却。

⑥ 测定带有残留物的坩埚的重量，精确至 0.000 1 g（质量 m_2）。

2）锡、铜和青铜粉末

① 称取约 5 g（质量 m_1）的一份试样，精确至 0.000 1 g，置于玻璃烧杯中。

② 小心加入 50 mL 盐酸，用表皿盖上，放在加热板边缘上，在低温下浸渍至少 30 min。

③ 取下烧杯，缓慢冷却，小心加入 50 mL 盐酸，等待开始反应，在约 10 min 以后开始反应，在反应完全后，再加入 50 mL 盐酸。

④ 将烧杯放在加热板上，加热溶液至沸腾。保持沸腾直到体积减到 1/2 为止。

如果残留物是黑色的，则从加热板上取下烧杯，小心加入几毫升过氧化氢沸腾 2 mi。用过氧化氢重复处理直到未留下黑色残留物为止。

⑤ 慢慢地加入 50 mL 热水，再加热到沸腾。保持沸腾约 1 min。让溶液冷却，并静置 5 min。

⑥ 用滤纸滤过溶液，首先用热盐酸洗涤残留物，最后热水洗涤。用水重复洗涤，直到

a）对铜和青铜粉末，不能用二乙基二硫代氨基甲酸钠在洗涤水中，检验出铜盐为止。

b）锡粉末，在洗涤水中，不能用硫化钠或硫化氢检查出锡盐为止。

如果怀疑硫酸铅的存在，用热醋酸铵溶液洗涤一次或二次，然后用水洗涤。

⑦ 称量坩埚，精确至 0.000 1 g（质量 m_2），把带有残留物的滤纸放在坩埚内。将坩埚放在加热板上干燥，并烧焦滤纸。放在炉温 900 ~ 1 000℃的炉内加热，直到冷却后带有残留物的坩埚的两次连续称量差不大于 0.000 1 g 为止。让坩埚在干燥器内完全冷却。

⑧ 测定带有残留物的坩埚的质量，精确至 0.000 1 g（质量 m_3）。

（7）结果表示

1）酸不溶物含量 AIC，以质量百分数表示，由下式算得

$$AIC = \frac{m_3 - m_2}{m_1} \times 100\%$$

式中，m_1 为试样质量，g；m_2 为干的经预热的坩埚的质量，g；m_3 为带有残留物的坩埚的质量，g。

2）计算每次测定的结果，精确至 0.01%。

3）两份测定的最大允许差不超过平均值的 10%，或绝对值的 0.2%，以大者为准。

4）报出两次测定的算术平均值，含量小于或等于 0.25% 时，修约至 0.02%，含量大于 0.25% 时，修约至 0.05%。

20 ISO 13944:1996 含有润滑剂的金属粉末 润滑剂含量的测定 修正的索格利特（Soxhlet）萃取法

（1）范围

本标准规定了含润滑剂金属粉末中润滑剂含量的测定方法。这种方法也适用于测定元素含量的粉末样品的预处理，例如石墨和氧，润滑剂的存在对测定是有干扰。

应用此方法的条件是用于萃取润滑剂的适宜溶剂已知并易于得到。

（2）原理

用适宜的溶剂把润滑剂从称量好的试料中萃取出来，萃取后，再称量试料，计算损失的质量百分比，即被萃取出的润滑剂的含量。

萃取后的试料，可以用来测定其他成分的含量，而不受润滑剂的影响。

（3）装置和试剂

1）分析天平，能够一起称量试料和烧结玻璃过滤坩埚，精确到 1 mg。

2）索格利特装置，如图 3.2-43 所示，接口处不得涂油脂，由下列部件组成：

① 球状冷凝器。

② 索格利特萃取器，容积 150 ~ 200 mL。

③ 烧结玻璃过滤坩埚（孔径分级 P160），滤纸（滤过速率 1 000 mL/min），玻璃棉和有一定长度的玻璃管（直径 30 mm，长度满足 5.3 中所提的要求）。

如果试样的润滑剂含量小于 0.5%，以上的器具都应在使用前用溶剂冲洗一遍。

④ 圆底烧瓶，容积 500 mL，内含肋沸物。

⑤ 加热罩，具有足够的功率，能够以不小于 25 mL/min 的速率蒸发溶剂。

3）有机溶剂，适合萃取所含的润滑剂，例如甲苯和石油醚。

吸入甲苯之类的有机溶剂的蒸气是有害的。

（4）试料

1）取两份试料进行测定。

2）通常，试料按接收状态进行取样。

3）如果润滑剂含量小于等于 2%，每份试料的质量约为 50 g；如果润滑剂含量大于 2%，每份试料的质量约为 25 g。

（5）步骤

1）把滤纸和玻璃棉塞放入过滤坩埚中，一起称量（m_1），精确到 1 mg。

2）试料放在坩埚底部的滤纸上，用玻璃棉塞塞好，称其总量（m_2），精确到 1 mg。

3）把坩埚及其盛装物放入索格利特萃取器中，用玻璃管的长度使坩埚上沿与虹吸管的上弯持平。

4）在圆底烧瓶中注入大约 300 mL 的溶剂，并与索格利特萃取器相连接，如图 3.2-43 所示。

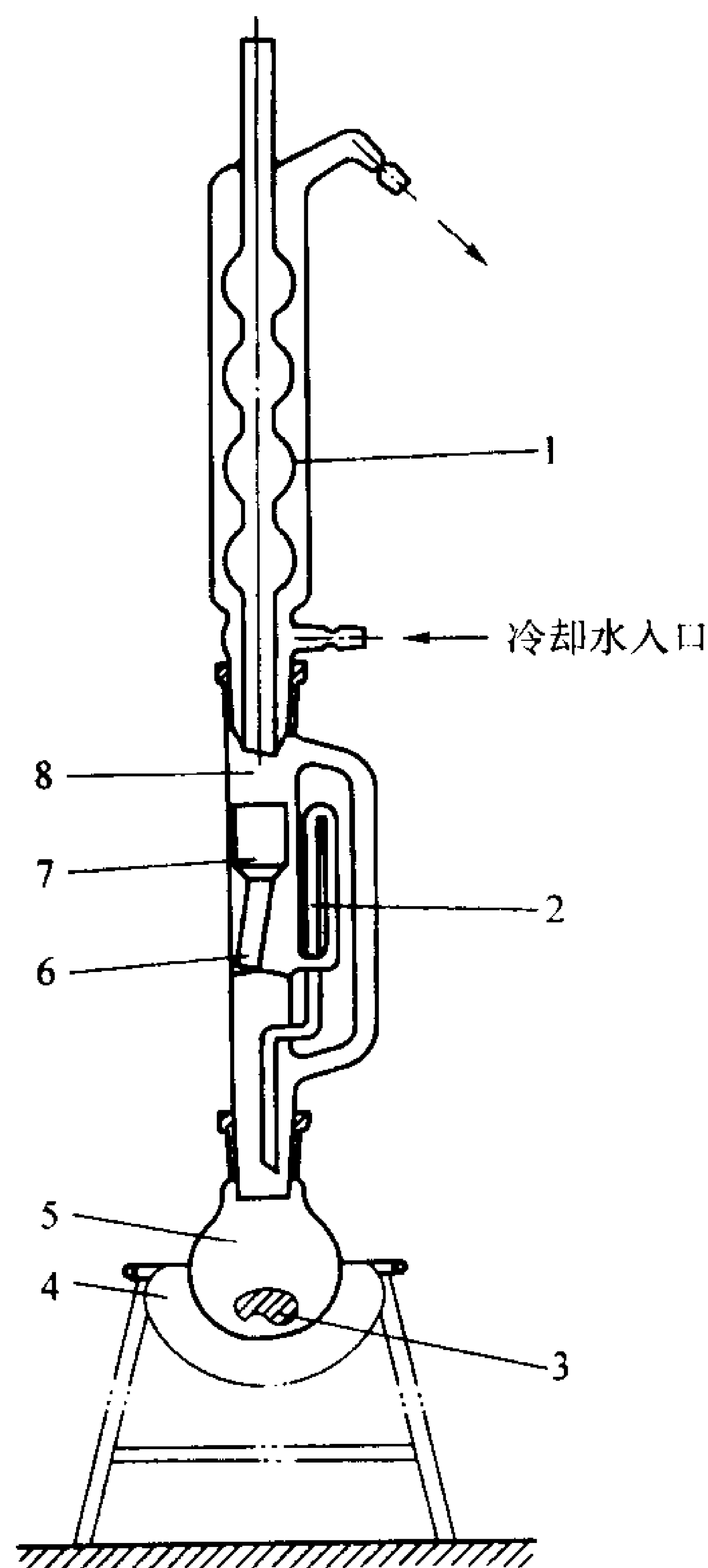


图 3.2-43　索格利特装置

1—球状冷凝器；2—虹吸管；3—助沸物；4—加热罩；5—圆底烧瓶；6—玻璃管；7—烧结玻璃过滤坩埚；8—索格利特萃取器

5）加热溶剂到沸点。在此，建议做一个预备试验，以确定对于给定的粉末 - 溶剂组合完成萃取所需的最短时间，通常这段时间不超过 30 min。例如，对于含 0.85 硬质酸锌的粉末，用甲苯做溶剂，要完成一个萃取周期只需 10 ~ 20 min。这个预备试验中所确定的时间可以更进一步地应用到相同粉末 - 溶剂组合的其他试验中。

6）萃取结束后，把坩埚及其盛装物从索格利特萃取器中移开，并在蒸发皿上吸干。然后装入新溶剂，再吸干。在最后的清洗过程中，把坩埚装满乙醚（确保坩埚及其盛装物的温度低于 30℃，以防止着火），然后再吸干，让残余乙醚在 15 min 内蒸发掉，以防止着火。此后，把坩埚放置在 110℃的烘干箱内保持 30 min。

7）在干燥器内冷却后，称坩埚及其盛装物的质量（m_3），精确到 1 mg。

8）用小勺舀出萃取后剩下的粉末混合物试料，以备粉末中其他组分的测定之用（例如：可用国际标准 ISO 4491 的测定碳或氧的方法之一来测定石墨的含量）。

（6）结果表示

1）润滑剂含量用质量百分数表示，由下式给出：

$$\frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100\%$$

式中，m_1 为坩埚、滤纸和玻璃棉塞的质量，g；m_2 为坩埚、滤纸、玻璃棉塞和试料的质量，g；m_3 为萃取后坩埚及其盛装物的质量，g。

2）两个测定值之间的最大偏差不得超过 0.1%。如果超过 0.1%，则舍弃结果，重做出两个新试料的测定值。

3）报出两个测定值的算术平均值，并修约到 0.05%。

21　ISO 13762：2001　粒度分析　X 射线小角散射法

（1）范围

本技术标准规定了利用 X 射线小角散射技术测定超细粉末粒度分布的方法。其适用粒度范围从 1 nm 到 300 nm。在数据处理中本标准假定颗粒是球形和各向同性的。

本技术规范所描述的方法也适合于颗粒悬浮液。

本技术规范不适用：

1）颗粒形状偏离球形太远的粉末，特殊认可除外；

2）颗粒有孔的粉末；

3）不同材质的混合粉末。

（2）符号和缩略语

SAXS	X 射线小角散射
x	颗粒粒度，球直径
Δx_i	颗粒尺度间隔的宽度，$\Delta x_i = x_i - x_{i-1}$
n	粒度间隔或粒度分级总数
$\overline{q}_{3,i}$	以体积或质量为权在 Δx_i 范围内频度分布的均值
$Q_{3,i}$	粒度 $x \leqslant x_i$ 的累积体积分数
ε	散射角
$\Delta Q_{3,i}$	落在粒度间隔 Δx_i 内的体积分数，$\Delta Q_{3,i} = \overline{q}_{3,i}\Delta x_i$
$\Phi(\zeta)$	球形颗粒的散射函数

$$\Phi(\xi) = 3(\sin\xi - \xi\cos\xi)/\xi^3,\quad \xi = \frac{\pi x}{\lambda}(\varepsilon^2 + t^2)^{1/2}$$

λ	入射 X 射线的波长
t	沿狭缝高度的角变量
$F(t)$	沿狭缝的高度方向的狭缝权重函数

（3）原理

当一束极细的 X 射线穿过一超细粉末层时，经颗粒内电子的散射，就在原光束附近的极小角域内分散开来。其散射强度分布与粉末的粒度分布密切相关。对于一稀疏的球形颗粒系散射强度 $I(\varepsilon)$ 可以用下面的积分方程式来描述：

$$I(\varepsilon) = c\int_{-\infty}^{+\infty} F(t)\mathrm{d}t\int_{x_0}^{x_n}\omega(x)x^3\Phi^2(\zeta)\mathrm{d}x \qquad (3.2\text{-}90)$$

式中，x_0 为最小颗粒粒度；x_n 为最大颗粒粒度；$\omega(x)$ 为以体积为权的粒度分布函数（未经归一化）；c 为综合常数。

从 x_0 到 x_n 的粒度范围可以分为 n 份，分割间隔 Δx 随着 x 的增大而增大。使 ω_i 表示在区间 Δx_i 内分布函数的均值；在一系列选定的角度上测量散射强度以获得 n 个强度 $I(\varepsilon)$ 的值。角度由式（3.2-91）确定：

$$\varepsilon_i = 2\sqrt{5}\lambda/\pi\,(x_{i-1} + x_i) \qquad (i = 1, 2, 3, \cdots, n) \qquad (3.2\text{-}91)$$

于是，可以近似地将积分方程（3.2-90）转变为下面的线形方程组

$$I(\varepsilon_i) = \sum_{j=1}^{n} a_{ij}\omega_j (i = 1,2,\cdots,n) \quad (3.2\text{-}92)$$

式中

$$a_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} F(t)\mathrm{d}t \int_{x_{i-1}}^{x_i} x^3 \Phi^2(\zeta)\mathrm{d}x \quad (3.2\text{-}93)$$

对于给定波长 λ、准直光路、粒度间隔数和特定的角度，在线形方程组中所有的系数 a_{ij} 是一组常数。测出狭缝权重函数 $F(t)$ 后，可以用数值积分法把这些系数逐个计算出来。随后，通过解方程（3.2-92）可以获得相应于每一区间的粒度的分布函数的均值 ω_i。在此基础上，相应于每一区间的粒度分布频度、体积分数，以及累积体积分数和平均粒径 $\bar{x}$ 都可以通过如下的公式计算出来：

$$\bar{q}_{3,j} = \omega_j / \sum_{k=1}^{n} \omega_k \Delta x_k \quad (j = 1,2,\cdots,n) \quad (3.2\text{-}94)$$

$$\Delta Q_{3,j} = \bar{q}_{3,j}\Delta x_j \times 100\% \quad (j=1, 2, \cdots, n) \quad (3.2\text{-}95)$$

$$Q_{3,j} = \sum_{k=1}^{j} \Delta Q_{3,k} \quad (j = 1,2,\cdots,n) \quad (3.2\text{-}96)$$

$$\bar{x}_v = \sum_{j=1}^{n} \Delta Q_{3,j}(x_{j-1} + x_j)/2 \quad (3.2\text{-}97)$$

线性方程组式（3.2-92）的求解有时涉及到一个病态变换问题，这可以通过优化系数矩阵，引入对角矩阵 B 和阻尼因子 η 来解决。用矩阵形式，式（3.2-92）可以改写为：

$$[A + \eta B]\ \omega = I \quad (3.2\text{-}98)$$

式中 $A = (a_{ij})_{n\times n}$；

$B = \mathrm{diag}(a_{11}, a_{22}, \cdots, a_{nn})$；

$0 < \eta < 0.3$

$\omega = (\omega_1, \omega_2, \cdots, \omega_n)$

$I = (I_1, I_2, \cdots, I_n)$

（4）试样的制备和要求

1）配制火胶棉溶液　取无小角散射效应的火棉胶和分析纯丙酮配制浓度约为5%～10%的火棉胶丙酮溶液。

2）散射试片的制备和要求

① 试片的要求　散射检测用试片必须遵守以下要求：

a）待测粉末在试片中的体积浓度小于1%；

b）待测试片的厚度控制在对所用X射线的吸收衰减率在50%～70%；

c）试片应当均匀，平整，无裂纹，而且粉末颗粒彼此间尽可能分散开来；

d）试片的尺寸要合适，例如，高20 mm，宽10 mm。

② 试片的制备　从粉末和溶液的各自密度和它们的X射线吸收系数估算需要的分量，根据第①条中的要求，称取一定质量的待测粉末，在粉末上倒入一定体积的火棉胶溶液。

在一个小烧杯中搅动悬浊液。如果溶液没有充分湿润粉末，在溶液中滴入润湿剂。

粉末在悬浊液中的分散，可以通过加入分散剂和/或经超声处理来改进。

将装入溶液的杯子放入一个温度从20℃～50℃，相对湿度不高于50%的烘箱，直到形成一个干的试样片。

3）干粉样品的制备　将干粉末放入一个特制的带狭缝的试样夹中。如果用这种方法制得的样品能符合散射试片的制备和要求第①条中的要求，则可以直接用于SAXS测试。

4）胶体溶液的制备　胶体溶液中的颗粒体积浓度应小于1%。防止胶体团聚，可以加入适当的表面活性剂。

在测试试样的制备过程中，所选择的方法不应影响颗粒的形态。

（5）仪器

所用仪器包括：

1）X射线发生器，电子电路控制柜，探测器和记录系统；

2）整个系统的综合稳定度优于1%；

3）小角散射测角仪；

4）计算机；

5）普通实验设备，如：分析天平，超声波发生器和烘箱。

（6）测试步骤

1）开启X射线衍射仪并使其预热。

2）按说明书调试和校准小角散射测角仪。

3）待仪器的状态稳定，按说明书调节测角仪。在探测器前插合适层数的吸收片，然后将探测器置于刻度上的0角度。记录X射线原光束强度作为测角仪0点的强度。

4）将试样夹在样品架上，或将胶体溶液样品注入到特制的样品槽中，再将样品槽插入测角仪的样品夹上。拿掉吸收光片。

5）在由式（3.2-91）确定的特殊角度，测量散射强度 $I_a(\varepsilon_i)$。总脉冲计数在每一个角度必须达到至少5 000。所测量的强度 $I_a(\varepsilon_i)$ 由样品发出的小角散射和散射本底组成。

6）取下样品。插入吸收片，再调节测角仪到0°，记录原光束的强度。其数值和第3）条中的记录的强度的相对偏差应不大于15%，否则，从第2）条开始重复实验过程。

7）将样品放在X射线窗口和测角仪第一狭缝之间。在和第5）条同样的试验条件下和角度下，测量散射本底，$I_b(\varepsilon_i)$。然而，对 $I_b(\varepsilon_i)$ 的脉冲计数不作规定。

8）从第5）条中的测量值减去第7）条中的测量强度，得到净小角散射强度。

$$I(\varepsilon_i) = I_a(\varepsilon_i) - I_b(\varepsilon_i)$$

（7）计算和结果的表达

1）计算

① 方程（3.2-92）的求解

用在第8）条中得到的值代入方程式（3.2-92）；借助于计算机可以求出每一个 ω_j。如果解不稳定或不完全合理，可代入式（3.2-98）。

② 频度分布和体积分数的计算

从每一级对应的 ω 分别通过式（3.2-94）、式（3.2-95），可以算出频度分布 $\bar{q}_{3,j}$ 和体积分数 $\Delta Q_{3,j}$。

③ 平均颗粒径的计算

由体积分数通过式（3.2-97）可以算出平均粒径。

2）结果的表达

结果可采用表格或图形格式表达，见ISO 9276—1。

① 表格形式

结果报告单按表3.2-22制表。

表3.2-22 结果的表达

粒度间隔 /nm	$x_0 \sim x_1$	$x_1 \sim x_2$	…	$x_{j-1} \sim x_j$	…	$x_{n-1} \sim x_n$
频率分布 $\bar{q}_3$/(%/nm)	$\bar{q}_{3,1}$	$\bar{q}_{3,2}$	…	$\bar{q}_{3,j}$	…	$\bar{q}_{3,n}$
体积分数 ΔQ_3/%	$\Delta Q_{3,1}$	$\Delta Q_{3,2}$	…	$\Delta Q_{3,j}$	…	$\Delta Q_{3,n}$
累积分布 Q_3/%	$\Delta Q_{3,1}$	$\Delta Q_{3,1}+\Delta Q_{3,2}$	…	$\sum_{k=1}^{j}\Delta Q_{3,k}$	…	100

平均粒度 $\bar{x}$ 用nm来表示。

② 图解表达

a）直方图　在一些情况下，可将第①条中表3.2-22中

第一、二列的数据，绘制成直方图。图 3.2-44 为直方图的示意。

在图 3.2-44 中，每一个矩形柱的面积代表了相应的分数 ΔQ，直方图下的全面积被归一化为 100%。

b）累积分布图 Q_3（x）　用表 3.2-22 中的第一、四列可以很方便地表示出一条累积曲线。图 3.2-45 为累积分布曲线的示意，连续曲线由适当的插值算法得出。曲线上的每一点对应一个比给定粒度 x 小的百分数。中位径 x_{50} 可以很容易地从图中累积百分比达 50%处求出。

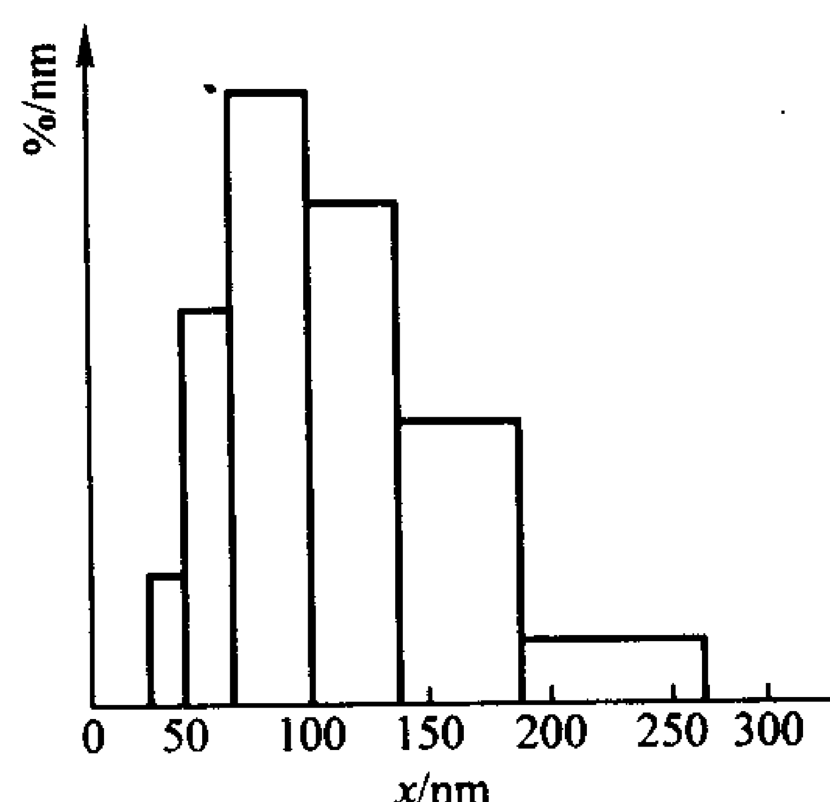


图 3.2-44　频度分布 $\bar{q}_3$（x）的直方图

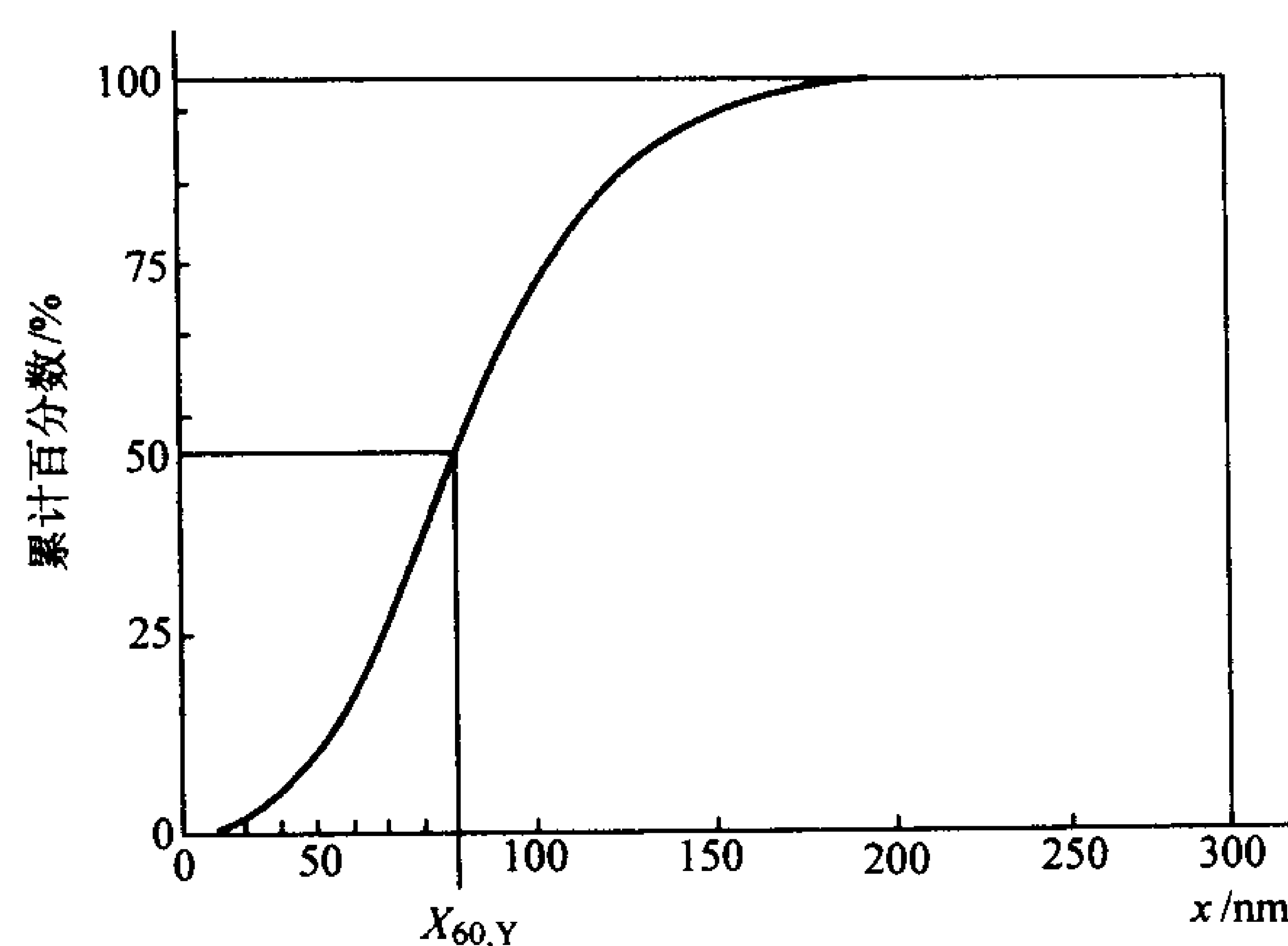


图 3.2-45　累积分布曲线示意图

（8）验证

有必要定期对操作方法和仪器性能进行校核，以保证测试结果的准确性。在验证时，推荐使用已经定值的标准样品或粒度分布已知的“通用样品”。

编写：张晋远（钢铁研究总院）
　　　张宪铭（中国有色金属工业标准计量质量研究所）

参考文献

1 C Bernhardt. Particle Size Analysis. Chapman and Hall, 1994
2 T Allen. Particle Size Measurement. Chapman and Hall, 1997
3 姚德超等. 粉末冶金实验技术. 北京: 冶金工业出版社, 1990
4 O B Weiner, et al. Proc of the Symposium on Particle Size (orland, FL). American CHemical Society, 1996
5 B B Chaudhuri, N Sarkar. IEEE Trans. Pattern Anal. Machine Intell, 1995, 17: 72
6 黄胜涛主编. 固体X射线学(二). 北京: 高等教育出版社, 1990

第 4 篇

成 形 与 固 结

主　编　果世驹

编　写　林　涛　黄坤祥　林育全　韩凤麟
曹勇家　殷　声　高海燕　赵慕岳
向其君　熊惟皓

审　稿　中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

第1章 成形与压制工艺

1 粉末的成形与固结工艺

1.1 粉末成形技术

粉末冶金零件的生产技术有多种，这些技术涵盖高压力的模压到无压成形，例如粉浆浇注，其中高压力的模压占主要地位。模压过程中，粉末成形同时达到一定程度致密化。粉末冶金产品的成形也可以通过其它低压力的方法实现，这通常需要黏结剂保持零件形状，并通过烧结达到进一步的固结。其它的方法还包括全致密化工艺，这是一种在高温下施加高压力的方法，使粉末冶金零件的力学性能达到甚至超过锻造零件的水平。最后，粉末冶金零件的生产技术还包括制取高密度的零件的金属粉末喷射成形。

所有这些方法的基本目的是将粉末成形为有用的制品。粉末的成形和固结是一个复杂的问题，选择成形/固结方法时需要做出多方面的判断，包括：①所用粉末的类型（如球形、海绵状、片状）；②粉末的化学组成及加入方式（如预合金化、元素粉混合、部分合金化）；③所用的刚性或柔性模具；④所用的黏结剂或润滑剂；⑤使用粉末喷射成形直接将雾化的粉末固结。

本节简要介绍并对比粉末的成形和固结方法，其详细内容将在本篇其他章节中介绍。这里重点简要描述粉末零件的成形方法及对比一般粉末压制方法，如表4.1-1所示。不同压制或成形技术之间的差别是由生产和应用中的很多因素确定的，例如粒度、所需的最终密度以及形状复杂性。

表4.1-1 压制方法的选择

工艺	粉末轧制	冷等静压	模压	温压	冷锻	爆炸成形
压力	低	中等 400 MPa	高 700 MPa	高 700 MPa	很高 >800 MPa	很高 >1 GPa
温度	室温	室温	室温	室温	室温	很高
模具	硬	软	硬	硬，加热	硬	软
变形速率	低	低	高	高	高	很高
连续	是	否	否	否	否	否
加压方向	1	3	1	1	1	1
形状复杂性	低	中到高	高	中等	中等	低
聚合物含量	低，0.1%	无	低，0.5%	低，0.6%	无	无
精度	高	低	高	高	中等	低
应用范围	中等	中等	宽	窄	窄	很窄

粉末成形方法一般分为以下几类：

1）加入黏结剂的挤压　长的形状，细的粉末，恒定的截面，较简单的形状；

2）注射成形　复杂形状、小的零件，高性能材料；

3）粉浆浇注　非常大的结构，恒定的壁厚，低的精度；

4）带材浇注　平带，细粉末，非常简单的形状。

这些方法一般使用黏结剂将粉末颗粒黏结在一起形成所需的形状，接着通过烧结将颗粒固结到较高的密度。零件是在较低的压力（与模压相比）下成形的，生坯（未烧结的）孔隙度在40%到60%之间（不考虑可被脱除的黏结剂）。大多数黏结剂是聚合物，例如矿物油或聚乙烯。不同的粉末成形过程通常使用以下黏结剂。

1）挤压

① 56%水，25%甲基纤维素，13%甘油，6%硼酸；

② 72%水，12%羟丙基甲基纤维素，8%甘油，4%聚丙烯酸铵，4%硬脂酸铵；

③ 65%聚乙二醇，30%聚乙烯缩丁醛，5%硬脂酸。

2）注射成形

① 69%石蜡，20%聚丙烯，10%巴西棕榈蜡，1%硬脂酸；

② 75%花生油，25%聚乙烯；

③ 50%巴西棕榈蜡，50%聚乙烯；

④ 55%石蜡，35%聚乙烯，10%硬脂酸。

3）粉浆浇注

① 96%水，4%木质磺酸钠，痕量的硝酸钙；

② 93%水，4%琼脂，3%甘油；

③ 99%水，1%藻酸铵；

④ 97%水，3%聚乙烯醇。

4）带材浇注

① 77%水，9%聚丙烯酸酯乳液，9%甘油，3%聚丙烯酸铵，2%氢氧化铵；

② 80%甲苯，13%聚乙二醇，7%聚乙烯醇缩丁醛；

③ 47%矿物油精，24%异丙醇，8%聚乙烯醇缩丁醛，8%邻苯二甲酸二丁酯，5%聚乙二醇，5%硬脂酸，3%鲱鱼油。

在大多数情况下，整个工艺需要4个步骤：

1）制备粉末－黏结剂的原料；

2）使用专用模具成形；

3）脱除黏结剂；

4）烧结致密化。

原料配方中包括粉末与所选择的黏结剂，二者的混合比例应满足流变学要求。成形技术有多种，但制造所需的形状的关键是聚合物对粉末的润滑。低压成形如粉浆浇注，需要大量的黏结剂。高压成形可以使用含有更多粉末的高黏度混合料。如果需要，可以通过加热或加入溶剂控制聚合物的黏度。

成形后需要脱除黏结剂（脱蜡），并将剩余的粉末结构进行烧结。这两个步骤可以组合在一个加热循环中。烧结致密化过程产生明显的收缩，最终的尺寸取决于成形的均匀性。

（1）粉浆浇注

在这种方法中，首先使用液体载体和粉末制成低黏度的粉浆（通常10~50 Pa·s），混合均匀后倒入用石膏制作的多孔性模具中。载体蒸发并被多孔性模具吸收，从而得到所需形状的生坯。为了获得所需力学性能，需进行烧结，使颗粒之间形成结合。这个工艺更多应用于陶瓷粉末，最广泛的用途是用于制造陶瓷的卫生洁具。粉浆浇注很少用于金属粉末。对于钢粉，最大的应用是原型和试验工具钢的快速制造。由于模具便宜，对于较大制品，粉浆浇注可明显节省成本。

（2）带材浇注

带材浇注使用与粉浆浇注相似的低黏度混合物，由粉末、水和聚合物组成，但成形步骤是将混合物沉积在运动的

聚酯薄膜上。随着水的蒸发，颗粒粘结在一起形成薄带。这种方法用于制造均匀的和长、薄、平的制品，例如薄带。粘结剂和粉末的很多特性与粉浆浇注相似。成形之后，水或溶剂蒸发，留下的黏结剂将颗粒粘结在一起。

带材浇注广泛用于制造电池电极、铜焊层、微电子基板以及小批量的钢带。图4.1-1所示为带材浇注工艺过程。粉末－黏结剂粉浆浇注到从一个受控的开口经过的运动纸带或塑料带上。用刮粉刀将粉末刮平形成连续的薄带。随后，黏结剂中的一种组分蒸发，剩余黏结剂的黏结强度足以在烧结之前的分离过程中，将粉浆浇注带与基带分离开。带材浇注的黏结剂与前面所述的相似，通常包括丙烯酸树脂、蜡、聚乙烯醇和聚乙烯缩丁醛。

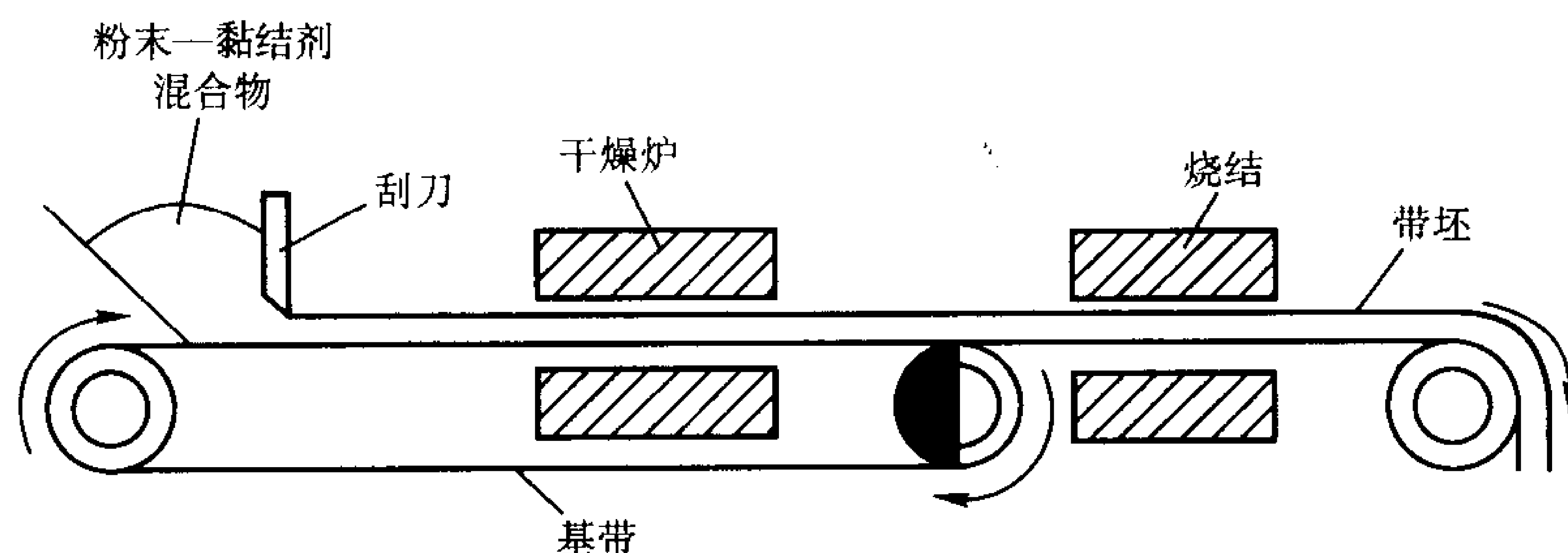


图4.1-1 带材浇注工艺示意图

(3) 冷冻浇注

这种成形方法使用水并通过冷冻成形，水中含有聚乙烯醇或胶乳。粉末－黏结剂混合物浇注到刚性模具中后，将其冷冻在模具中。此后，通过真空蒸发（冷冻—干燥即升华）将生坯中的冰去除，留下聚合物成分将颗粒粘结在一起，以便进行后续处理。水的升华慢，至少需要几小时。最后，将粉末烧结到高密度。冷冻—升华—烧结的工艺主要应用于大的制品，不锈钢是首选的材料。目前生产的目标零件的质量大于1 kg，并具有适当的生产率，通常每天几件。

(4) 金属和陶瓷的注射成形

目前，注射成形已经是一种比较普遍的钢粉成形技术。注射成形技术能够与很多其它成形技术竞争，因为它克服了塑料固有的性能限制，传统粉末压制的形状限制，切削加工的成本、等静压和粉浆浇注的生产率以及铸造的缺陷和公差限制。

注射成形制造零件所用的粉末种类包括金属、合金和陶瓷材料，如下所述：

元素粉　铍、铜、铁、金、钼、镍、铌、银、钛、钨；

合金粉　青铜、钴基、金基、Hastelloy、Inconel、Invar、铁－镍、铁－硅、Kovar、镍基、铌基、不锈钢、钢、Stellite、Sterling银、高温合金、工具钢、钨基重合金；

陶瓷和化合物　Al_2O_3、Al_2O_3-Cr_2O_3、AlN、$MgFe_2O_4$（铁氧体）、羟基磷灰石$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$、莫来石（$3Al_2O_3$-$2SiO_2$）、Ni_3Al、SiO_2、SiC、Si_3N_4、$MgAl_2O_4$、TiO_2、Y_2O_3、ZrO_2；

金属陶瓷和复合材料　Al_2O_3-SiC、Al_2O_3-ZrO_2、Mo-Cu、NbC-Ni、Ni_3Al-Al_2O_3、Si_3N_4-SiC、SiO_2-Si、TiC-Ni-Mo、W-Cu、WC-Ni、WC-TaC-Co、ZrO_2-MgO、ZrO_2-Y_2O_3。

这里没有列铝和镁，因为这两种活泼金属的粉末表面形成氧化物，在烧结过程中难以去除。不锈钢是注射成形零件中最广泛使用的材料，其它的材料如图4.1-2所示。不锈钢316L是最常用的合金，也使用铁素体和双相不锈钢。

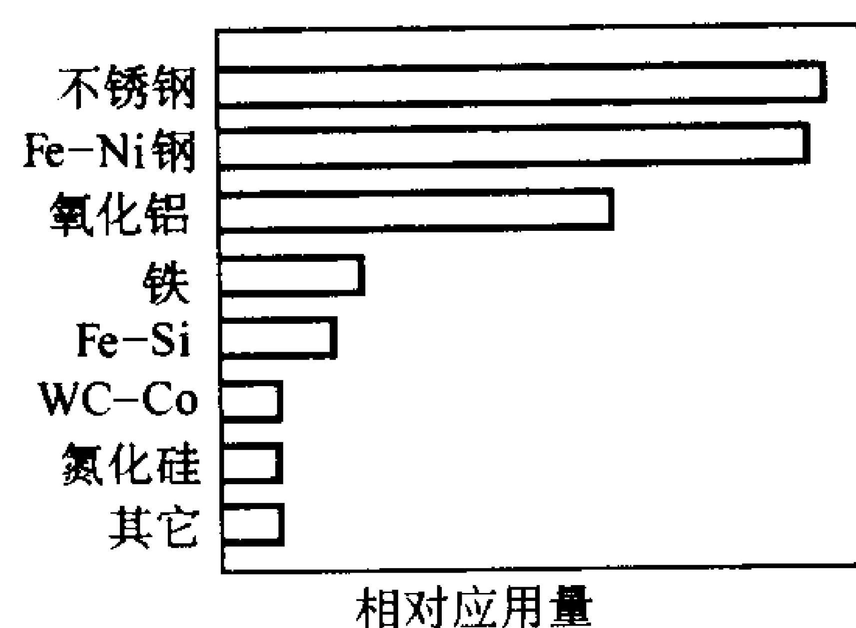


图4.1-2 不同材料在粉末注射成形中的相对使用量

注射成形从实验室很快转化到工业生产是基于两个原因。首先，与传统制造工艺相比，在明显降低成本的情况下可获得精确的形状；其次，使用细粉促进了烧结过程，能获得高的性能。工艺本身高的潜在优势也促进了其自身的发展。随着技术早期获得成功应用，细粉以及颗粒原料的供应逐渐增多。现在仍在努力开发更有效、更经济的生产细粉（$<20\ \mu m$）的方法，特别是供应注射成形工艺。

在注射成形的状态下，生坯通常包括体积分数约65%粉末和约35%黏结剂。因此，在脱除黏结剂后，产生大量收缩才能使制品的相对密度达到95%～98%。致密化过程必须严格控制尺寸变化，任何的形状畸变将导致零件成为废品。因此，颗粒在黏结剂中均匀分布是关键因素。并且，为了减少污染，黏结剂必在烧结之前完全脱除，或者必须在烧结过程中参与合金化。

黏结剂/增塑剂也应用于长制品的挤压成形，而不仅是应用于注射成形单个的零件。黏结剂在加热的料筒内软化，粉末通过模具后挤压成所需的形状。使用这种技术，可以成形细长的零件、中空的管、具有多个空腔的管以及其它复杂的形状。

(5) 快速原型成形技术

快速原型成形技术包括制作模板、零件模型、原型模具以及全功能零件的快速方法。快速原型成形技术取决于粉末冶金的变量，例如选择性烧结、粉末喷射、直接喷射的喷墨技术以及沉积技术。

1.2 粉末压制方法

粉末在高压力下的压制有多种方法（表4.1-1），所施加的压力将粉末压实并减少孔隙度，并使颗粒变形。在粉末压制方法中，粉末冶金零件生产最普遍使用的方法是刚性模的单轴向压制。这种方法使用简单的模具直接成形，是一种节约成本的方法。

但是，压制方法固有的不足之处是，生产的零件压坯密度分布不均匀，导致最终烧结的零件尺寸变化。这是由于应力通过粉末颗粒的传递是不均匀的，即使是等静压也是如此。在刚性模中压制时，应力通过粉末传递的均匀性以及压坯的密度分布均匀性，都不如等静压。

理解这个问题可以从考虑模腔内角附近的流动入手。当处于封闭的刚性模内的液体受到压力时，无论液体是否在角附近流动，液体传递到模具内表面上的力是均匀的。但压制粉末并非如此，因为粉末能承受剪切力，可是液体则不能。粉末只在施加压力的方向而不在角附近移动。这种现象示于图4.1-3，其中示意地表明在具有侧臂的模具中压制粉末的

情况。如果压力仅作用于上模冲（图 4.1-3a），则粉末仅在模具的垂直方向受压，而处于水平部位的粉末仍然是松散的（图 4.1-3b）。为了压紧侧臂，必须同时对上模冲和侧模冲施加压力（图 4.1-3c）。

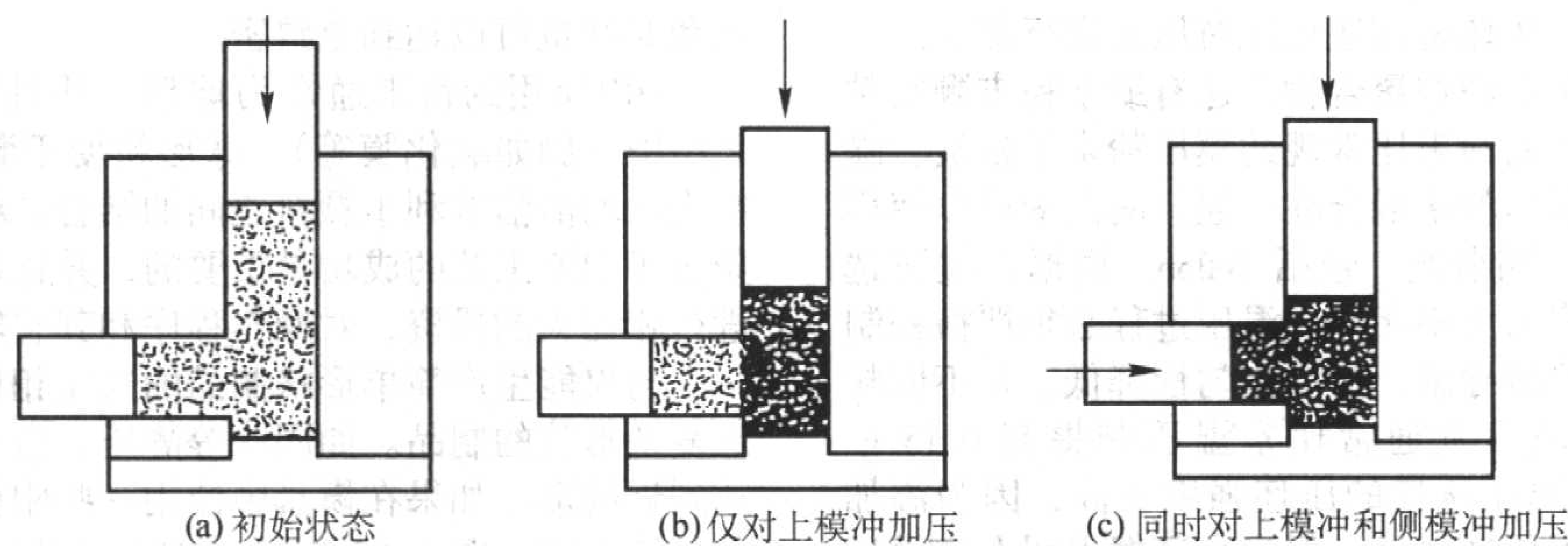


图 4.1-3　具有侧臂的压坯密度分布

1.2.1　单轴向模压

在金属粉末的单轴向压制过程中，施加在粉末上的压力是通过沿垂直方向运动的模冲实现的。利用仅在垂直方向运动的模冲将金属粉末在刚性模中压制成形时，对所制造的零件形状形成了一定的限制。具有凹角以及与垂直方向成一定角度的孔的零件，一般不能采用压制方法制造。

在压制过程中，粉末只在施加压力的方向流动还会产生另外一个后果。当零件在压制方向具有不同的台面高度时，如果仅用一个下模冲压制，则生坯不同台面的密度不同。为得到较均匀的密度，每个台面需要使用单独的模冲成形。这些模冲的移动必须使各个台面的松装粉末高度对生坯高度之比（即压缩比）相同。图 4.1-4 示意地比较了使用一个下模冲与两个独立下模冲的压制。

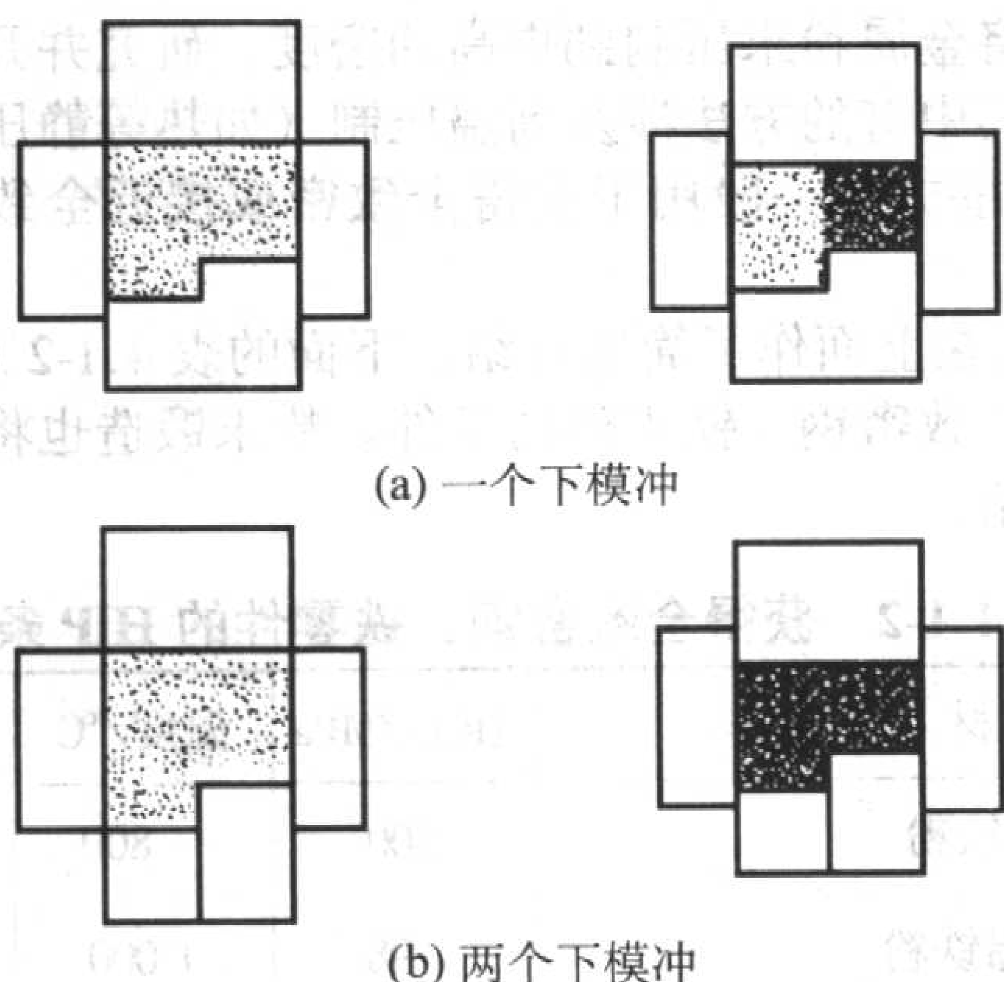


图 4.1-4　两个台面压坯的密度分布

即使是在压制方向上只有一个台面的压坯，由于模壁与粉末之间的摩擦力，压坯在压制方向的密度也是不相等的，如图 4.1-5 所示。对上、下模冲同时施加压力将改善压坯的密度分布。在给定压力下压制的圆柱形压坯，其压坯密度和密度分布取决于模冲的横截面积对模壁面积之比。这一比值越大，密度将越高，密度分布越均匀，换句话说，短粗压坯比细长压坯的密度高。将润滑剂以粉末的形式与金属粉末混合在一起，可减小粉末颗粒之间以及粉末颗粒与模壁之间的摩擦，从而减小密度的差异。采用模壁润滑的方式，即在模壁上涂覆一薄层润滑剂，也能产生同样的效果。但在大规模生产中，模壁润滑的方式尚未被选用。

粉末压制过程中压力与压坯密度之间的数学模型和数学关系具有重要的理论和实用价值，在这一方面已有了大量的研究工作。

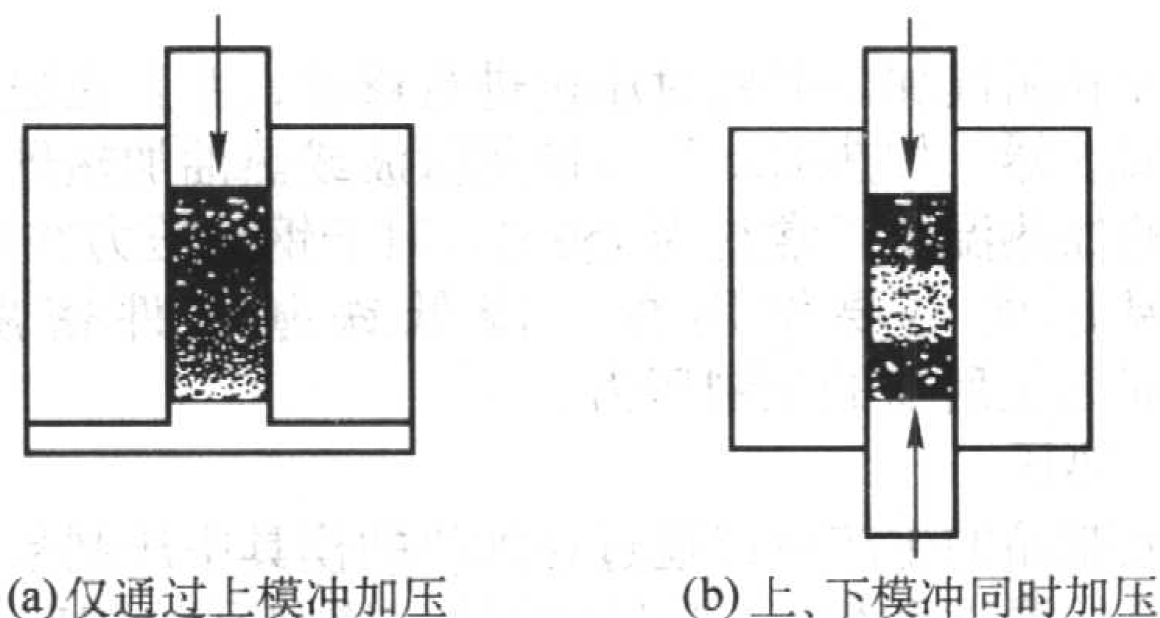


图 4.1-5　一个台面的长压坯的密度分布

(1) 刚性模冷压

刚性模冷压是最常用的粉末成形工艺，其过程大致为：将粉末装入模腔中，移动模冲封闭模腔，继续施加压力使模冲移动将粉末压缩。在最简单的情况下，只有一个模冲是运动的，阴模静止不动。但是，由于模壁的摩擦作用，压坯内存在密度梯度，最高的密度在紧靠模冲加压面处。浮动阴模台板，通过移动阴模减少摩擦作用，从而减小密度梯度。当上、下模冲同时施加压力时，压坯的中间面密度最低。随着压坯形状变复杂，需要较多的模冲才能获得令人满意的压坯密度。

通常，模压压坯的相对密度是 75%～85%。压坯密度基本与压力成一定的关系。在低密度下，较小的压力增高将导致密度的明显增大；但在高密度下，较大的压力增高也仅使密度有较小的提高。获得所需密度需要的压力受以下因素影响：粉末形状（如海绵状、片状、不规则状）；粒度和粒度分布；粉末的化学组成（如预合金化粉、混合的母合金粉）；润滑状态。

对于钢粉，通常使用 400 MPa 左右的压力可以达到相对密度 80%～85%。在获得相同压坯密度的前提下，高压缩性的粉末比低压缩性的粉末（如预合金化粉末）所需的压力小。即使用高压缩性的粉末可以在相同的设备上制造较大的零件，或者在相同的压力下可以获得较高的压坯密度。

刚性模冷压的优点是，由精确加工的模腔保证零件的尺寸控制，由机械式或液压式压机得到高压制压力，由机械化以及每批粉末之间的一致性保证工艺重复性，以及高的生产速率。刚性模冷压的局限性在于，由压机能力产生的尺寸限制，由模壁摩擦产生的高径比限制，低压坯强度的粉末压坯脱模裂纹问题，以及凹角和根切的固有局限性。可创造性地进行模具设计克服上述不足。

(2) 温压

温压是近年来开发的一项模压技术。在温压过程中，使用较低的温度使加入粉末中的特殊润滑剂软化或熔化，从而使摩擦大大降低。这里的摩擦指的是粉末颗粒与模壁之间以

及粉末颗粒之间的摩擦。使用这项技术，能达到很高的压坯密度，甚至相对密度超过92%。由于这项技术能获得高的压坯密度以及高的力学和物理性能，因此开辟了模压的新的应用领域。另外，高的压坯密度还允许对压坯进行加工。

通常在温压用粉末中添加聚合物，这有助于粉末颗粒粘结在一起。涂覆聚合物的粉末比常规的模压粉末价格贵，除非是使用简单的润滑剂与粉末混合在一起。润滑剂可以使用常用的硬脂酸盐或其它润滑剂，包括Teflon。根据涂覆所选用的聚合物种类，脱模力大不相同。温压过程必须严格控制温度，因为聚合物过热将导致产品的均匀性降低。在不同粉末的测试数据中，压坯密度通常比室温压制提高0.15 g/cm³。冷却到室温后，温压压坯的压坯强度较高，因为添加的聚合物冷却后提高了压坯强度。但没有证据表明在脱模过程中压坯强度增大，这意味着温压并没有减少脱模应力造成的压坯裂纹。因此，为避免裂纹的生成，脱模过程仍需要保持压力。

模冲和阴模加热需要对压机进行修改，并且在送粉系统中需要加热器。加热粉末可以使用微波或热油加热器。粉末和模具的加热温度通常约为150℃，对于钢粉压力在700 MPa左右。温压的主要作用在于降低铁基零件密度达到7.0 g/cm³以上所需的压制压力。

(3) 热压

较大制品的生产可以通过在加热的模具中压制粉末来实现。较高的温度和较长的保压时间，使制品的相对密度达95%以上，而所需的压力仅为冷压的三分之一或一半。热压难以达到全致密，一般残留的孔隙度为3%～5%。这有时限制了热压制品的应用范围，因为性能达不到全致密材料的性能。由此，热压制品常常用作镦锻、闭合模锻造以及其它消除残余孔隙度的变形工艺的坯料。有些金属，例如铍，常规制造方法就是热压，能达到很多应用所需的性能等级。

1.2.2　等静压

与刚性模的单轴向压制相比，等静压得到压坯的密度更均匀。在等静压中，压力从各个方向作用在柔性模具上，减小了摩擦，使所需的压坯得以成形。

(1) 冷等静压(CIP)

冷等静压使用柔性包套将粉末与加压的液体介质隔离开，制作包套的材料通常有乳胶、氯丁橡胶、聚氨酯、聚氯乙烯以及其它弹性的化合物。由于包套随着粉末的致密化而移动，因此减小了摩擦作用。并且，由于压力均匀地作用在包套上，所以理论上没有尺寸限制。高径比以及总体尺寸受高压腔的尺寸限制。模具中常常有刚性芯棒，由于粉末沿此芯棒滑动，因此芯棒需要涂覆减摩材料。

与模压相比，冷等静压由于减小了摩擦作用，从而得到更均匀的密度。压力容器的极限压力通常是415 MPa，但也能制造两倍于此压力值的压力容器。等静压设备虽然可以自动化（如干袋CIP），但生产率低于模压。并且由于使用柔性模具，其尺寸控制也不如模压。但柔性模具中也可以使用刚性件，用以获得所需的精确表面。

(2) 热等静压(HIP)

热等静压是一种多用途的近终形成形工艺，可以用于生产航天结构件和发动机零件、高合金钢和工具钢零件、钛合金、硬质合金以及复合材料等。

热等静压的目的是近终形以及全致密。抽气后，将粉末密封在不透气的包套中，包套在高温下可以变形。封装好的粉末在压力容器中加热并保温预定的时间。包套的材料包括低碳钢薄板、不锈钢薄板，甚至玻璃。加压介质一般使用惰性气体，如氩气，压力范围为100～300 MPa。热等静压的加热温度取决于材料，但一般热等静压的加热温度为1 100～1 200℃。应用于陶瓷和碳基材料的HIP设备能加热到1 500℃。HIP的致密化机制包括整体变形（有限量）、烧结和蠕变，后者对致密化起主要作用。经HIP处理后，相对密度通常达到98%以上，严格控制粉末的封装、压力、温度和时间也可以达到全致密。

HIP所用的粉末通常为球形，并且颗粒表面非常洁净，无污染（例如氧化膜等）。球形粉便于装入包套和处理，颗粒表面的清洁有利于颗料之间的结合。粉末处理以及避免污染对于HIP工艺的成功是重要的，并且还需要对装置与设备进行相当大的投资，对操作程序和其它辅助程序进行研究。

与仅能生产简单形状制品的热压相比，热等静压能够生产复杂形状的制品。如同冷等静压，由于使用柔性包套，能达到近终形。如果在模具中使用一些刚性件，还可以得到一些最终表面。图4.1-6对比了HIP与其他几种成形方法。

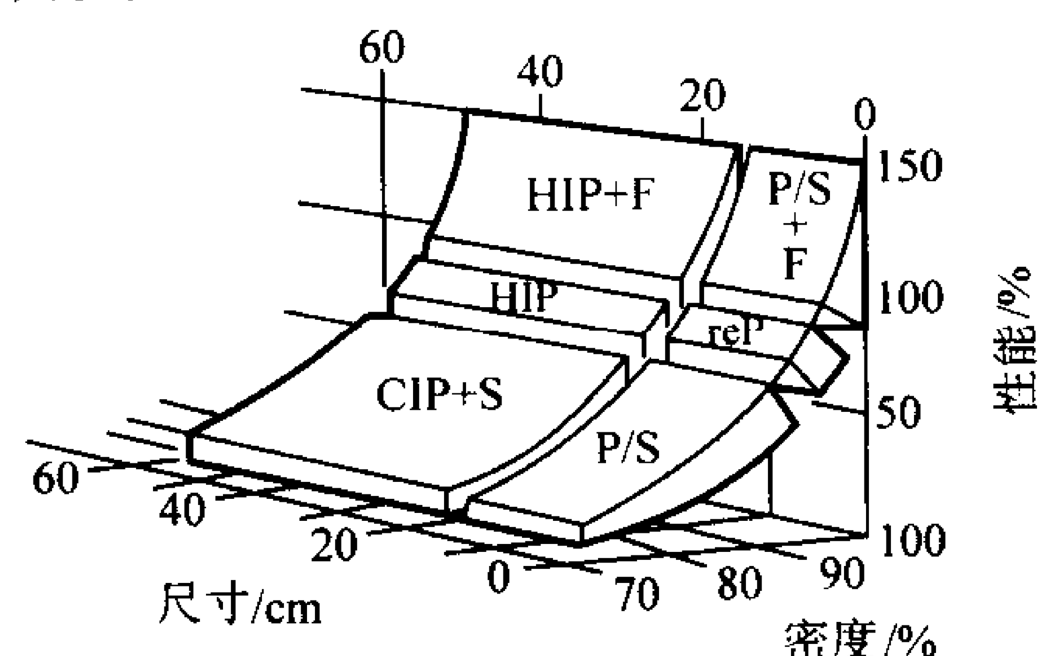


图4.1-6　几种成形方法在零件尺寸、相对密度和性能方面（相对于熔铸金属）的对比

P/S：压制和烧结；reP：压制、烧结和复压；
P/S+F：压制、烧结加锻造；CIP+S：冷等静压加烧结；
HIP：热等静压；HIP+F：热等静压加锻造

1.3　获得高密度的固结方法

为了将金属粉末压制到更高的密度，研究并开发了很多的方法。其中有的方法涉及高温压制（如热等静压、粉末锻造等），这些方法一般用于获得全致密或接近全致密的粉末冶金制品。

HIP已在上面作了简要介绍，下面的表4.1-2总结了HIP技术制造全致密钢、铁零件的条件。粉末锻造也将在下面进行简要介绍。

表4.1-2　获得全致密钢、铁零件的HIP条件

材　　料	压力/MPa	温度/℃	时间/h
4 μm羰基铁粉	200	800	1
75 μm海绵铁粉	98	1 000	1
70 μm低合金钢粉	150	800	1
190 μm马氏体时效钢粉	210	1 200	3
100 μm奥氏体不锈钢粉	160	1 150	3
120 μm马氏体不锈钢粉	150	1 150	3
65 μm Fe-10Al-5Si粉	200	1 000	1
80 μm工具钢粉	100	1 100	1
165 μm高温合金粉	69	1 200	3

除了高温压制以外的其它方法也可以使压坯达到较高密度。这些方法旨在将压坯压制到更高密度，或者使压坯的密度和应力分布更加均匀。但这些方法没有一个能达到大规模工业化应用的程度。

(1) 粉末锻造

在粉末锻造中，首先制造预成形坯，即将粉末冷压到相

对密度75%～85%并进行烧结；然后加热到锻造温度，再在模具中锻造到全致密的最终形或近终形。烧结步骤是可选择的，但通常选用它作为清洁（去除氧化）颗粒表面的步骤，和提高多孔性预成形坯的可加工性。

粉末锻造可以在热（1 100～1 200℃，钢粉）、温和冷的条件下进行。通常钢粉的锻造压力为550～950 MPa。多孔性预成形坯的可加工性差，为了避免工艺过程中出现缺陷，预成形坯的设计很关键。并且，必须避免局部表面的拉伸应力以及内部的液静张力。在正确的预成形坯形状以及良好的工艺控制下，粉末锻造零件具有好的组织结构、高的淬透性，以及优于铸造－锻造零件的性能。

实际过程中，锻造有两种类型。复压的预成形坯与锻造零件的形状几乎完全相同。而真正的锻造中，将发生明显的剪切变形，因为预成形坯的形状与锻件的形状不同。锻造零件的韧性和蠕变抗力的动态性能高于复压零件。

(2) 阴模旋转

Hammond和Schwartz报告了压制细雾化铝粉时阴模旋转的方法，使用硬脂酸锂在二癸醇中的悬浮液作为润滑剂。压坯为环形，外径38 mm，内径25 mm，高12.7 mm。压制过程中，芯棒是静止的，而阴模是旋转的。

静止压制和阴模旋转压制的效果明显不同。在静止压制时，所施加应力的20%消耗在模壁摩擦上；而阴模旋转压制时，仅消耗2%的应力。另外，在脱模压力方面，阴模旋转压制约为静止压制的一半。

(3) 三轴向压制

三轴向压制方法是对柔性包套中圆柱形粉末试样的周围施加侧限压力，同时一轴向载荷由轴向活塞施加于包套上，相当于圆周方向的等静压与轴向的单轴向压制的组合，如图4.1-7所示。

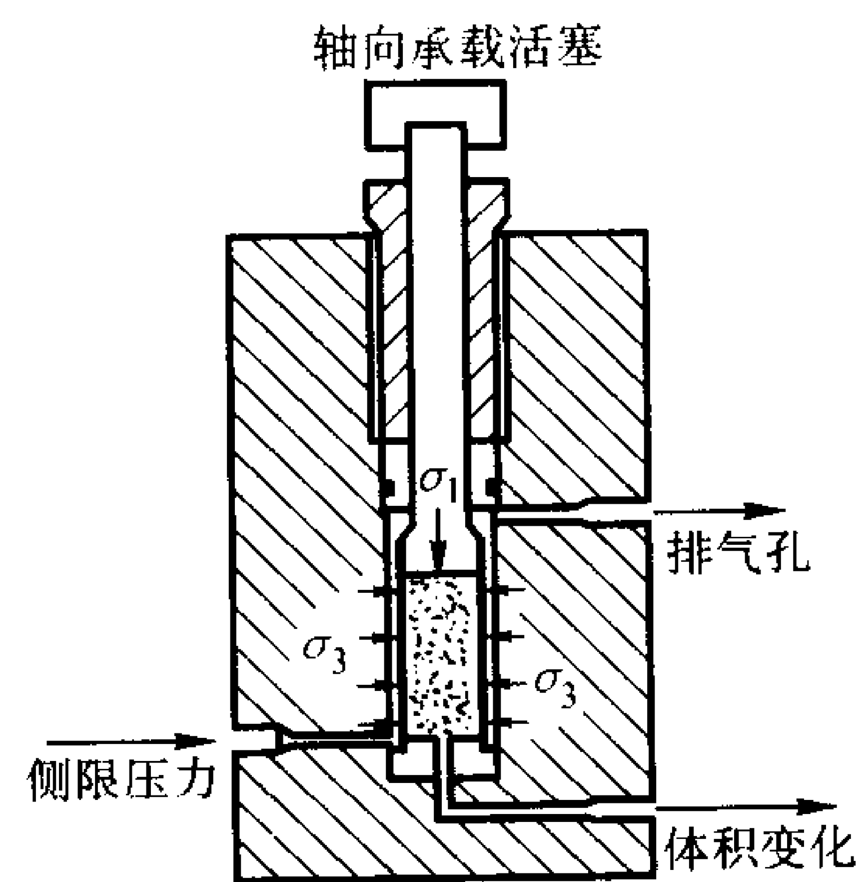


图4.1-7 三轴向压制示意图

用这种方法，可产生剪切应力，获得的压坯密度比常规压制高。或者压制到某一密度所需的压力低于单独使用等静压或单轴向压制所需的压力。例如，将水雾化铁粉压制到相对密度85%时，单轴向压制需要的压力为540 MPa，等静压需要的压力为415 MPa，而三轴向压制的圆周方向侧限压力为83 MPa，轴向压力为470 MPa。

(4) 高能高速成形

在液压机上压制时，施加压力的速率低；在某些机械压机上压制时则稍快。研究压力作用速率对压制的影响时发现，在高速压机（锻压机）上压制铁粉时，在一定的压力和一定的能量输入的条件下，可以得到较高密度的压坯。另外，可以将装在刚性模具中的粉末，由压缩气体高速驱动的活塞冲击上模冲实行压制，从而获得较高的生坯密度、高的生坯强度和较均匀的密度分布。

(5) 爆炸成形

爆炸成形是一种与高能高速成形法相似的方法。刚性模具中的上模冲受爆炸载荷驱动的活塞冲击。另外，将金属粉末装在橡胶模具中悬浮在水中，用爆炸载荷驱动活塞来冲击压力容器的水，也可实现爆炸成形。

爆炸成形的最简单方法如图4.1-8所示。将粉末装在钢管中，钢管两端由钢塞封闭。钢管周围放置炸药，由雷管引爆。雷管的位置要使炸药爆炸时，钢管均匀地向内塌陷。圆锥体和中空圆筒都可以用这种方法爆炸成形。

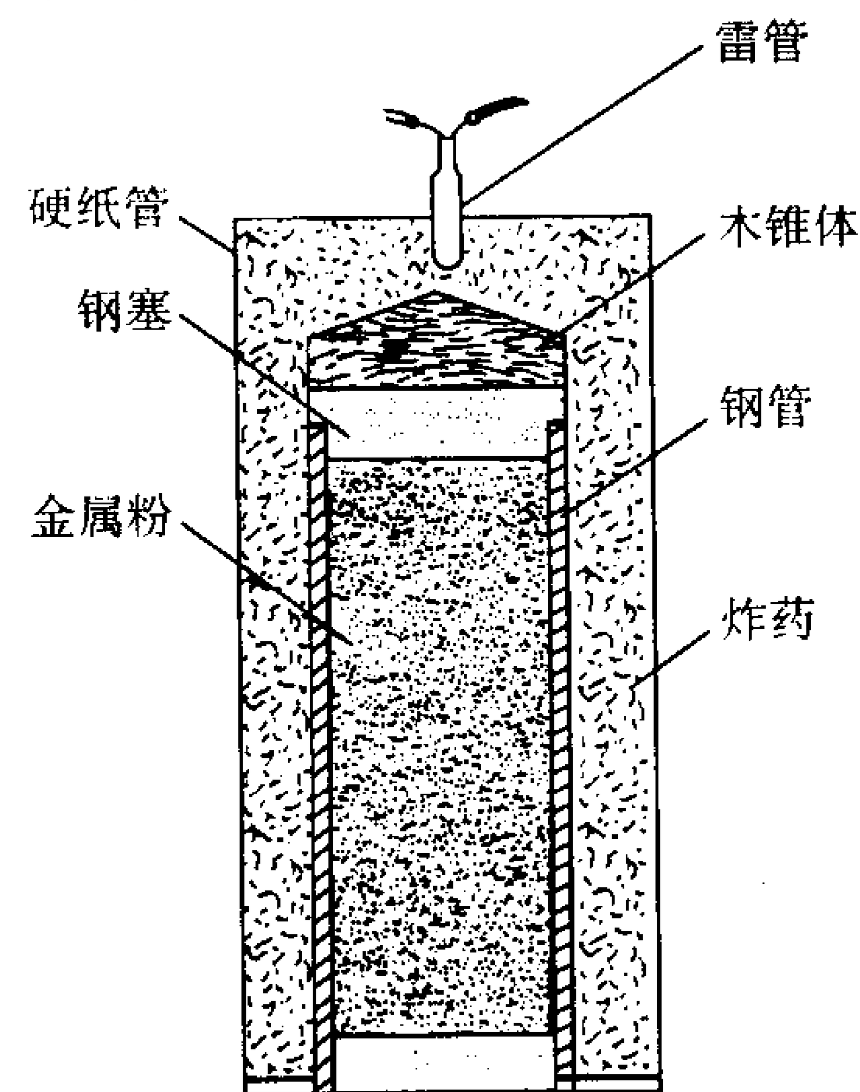


图4.1-8 钢管中粉末爆炸成形示意图

爆炸成形能达到接近全致密的水平，例如，铁粉和镍粉的相对密度可达98.1%，铜粉的相对密度可达98.5%，铝粉的相对密度可达99.0%。

(6) 振动压制

振动压制对于振实密度较高的粉末特别有效。与将粉末简单倒入容器中相比，在受控的条件下振动的粉末具有较高的相对密度。图4.1-9对比了羰基铁粉振动压制和常规压制的结果。可以看出，对于给定的密度，振动压制所需的压制压力远低于常规压制需要的压制压力。在很小的压制压力(2.4 MPa)下，压制过程粉末的塑性变形是非常小的。振动压制固结粉末的方法主要应用于硬的粉末，例如难熔金属和硬质合金，这些粉末单靠施加压力达到的致密化程度很小。

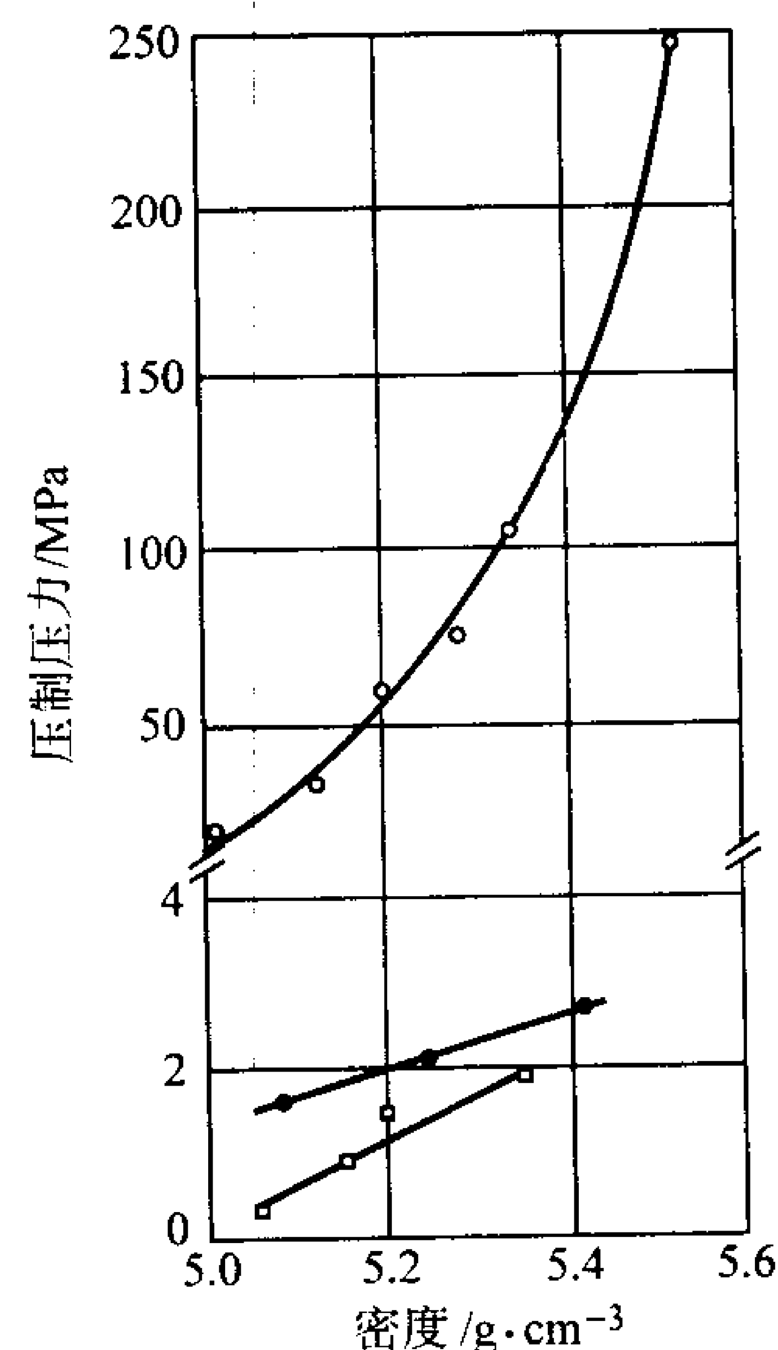


图4.1-9 振动对羰基铁粉压坯致密化的影响
∘—静压制 •—振动压制，振动频率233脉动/s
□—振动压制，振动频率167脉动/s

(7) 喷射成形

粉末的熔体－喷射沉积可用于多种材料与制品形状的成

形。比较成熟的工业技术有Ospray工艺和可控喷射沉积工艺。

Ospray工艺制造预成形件的生产设备包括感应熔化设备和预成形设备。在Ospray工艺中，先将合金熔化，然后在惰性气氛环境中将合金进行气体雾化（通常使用氮气或氩气），使雾化的液滴聚集于一个模型或一组模型中，并在模型中进行最终凝固。模型通常是铜制水冷的，也可以用高温陶瓷作为模型材料。凝固时，颗粒之间焊接并使合金在模型中堆积。用这种合金堆积制造的预成形件，其相对密度不低于96%，通常高于99%。然后，将预成形件固结到全致密并成形为轧材或近终形零件。

用Ospray法加工的合金有多种，包括不锈钢、高速钢和镍基高温合金。合金的开发工作多集中于高合金铁基材料、Stellite合金、高温合金及复合材料。喷射沉积是在惰性气氛中进行的，其含氧量与普通铸锭冶金产品相似，高温合金的含氧量一般为$20 \times 10^{-6} \sim 40 \times 10^{-6}$。预成形件密度高，这可保证其中无连通孔隙。因此，以后将材料进行固结与成形时，不会发生内氧化。

Ospray法生产的预成形件的形状和尺寸范围较宽。通常，预成形件的形状有管状、环状、圆柱状、盘状或简单的坯料状。预成形件的尺寸取决于经济性以及生产线的熔化设备、雾化器和惰性气氛室。生产的最大预成形件重540 kg。一般沉积速率为10～90 kg/min。

可控喷射沉积工艺的原理与Ospray法相似，但使用的设备不同。可控喷射沉积使用的是离心雾化，而Ospray法是气雾化。

生产高合金材料时可能产生宏观偏析，从而减低材料的可加工性。而用喷射沉积制造的粉末冶金坯料不存在宏观偏析，同时细碳化物分布均匀（M2高速钢为2～3 μm）。因此，可加工性较好。随后，再将这些坯料加工成异型轧材与片材产品。

将液体金属雾化成直径0.5～1.5 mm的液滴时，它们的凝固速率比一般铸锭的凝固速率高3个数量级或更高。金属液滴冲击到冷衬底时，凝固速率加快，可将凝固速率增快到$10^4 \sim 10^6$ ℃/s。可控喷射沉积基于这种急速凝固，用以堆积成凝固的沉积物，作为随后变形加工的坯料。随着堆积材料的厚度增大与温度升高，凝固速率减小，但仍比普通铸锭凝固的速率高得多。热加工前的加热可消除在堆积沉积物的整个厚度中存在的显微组织差异。

除可控喷射沉积的冶金优点之外，将粉末直接喷射沉积成预成形件，由于不需要筛分、混合等粉末制备工序以及压制工序，降低了生产成本，并有效地利用了能源。

1.4　粉末连续成形方法

（1）粉末挤压

在加热或不加热的条件下，将封装的粉末挤压到全致密。至少9:1的挤压比才能达到全致密，而很多材料挤压到全致密需使用更高的挤压比。如此高压缩量的挤压，使粉末颗粒在通过模具时受到非常大的剪切变形和压缩，结果使颗粒间的结合强度明显提高。如同热等静压，粉末在挤压前密封在不透气的包套中。在某些合金系统中，通过残留的空气（氧气），在挤压之前选择性氧化的合金成分，可得到氧化物弥散强化的材料。此外，在基体粉末中可加入颗粒或切断的纤维，可以挤压得到复合材料；将多种粉末或一种粉末与锻轧件一起挤压可以获得多金属零件，例如双金属管。

（2）粉末轧制

粉末轧制是使松散粉末通过轧辊间隙时将其固结为带坯的方法，这种方法可以生产单层带和多层带。进一步的过程包括烧结以及再次轧制使带材致密化。这种方法的应用包括多种产品，如硬币的包层金属板材、汽车的轴套和电极板料。

1.5　烧结

欲使烧结有效进行，粉末颗粒之间必须紧密接触。因此，烧结通常应用于压制的或模制的粉末，而不是松散粉末。大多数粉末零件在制造过程中经过烧结，主要是利用烧结达到颗粒间的冶金结合，而不是利用烧结的致密化作用。模压零件通常属于这种情况，因为其尺寸控制是极其重要的。

依赖烧结过程达到高密度的工艺通常有三类。①使用非常细的颗粒，这种粉末可缩短烧结后期的体积扩散路径，并且具有高的初始表面积，可在初期阶段促进烧结过程。这就是注射成形使用细粉的一个原因，因为在注射成形工艺中，烧结是获得高性能的主要机制。②烧结过程出现液相时，无论液相是瞬时的还是长存的，都促进了颗粒重排。③使用高温烧结可以在烧结过程中伴随局部熔化。

（1）液相烧结

低熔点粉末与高熔点粉末的混合粉末压坯的烧结过程将出现液相。此液相有助于颗粒的重排和压坯的致密化。金属陶瓷通常使用这种方法生产。使用这种方法可以得到几乎没有孔隙的组织。

（2）瞬时液相烧结

液相烧结的一个分支是瞬时液相烧结。这里，粉末混合物中含有低熔点相，液相仅在一个短暂的时间内存在。这个过程并不是作为主要的致密化方法，而只是使密度进一步提高。例如，高合金钢或工具钢生产中，使密度从压坯密度的80%提高到95%。

（3）高温烧结

如果压坯的温度升高到十分靠近平衡相图的固相线，由于合金元素的微小偏析，将形成小的液相池。这些少量的液相促进了烧结过程的致密化。尽管这种高温烧结的条件有点极端，但这种方法适用于很多合金体系，特别是工具钢以及其它高合金钢。

（4）反应烧结

反应烧结充分利用了粉末冶金的灵活性，其中粉末混合物的压坯在烧结过程中发生自蔓延的反应（参见“燃烧合成”）。如能恰当控制这个反应，则能使压坯快速致密化并生成新的合金。如果控制不当，将得不到所需成分的合金。

1.6　工艺的选择

生产零件时，选择恰当的粉末固结工艺需要考虑很多因素。以需要的使用性能作为接受或拒绝的标准，可能会排除很多可行的方法。但设计者/制造者仍能找出几种生产特定产品的可行方法。最终的选择常常根据可利用的设备、特有的工艺经验、市场要求的价格、交货以及产量。

这里给出的一些准则及这些准则的推论仅是作为决定工艺选择的一个例子，并不是必须遵守的规则。其原因在于：首先，每个公司制造零件的技巧将改变这些准则；其次，新的设备、新的粉末以及新的方法不断地要求调整这些准则；第三，市场本身需要改变这些准则并增加准则。因此，这些准则和推论仅作为一个切入点，在任何可能的地方都可以进行修改和增添新的定量的描述，每个公司都可以对选择工艺作出决定。

准则1：固结过程的最重要方面是控制孔隙度　孔隙的大小、形状、分布以及体积分数都是粉末冶金零件最重要的性能。零件的性能与孔隙的这些特性直接相关。因此，为了制造有用的零件，零件制造商必须控制孔隙度。并且固结是控制零件孔隙度的关键工序。

推论：诸如韧性和疲劳性能随着孔隙的消除而大幅度提

高。在服役过程中零件受力较高时，需要较高的密度。如果粉末冶金零件必须与熔铸零件竞争，则必须在所有临界应力区内达到全致密。当应用于需要高韧性或循环载荷是限制寿命的条件时，这一条特别正确。

准则 2a：固结工艺的第二重要方面是控制尺寸　用粉末冶金技术生产零件成功的原因是不需要切削加工或可将切削加工减少到最低程度。因此，固结工艺必须从根本上控制最终的零件尺寸，以尽可能减小后续加工。

推论：与柔性模具相比，刚性模具对尺寸控制精度高。因此，模压、注射成形以及粉末锻造，在尺寸控制方面与冷/热等静压相比，是优先选择的工艺。等静压零件中特殊截面的形状也可以通过选择刚性模具零件得到较好的控制，例如选用刚性芯棒或压制板。

推论：为了保持对尺寸的控制，必须考虑摩擦对孔隙分布的影响。摩擦产生的孔隙度梯度将导致烧结过程的非均匀尺寸变化。这对于模压特别重要，在模压过程中，必须采用混入润滑剂或模壁润滑将垂直的模壁以及模冲端面的摩擦力减小到最低程度。

推论：为了使烧结过程的尺寸变化均一，需要装粉均匀。因为烧结体的收缩率与密度相关，粉末的分布不均匀将在烧结过程中产生不均匀的尺寸变化。对于注射成形，这意味着黏剂结需要均匀分布在整个压坯中。对于多台面的压坯，这意味着需要多个压制动作，使粉末固结开始之前达到恰当的粉末分布。在模压过程中，忽略了粉末在模腔横截面上的移动。

推论：注射成形零件在脱脂后烧结前必须支撑，因为此时颗粒间的结合是简单的黏附力。注射成形的零件脱模后，其形状是由黏结剂保持的。在烧结前，脱除黏结剂需要一段时间，在此期间将颗粒保持在一起的力仅是颗粒之间的黏附力和残余的黏结剂。这时需要用不产生反应的物质（例如氧化铝球）构成的支撑床进行支撑。

准则 2b：如果粉末冶金是生产某一材料的惟一方法，则可忽略准则 2a　在某些情况下，粉末冶金为生产某种特殊材料提供了一种制造方法。材料的特殊性往往无需顾及尺寸控制，可以采用切削加工或后续加工达到要求。

准则 3：在固结过程中必须达到颗粒之间的冶金结合
除了孔隙度外，使零件达到实用化的下一个最重要的因素是颗粒之间达到冶金结合或焊接。烧结是实现这种结合的最常用工序。除烧结之外，一般压缩状态下颗粒的剪切变形，例如锻造和挤压工艺，颗粒的变形和局部的压力非常高，足以使颗粒之间形成强固的焊接状态。

推论：如果用球形粉末制造结构零件，则不应该使用冷压方法。球形粉末的冷压不会在颗粒之间形成明显的机械结合，压坯强度差。经过精心处理后，球形粉末可进行冷压，然后通过烧结达到颗粒间的结合。粉末冶金过滤器就是这样一个例子。

推论：颗粒表面的质量直接影响颗粒的结合强度。如果颗粒表面污染物，例如碳化物或氧化物，会阻碍合金元素扩散，则烧结不能有效地提高力学性能。因此，烧结前颗粒表面需要清洁，或者必须包括对颗粒表面进行清洁处理的步骤，例如脱氧过程。

推论：致密化方式影响颗粒间结合的质量。与复压和等静压相比，剪切变形能提高粉末颗粒间的结合强度。因为剪切作用加上压力作用可破碎表面污染物，促进颗粒间的结合。随着表面清洁度向无污染物方向的提高，在固结过程中剪切变形量的影响不大。

2　粉末的处理与润滑

大多数购进的粉末在压制之前至少要经过一次处理。根据粉末的用途，可在以下各种处理操作中作出选择：通过筛分和/或空气分级调节粒度分布；为了提高压缩性进行退火；在压制的粉末中加入润滑剂；将不同粉末混合成预混合粉；将粉末或粉末混合物混合，使各种成分均匀。这些处理通常是由粉末制造商完成的。处理的质量将大大影响烧结零件性能的均匀性和一致性，随着零缺陷制造的日益突出，这些处理近几年受到更多关注。

2.1　粉末的处理

2.1.1　分级/筛分

很多粉末生产工艺生产的粉末的粒度分布范围较宽。由于影响生产的参数很多，粒度分布和平均粒度可能在各批粉末之间有较大差异，导致粉末性能以及烧结零件性能的波动。分级和筛分使粉末的粒度分布更加均匀，并且粒度上限得到很好的限制。粉末制造商常常生产许多系列粉末，它们只是粒度分布不同。这些粉末在烧结过程中的尺寸变化是不同的。对于过滤器的制造，用分级和筛分得到粒度分布很窄的粉末，从而控制过滤器的孔径。

2.1.2　混合与偏析

金属粉末在用刚性模具压制成形以前，一般都要将不同的金属粉末进行混合，例如用于制作自润滑青铜轴承的铜粉和锡粉，或用于制作结构零件的铁粉、铜粉和石墨粉。即使零件是由一种金属制作的，一般在压制前也要将粉末与润滑剂混合均匀。混合的目的就是使粉末混合物的各组分之间以及粉末与润滑剂之间均匀分布。金属粉末的混合通常采用滚筒型混合设备，例如双锥型混料机和 V 型混料机。

大多数粉末冶金用的粉末是多组元系统，其中可能产生偏析。甚至一个组元的金属粉末也可能产生偏析，例如，粗颗粒和细颗粒在振动的条件下分开。在诸如运输、装入料仓和模腔装粉等过程中也可能产生粉末偏析，其中每种组元由于粒度、形状、密度、表面粗糙度以及其它性质的不同而表现出不同的流动性。

应用最广的粉末冶金压制用粉末是铁粉与石墨粉、铜粉、镍粉和（或）钼粉的混合粉。选用粉末的混合粉而不是预合金化粉与几个因素有关。最重要的原因是，元素粉组成的混合粉一般比相应的预合金化粉具有更高的压缩性。其次，混合粉通常比预合金化粉价格低。最后，混合粉常常在烧结过程中形成瞬时液相，可以明显缩短烧结时间并提高制品的力学性能。

在大多数混合粉末中，基体粉通常占混合粉末的 90% 以上。由于其它成分仅占很少的数量，并且具有很强的合金化作用，因此这些成分的均匀分布是非常重要的。直至压制之前的粉末运输过程以及在零件生产车间的处理过程中，必须保持粉末的均匀性。如果没有这项要求，则烧结制品的性能就不可能达到最佳，性能的标准偏差（即性能的分散性）将很大。

2.1.3　混合粉末的稳定化

由于混合粉末的广泛使用以及混合粉末对偏析的敏感性，对混合粉末的稳定化做了大量工作。

（1）稳定剂

如果混合粉末中的成分达到没有团聚的随机（统计学上的）分布，则符合最佳混合。混合的质量可以通过测量相同或不同成分的粉末之间的颗粒接触数量，图 4.1-10 表示的铁铜混合粉末稳定化处理和未稳定化处理的测试结果即是一例。或者也可以从混合粉末中取出适当的样品进行化学分析。

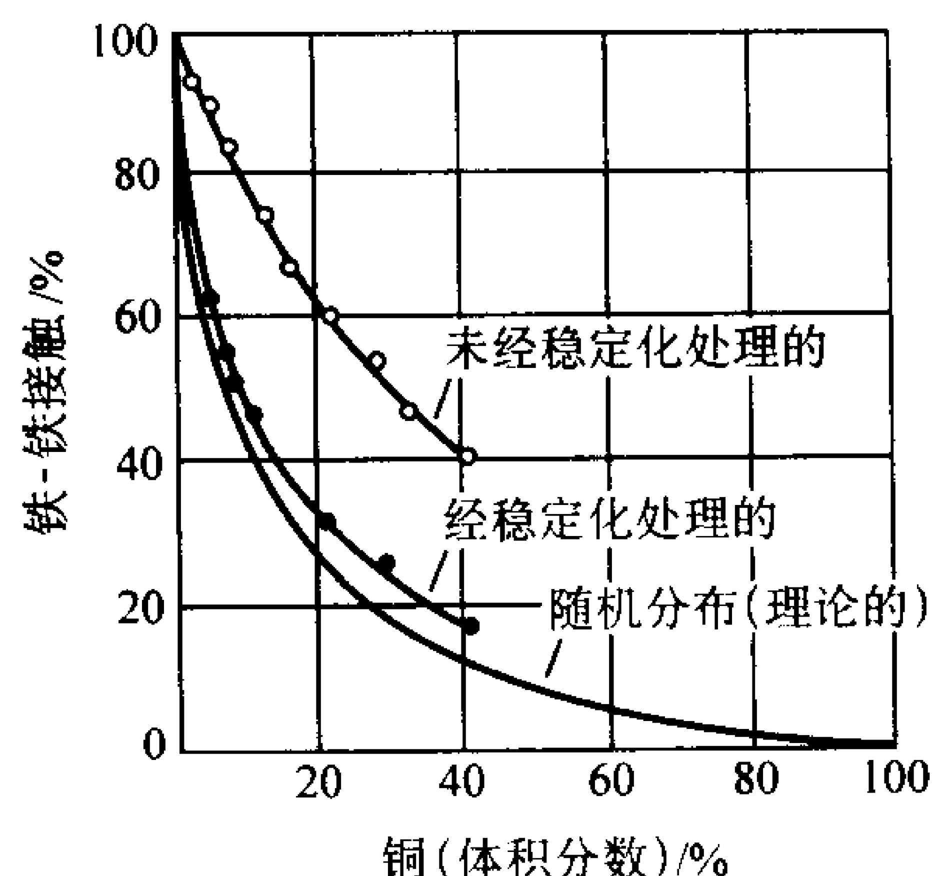


图 4.1-10　稳定剂对铁铜二元系统中铁－铁接触形成的影响

(2) 混料机

通常主要依靠重力作用的混料机（如滚桶混料机）进行混料，它适用于易混合的粉末。更强烈的混合则采用低剪切的搅动型混料机，这些混料机使用筋板、低速桨叶、螺旋型叶片或其它使粉末运动的装置。从图 4.1-11 中可以看出，球形粉末混合相当容易，但也容易产生偏析或过混合的现象。因此，一旦达到接近随机分布就应当停止混合。图 4.1-11 表示的是检测的混合程度的标准偏差除以检测性能的平均值。混合质量随着可变性系数减少而提高。

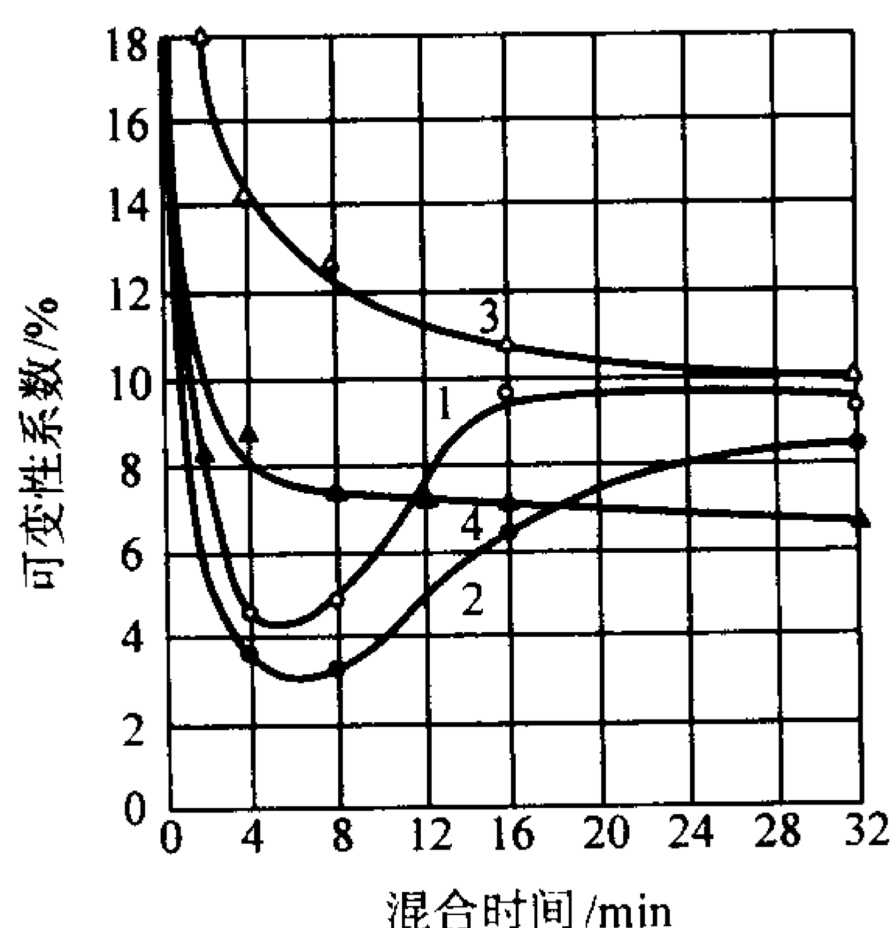


图 4.1-11　90%Fe-10%Cu 混合粉中颗粒形状和粒度对混合程度的影响

1—Cu200～300 μm；Fe＜63 μm，球形；
2—Cu200～315 μm；Fe100～200 μm，球形；
3—Cu200～315 μm；Fe＜63 μm，不规则形；
4—Cu200～315 μm；Fe100～200 μm，不规则形

偏析常常是由于电荷的积累造成的，通常可通过添加少量的水予以消除。表面活性剂和稳定剂有时用于改善粉末的流动性。它们系由润湿的液体和油组成，对烧结过程不产生负作用。图 4.1-12 示出油酸（溶解于苯中）对 90% Fe-10% Al 混合粉的良好作用。可以看出，加入最佳数量的稳定剂，混合 8 min 后，当混合粉达到随机分布时，获得最好的混合程度。

(3) 扩散结合的粉末

扩散结合的粉末是，将粉末混合物在还原性气氛中加热到生成烧结的粉末块，破碎后，制得由各种粉末成分团聚组成的粉末。此过程要将不同成分粉末之间的合金化控制在很小程度，仍然保持原始元素混合粉的良好压缩性，同时将粉末的偏析倾向减小到最低程度或者完全消除。另外一个附带优点是生坯强度增高。

(4) 黏结剂处理的粉末

近年来，粉末制造商开发了专利的黏结剂，通过加入少量的黏结剂将石墨粉粘结在较粗的铁粉颗粒上。这种粉末减少了粉末的扬尘，并且由于碳在最终制品中的较均匀分布而提高了烧结制品的一些重要的技术性能。

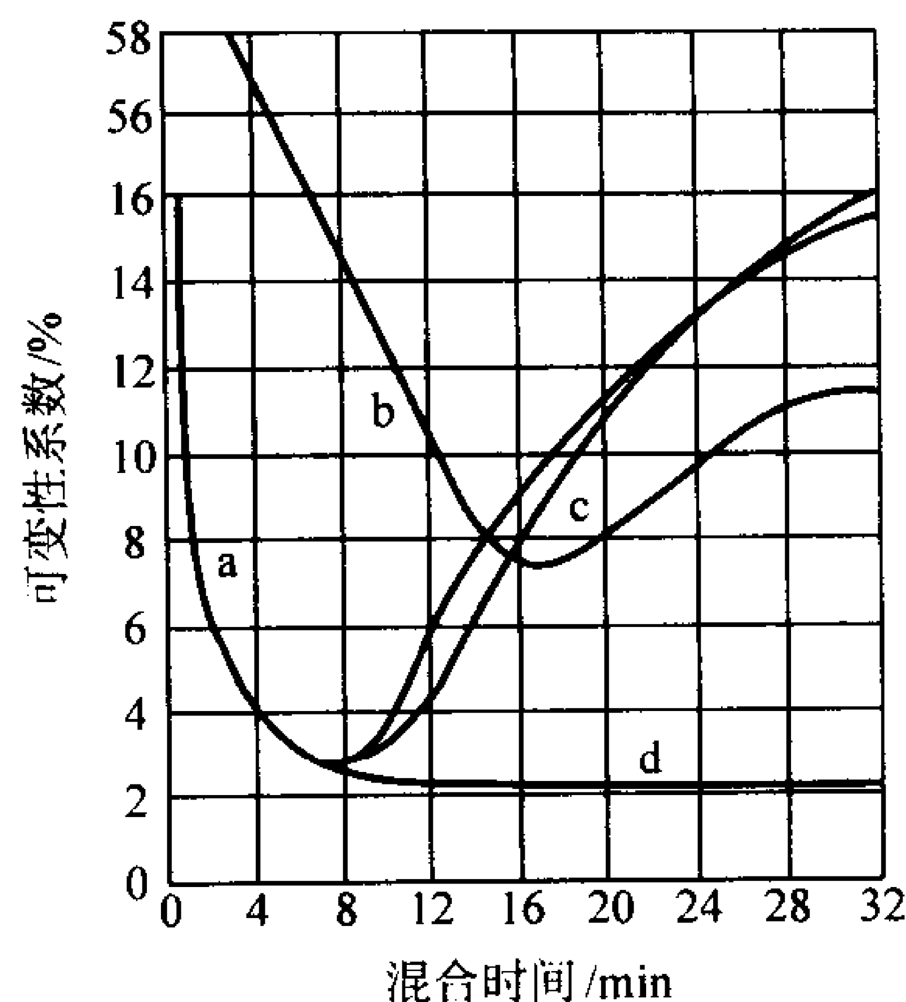


图 4.1-12　稳定剂对 90%Fe-10%Al 混合粉的混合程度的影响

两种组分的粒度：100～200 μm；稳定剂：溶于苯中的油酸
a—未加稳定剂；b—加入稳定剂 1.0%；c—混合 8 min 后加入稳定剂 1.0%；d—混合 8 min 后加入稳定剂 3.0%

(5) 预合金化粉

虽然混合粉的使用比较广泛，但结构零件的制造领域内，预合金化粉的使用增加了。在低合金钢零件中，使用镍、钼和锰作为合金化元素比使用混合的铜或镍获得的淬硬性高。而且，混合的镍粉需要较长的烧结时间（即使是高温烧结），才能达到完全的合金化。合金元素含量高的粉末，例如不锈钢、工具钢和高温合金，都是预合金化粉末。在这些合金体系中，使用元素粉混合的方法达到完全合金化的要求是不切实际的。压缩性差即压坯密度和强度低的问题，可以通过高温烧结或液相烧结来解决，或者通过特殊的固结方法，例如热等静压和挤压。

2.1.4　退火

退火是指通过消除应力使金属软化的热处理过程，而在粉末冶金中，退火涉及的范围较广，包括通过消除间隙原子（特别是碳、氧和氮）使粉末软化。在破碎过程中加工硬化的粉末，和含有残余数量的碳、氧或氮的粉末，大多数经常要进行退火处理。这类例子包括海绵铁粉和雾化铁粉、羰基铁粉和电解铁粉、工具钢粉末以及铁素体不锈钢粉末。大多数情况下，是在还原性气氛中进行退火，这不但可以防止粉末氧化，而且可以去除粉末表面和内部的氧化物。退火软化了金属，从而使金属粉末的压缩性和生坯强度提高。另外，退火也使粉末之间轻微团聚，这将降低松装密度，并进一步增大生坯强度。

2.1.5　润滑

当使用钢或硬质合金阴模压制金属粉末时，润滑对于减小压坯与刚性模具之间的摩擦是至关重要的。缺乏适当的润滑将导致脱模力激剧增大，最终会产生卡死或模具过度磨损的现象。另外，零件的表面质量大大降低。尽管对润滑模具进行了大量研究，但研究的这些系统一般还不能有效地用于粉末冶金零件大量生产。等静压生产零件时不需要润滑，因为这种工艺中不存在大的摩擦力。

为了易于脱模以及减少模具的磨损程度，压制用的粉末中都添加有润滑剂。润滑剂强烈地影响粉末的压制和烧结性能。基于此，粉末制造商致力于优化润滑剂的数量、成分和结构。润滑剂不但可以减小粉末压制过程中的摩擦力，防止粉末氧化，并且可以获得均匀一致的松装密度和流动性，使烧结过程中发生恰当的尺寸变化，以及使烧结制品达到最高的和均匀一致的力学性能。

虽然润滑剂在烧结炉的预热带会挥发或分解，但其自身的反应以及与金属粉末的反应会产生严重的后果。可能出现

的问题包括润滑剂偏析、燃烧、起泡、碳化以及残留物的影响。选择具有何种性能的润滑剂取决于零件密度、金属粉末的成分以及粒度。

(1) 润滑剂的选择

在大多数粉末冶金实践中，是将润滑剂直接与金属粉末混合在一起。最常用的润滑剂是硬脂酸、硬脂酸盐（如硬脂酸锌和硬脂酸锂）及合成蜡。润滑剂的选择主要基于润滑剂对金属颗粒表面的黏附能力。加入的润滑剂数量取决于很多因素，包括金属粉末的成分、模具的类型、压坯密度以及零件形状的复杂程度。润滑剂的加入量一般为0.5%～1.5%质量分数。

硬脂酸锂广泛用于不锈钢粉末中，因为它能改善压缩性。硬脂酸锂和硬脂酸锌的混合物用于黄铜和锌白铜（铜锌镍合金）粉末，以便得到没有斑点的零件。合成蜡由于其水分和灰分低而广泛用于高密度零件中，这类零件中残余灰分是有害的。多组分润滑剂使粉末制造商可以调节粉末的装模、压制及烧结性能。

模壁润滑是将润滑剂溶于溶剂中形成溶液或悬浮液涂覆在模壁上。自动压制时采用模壁润滑在技术上是可行的。但是，基于以下两个问题，模壁润滑在工业实践中还不常见：①通过以液体为载体的溶液或悬浮液的形式精确地涂覆适当数量的润滑剂；②在涂覆润滑剂与粉末装模之间快速并完全除去载体（现在正在研究其它方法将润滑剂涂覆在模壁上，如静电方法）。因此，将润滑剂与粉末相混合的方法仍在普遍使用。尽管如此，将金属粉末与润滑剂粉末相混合进行润滑的方法仍存在严重的不足之处，诸如减低强度与影响尺寸控制。加入的润滑剂必须在烧结之前或在烧结过程中分解，同时分解的产物必须全部从烧结炉的预热带排出。

(2) 铁基材料

虽然在压制的金属粉末中必须加入润滑剂，但毕竟对预混合物有一些关键性的并且常常是不利的影响。润滑剂的性能，如容积密度和粒度，都是非常重要的。例如，高的容积密度和大粒度提供好的流动性和低的脱模压力，如图4.1-13和4.1-14所示。为了减小混合的偏析，润滑剂的粒度必须小于铁粉的最大粒度。例如，对于－100目的铁粉应该采用－150＋200目的润滑剂。

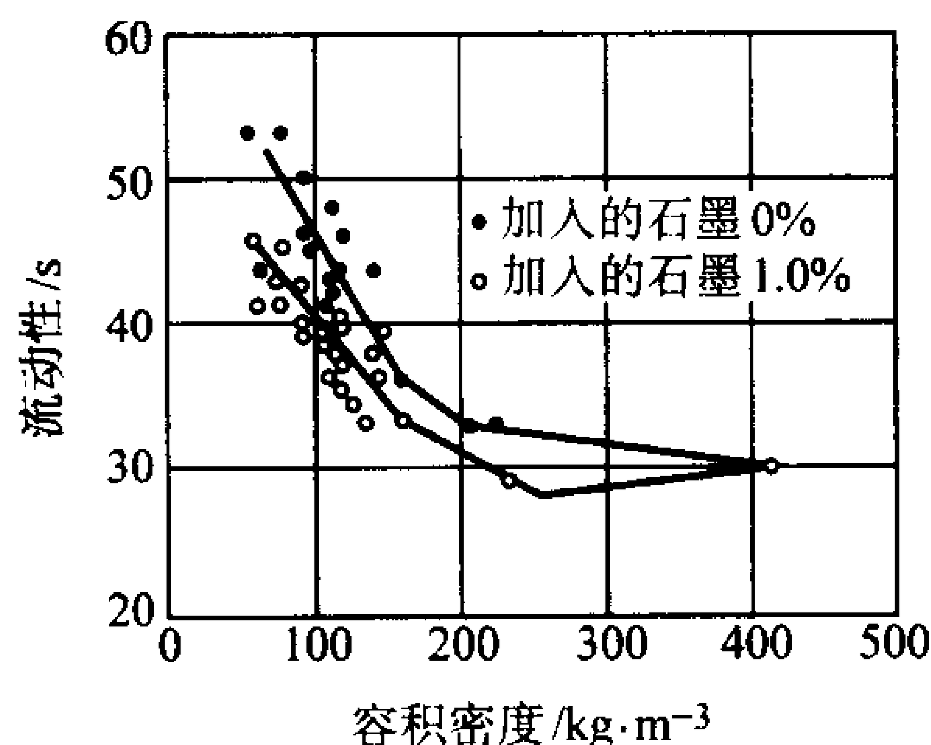


图4.1-13 流动性与润滑剂的容积密度的关系

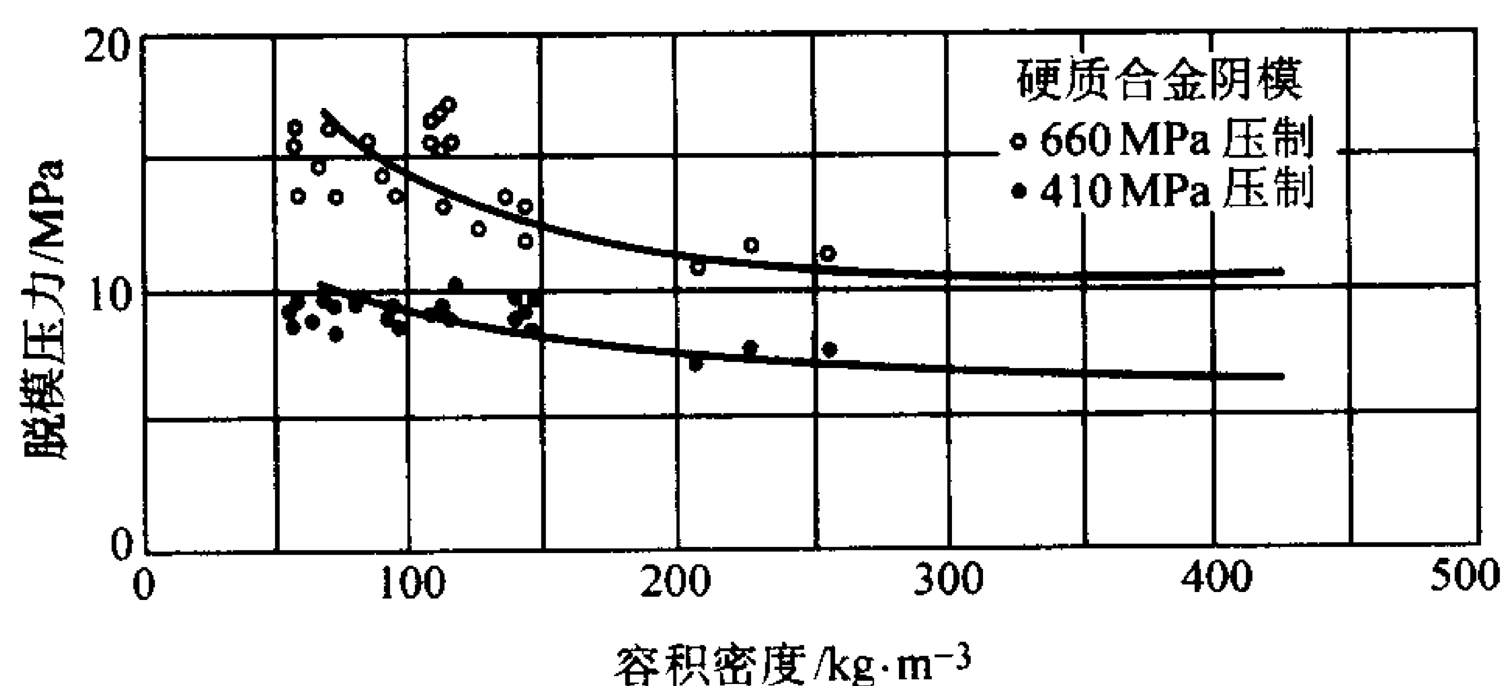


图4.1-14 脱模压力与润滑剂的容积密度的关系

润滑剂的熔化温度必须足够高，用以防止混合过程产生的热导致其软化或熔化。如果发生这种情况，则流动性变差，松装密度下降，混合粉趋于团聚。

润滑剂含量较高时，会使流动性变差，松装密度减低，脱模压力减小。图4.1-15a和b示出润滑剂含量对雾化不锈钢粉末的松装密度和流动性的影响。3种润滑剂的数量对铁粉流动性的影响示于图4.1-16。

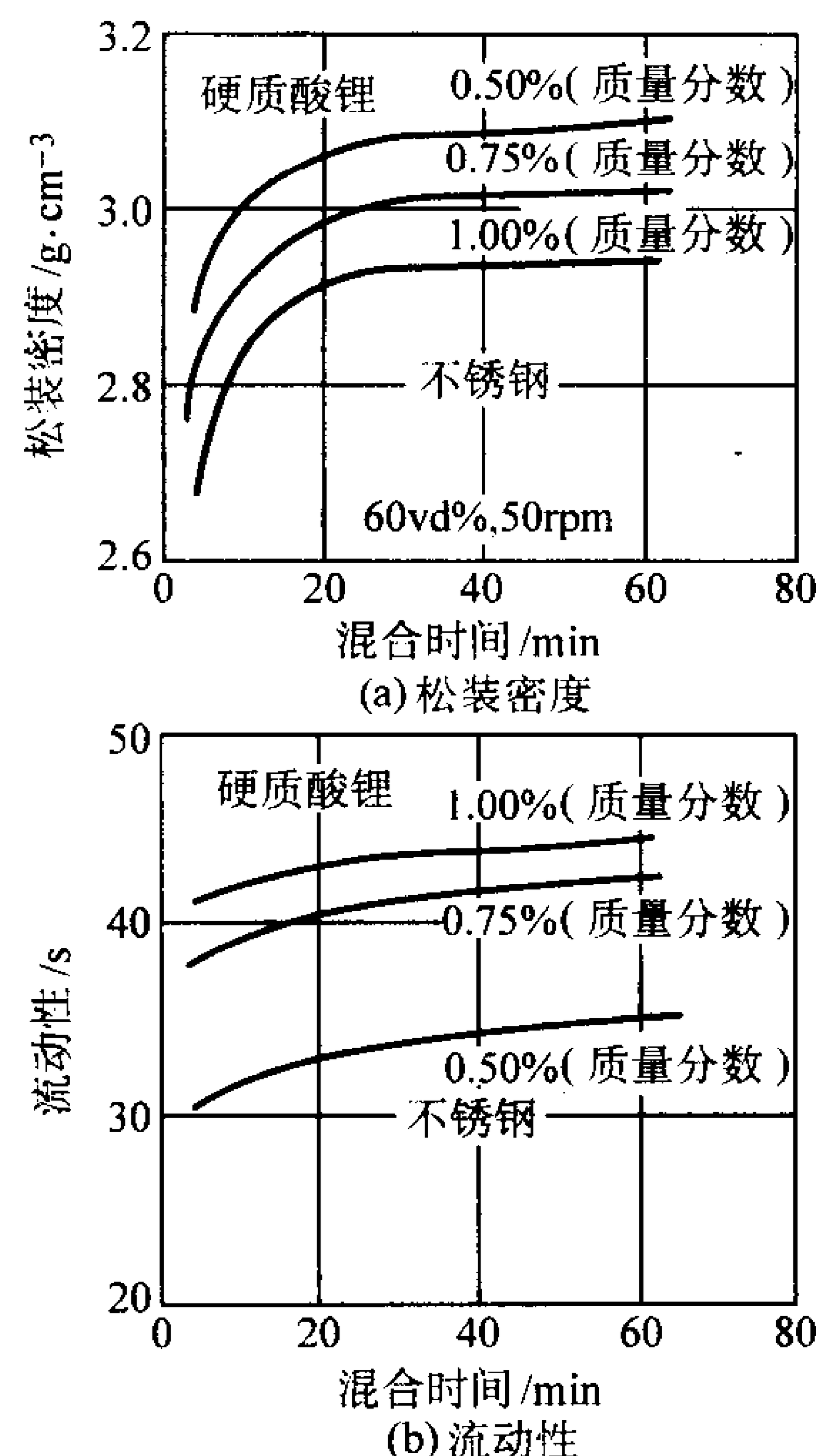


图4.1-15 润滑剂加入量和混合时间对水雾化不锈钢粉松装密度和流动性的影响

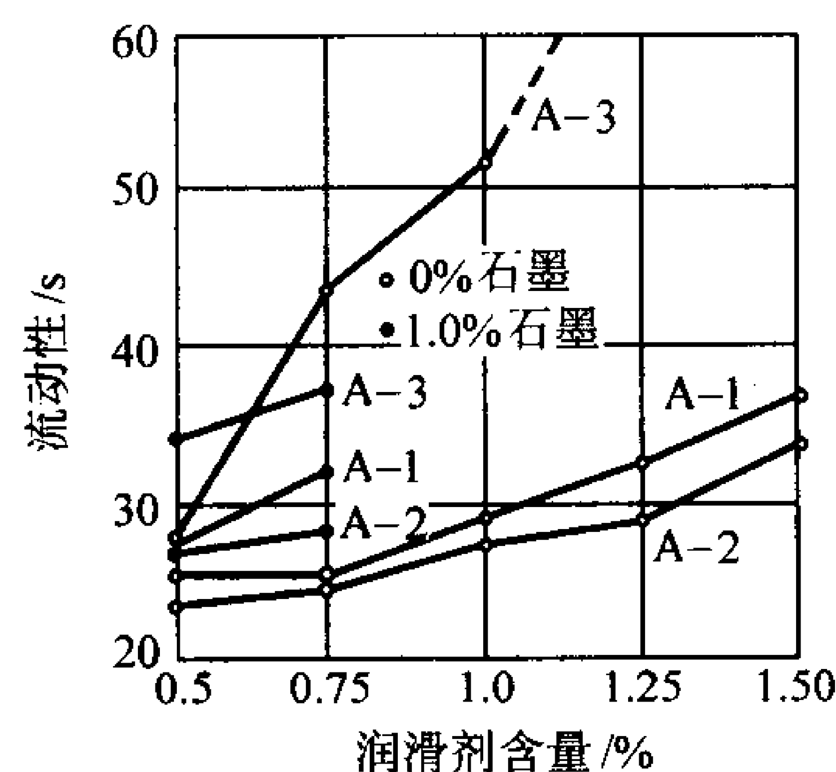


图4.1-16 3种润滑剂的含量对铁粉流动性的影响

A-1：82%硬脂酸，15%棕榈酸，1.0%油酸

A-2：49%硬脂酸，50%棕榈酸，0%油酸

A-3：41%硬脂酸，51%棕榈酸，6%油酸

1) 脱模压力 是指在压制后将压坯从阴模中脱出所需的起始压力。滑动压力低于脱模压力，可定义为完成压坯脱模循环所需的压力。脱模压力和滑动压力都取决于压制压力以及润滑剂的种类，如图4.1-17和图4.1-18所示。钢和硬质合金模具材料所需的润滑剂不同。

对于所用的润滑剂类型，压坯强度有明显的不同。加入硬脂酸锌或硬脂酸的铁粉压坯烧结后的强度与不添加润滑剂的相比仅有微小下降。但有些润滑剂，如硬脂酸钡和硬脂酸钙，加入纯铁粉或铁粉和1%石墨的混合粉中导致烧结体的强度有较大减低。润滑剂也影响烧结后粉末冶金零件的外观。虽然对铁基零件没有对黄铜或锌白铜那么大，但有斑点的表面和变色可能是一个主要问题。在烧结过程中，润滑剂

完全挥发后一般留下干净的表面。表面的暗色斑点有时来自硬脂酸锌和硬脂酸钙，是由于金属锌冷凝或氧化钙沉积造成的。

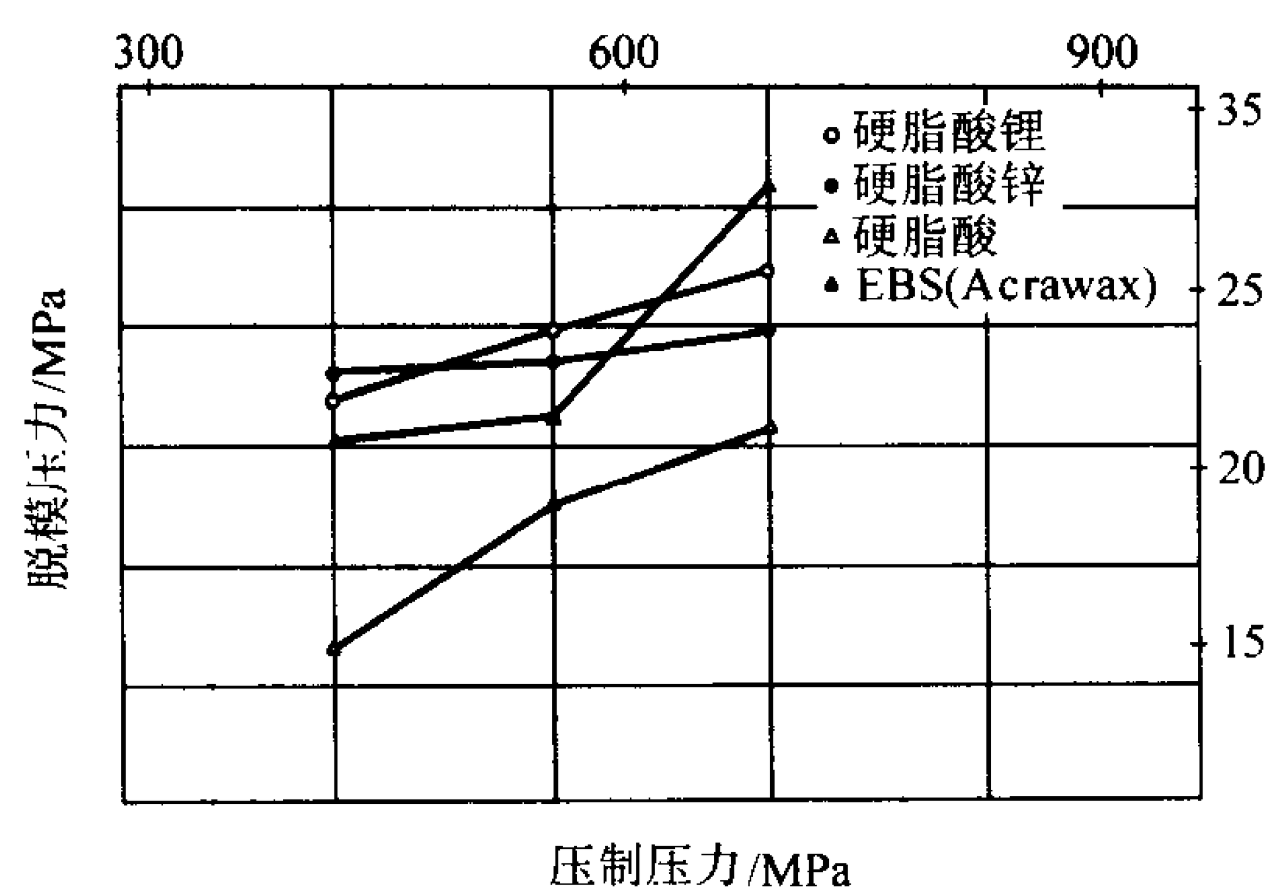


图 4.1-17　压制压力和 0.75%润滑剂对脱模压力的影响

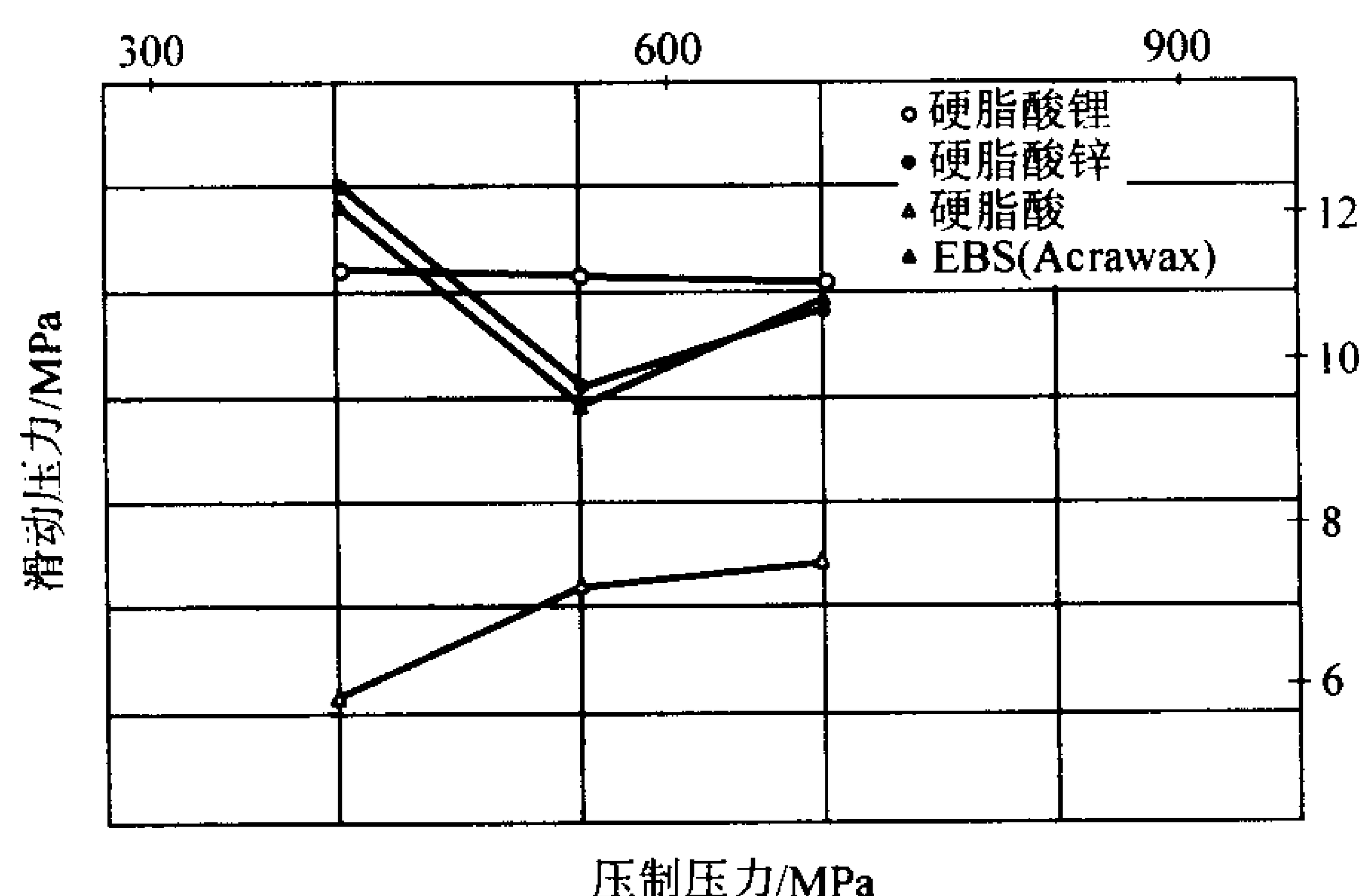


图 4.1-18　压制压力和 0.75%润滑剂对滑动压力的影响

2) 润滑剂的烧除　在实际烧结开始之前，去除润滑剂（或称为烧除）是非常重要的。一般地，润滑剂的去除都是在烧结的预热阶段完成的。烧结不锈钢时，残留润滑剂的碳沉积具有很大的有害作用，会减低不锈钢的耐蚀性。Moyer 深入研究了 316 L不锈钢压坯中常用润滑剂（硬脂酸锂、硬脂酸锌、Acrawax C 和 Nopoc 蜡）的烧除特性，烧除温度为 370、425 和 480℃，烧除气氛为空气和分解氨。研究结果表明，蜡在 425℃或更高温度下没有残余物，但硬脂酸盐在高达 540℃的温度下仍有 15%的残余物。在 425℃时，润滑剂的烧除程度最高。在分解氨中烧除不易控制，并且随着压制压力的增大，润滑剂的烧除最减小。当压坯在分解氨中烧除时，碳不能完全烧除。

(3) 非铁金属材料

通常用于铁基粉末系统的很多润滑剂对于所有的铜基预合金化粉末并不起作用。如果不开发润滑剂系统（主要是硬脂酸锂），黄铜和锌白铜零件就不大可能像今天这样占据市场的重要地位。使用硬脂酸锂克服了早期的很多烧结问题，并保证了黄铜粉末冶金零件均匀一致的高性能。

在传统青铜（90% Cu-10% Sn）的混合粉中成功地应用了硬脂酸锌、硬脂酸锂、硬脂酸和 Acrawax 等润滑剂。将两种硬脂酸盐与 Acrawax 对比发现，使用硬脂酸锌时，压缩性稍好和脱模力较低。并且，压坯的强度随润滑剂加入量的减少而增大，使用 Acrawax 比使用硬脂酸锌和硬脂酸锂的压坯强度高。

双润滑剂系统，如硬脂酸锂－硬脂酸锌，可以获得高的物理性能和相当清洁的表面外观。在黄铜和锌白铜中，硬脂酸锂或硬脂酸锂－硬脂酸锌的加入量一般为 0.5%～0.75%。虽然蜡在生坯强度方面是优异的，但在黄铜中使用蜡将导致较低的松装密度、较高的压制压力和较低的烧结强度。

通常，传统的青铜预混合粉中使用 0.75%的硬脂酸锌－硬脂酸的双润滑剂系统，这二者是互补的。硬脂酸具有优异的润滑特性，但其球形形貌使其易于偏析；而不规则形状的硬脂酸锌提供支撑的互锁效应。Acrawax 通常单独使用，用以提高压坯强度，但它降低混合粉的松装密度，延长流动时间。

在高电导性的铜粉末冶金零件的制造过程中，润滑剂起到独特的作用。在合成蜡、硬脂酸锌、硬脂酸和硬脂酸锂中，使用硬脂酸锂可得到最高的电导性。硬脂酸锂加入量对铜粉末冶金零件电导率的影响如图 4.1-19 所示。

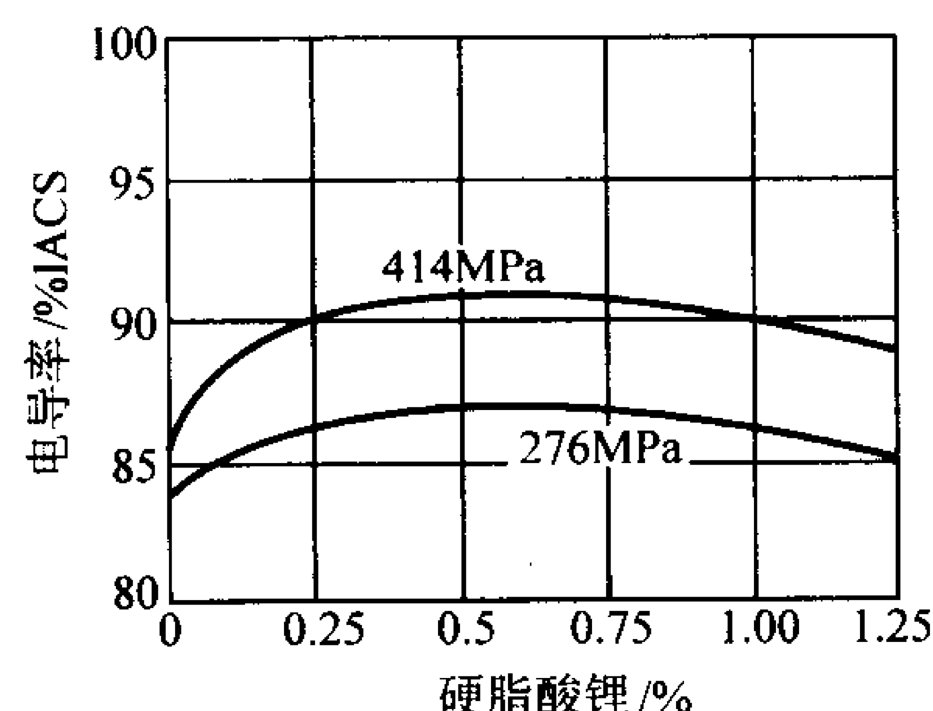


图 4.1-19　润滑剂加入量对铜制品电导率的影响

合成有机蜡具有低的水分和灰分，可以应用于铝粉末冶金零件的生产。通常加入 1.5%润滑剂可以均匀一致地生产出高密度的铝粉末冶金制品，并且表面质量高，避免了卡死和冷焊问题。由于没有灰分残留在颗粒间的界面处，因此可以获得高的烧结体性能。

2.2　润滑剂对铁及不锈钢粉末成形工艺过程的影响

目前粉末冶金工业中最常用润滑剂有白蜡、硬脂酸锌及 Kenolube P11（类似于白蜡与硬脂酸锌之混合物），这些润滑剂对于金属粉末之流动性、松装密度等粉末特性以及生坯密度、生坯强度、压缩性、脱模力等成形特性，甚至烧结后之尺寸稳定性皆有不同之影响，本文乃针对这些润滑剂之优缺点作一报道，在粉末特性方面着重在粉末之松装密度、流动性、压坯体重量之稳定性，而在成形方面着重生坯密度、生坯强度、成形性、脱模力等。一般而言，各种润滑剂均各有其优缺点，选用之种类及添加量应视工作之需求而定，当成形压机之生产率、粉末流动性、模具寿命、生坯密度及尺寸稳定性较重要时，硬脂酸锌是较佳之选择，当生坯强度、成形性较重要时，白蜡则为最佳之选择。而 Kenolube 则在脱模力方面表现最好。

粉末间之摩擦力与粉末粒度、形状及添加剂有关，为了减少此摩擦力以改善装粉时粉末之流动性及压缩成形时之压缩性，最常用的方法为添加润滑剂及造粒，一般而言，添加少量的润滑剂（0.1%～0.3%）时，粉末间的摩擦力即可大幅降低，使其排列更紧密，故流动性变好、松装密度值变大，但粉末中若含过多的润滑剂时，由于润滑剂之密度较小（约为 1 g/cm³），所占的体积大，使得混合粉末之流速变慢且整体松装密度值下降。不过松装密度及流动性仍受许多因素所影响，例如润滑剂之种类、混粉时间、粉末形状、粒径或润滑剂的黏性及湿度等。前人亦曾报道较细润滑剂之流速快、生坯强度及密度佳，且充填快之粉其压坯体重量较一致，但粗粉润滑剂则脱模力较低。此外，湿度常造成凝聚现象，有时只要加入 0.5%左右的水分，就会使粉末无法流

动。因此对于工作环境湿度较高之厂家，需特别注意湿度之影响。

在传统粉末模压成形方面，一般而言，润滑剂可减少粉末间以及粉末与模壁间之摩擦力，使模冲之压力更能传送给粉末，提高其相对密度。但由于润滑剂密度低，占的体积大，所以添加的润滑剂多时，虽然传送之压力增加，但要使压坯之绝动密度提高却很困难，也就是说加入过多润滑剂后，在低压成形时能有效地提高生坯密度，但在高压时却因润滑剂占满了大部分孔隙，故虽然提高了相对密度，却降低了绝对密度。在生坯密度方面，一般认为硬脂酸锌效果比白蜡好，但亦有报道认为相反。此常与所用金属粉与润滑剂之形状、粒度有关。

在生坯强度方面，此强度与成形压力及密度成正比，所以在添加润滑剂后，由于其生坯密度会先升后降，故其生坯强度也应会先升后降。但事实上并不尽然，一些相关研究指出，润滑剂也会使得金属与金属间之结合力变弱，使得生坯强度随着润滑剂增加而降低，且其程度与润滑剂种类有关。

除了生坯密度及强度外，脱模力也是成形时之观察重点，脱模力会随润滑剂含量增加及成形压力降低而下降，此摩擦力会因模具表面粗糙度、润滑剂的种类、添加方式及添加量而不同。当脱模力过大时甚至可造成二次加压之现象。在常用润滑剂中，Kenolube之脱模力最小，而白蜡及硬脂酸锌二者相近。以上这些研究表时，添加润滑剂时其效果会因润滑剂之种类、添加量、粒度大小、湿度等而造成不同之结果。

目前国内外粉末冶金工业中最常用的润滑剂有白蜡（ethylene bis-stearamide，EBS，业界常称 Acrawax）、硬脂酸锌（Zinc Stearate）及 Kenolube P11（类似于白蜡与硬脂酸锌之混合物）。本文针对这些润滑剂作一整理，以提供工业界作为选用润滑剂之参考。

2.2.1 松装密度及流动性

图4.1-20为水雾化铁粉（Höganäs 公司 ABC100.30）添加三种不同润滑剂后，其松装密度与润滑剂添加量之关系。此图所示松装密度会随着润滑剂添加量之增加先上升再下降，约以含 0.15%～0.5%润滑剂时达到最大值，原因为少量润滑剂即可大幅减低粉末间之摩擦系数，但润滑剂添加量再增加时会因为润滑剂本身密度远低于金属粉末，造成在较高润滑剂含量时松装密度反而下降。若将此三种润滑剂作一比较，加入硬脂酸锌之松装密度最高，Kenolube P11 次之，而白蜡最低。

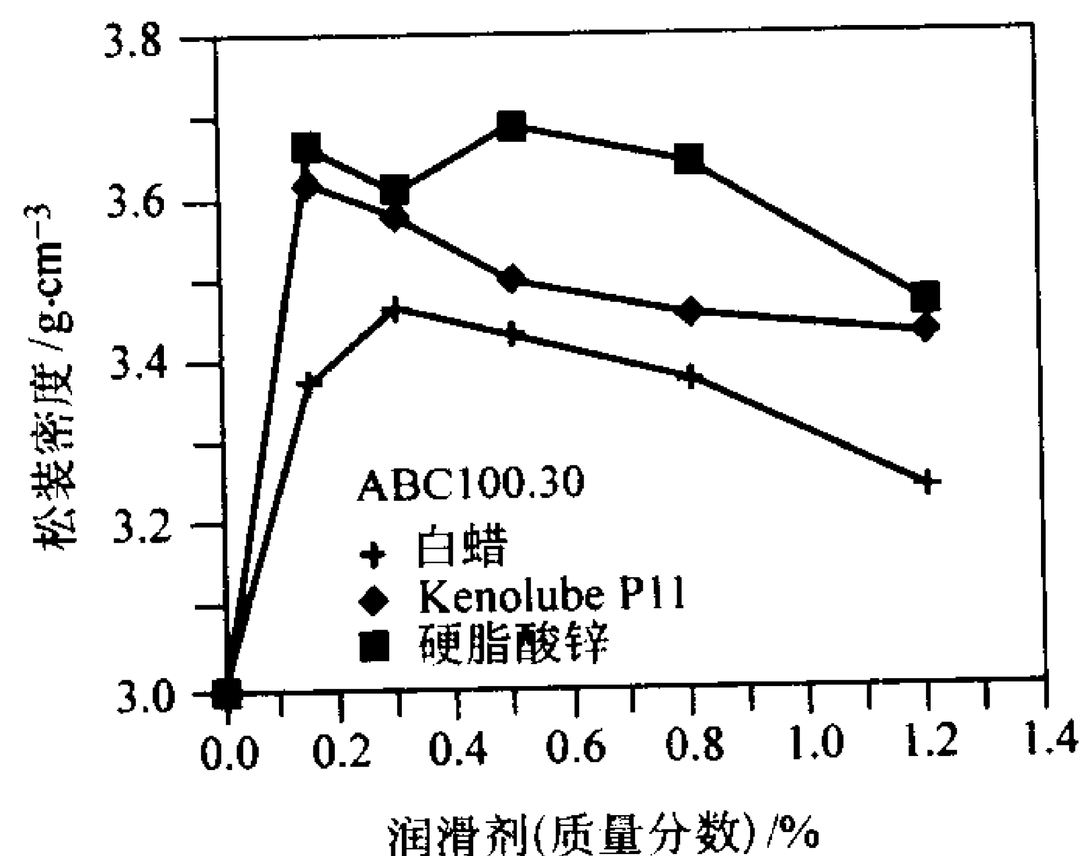


图 4.1-20 水雾化铁粉之松装密度随润滑剂添加量之增加先升后降，效果以硬脂酸锌最佳，Kenolube 次之，白蜡最差

用亚诺计（Arnold meter）量测出来的值比霍尔流动计量测值高，如图 4.1-21 所示。这是因为霍尔流动计（Hall Flowmeter）中粉末所流经之孔径较小所致。由于亚诺计之量测法比较接近工业界成形时装粉靴振动充填之实际情形，因此，工业界在计算模腔之装粉深度时，以亚诺计所测值作为计算标准将较理想。

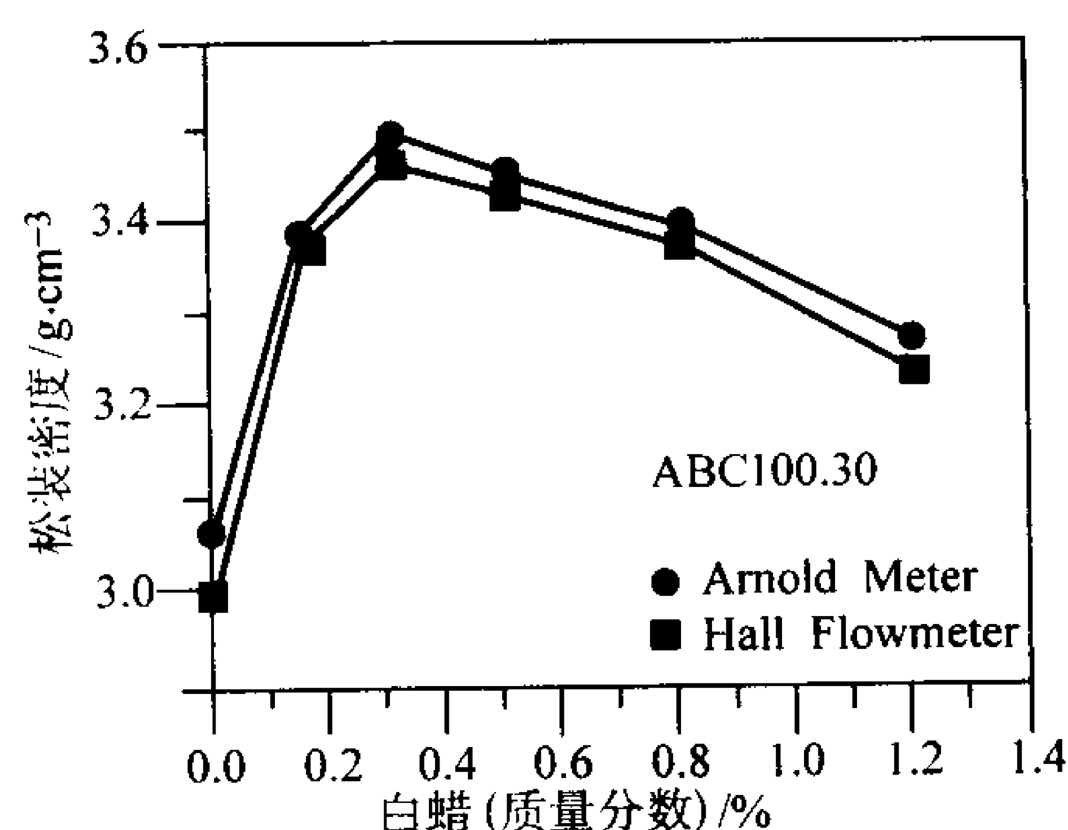


图 4.1-21 水雾化铁粉用亚诺计所量测出来的松装密度值比霍尔流动计之量测值稍高

图4.1-22 及图 4.1-23 分别为还原铁粉（Höganäs 公司 SC100.26）及不锈钢粉（Höganäs 公司 304L）添加不同种类及含量之润滑剂后的松装密度。整体而言，其松装密度均较图4.1-20之水雾化铁粉为低。此主要乃因这两种纯金属粉末的松装密度均比水雾化铁粉低，但曲线之趋势均相似，只是还原铁粉在添加 0.15% Kenolube P11 时为最佳，在其余添加量时则以硬脂酸锌的效果最好，白蜡最差。

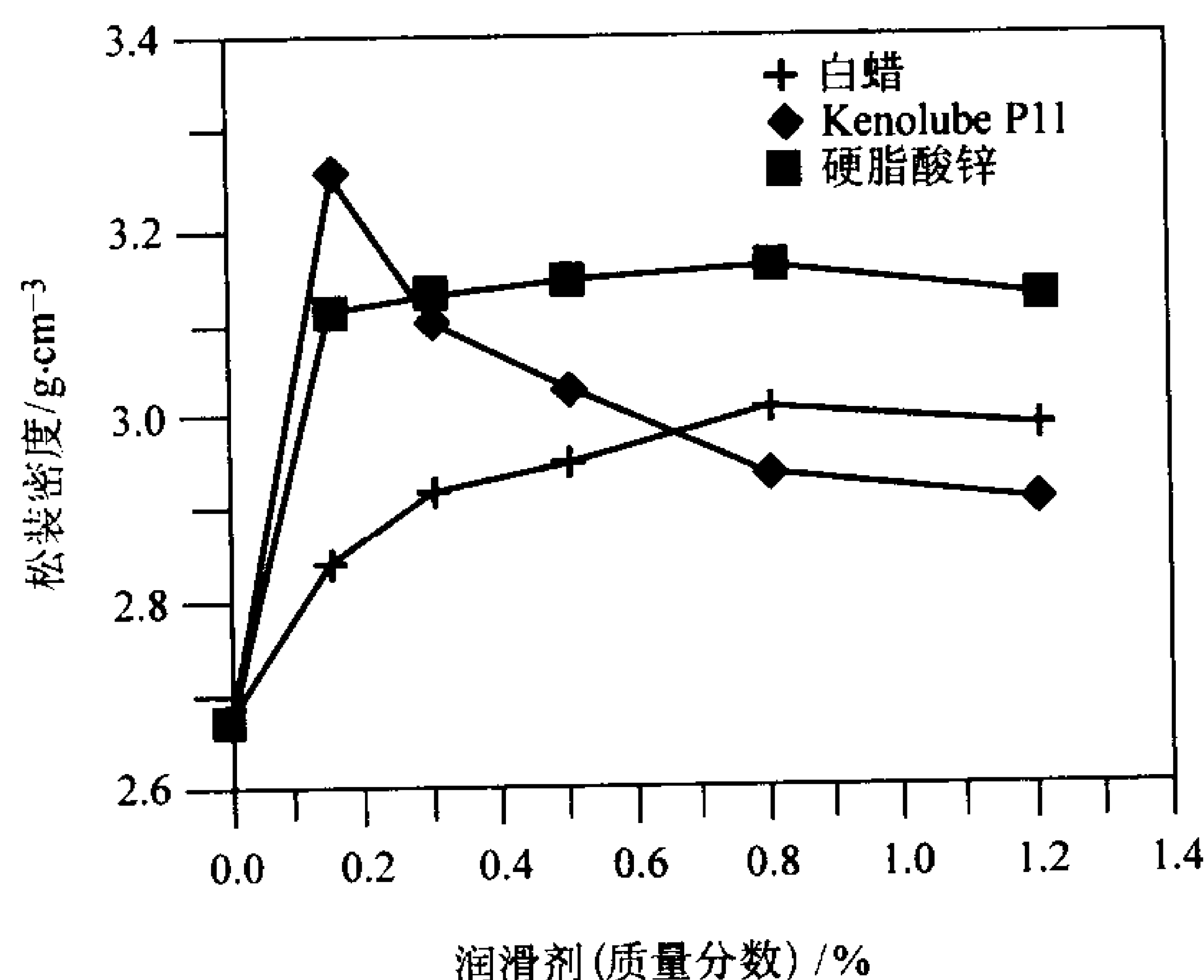


图 4.1-22 还原铁粉之松装密度与润滑剂添加量之关系

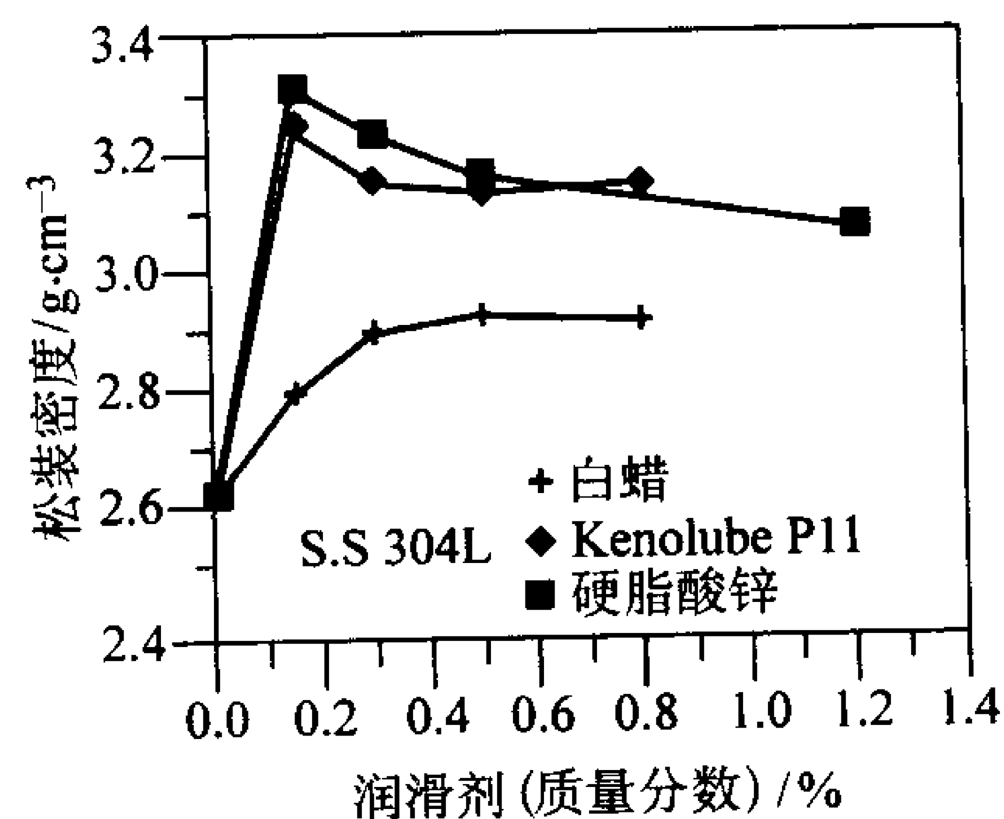
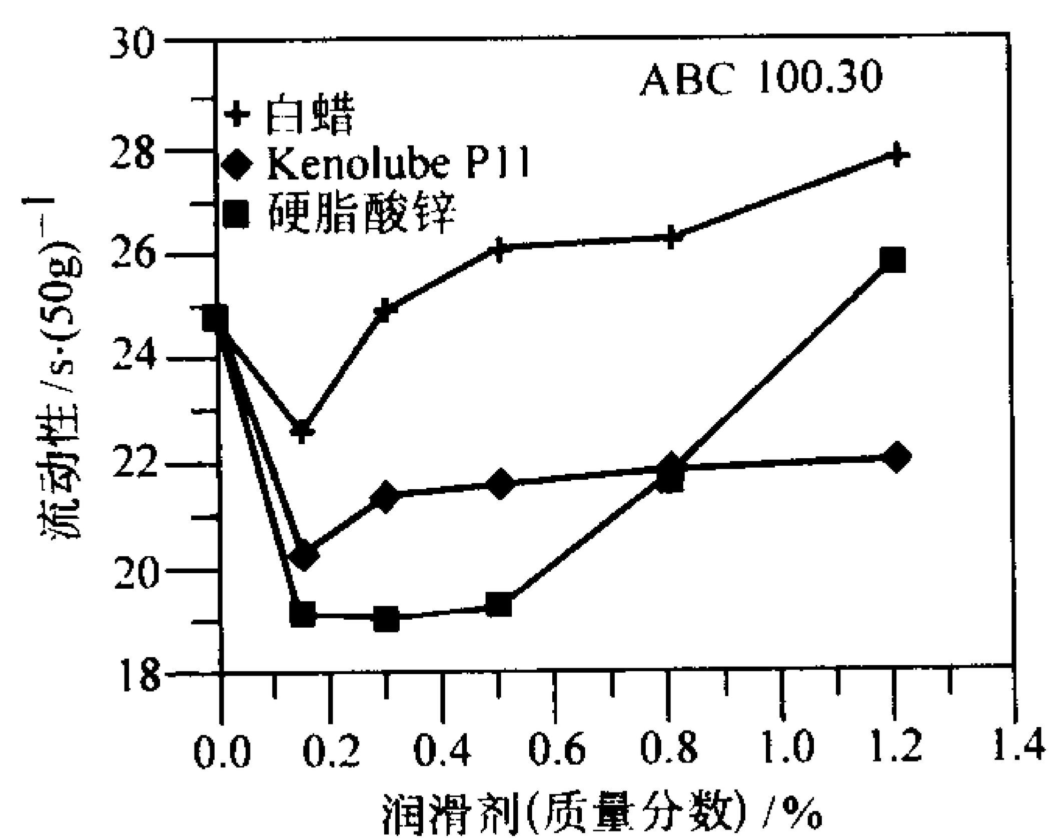


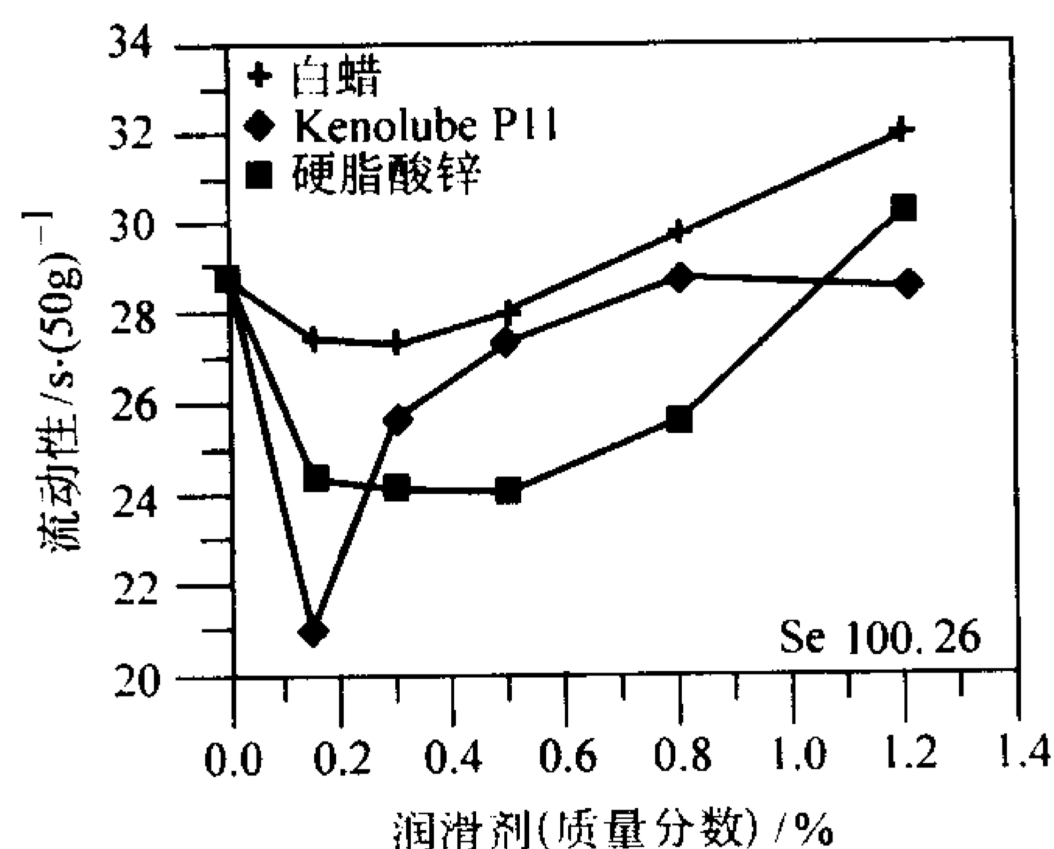
图 4.1-23 水雾化不锈钢粉之松装密度大体上随润滑剂添加量之增加先升后降，效果以硬脂酸锌最佳，Kenolube 次之，白蜡最差

相对于松装密度值，混合粉末的流动性则呈现反向的对称趋势，由图 4.1-24 可看出混合粉末之流动时间也是在添加少量的润滑剂时突然下降，即流动性变佳，当添加量再增

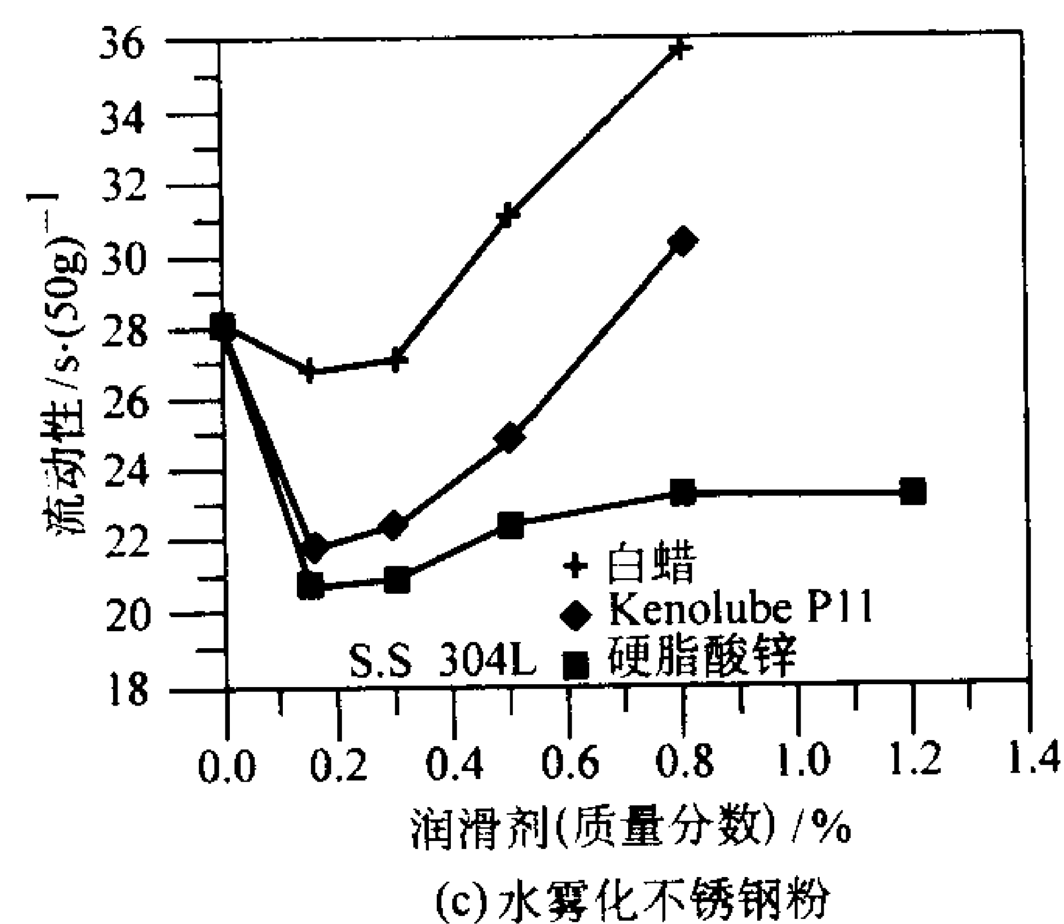
加时则又逐渐变差，此乃因润滑剂多时其体积变大，故同样为50 g之粉末其通过霍尔流动计之孔所需之时间将增长。三种金属粉末中均以硬脂酸锌混合粉之流动性最好，Kenolube P11次之，白蜡最差。一般而言，粉末之流动性越好，则松装密度值亦越高，不过松装密度及流动性仍受许多因素所影响，例如混粉时间、粉末形状、粒径、润滑剂的密度及量测时之湿度、温度等，特别是夏季时天气热、湿度高，而成形压机在使用一段时间后其装粉靴之温度也将升高，此也将影响粉末之特性。



(a)水雾化铁粉



(b)还原铁粉



(c)水雾化不锈钢粉

图4.1-24 混合粉流速随润滑剂添加量之增加先降后升，效果以硬脂酸锌最佳，Kenolube次之，白蜡最差

图4.1-25为纯金属粉及混合粉末（水雾化粉+白蜡）在不同湿度下之流动性。可看出未加入润滑剂之纯金属粉在湿度过高及过低时，其流动性均不佳，这可能是因为微量之水分可提供润滑剂之功效，而大多时反而造成粉末间产生毛细力而使阻力变大之关系。当加入0.8%之白蜡后，水雾化铁粉之流动性与图4.1-24（a）相比变慢，但随湿度之增加而稍微变快，此可能是因白蜡之疏水性非常大，与水之润湿性不佳，故不致造成毛细力之阻力之故。图4.1-26则显示在40℃时，纯铁粉及加入少量白蜡后其流速比在25℃时快一些，但在0.8%以上时则相反，由此可见温度亦是一重要之影响参数。

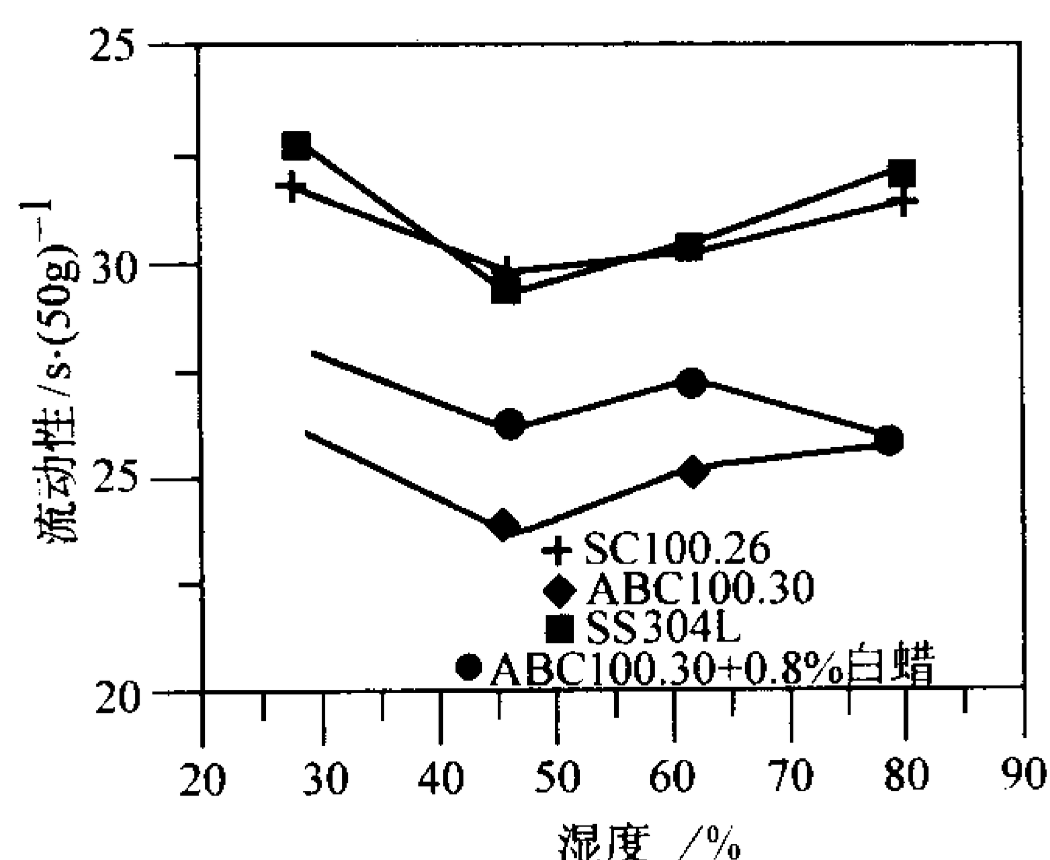


图4.1-25 水雾化铁粉（100.30）、还原铁粉（100.26）、水雾化不锈钢粉（304L）及添加了0.8%白蜡的水雾化铁粉之流速与空气湿度之关系

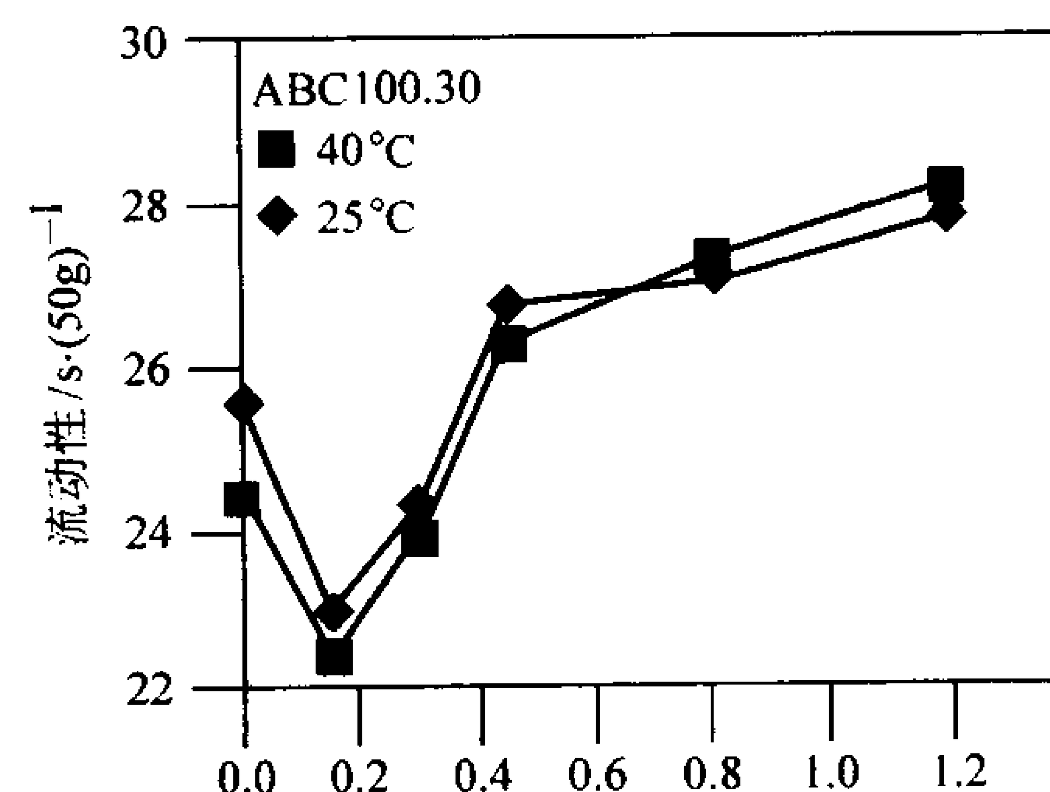


图4.1-26 添加了白蜡的水雾化铁粉（100.30）之流速与环境温度的关系

由上述各图可明显看出大体上以硬脂酸锌之润滑效果最佳，Kenolube P11居中，而白蜡最差。Kenolube居中可能是因其本身即类似于硬脂酸锌与白蜡之混合物之关系。

2.2.2 松装密度及流动性对生产之影响

粉末冶金工业与其他制造业相同，高生产效率及高品质均是生存之必要条件，这些要求亦与粉末之流动性及松装密度有关。例如当粉末添加适量之润滑剂后，其流动性可增快，以图4.1-24（a）之水雾化铁粉为例，添加了0.3%之硬脂酸锌后，其流动率由24.7 s降至19 s，此表示成形时之装粉时间可大幅缩短。而由图4.1-20又可知其松装密度由2.99 g/cm^{3}提高至3.60 g/cm^3，亦即增加了20%，此表示装粉深度变浅，所以装粉之时间又可再缩短，这些均代表了生产效率之提升。此外，装粉深度变浅，成形所需之阴模高度可小一些，此又可降低价格昂贵之工具钢或硬质合金阴模之制作成本。

粉末流动性及松装密度之另一重要性在于装粉量之稳定性。当粉末之流动性佳、松装密度高时，每次装入模腔之量将更为接近，且也更容易装入具有复杂形状之模腔。由于模腔内粉末重量稳定，成形后之生坯重量亦将稳定，且密度也将因装粉容易而较均匀。这些因素均可提高生坯尺寸及密度之精度，因此烧结后工件之尺寸稳定性以及密度和力学性能之稳定性也将因而提高，此对于形状复杂之粉末冶金工件是非常重要的。图4.1-27为三种润滑剂之含量与粉末充填量标准差之关系图。由此图可看出添加润滑剂后其重要标准差均较小，此表示润滑剂之添加有助于成形时压坯密度之均匀性及尺寸稳定性，三种润滑剂中又以0.5%白蜡之重量标准差最小。

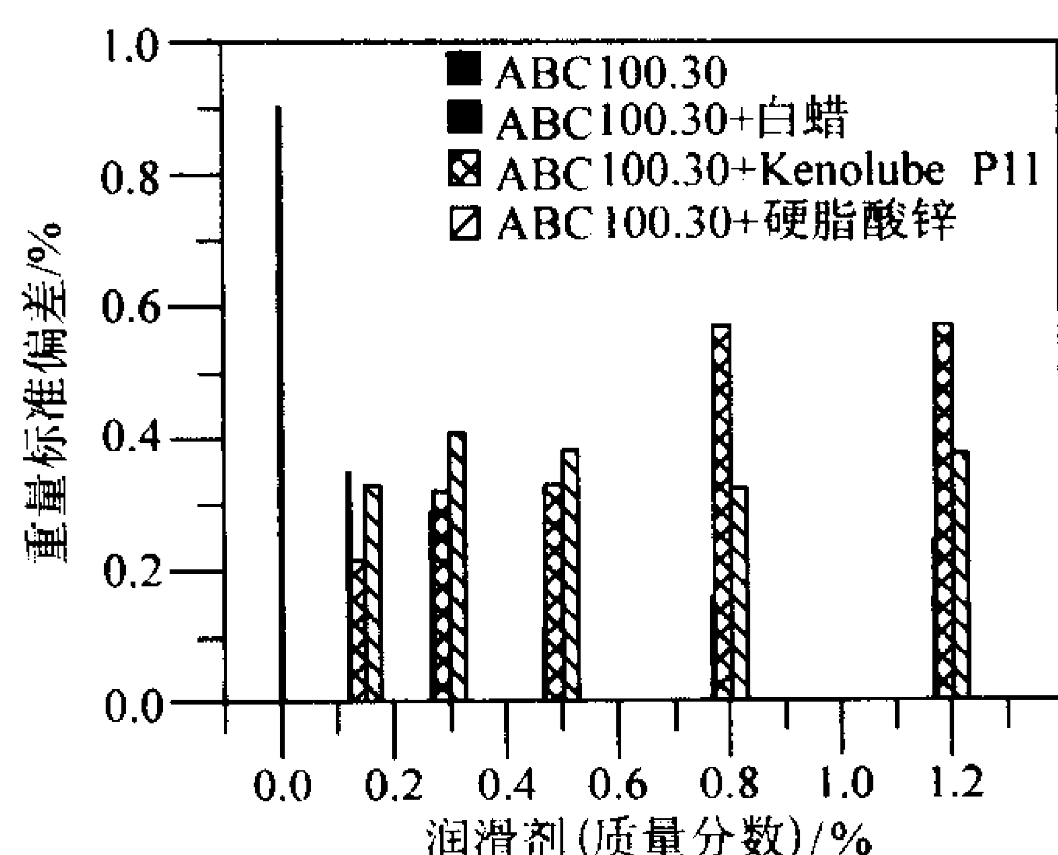


图4.1-27 三种润滑剂含量与粉末装粉量标准偏差之关系由此图可看出添加润滑剂后其重量标准差均较小，且以白蜡之效果最佳

由上述各图可知，只要添加0.1%～0.5%之润滑剂时，粉末之特性将大幅改善。而添加过量之润滑剂，如0.8%以上时，反而会对一些金属粉之流动性及松装密度造成反效果，此并不表示润滑剂之添加量即应限制在0.1%～0.5%之间，此乃因润滑剂对粉末之成形、脱模特性也有相当大之影响，且一般多在0.5%以上时才较具效果。故润滑剂种类及添加量之选择仍应视工件之要求是以装粉为重，抑或以成形性为重而定。

2.2.3 生坯密度

一般来说，生坯密度可用来评估粉末之压缩性，图4.1-28、图4.1-29、图4.1-30示出水雾化纯铁粉混入三种不同润滑剂后，在不同成形压力下润滑剂含量与直径为12.5 mm的圆柱形压坯生坯密度之关系。在低压（300 MPa）时以模壁润滑（以硬脂酸锌被覆模壁）亦即不加润滑剂时最低，然后

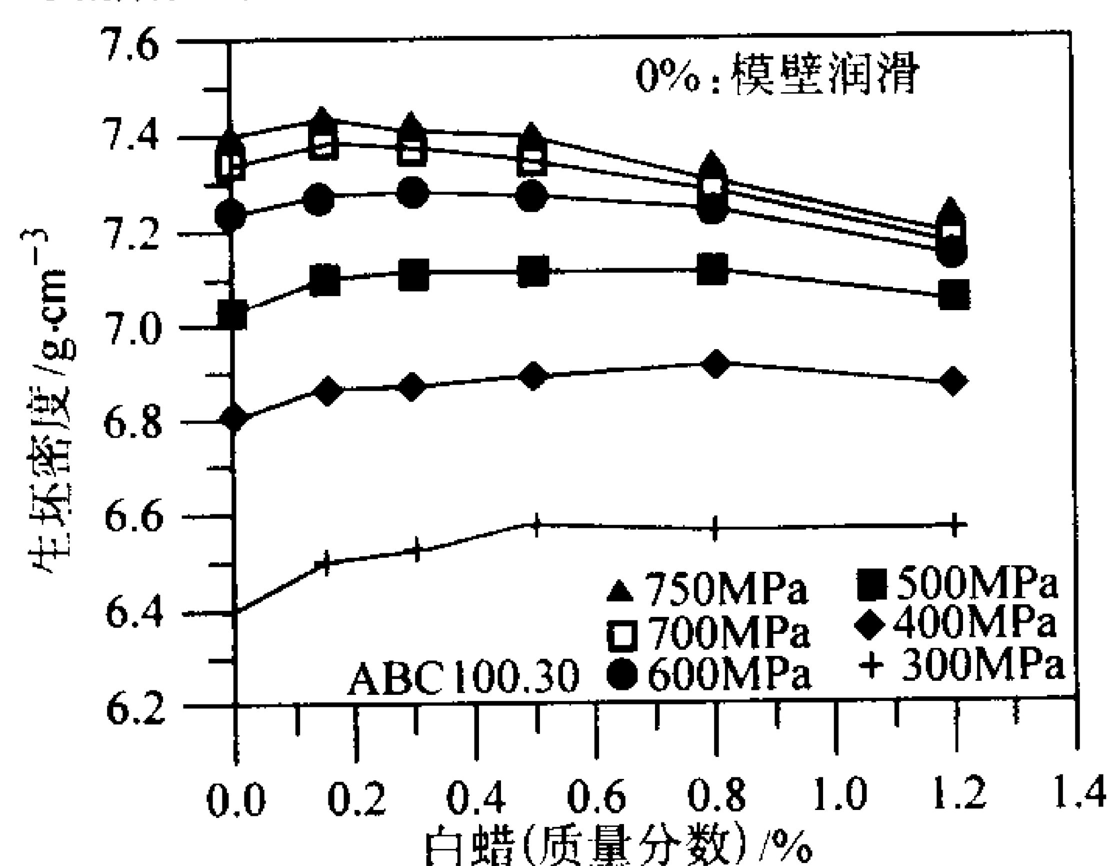


图4.1-28 白蜡含量及成形压力与水雾化铁粉生坯密度之关系，当成形压力增加时，其生坯密度之最高点有向润滑剂含量少的方向移动之趋势

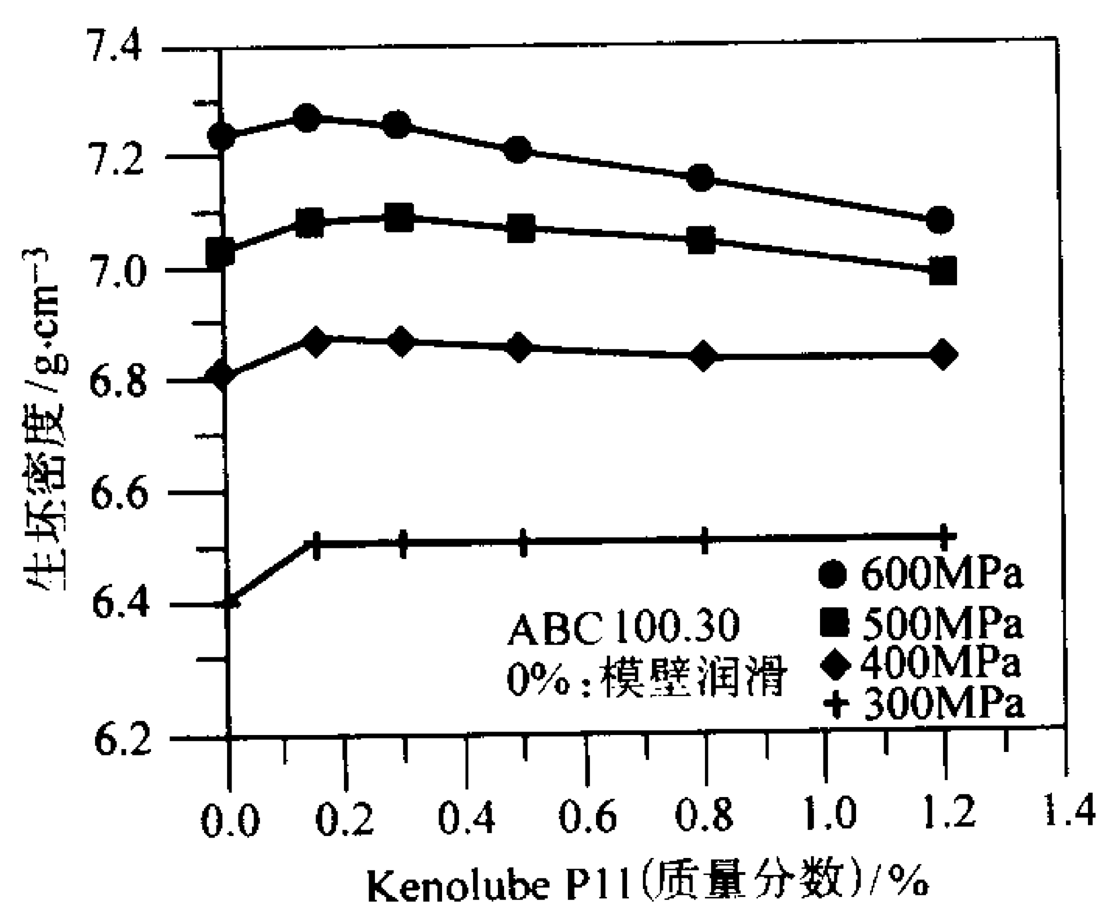


图4.1-29 Kenolube P11含量及成形压力与水雾化铁粉生坯密度之关系在高成形压力时，其生坯密度先升后降，而密度最高点出现在约0.2%润滑剂处

随着润滑剂之添加，其生坯密度亦增加，但当成形压力增加时，其生坯密度之最高点有向润滑剂含量少的方向移动之趋势。例如图4.1-31为3 mm×15 mm×30 mm之平板试片的生坯密度与成形压力之关系图，由此图可明显看出高压时，模壁润滑法之生坯密度最高，低压时则以混合粉法较佳。

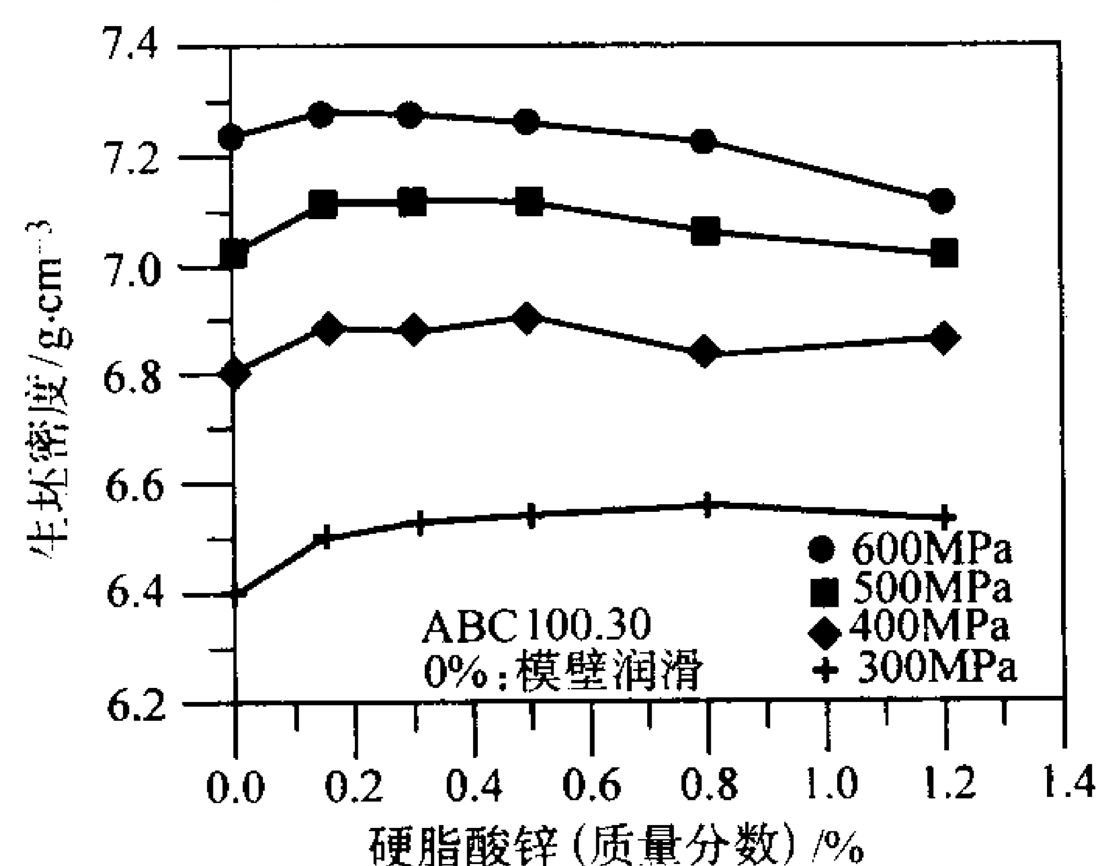


图4.1-30 硬脂酸锌含量及成形压力与水雾化铁粉生坯密度之关系在高成形压力时，其生坯密度先升后降，而密度最高点出现在约0.2%润滑剂之处

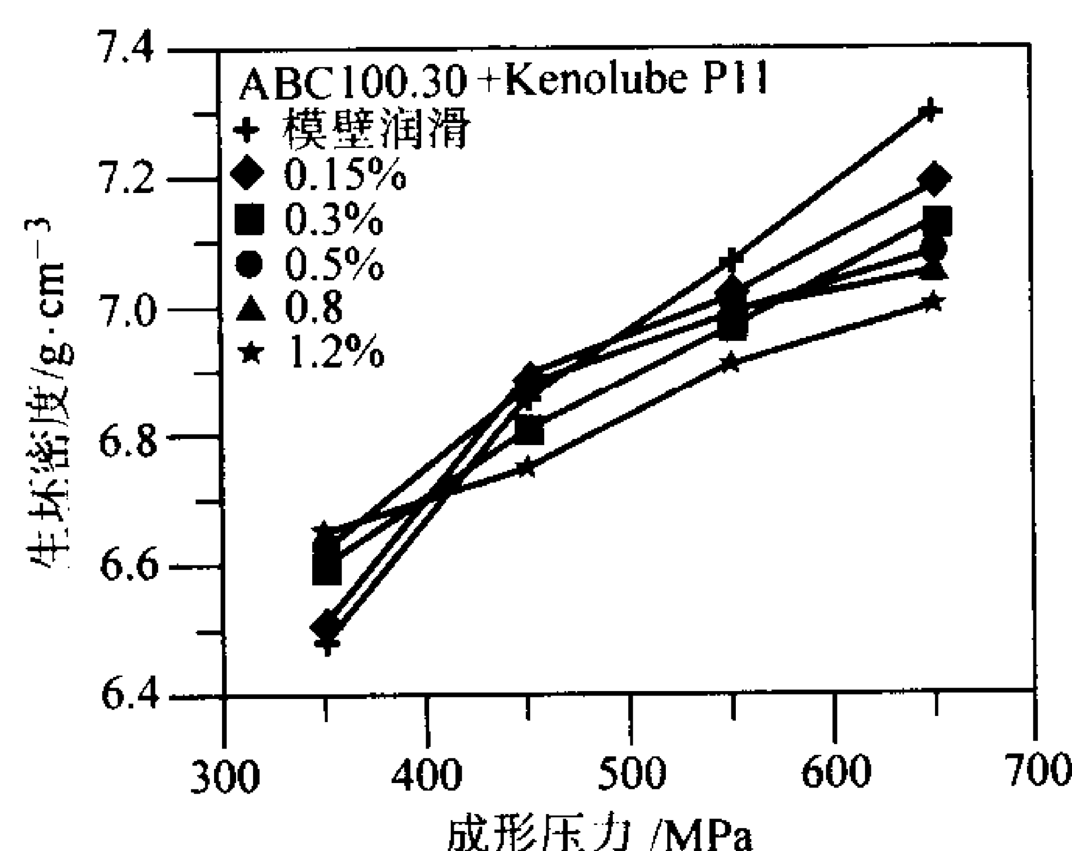


图4.1-31 Kenolube P11含量及成形压力与水雾化铁粉生坯密度之关系高压时，模壁润滑法之生坯密度最高，低压时则以混合粉法较佳

图4.1-32表示成形压力为600 MPa时三种不同润滑剂之混合粉的生坯密度与润滑剂含量之关系。由此图可知在600 MPa时以白蜡之压缩性最佳，其次为硬脂酸锌，但差异并不大，而Kenolube效果最差。图4.1-33、图4.1-34为将水雾化铁粉改为压缩性较差的还原铁粉（SC 100.26）及不锈钢粉（304L），在600 MPa之压力下成形时之结果。此两种粉之生坯密度均以硬脂酸锌之压缩性最佳，其次为白蜡，以Kenolube效果最差，此次序与使用水雾化铁粉时不同（白蜡

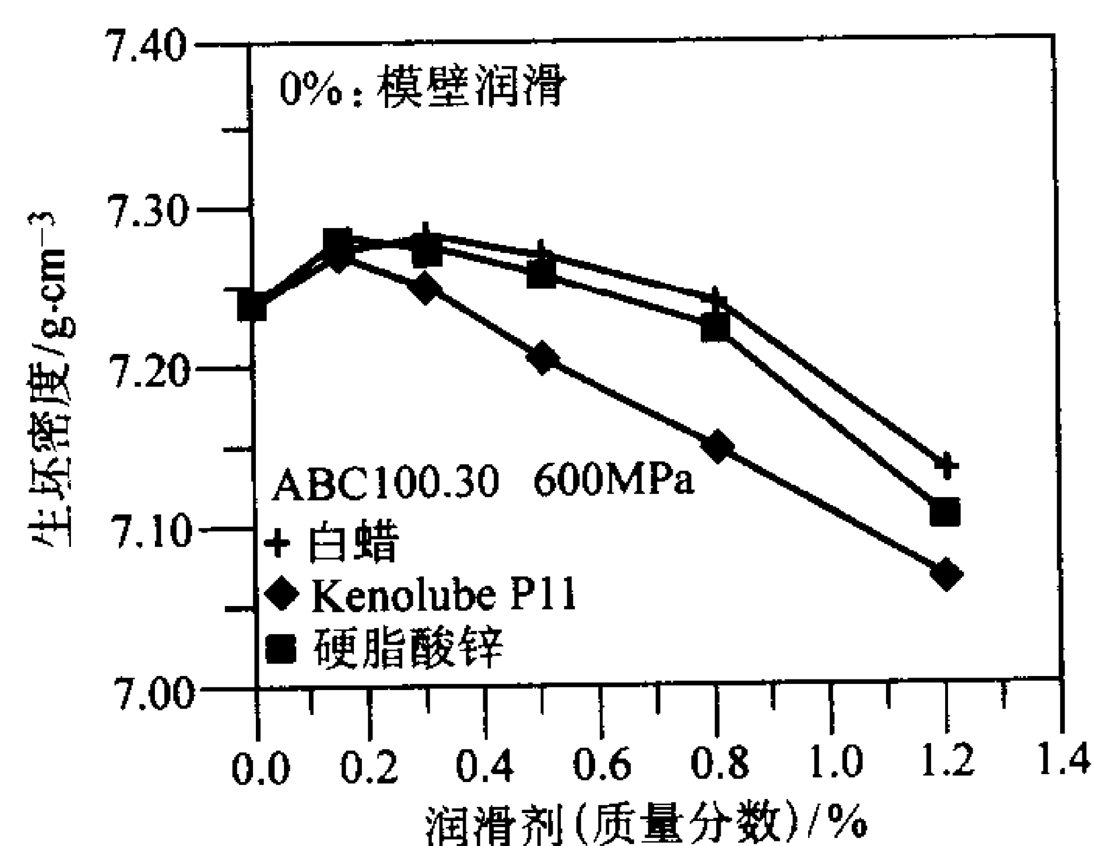


图4.1-32 在600 MPa成形压力下润滑剂含量与水雾化铁粉生坯密度之关系效果以白蜡最佳，硬脂酸锌次之，Kenolube P11最差

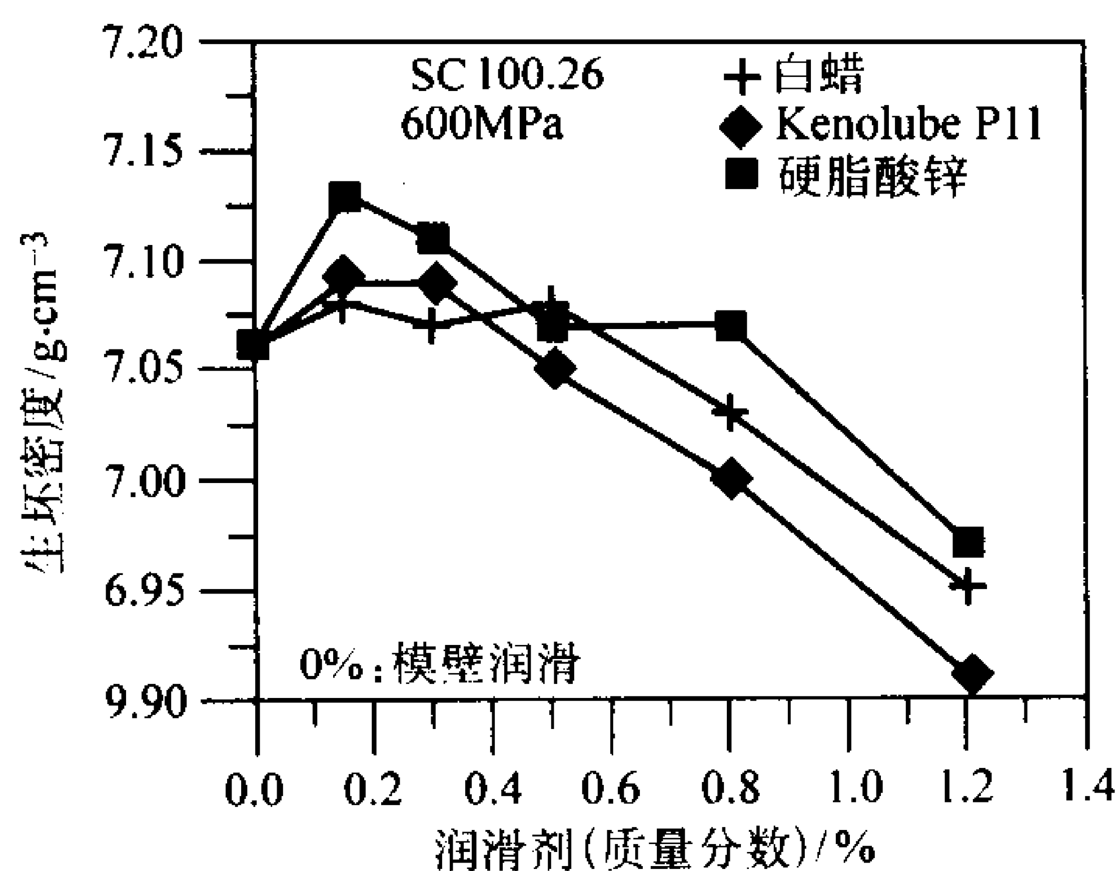


图 4.1-33 在 600 MPa 成形压力下润滑剂含量与还原铁粉生坯密度之关系白蜡及硬脂酸锌之效果相近，Kenolube P11 则稍差

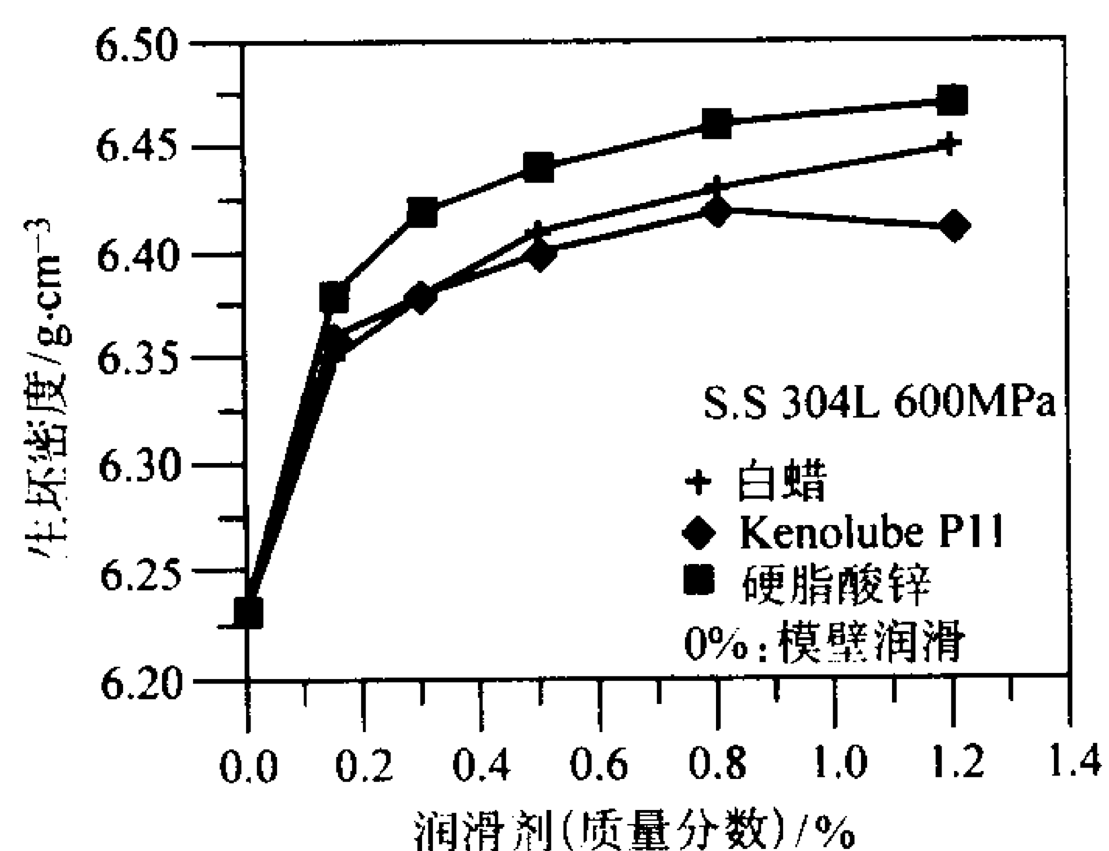


图 4.1-34 在 600 MPa 成形压力下润滑剂含量与水雾化不锈钢粉生坯密度之关系效果以硬脂酸锌最佳，白蜡及 Kenolube P11 稍差

> 硬脂酸锌 > Kenolube)，此所示润滑剂之润滑效果可能与粉末之表面化学性质、粉末之外形、粒度或压坯密度有关。在比较润滑剂含量及模壁润滑方面，不锈钢粉以模壁润滑之生坯密度最低，当润滑剂增加时生坯密度随之增加。而成形铁粉时则以添加 0.15% ~ 0.4% 润滑剂者最好，此乃因在同一 600 MPa 之成形压力下铁粉之生坯密度已相当高，当粉末中含过多的润滑剂时，由于润滑剂之密度较小（约为 1 g/cm³），所占的体积大，使得其理论密度大幅降低，所以即使生坯之相对密度提高，其绝对生坯密度仍会变低。

2.2.4 脱模力

图 4.1-35 是水雾化铁粉添加 1.2% 白蜡后在不同成形压力下脱模力曲线。由此图可看出成形压力越大则脱模力越大。此外，在脱模瞬间摩擦力会急速上升再下降，这是因为最大静摩擦力的作用以及局部金属冷焊所造成的关系，之后会经过一段平缓区，然后因坯体开始离开模腔使得接触面积减少而迅速下降。在完全脱模前摩擦力有略为上升之趋势，此乃因上模冲离开模腔时，将原位置模壁上之润滑剂带走一些，且当压坯被顶出时，压坯之上缘会将模壁上之润滑剂又再刮除一些，使得顶出之生坯进入此区时摩擦力增加。此现象在高成形压力以及润滑剂与模壁之附著力较小时最易出现，在低成形压力时则不明显。图 4.1-36 为水雾化铁粉与不等量之白蜡混合后在相同成形压力（300 MPa）下之脱模力曲线，可明显看出润滑剂增加时脱模力将减小。

在作脱模力的评估时，一般多比较其最大静摩擦力，但若要比较全程脱模力之大小，则可以脱模曲线下方之面积，亦即用脱模能量（M-m）来比较。图 4.1-37 为使用三种不同润滑剂之水雾化铁粉在 600 MPa 之压力下成形时，其脱模能量与润滑剂含量之关系图，可看出脱模能量随着润滑剂含量增加而下降，且 Kenolube 之脱模能量最低。此外，若将添加硬脂酸锌粉与使用硬脂酸锌作为模壁润滑二者作一比较，混合粉之脱模力均较小。当水雾化铁粉改为还原铁粉时，其表现如图 4.1-38 所示，此图与水雾化铁粉之图 4.1-37 相似。而在不锈钢粉中则以硬脂酸锌之脱模能量最低，Kenolube 次之，白蜡最高，如图 4.1-39 所示，此可能与不锈钢粉在 600 MPa 之压力下其密度仍比较低有关。

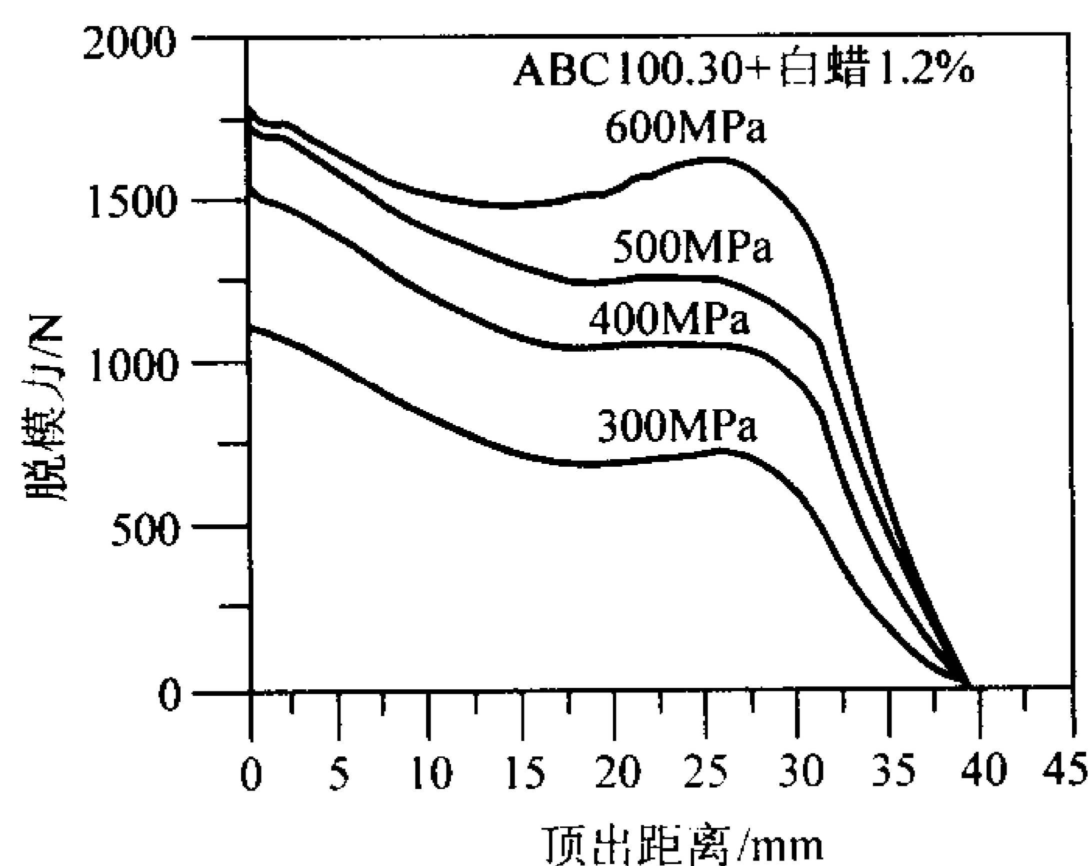


图 4.1-35 在不同成形压力下含 1.2% 白蜡之水雾化铁粉的脱模力与顶出距离之关系

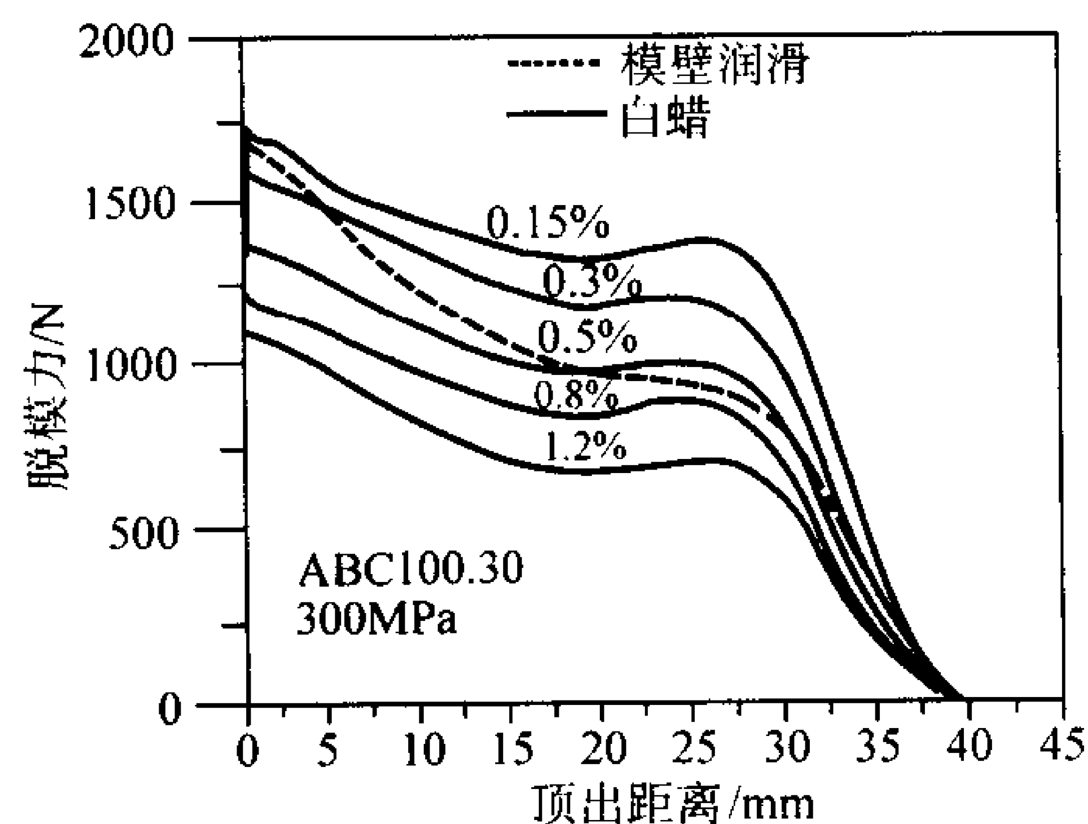


图 4.1-36 在 300 MPa 成形压力下水雾化铁粉的白蜡含量与脱模力之关系

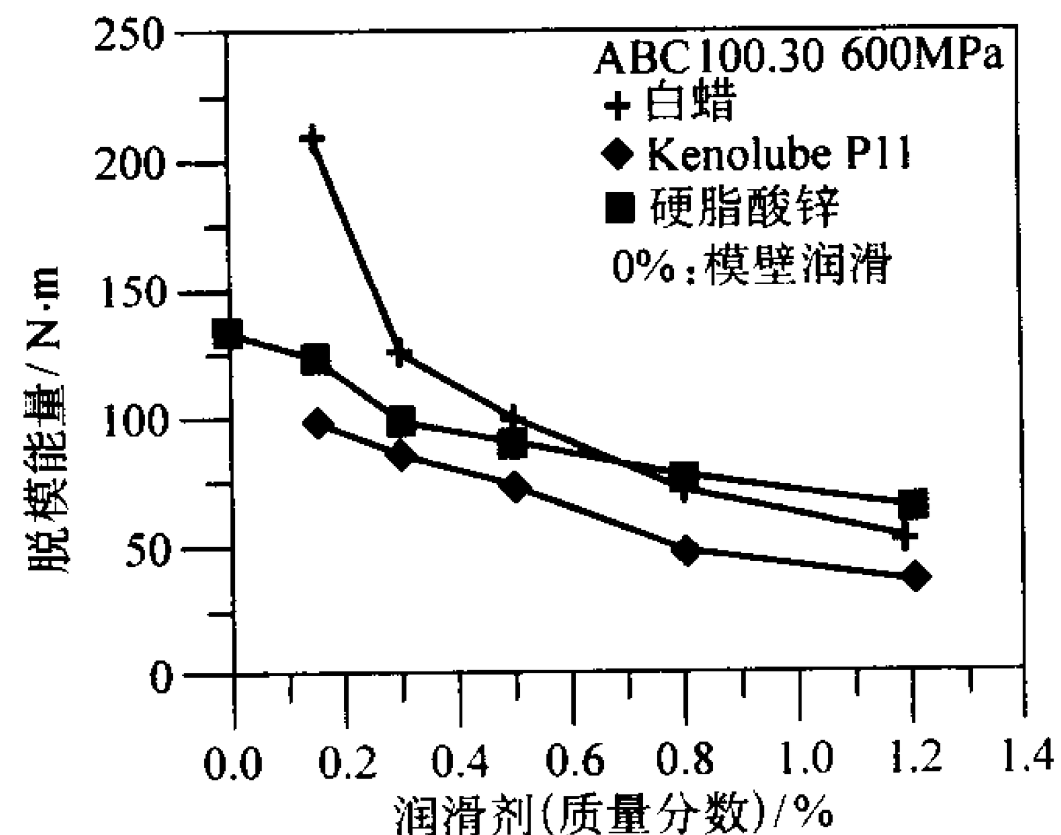


图 4.1-37 在 600 MPa 成形压力下润滑剂之含量与水雾化铁粉脱模力之关系效果以 Kenolube P11 最佳，硬脂酸锌及白蜡稍差

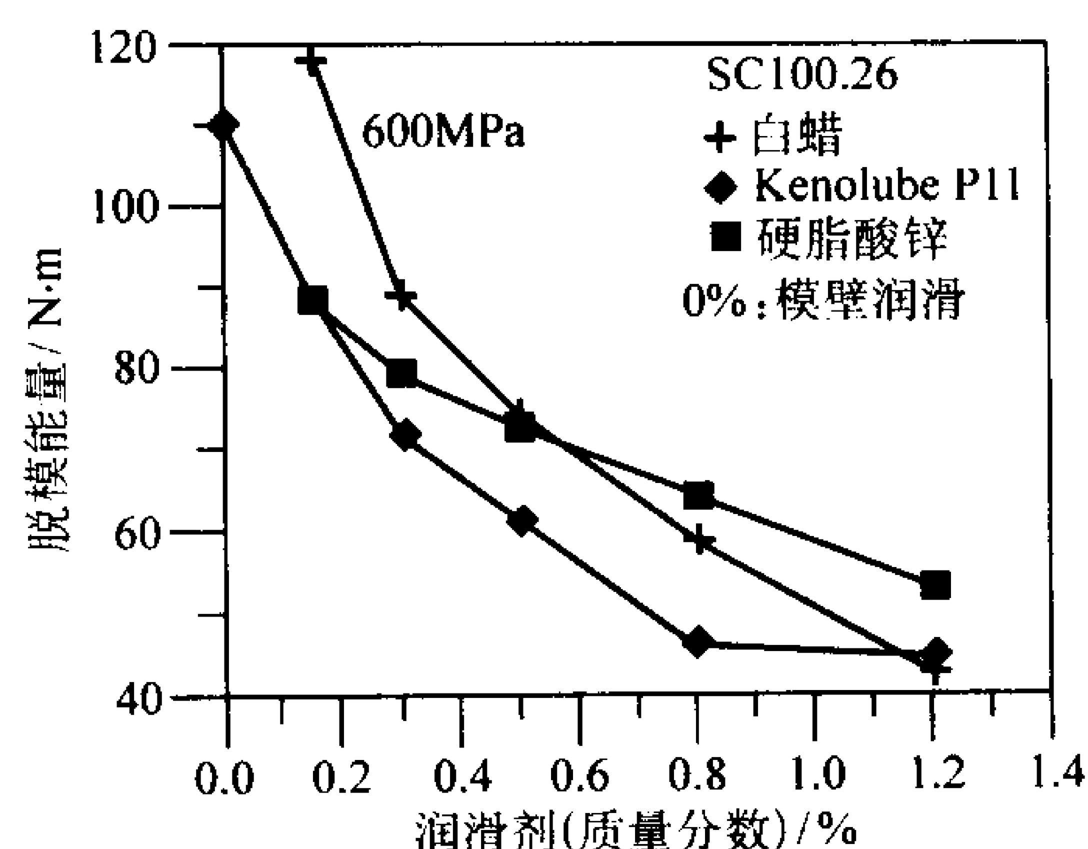


图 4.1-38 在 600 MPa 成形压力下还原铁粉润滑剂含量与脱模能量之关系效果以 Kenolube P11 最佳，硬脂酸锌及白蜡稍差

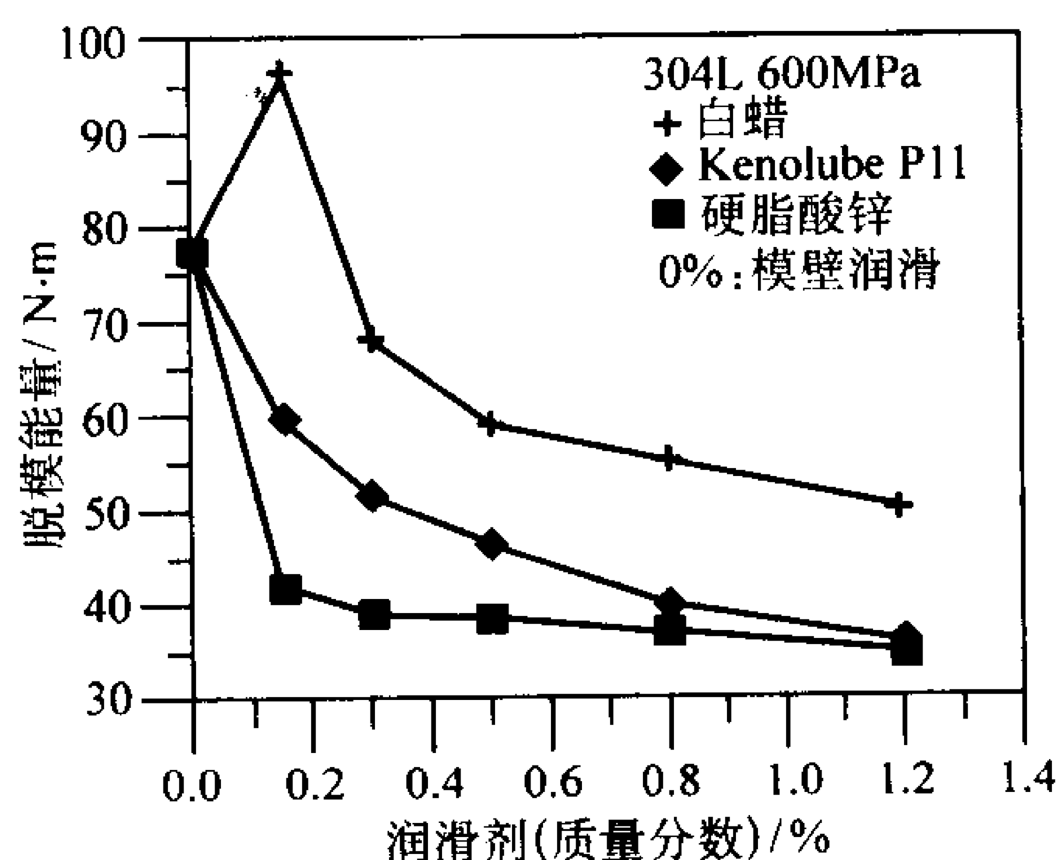


图 4.1-39 在 600 MPa 成形压力下水雾化不锈钢粉润滑剂含量与脱模能量之关系效果以硬脂酸锌最佳，Kenolube 次之，白蜡最差

2.2.5 生坯强度

图 4.1-40 为水雾化铁粉与白蜡之混合粉在不同成形压力（650、550、450 及 350 MPa）下用四点抗弯测试法所测得生坯强度与润滑剂添加量之关系。由此图可看出生坯强度随着成形压力增加而增强，但随着润滑剂含量之增加而变弱。图 4.1-41 为固定成形压力（650 MPa）时，三种不同润滑剂之生坯强度与润滑剂含量之关系图。由此图可看出添加白蜡之效果最好，Kenolube 次之，硬脂酸锌最弱。但添加量在 0.8%以上时差距并不大。若将添加硬脂酸锌之混合粉与使用硬脂酸锌模壁润滑作一比较，可知模壁润滑时之生坯强度甚高，为混合粉之 2 倍以上。

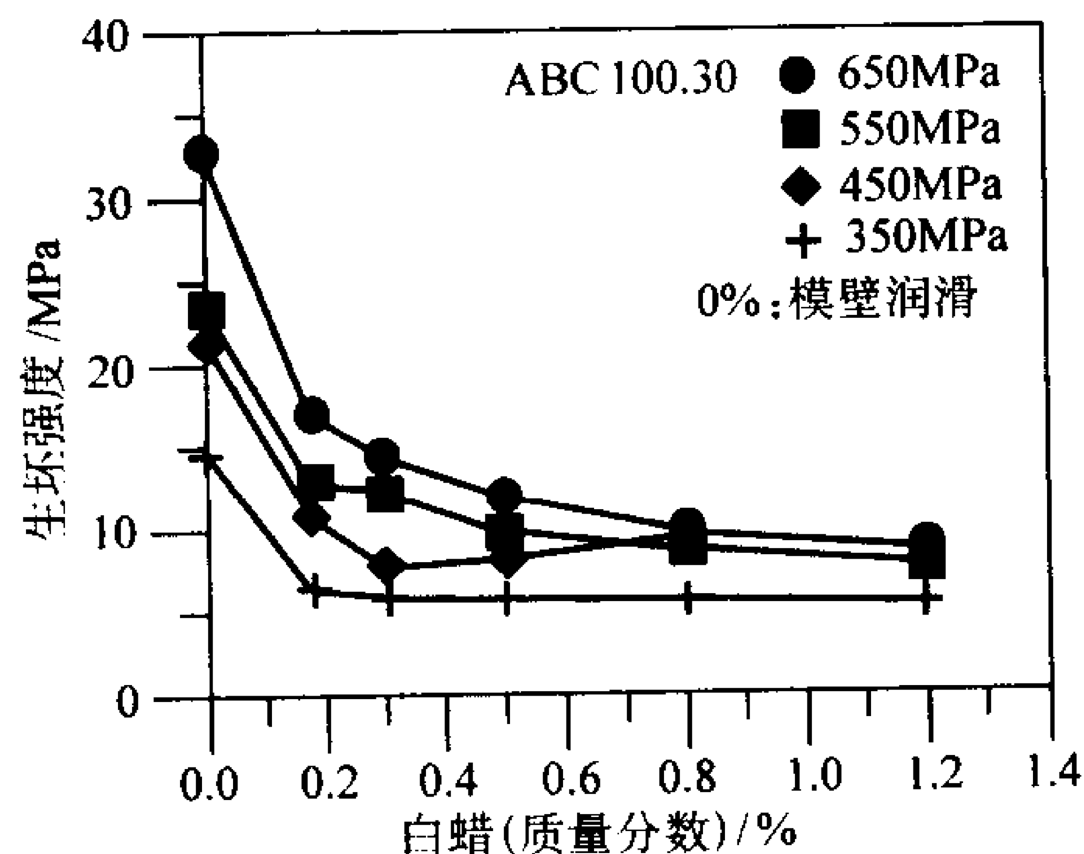


图 4.1-40 在不同成形压力下水雾化铁粉白蜡含量增加时生坯强度将随之降低

若将水雾化铁粉改为还原铁粉及不锈钢粉时，其表现如图 4.1-42 及图 4.1-43 所示。还原铁粉与水雾化铁粉之趋势相似，而不锈钢粉亦以硬脂酸锌生坯强度最差，但白蜡及 Kenolube 之生坯强度则相近。图 4.1-44 为三种金属粉末在使用白蜡时，其生坯强度之比较，依序为还原铁粉、水雾化铁粉、不锈钢粉。

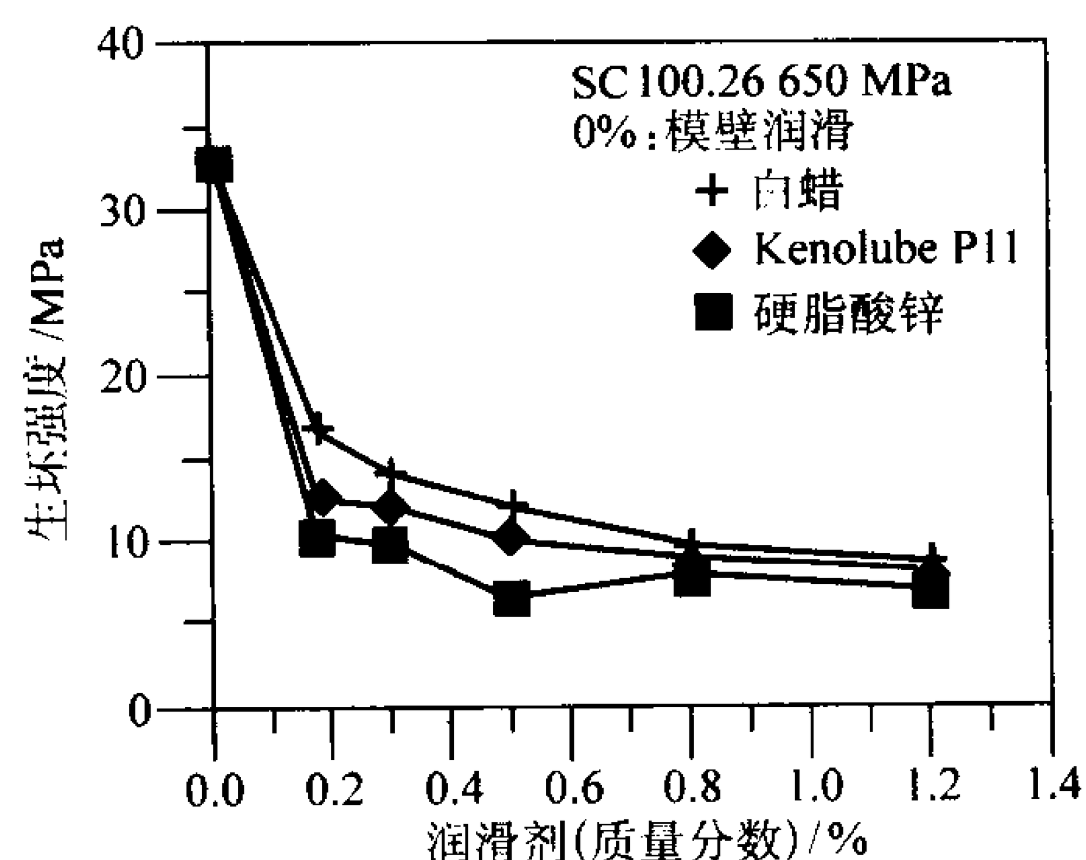


图 4.1-41 在 650 MPa 成形压力下水雾化铁粉润滑剂之含量增加时，生坯强度将随之降低，但以白蜡之强度最高

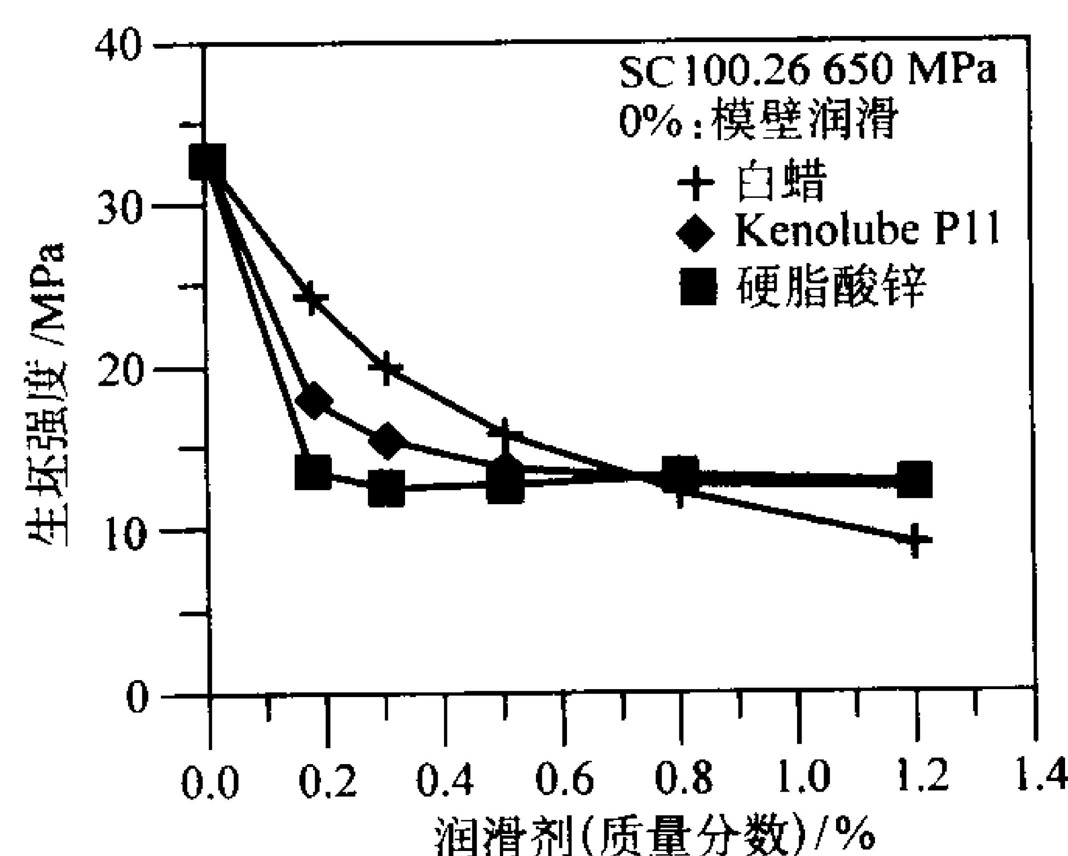


图 4.1-42 在 650 MPa 成形压力下还原铁粉润滑剂含量增加时，生坯强度将随之降低，但以白蜡之强度最高

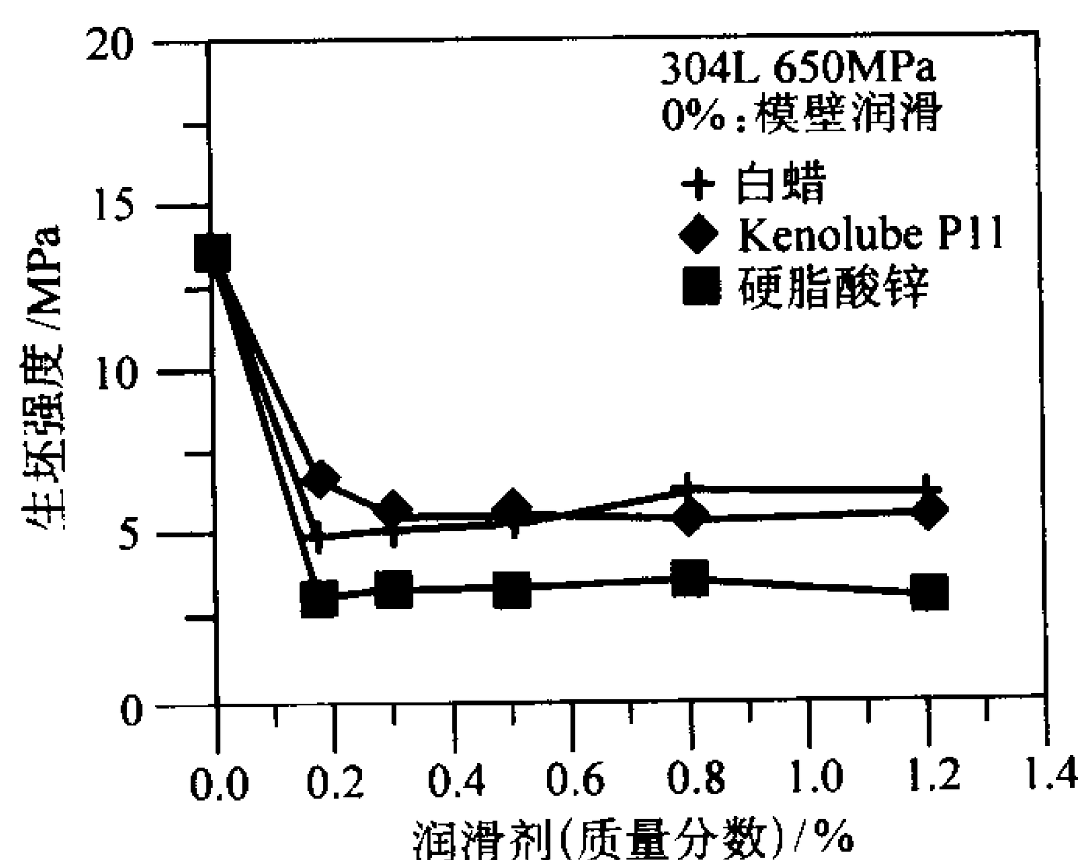


图 4.1-43 在 650 MPa 成形压力下不锈钢粉润滑剂含量增加时，生坯强度将随之降低，以硬脂酸锌之强度最差

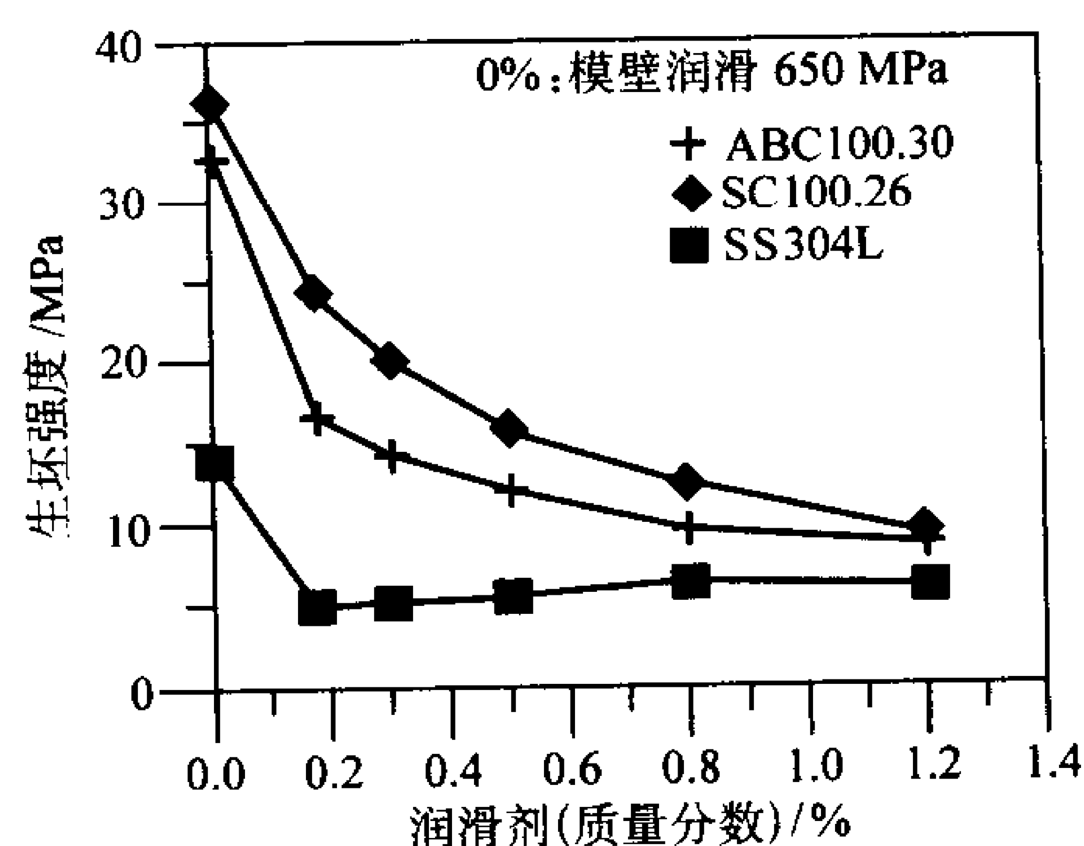


图 4.1-44 三种金属粉末在使用白蜡时其生坯强度之比较由大到小依序为还原铁粉、水雾化铁粉、不锈钢粉

若以拉特拉试验（Rattler Test）测试生坯强度时，结果也类似。图4.1-45为水雾化铁粉在600 MPa之压力下成形时，其重量损失率与润滑剂含量之关系。由图可看出重量损失率以模壁润滑量低，随着润滑剂增加，此重量损失也增加。此外，数据亦显示重量损失由少至多依序为Acrawax、硬脂酸锌、Kenolube。若将水雾化铁粉改用还原铁粉及不锈钢粉时，其重量损失亦以白蜡较小，此与前述使用白蜡时试片之四点弯曲强度最高之情形相符。

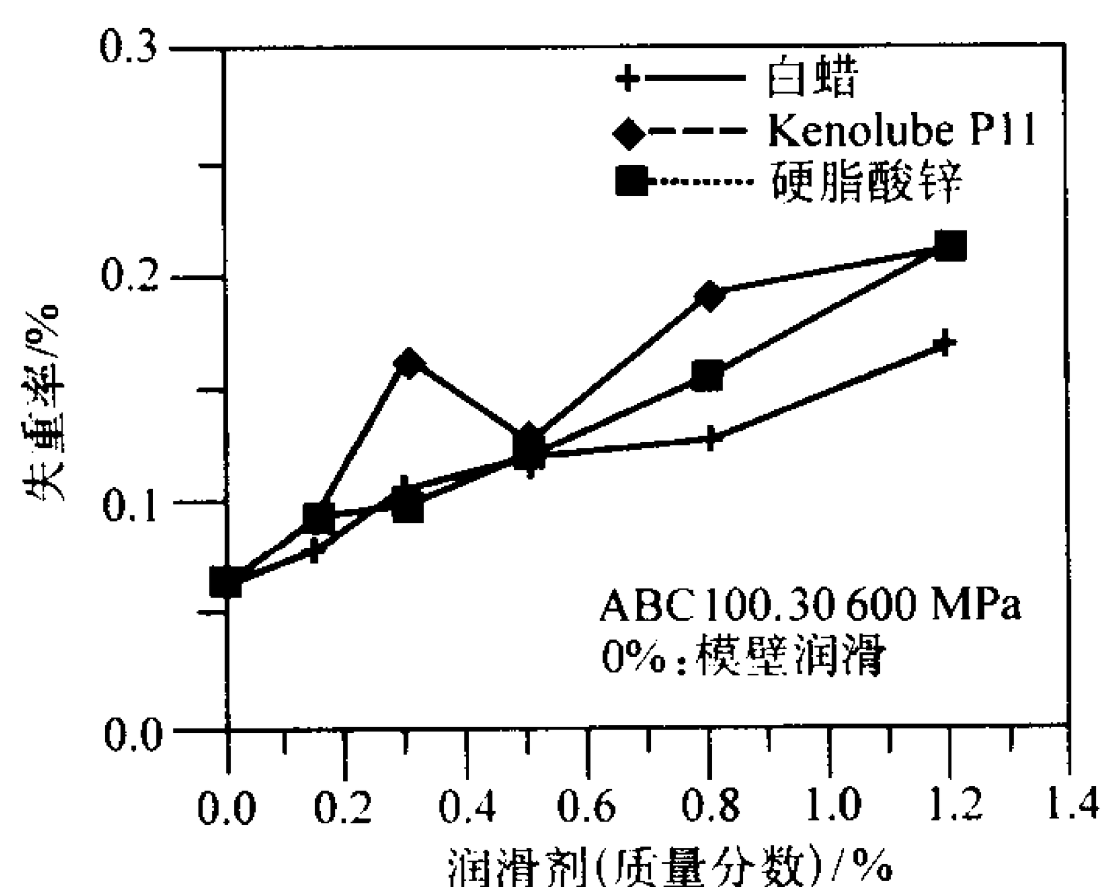


图4.1-45 在600 MPa之成形压力下水雾化铁粉润滑剂之含量增加时，其重量损失率以模壁润滑最低，随着润滑剂增加，此重量损失也增加。数据显示重量损失由少至多依序为白蜡、硬脂酸锌、Kenolube

2.2.6 模壁润滑与添加润滑剂之比较

模壁润滑之主要优点为在高压成形时压坯之生坯密度（图4.1-31）及生坯强度（图4.1-40～图4.1-44）较高，但无论密度如何，其脱模能量均较添加润滑剂之方式大，此主要乃因压坯被顶出时原模壁上之润滑剂薄膜已被破坏；而在混合粉压坯中，由于润滑剂分布在粉末间（高压时）或于孔隙中（低压时），仍可在顶出时提供润滑之功能。

此外，因硬脂酸锌之润滑效果佳，所以在松装密度、流动性以及生坯密度方面之表现均佳，但此也表示粉末间之摩擦力较小，导致生坯强度最弱。稍有特别的是在脱模能量（脱模力）之比较上（图4.1-37、图4.1-38及图4.1-39），对于压缩性较好的铁粉而言，硬脂酸锌之脱模力并非是最低的，而是Kenolube。此表示硬脂酸锌虽有很好之润滑效果，但可能与金属模壁之附着力较差，因此对高压缩性粉末而言，因压坯密度高，脱模时摩擦力大，使得附着性较差之硬脂酸锌较易被刮除。但对不锈钢粉而言，其压缩性差，即使在600 MPa下，生坯密度仍低于6.47 g/cm^3，如图4.1-34所示。此时润滑剂薄膜较不易被破坏，且因密度低时润滑剂仍可存于孔隙中提供润滑作用。因此润滑效果佳之硬脂酸锌仍是脱模能最小者（图4.1-39）。

虽然模壁润滑有生坯强度高之优点，但是其脱模力大，且生坯密度只有在高压时才会超过混合粉之生坯密度，故生坯密度高并不算是模壁润滑最重要之优点，而是生坯强度。

在比较两种纯铁粉与不锈钢粉在600 MPa成形压力下之生坯密度时（图4.1-32、图4.1-33、图4.1-34），我们可以发现，不锈钢粉在使用模壁润滑时其生坯密度都相当低，生坯密度最高点多朝润滑剂含量较多之方向移动。反观纯铁粉生坯密度最高点之趋势则是朝向润滑剂少之方向移动。这是因不锈钢粉之压缩性不佳，所测得密度之范围均在6.5 g/cm^3以下，此时润滑剂仍能充分发挥传送压力并降低粉末间及粉末与模壁之摩擦力所导致之结果。但对压缩性好之纯铁粉而言，在成形压力高时，由于添加润滑剂造成理论密度下降，故混合粉之生坯密度有可能较使用模壁润滑者低，如图4.1-31所示。此外，值得注意的是当铁粉采用模膜壁润滑并以650 MPa之压力成形时，其生坯强度（图4.1-31及图4.1-32）已达到可直接对生坯进行切削加工的强度，这也是模壁润滑的另一优点。

2.2.7 润滑剂种类及添加量对成形之影响

由上述结果可知润滑剂添加量关系着成形后之生坯特性。对于压缩性较佳之铁粉系统而言，在高压成形时，最高之生坯密度趋向润滑剂添加量较少者，但在低压时则趋向添加量较多者；而脱模力之大小则与润滑剂添加量成反比，所以虽然使用高压并添加少量润滑剂时生坯密度较高，但模具较易磨耗。此外，生坯强度与混合粉中润滑剂之添加量有关，添加量较多者其脱模力虽低，但生坯强度却较弱。因此润滑剂添加量之选择需考虑产品所需之特性，以及粉末本身之压缩性。例如对压缩性较差之不锈钢粉（304L）而言，即使在600 MPa之成形压力下其生坯密度仍相当低，且随润滑剂添加量之增加而增加，故若要求高生坯密度时可选用较多之润滑剂，且有脱模力较低之优点。此外另一个应考虑的因素是粉末之流动性，如前所述，由于润滑剂之加入可使得粉末流动性变佳，有助于粉末自动装粉之速度且压坯之重量较稳定，烧结后尺寸稳定性也将因而较好，故粉末之流动性也是决定润滑剂添加量时必须考量之因素。

表4.1-3列出三种金属粉末与三种润滑剂混合后其流动性、松装密度、生坯密度、生坯强度及脱模力等性质之比较。由松装密度及流动性之比较可明显看出混合粉均以硬脂酸锌润滑效果最佳，白蜡之润滑效果最差；而硬脂酸锌对提高生坯密度之效果也较好。在生坯强度之比较上，则以白蜡混合粉之四点弯曲强度最高，拉特拉试验之重量损失最低。而脱模力则大致上以Kenolube最小，白蜡最大；但对于不易成形之不锈钢而言，则以硬脂酸锌最低，Kenolube次之，白蜡最大。

若论及各润滑剂之优缺点，则如表4.1-4所示。白蜡之优点主要在于生坯强度较高，但对流动性、松装密度及脱模力效果则较差。Kenolube是在脱模力之表现最好，但对生坯密度的提升最差；而在流动性、松装密度及生坯强度上均属中等。硬脂酸锌则在流动性、松装密度及生坯密度的提升均有很好的效果，脱模力也不高，但其最大缺点为生坯强度较弱。

表4.1-3 硬脂酸锌（Z）、Kenolube P11（K）及白蜡（A）对水雾化铁粉、还原铁粉及不锈钢粉之粉末性能及成形性能之影响

粉末种类	流动性①	松装密度	生坯密度	生坯强度	拉特拉(Rattler)重量损失	脱模能量
水雾化铁粉(ABC100.30)	Z>K>A	Z>K>A	A～Z>K	A>K>Z	A<Z<K	A～Z>K
还原铁粉(SC100.26)	Z>K>A	Z>K>A	Z>A>K	A>K>Z	Z～A>K	A～Z>K
不锈钢粉(304L)	Z>K>A	Z>K>A	Z>A>K	A～K>Z	A<K<Z	A>K>Z

① Z>K>A表示Z好于K，K好于A。

表 4.1-4 硬脂酸锌、白蜡及 Kenolube P11 三种润滑剂之优缺点

润滑剂种类	流动性	松装密度	生坯密度	脱模能量	生坯强度
白蜡	差	低	中	高	高
Kenolube	中	中	低	低	中
硬脂酸锌	佳	高	高	中	低

2.2.8 结语

添加润滑剂可提高粉末之松装密度并改善其流动性，此有助于粉末之装粉填充，因而可缩短成形压机之成形周期，并缩短阴模高度，节省成本。此外，添加润滑剂时各个生坯重量之差异性将降低，此可提高生坯及烧结后压坯之尺寸稳定性，而密度及力学性能之均匀性亦可因此而改善。硬脂酸锌、白蜡（EBS，白蜡）及 Kenolube P11 为三种常用之润滑剂，表 4.1-3 列出三种金属粉末与此三种润滑剂混合后其流动性、松装密度、生坯密度、生坯强度及脱模力等性能之比较，其中硬脂酸锌在松装密度及流动性方面之效果最好，Kenolube P11 次之，白蜡最差。在成形方面，就铁粉之生坯密度而言，硬脂酸锌较佳；以脱模力而言，Kenolube 最好；以生坯强度、工件之尺寸稳定性及密度之均匀性而言，则以白蜡最高。但对压缩性差之不锈钢粉而言，则其优劣次序又稍有不同。故到底应采用何种润滑剂仍应视工件之需要及生产效率、产品品质等因素而定。

3 金属粉末的力学性状与粉末压制模型

将金属粉末固结为有用制品，一般要经历 3 个过程：①将粉末装入模具或容器中；②通过施加压力进行粉末压制；③烧结。特殊工艺将其中的两个过程合而为一。例如热等静压，通过在高压加热炉中同时施加压力和加热，将上述第 2 和第 3 个过程合而为一。本节主要阐述粉末在压制压力作用下的力学性状。填充在容器中的粉末的密度取决于粉末的性能与装粉方法，如轻敲与振动。

与实际应用相关的问题包括：

1）于刚性模具中压制　压坯中的密度分布，模具移动过程对密度的影响，模具中的应力和模具挠曲，脱模过程中压坯中的应力以及断裂的可能性；

2）冷等静压　压坯的形状偏差，包套的尺寸和材料对变形的影响；

3）热等静压　被压制零件的形状偏差，压力和温度循环对变形的影响，包套设计对变形的影响；

4）粉末锻造　成形零件中的密度分布，锻造压力以及模具中的应力。

不幸的是，粉末力学性状的复杂性，以及复杂的几何形状和边界条件，使这些问题很难解析。20 世纪 80 年代后期，有限应变塑性数字解达到成熟时，开始尝试粉末压制过程模型化。粉末压制的模型虽未得到广泛的工业应用，但已发表了很多有用的或令人鼓舞的结果。

形式上，粉末压制模型需要解决边界值问题，即关于下列问题的一组偏微分方程：

平衡定律　质量守恒、动量平衡和能量守恒；

结构定律　应力－应变关系与摩擦定律。

有限元方法（FEM）是广泛用于解决这些方程的数字技术。现在的 FEM 代码包括了很多材料的结构模型。其中的一些适用于金属粉末的建模。并且，这些代码也为使用者补充特殊结构定律提供了便利。

3.1 金属粉末压制的结构模型

这一节探讨在机械载荷作用下粉末压坯性状变化的历程，这是制造粉末冶金零件一般经历的变化。由于颗粒的重排和塑性变形，粉末压坯发生变形。颗粒间相互滑动引起的摩擦阻力，也将影响宏观性状的变化。如果起始堆积是疏松的，则在压制的初始阶段主要是颗粒重排起作用，接触颗粒之间仅有很小的或没有塑性变形发生。但是，如果粉末的起始松装密度较高，则在约束压缩应力状态下，进一步宏观塑性变形主要起作用的是由颗粒本身的塑性变形。

对粉末压坯变形过程中发生的主要物理过程的认识，可用来指导开发压制过程的结构模型。在微观层面，全致密材料的结构特性控制着接触颗粒间的塑性变形。将各个接触的作用综合在一起就决定了宏观特性。这利用基本的理论技术就能实现，并可确定对宏观结构定律怎样进行基本陈述。用这些技术已经开发了微观力学模型。虽不宜精确地依赖这种方法，但根据宏观层面的观察结果可开发经验性的结构定律。得到的结果为建立这些模型提供了适当结构和基本准则。当材料接近全致密时，这些模型应变为经典的不可压缩模型。因此，这些模型适用于第二个用途，为开发较普适的结构关系提供了一个起点。

在这一节中，压坯颗粒中的材料单元（称为“微观单元”）的特性是用局部应力 σ_{ij} 和局部应变 ϵ_{ij} 来表示。评价粉末压坯的特性时，使用材料的典型“宏观单元”，虽然其中含有大量颗粒，但与压坯的尺寸相比，认为仍是小的。这种单元的特性用宏观平均应力 Σ_{ij} 和应变 E_{ij} 来表示。

3.1.1 粉末压坯变形的实验观察

在探讨粉末压坯的结构定律的结构之前，认识压坯变形时其内部发生的主要物理过程，和确定这些过程如何影响宏观性状是很有益的。当将粉末开始倒入模具中时，颗粒是随机排列的，颗粒之间仅是点接触。

压坯在液静力下致密化的情况如下所述。压力增大时，接触点附近出现塑性流动。结果，接触区扩大，颗粒的中心相互靠近，粉末体致密化。在这个过程的初始阶段，孔隙仍保持连通，在材料中形成互相连通的孔隙网络。在微观力学模型中，称之为压制的第一阶段。当材料进一步致密化，连通孔隙被分割成孤立分布的孔隙，这是压制的第二阶段。在此整个过程中，鉴于开始是随机结构，因此孔隙在整个材料中也是随机分布的。特别是在压制的第一阶段中。可是，若试样尺寸远远大于平均粒度时，则不会产生孔隙的择优取向或分布，宏观上结构仍保持各向同性。因此，可用单一状态变量描述结构和宏观特性。一个合适的状态变量是相对密度 D，其定义为压坯密度与材料理论密度之比，因此全致密材料的相对密度 $D=1$。

在实际的压制过程中，可将材料的致密化过程看作复杂的应力状态的发展历程。结果，形成的结构不再是各向同性的，并且不再适于用单一的状态变量描述这种结构和宏观特性，例如无摩擦的闭合模具压制的情况。沿轴线压制圆柱状压坯时，在横向没有产生变形。因此，变形颗粒之间形成的接触区，大多是垂直加载方向，而不是沿轴线方向。而且，这些接触区的大小与在液静力下致密化到同样相对密度的压坯中的接触区不同。因此，相对密度就不能再单值地描述微观结构或宏观特性。

提出的任何结构定律都需要实验证实。已经完成了一项经验类型的验证，现将这些试验结果一般地叙述如下。分析是根据材料屈服面的识别作出的。这是应力空间的表面，在这个平面中材料具有弹性特性，塑性变形仅出现在屈服面的应力状态下。屈服面的大小和形状与加载的历程有关。可用多种不同方法确定屈服面。例如，可用同样方法制备大量的试样（如液静力压制到相同的相对密度）。接着，对每个试样在应力空间中沿不同途径加载，直到使其屈服。然后将不同的屈服点互相连接形成屈服面。另外，也可以使用单个试

样。在压制到所需状态后，可通过沿不同的应力途径卸载和重新加载，直到发生屈服，完成一系列的检测试验。以与上述相同的方法精确地绘出屈服面。使用此方法时，重要的是要保证在每次检测过程中仅发生小量的塑性变形，从而在一系列检测试验中不会产生明显的微观结构（即状态）变化。

当分析不同的应力状态时，根据应力的全程测量来表示结果比较方便。其中两个合适的参量是 Von Mises 有效应力 Σ_e 和平均（或液静）应力 Σ_m。如果 Σ_1、Σ_2 和 Σ_3 都是主应力，则

$$\Sigma_e=\sqrt{\frac{1}{2}\left[(\Sigma_1-\Sigma_2)^2+(\Sigma_2-\Sigma_3)^2+(\Sigma_3-\Sigma_1)^2\right]} \tag{4.1-1}$$

和

$$\Sigma_m=\frac{1}{3}(\Sigma_1+\Sigma_2+\Sigma_3) \tag{4.1-2}$$

这些应力的一般定义参见下面的部分。

另一方面，如不使用 Σ_m，材料特性可以用应力（或压力）的液静压分量 $P=-\Sigma_m$ 来表示。这些定义在这一节中可互换使用。

目前使用的很多评价金属粉末性状的实验方法，都是从测试土壤的技术借鉴来的。发表的大多数数据都是用这种方法得到的。在详细地分析材料数据之前，首先探讨一下大多数常见的测试方法的一般特点将是有益的。

将屈服函数与测试过程中的应力历程用 $P-\Sigma_e$ 平面表示是适宜的。在这种表示方法中，点越靠近纵坐标（Σ_e 轴），材料中承受的剪切作用就越大；点越靠近横坐标（P 轴），承受的液静压力就越大。典型的粉末压制过程包括具有高压分力的应力状态，这是粉末受阴模腔制约的自然结果。

图 4.1-46 是不同测试过程对应的加载历程的示意图。

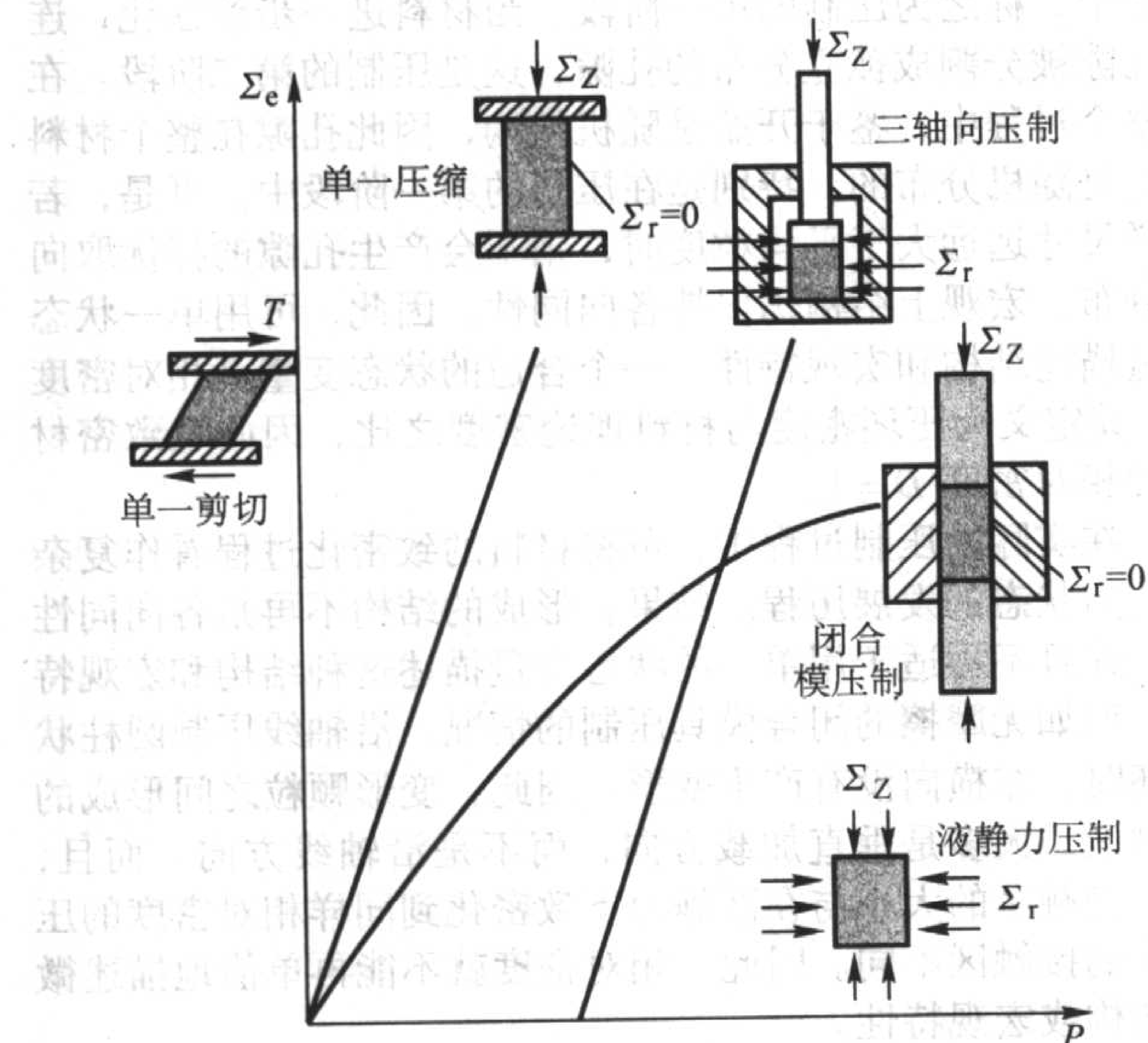


图 4.1-46 与不同试验方法对应的加载历程示意图

单一剪切试验：其标志是试验中没有任何的液静力载荷。这种试验在松散粉末的范围内数值非常小，因此仅用于烧结的粉末或多孔性材料。

单一压缩试验：这也是一个受剪切控制的试验，并假设在粉末与模具间的界面上没有摩擦。如同上一种情况，这种试验实际上仅用于烧结的粉末或多孔性材料。

三轴向试验：这个试验的主要优点是，通过将轴向 Σ_z 和径向 Σ_r 的压缩应力进行组合，可以试验多条应力历程（将在下面详细阐述）。这种加载状态的有效和液静压分量为：

$$\Sigma_e=|\Sigma_z-\Sigma_r| \text{和} P=\frac{1}{3}(2\Sigma_y+\Sigma_z)$$

闭合模具压制：这种试验中粉末中的应力状态可能是常规压制中实际应力状态的最好描述。这种试验，因为在模壁处存在摩擦，是不能用于求出参数的方法。但是，可以在三轴向单元中模拟无摩擦的闭合模具压制。

液静力压制：这种试验中的应力状态是，完全没有剪切分力的一种单一压力。这种试验容易进行并提供材料的可压缩性。

图 4.1-46 中所示情况都是用圆柱状试样进行测试的。其形状和载荷的固有对称性可简化求出材料参数所需的分析处理。

应该注意的是，用特殊测试方法得到的结果可求出不同结构模型的材料参数。简化假设是这些判定的基本要素。例如，摩擦在大多数测试方法中是必定存在的，可是，在求出参数的方法中常常必须忽略摩擦的作用，否则就不可能获得合理的材料参数。

Kim 等人将铁粉（ASC100.29）冷等静压成相对密度 $D=0.8\sim0.85$的管坯，接着将这些管坯在氢气中于 1 150℃烧结 1 h。然后，将管子在兼有拉伸 Σ 和扭转 T 的条件下进行了测试。从这些试验得到的典型屈服面示于图 4.1-47，图中所示结果对于全致密材料的屈服强度 σ_y 进行了归一化处理。烧结过程将颗粒结合在一起，明显赋予压坯以抗拉强度。很多测定粉末压坯力学性能的研究都使用了与此相同的方法。例如，Kuhnt 和 Downey 的实验研究就是用烧结的压坯测试，从而形成广泛使用的粉末压坯结构定律的基础。Brown 与 Weber 证实，压制并烧结的粉末的力学特性与仅仅经过压制的同一粉末的力学特性是大不相同的。Watson 和 Wert 使用闭合模具在液静力下压制了铝粉，他们用这些试样进行了单轴向拉伸和压缩试验，用于构建屈服面。

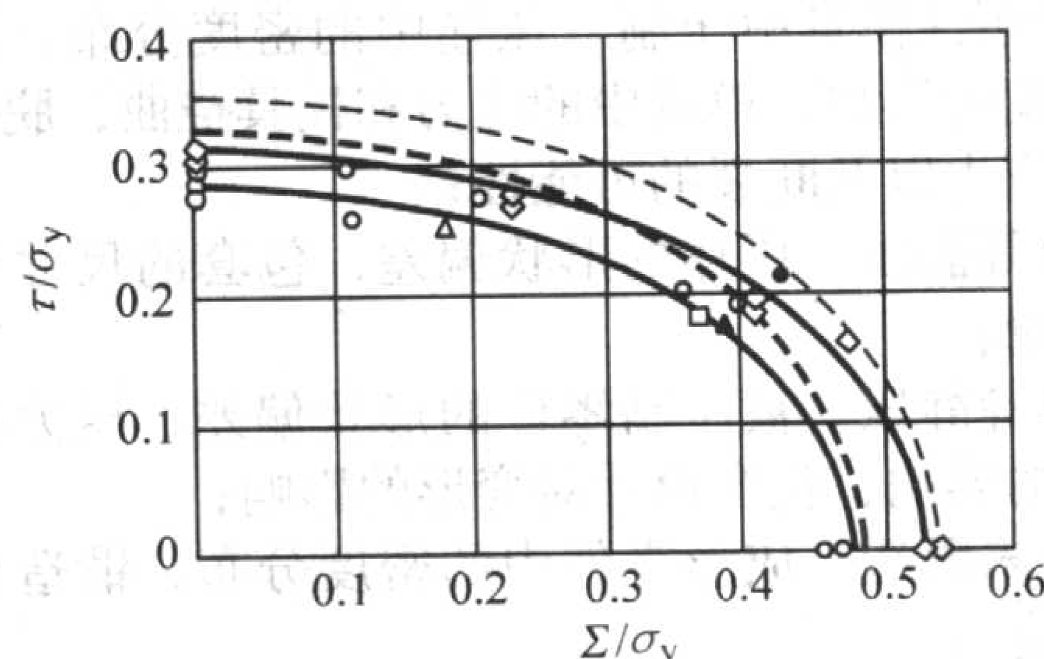


图 4.1-47 根据烧结后的铁粉的拉伸/扭转试验测定的屈服面

Akisanya 等人使用探针测试方法测定了球形粉末试样的屈服面，这些试样是用液静力或是通过模拟闭合模具压制得到的。这些试验都是使用三轴向高压室进行的，在其中液静力加压和单轴向压缩可单独进行。得到了相对密度为 0.8 的屈服面并用 $\Sigma_s=\Sigma_z-\Sigma_r$ 和 Σ_m 轴表示在图 4.1-48 中。A 和 B 为闭合模压制的一条曲线的两部分。需要注意的是，在这些实验中 $\Sigma_r>\Sigma_z$，因此 Σ_s 是负的，$\Sigma_s=-\Sigma_e$。重要的是，通过用这两种不同方法压制的试样得到的屈服面的形状彼此明显不同。因此，即使密度相同，材料的状态也不同。

另一种表示实验数据的合适方法是等密度线。这些曲线是通过按比例（通过维持应力或应变互成比例）对试样加载建立的，接着确定与给定密度对应的应力状态。如果可用相对密度作为惟一状态变量描述材料特性，则这些表面将等同

于材料的屈服面。从图 4.1-48 中可以清楚看出，描述材料特性需要一个以上的状态变量。但是，在很多实际状态中，材料单元经受到近似于成比例的加载，并且等密度线或类似的曲线可提供有关结构性状的有用信息。Brown 和 Abou-Chedid 建立了一系列关于球形铜粉和海绵铁粉（MH-100）的 $\Sigma_e-\Sigma_m$ 空间的等密度线（图 4.1-49、图 4.1-50）。在这些图中的实线或实体符号代表单轴向压缩后经双轴向压缩到所需密度时的屈服强度。这里主要可以看出，不同粉末的表面形状不同，实际上球形粉末在单轴向压缩中具有较小强度。这些结论与图 4.1-48 中所示的 Akisanya 等人的实验结果一致。可是，不规则粉末在单轴向压缩中具有相当高的强度。而且，不规则粉末在拉伸时具有较高的屈服强度，而球形粉末压坯试样，由于颗粒之间缺乏互锁，即使用手拉伸时也容易破坏。下面将对这些曲线图进行讨论与评价。在这个阶段应记住以下三个重要方面：①粉末压坯的屈服面是可以识别的；②材料状态与以前的加载历程有关，它影响屈服面的形状和大小；③屈服行为取决于粉末颗粒的形态，形状不规则的颗粒由于互锁而具有抗拉强度，光滑的球形颗粒压坯则容易拉断。

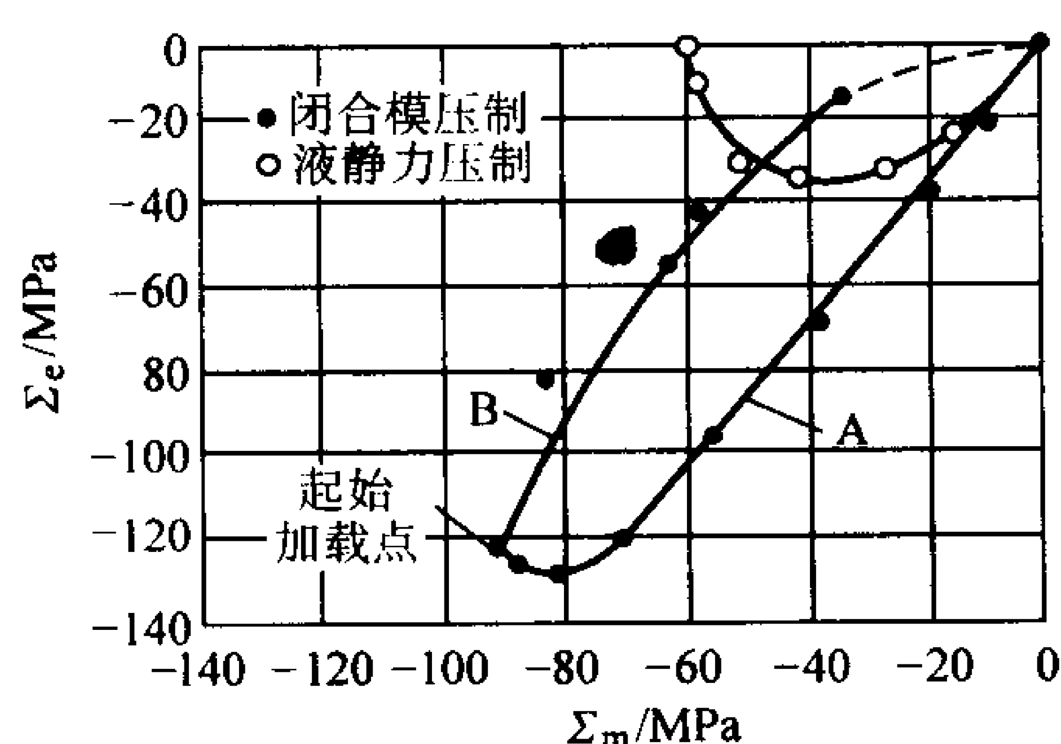


图 4.1-48　用等静压和闭合模具压制的试样测定的球形铜粉的屈服面

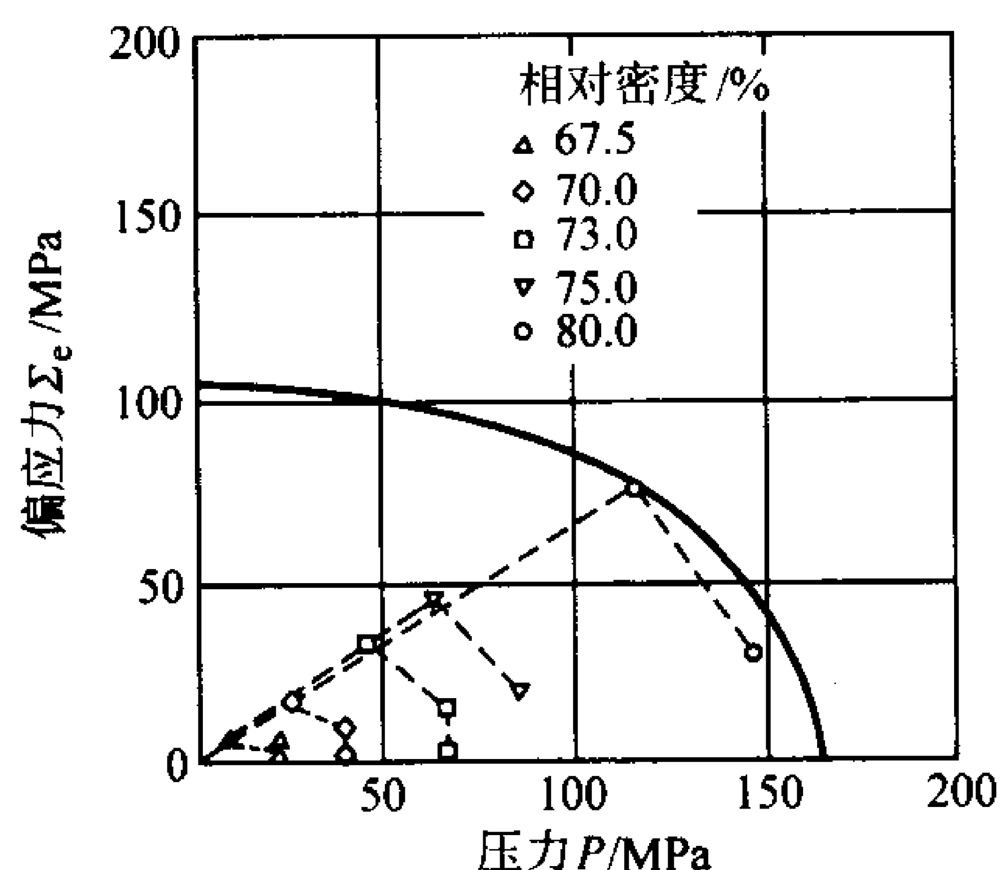


图 4.1-49　球形铜粉的等密度面

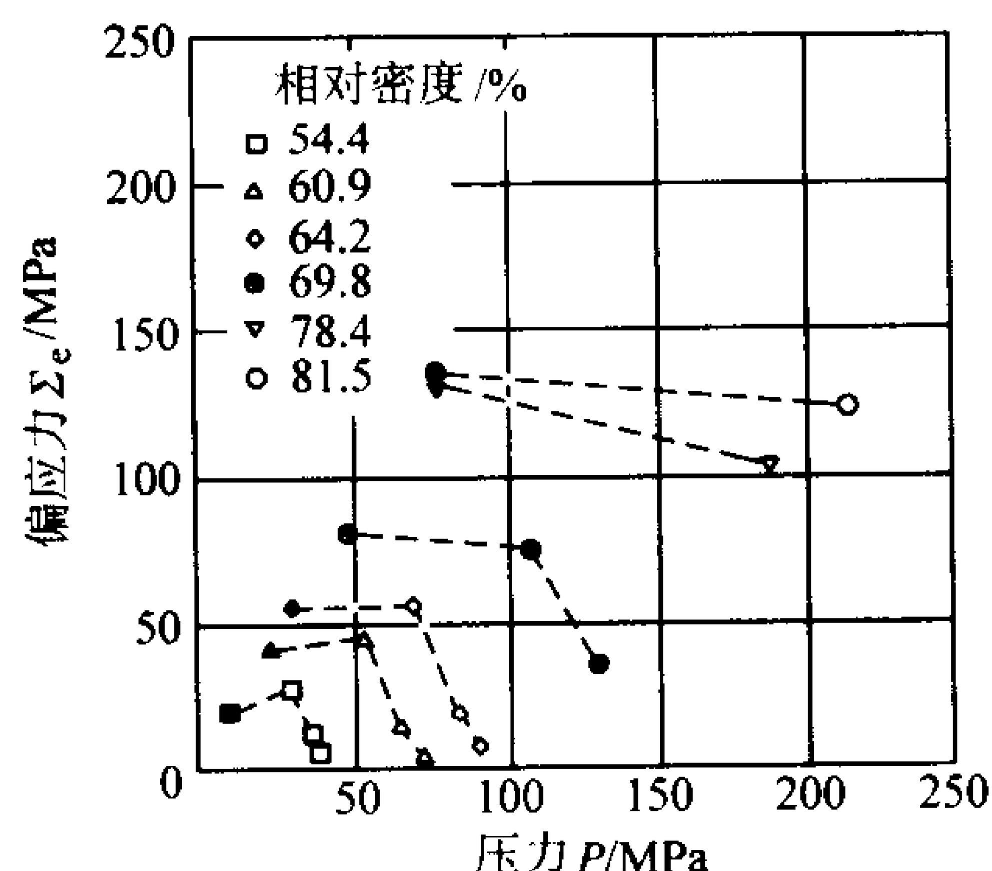


图 4.1-50　不规则形状铁粉的等密度面

3.1.2　弹塑性结构性状

这里是在塑性小变形理论的框架内讨论结构性状，允许将总应变分解成弹性和塑性分量，并发展结构特性的较简单的表达式。实际上，压制过程可能产生整体的大的塑性变形。如果确定了这些问题中应力、应变、应变速率和变形速率的适当测量方法，则表达式的一般形式仍然适用。在这个阶段，不一定要精确确定这些定义。所有需要的信息都可以通过对小应变进行简单假设的方法获得。首先，应考虑材料的微观连续单元的特性，即形成压坯的各个颗粒的特性。

假设整体经受的总应变 ε_{ij} 可分解为弹性和塑性分量，即：

$$\varepsilon_{ij}=\varepsilon_{ij}^{e}+\varepsilon_{ij}^{p} \tag{4.1-3}$$

在式中，用张量的指数符号表示结构特性是适宜的。指数 i 和 j 的取值范围为 1 到 3。重复下标表示这个范围的总和（$\varepsilon_{ii}=\varepsilon_{11}+\varepsilon_{22}+\varepsilon_{33}$）。

（1）弹性性状

弹性应变取决于当前应力。对于线弹性材料：

$$\varepsilon_{ij}^{e}=C_{ijkl}\sigma_{kl} \tag{4.1-4}$$

式中，C_{ijkl} 为弹性柔量矩阵。

如果材料特性是各向同性的，则宜将应变分解成偏分量 ε_{ij}^{ed} 和体积分量 ε_{v}^{e}，因此：

$$\varepsilon_{ij}^{e}=\varepsilon_{ij}^{ed}+\frac{1}{3}\varepsilon_{v}^{e}\delta_{ij}=\frac{S_{ij}}{2G}+\frac{\sigma_m}{3K}\delta_{ij} \tag{4.1-5}$$

式中，G 为切变模量；K 为体积模量；S_{ij} 为应力的偏分量，$S_{ij}=\sigma_{ij}-\frac{1}{3}\sigma_{kk}\delta_{ij}=\sigma_{ij}-\sigma_m\delta_{ij}$；$\sigma_m$ 为平均应力，$\sigma_m=\frac{1}{3}\sigma_{kk}$；$\delta_{ij}$ 为 Kronecker δ 函数（$i\neq j$ 时 $\delta_{ij}=0$，$i=j$ 时 $\delta_{ij}=1$）。

对于全致密材料，G 和 K 都是材料常数。如果材料是多孔性的，则这些模量将是材料相对密度的函数。这一点将在后面分析粉末压坯的结构特性时介绍。

（2）不可压缩材料的经典塑性

发展塑性变形材料的结构定律的关键是屈服面的概念。在这里，提出了模型化材料变化状态方法的较精确的定义。讨论仅限于全致密材料的经典塑性概念，其中塑性流动发生时体积不变。多孔性材料在下面讨论。

图 4.1-51 示意性地表示主平面应力空间中的屈服面，其中存在两个应力度量标准 σ_1 和 σ_2。在数学上，这个表面可用以下的方程定义：

$$f(\sigma_{ij})=0 \tag{4.1-6}$$

式中，$f(\sigma_{ij})$ 为应力函数。

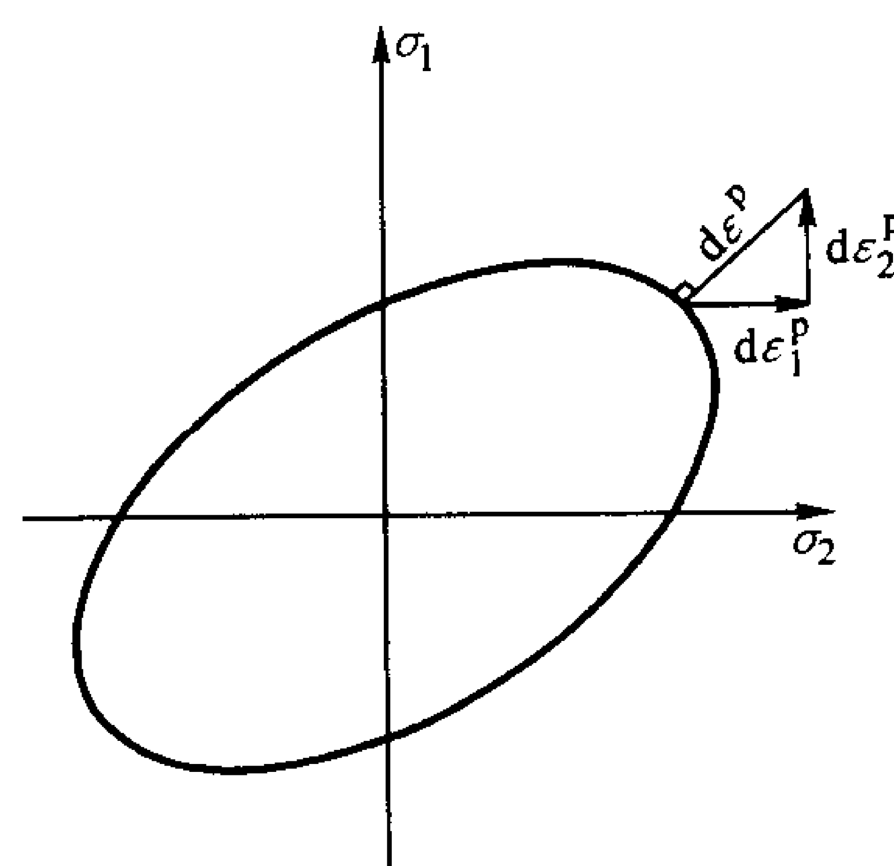


**图 4.1-51　平面应力空间中屈服面的示意图
图中表明应变增量矢量垂直于屈服面**

例如，对于各向同性的不可压缩材料，这个表达式的适合形式为：

$$f(\sigma_{ij}) = \sigma_e - \sigma_y \tag{4.1-7}$$

式中，σ_y 为单轴向拉伸时材料的屈服强度；σ_e 为 Von Mises 有效应力，其如下式所示：

$$\sigma_e = \sqrt{\frac{3}{2}S_{ij}S_{ij}} \tag{4.1-8}$$

在主平面应力空间中，

$$\sigma_e = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 - \sigma_1\sigma_2} \tag{4.1-9}$$

因此，式（4.1-9）表示图 4.1-50 中所示的 Von Mises 椭圆。如果 $f<0$，则材料特性是弹性的。如果 $f=0$（即应力状态位于屈服面上），则材料可能发生塑性变形。屈服时塑性应变的增量通过相关的流动法则相联系：

$$d\varepsilon_{ij}^p = \lambda\frac{\partial f}{\partial\sigma_{ij}} \tag{4.1-10}$$

式中，λ 为塑性系数。

这个方程简单表示应变增量矢量垂直于应力空间的屈服面。为了精确地确定 λ 值，还需要其它信息。

对于式（4.1-7）的屈服条件

$$\frac{\partial f}{\partial\sigma_{ij}} = \frac{\partial\sigma_e}{\partial\sigma_{ij}} = \frac{\partial\sigma_e}{\partial s_{ij}} = \frac{3}{2}\frac{s_{ij}}{\sigma_e} \tag{4.1-11}$$

由于

$$d\varepsilon_{ij}^p = \lambda\frac{3}{2}\frac{s_{ij}}{\sigma_e} \tag{4.1-12}$$

而且

$$d\varepsilon_{ij}^p d\varepsilon_{ij}^p = \lambda^2\frac{9}{4}\frac{s_{ij}s_{ij}}{\sigma_e^2} = \frac{3}{2}\lambda^2 \tag{4.1-13}$$

因此

$$\lambda = \sqrt{\frac{2}{3}d\varepsilon_{ij}^p d\varepsilon_{ij}^p} = d\varepsilon_e^p \tag{4.1-14}$$

式中，$d\varepsilon_e^p$ 为有效应变增量。

屈服时应变增量的体积分量为：

$$d\varepsilon_v^p = d\varepsilon_{ii}^p = \frac{3}{2}\frac{s_{ii}}{\sigma_e} = 0 \tag{4.1-15}$$

这与不可压缩性的最初假设一致。

上述方程的处理是标准的，但仍需要注意以下几个重要方面：

① 用于驱动变形的有效应力仅仅是偏应力的函数（即其与平均应力的大小无关）；

② 屈服时应变增量与应力的偏分量成比例；

③ 应力的偏分量，及由此得到的有效应力，驱使单元形状发生变化；

④ 平均应力驱使体积变化。

在上述描述中，屈服时应变增量的大小没有确定，仅是确定了应变分量的相对大小。为了确定大小，必须知晓材料状态随时间的变化。在式（4.1-7）中，材料的状态是用材料的屈服强度表示的。使用这种类型的单一状态变量意味着各向同性的性状。下面分析两种特殊形式的各向同性模型。

1）理想塑性　最简单的假设是屈服强度保持不变，即屈服面在应力空间中保持同样的大小和形状。于是，塑性应变增量 $d\varepsilon_{ij}^p$ 可以是任何值。在一个结构问题中，应变增量的精确值是由整体的全弹塑性特性或者是由任何产生的几何形状变化来确定。

2）各向同性硬化　材料的塑性变形时，屈服应力可能增大。考虑到屈服强度是累积塑性应变 ε_e^p 的函数：

$$\varepsilon_e^p = \int_0^{\varepsilon_e^p} d\varepsilon_e^p \tag{4.1-16}$$

即

$$\sigma_y = \sigma_y(\varepsilon_e^p) \tag{4.1-17}$$

$$d\sigma_y = \frac{d\sigma_y}{d\varepsilon_e^p}d\varepsilon_e^p = h(\sigma_y)d\varepsilon_e^p \tag{4.1-18}$$

式中，$h(\sigma_y)$ 为在标准单轴向材料试验中屈服强度与塑性应变曲线的斜率。

如果应力状态存在于屈服面上，则仅发生塑性流动，也就是，如果在整个增量内 $f=0$，并且 $(d\sigma_{ij})(\partial f/\partial\varepsilon_{ij})>0$，则应力从 σ_{ij} 增大到 $\sigma_{ij}+d\sigma_{ij}$ 时仅发生塑性流动。接着，对式（4.1-7）微分，则得出：

$$df = \frac{\partial f}{\partial\sigma_{ij}}d\sigma_{ij} + \frac{\partial f}{\partial\sigma_y}d\sigma_y = \frac{\partial f}{\partial\sigma_{ij}}d\sigma_{ij} - d\sigma_y = 0 \tag{4.1-19}$$

综合式（4.1-18）和式（4.1-19）得到：

$$d\varepsilon_e^p = \frac{1}{h(\sigma_y)}\frac{\partial f}{\partial\sigma_{ij}}d\sigma_{ij} \tag{4.1-20}$$

综合式（4.1-20）、式（4.1-12）和式（4.1-14）可得出各个应变分量。

在上述模型中，假设材料在塑性变形时仍保持各向同性，从而，当塑性应变累积时，屈服面仍保持着同样形状，并且仅是大小发生变化。实际上，材料特性可能变成各向异性的。一种表示各向异性的方法是使用运动学硬化模型，其中应力空间中的屈服面中心允许按照一些规则移动。表示各向异性的另外一种方法中，在保持凸面和不可压缩性的基本要求下，允许屈服面形状变化。

还研究了很多其它类型的结构定律，用于将塑性变形材料的特性模型化。如在这里描述的模型中，这些可供选择的其它方法主要包括识别屈服面，和研究材料塑性变形时表面的扩张、移动和形状变化的适当规律。这些规律可包含许多状态变量，同时伴随着复杂的演化规律。结构定律的选择取决于所评述的加载历程的类型。如果材料经受的应力历程简单，则较简单的结构定律就足以描述材料特性。例如，对于单调的成比例加载，只要运动学的和各向同性的硬化模型假定同样的基本数据适用，它们就能预测相同的特性。若考虑到复杂的加载历程时，就需要关于整个屈服面的形状和取向以及它们如何随时间变化的详细知识。还应当记住，结构定律越复杂，为确定所有材料参数和每个状态变量演变的方程需要设计的试验范围就越宽。选择结构定律的结构时，重要的是，首先确定每个材料点可能经受的应力历程的类型，和选择能够捕集特性主要特征的方程。

在下面的阐述中，将假设压坯中的各个颗粒按照上述的结构模型变形。这为研究压坯的结构定律提供了一种构架。

3.1.3　粉末材料结构定律的构架

设一粉末压坯的单元（图 4.1-52），它受到的宏观应力状态为 Σ_{ij}，经历的应变为 E_{ij}。可将应变分解为宏观弹性和塑性分量：

$$E_{ij} = E_{ij}^e + E_{ij}^p \tag{4.1-21}$$

假设弹性特性是各向同性的，则弹性结构定律可以用式（4.1-5）的形式表示为：

$$E_{ij}^e = E_{ij}^{ed} + \frac{1}{3}E_v^e\delta_{ij} = \frac{s_{ij}}{2G} + \frac{\Sigma_m}{3K}\delta_{ij} \tag{4.1-22}$$

式中，G、K 为材料状态的函数。

几种测定材料弹性模量的方法列于表 4.1-5 中。有时测量杨氏模量 E 替代剪切模量 G 比较实用。剪切模量可以用下式确定：

$$G = 3KE/9(K-E)$$

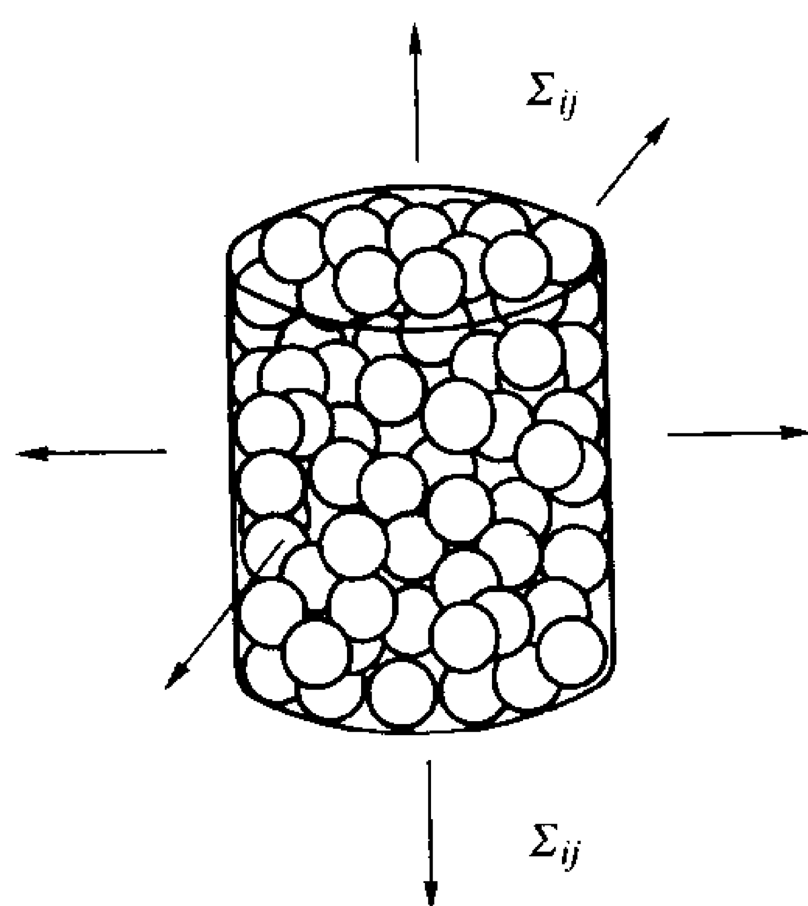


图 4.1-52 受到应力 Σ_{ij} 的粉末压坯的宏观单元

表 4.1-5 测定粉末压坯弹性性能的实验技术

实验技术	弹性性能	评价
三轴向试验卸载	$E(D)$	测定低密度时的 E（对于雾化钢粉，D 约为 0.65）
共振频率	$E(D)$	非常准确和可重复，实验装置简单，试样制备简单，工业实验室可利用这项技术，雾化钢粉的最小密度 D 约为 0.75
超声波	$E(D)$	比共振频率分散性大，能测定横向断裂强度试样的各向异性
液静压试验卸载	$K(D)$	可测定低密度时的 K（对于雾化钢粉，D 约为 0.65），密度很高时实验困难

变量 E 和 K 可以分别在三轴向压制试验和液静力压制试验的卸载过程中测量。用来测定 E 的另一种方法是共振频率。将粉末压制成条状试样，通常是抗弯强度试样。用冲击载荷激励试样，测量自然振动频率。可用这个频率计算 E。也可用超声测定压制的试样的 E。

Watson 和 Wert 测量过 G 和 K 与用闭合模具压制的试样的 D 的关系。他们发现：

$$G = G_m \exp[8.15(D-1)] \tag{4.1-23}$$

$$\chi = \chi_m \exp[5(D-1)] \tag{4.1-24}$$

并且

$$K = \chi + \frac{2}{3}G \tag{4.1-25}$$

式中，G_m 和 χ_m 分别代表全致密材料的剪切模量和 Lame 常数。

如果微观单元按照上述任何一个模型发生塑性变形，并且没有其它消耗机制起作用，就可以识别应力空间中的屈服面：

$$F = F(\Sigma_{ij}, S_\alpha) = 0 \tag{4.1-26}$$

这是一个应力和材料状态的函数，其中材料的状态是用许多状态变量 S_α 描述的。如果应力状态发生在屈服面上，则仅仅发生塑性流动。而且可进一步表明微观水平的相关流动保证了宏观水平的相关流动，因此：

$$dE_{ij}^p = \Lambda \frac{\partial F}{\partial \Sigma_{ij}} \tag{4.1-27}$$

式中，Λ 为宏观塑性系数。

如果摩擦滑动影响内消耗过程，则仍可识别屈服面，但不能保证相关的塑性流动。Fleck 等人研究过两种极端的摩擦行为：自由滑动和黏附，因此只有通过接触附近的剪切屈服才能产生滑动。在每一种情况下，没有摩擦消耗，并能保证相关流动。中间摩擦条件下的屈服面应当位于这两种情况的屈服面之间。Fleck 发现，对于给定的假设状态，表面之间仅有小的差异，这说明颗粒之间的剪切仅消耗了很少的能量。因此，尽管发生了摩擦滑动，它对宏观特性的影响也很小，假定相关流动规律有效仍然是合适的。

在压制过程中，应力点仍在屈服面上，因此，按照式 (4.1-19)：

$$dF = \frac{\partial F}{\partial \Sigma_{ij}} d\Sigma_{ij} + \frac{\partial F}{\partial S_\alpha} dS_\alpha = 0 \tag{4.1-28}$$

为了完成模型，状态变量必须根据材料的状态应力及应变的演化规律。在这种模型中，应当根据应变的适当测量值描述状态，或者可考虑塑性应变作为状态变量。那么，式 (4.1-28) 就变成：

$$dF = \frac{\partial F}{\partial \Sigma_{ij}} d\Sigma_{ij} + \frac{\partial F}{\partial E_{ij}^p} dE_{ij}^p = 0 \tag{4.1-29}$$

综合式 (4.1-29) 和式 (4.1-27)，则得到：

$$\Lambda = -\frac{\dfrac{\partial F}{\partial \Sigma_{ij}} d\Sigma_{ij}}{\dfrac{\partial F}{\partial E_{kl}^p}\dfrac{\partial F}{\partial \Sigma_{kl}}} \tag{4.1-30}$$

其中的各个应变分量由式 (4.1-27) 给出。

为了简化结构模型，常常假设为各向同性。这种考虑表明，使用力学的和材料的描述与特殊选择的坐标系统无关。这种自由度允许在结构模型中使用转动不变量或坐标系统的无关量。对于力学上的应力和应变，在数学上可表示为二阶张量，这些数值都是第一和第二张量不变量。因此，将屈服函数表示为如下因素的函数：$\Sigma_e = \sqrt{3/2 S_{ij} S_{ij}}$，粉末团粒中的宏观 Von Mises 有效应力，粉末团粒中的宏观应力和平均应力 $\Sigma_m = 1/3\Sigma_{kk}$ 的第二不变量的一种形式，宏观应力的第一不变量的一种形式。因此，式 (4.1-26) 可假定为如下形式：$F = F(\Sigma_e, \Sigma_m, S_\alpha) = 0$。

如果能找到关于应力和累积的塑性应变的屈服函数的适当形式，则上述方程就可用于确定全部的结构特性。在下面将探讨屈服函数的各种可能形式。

(1) 根据微力学模型的屈服函数

在压制过程中，孔隙一直在变化。开始时，孔隙是开通的，接触颗粒间存在不同的颈部（阶段 1）。在较高的相对密度下（$D > 0.9$），孔隙闭合（阶段 2）。对于这两个阶段，发展了不同形式的微力学模型。在第一阶段的模型中，假设不同接触附近中形成的变形区之间没有交互作用，可用对两个孤立体接触的分析得到适合于给定微塑性模型的接触规律。因此，将每个接触的贡献综合起来就可确定宏观特性。Fleck 等人使用了理想塑性的微塑性模型，并假设材料是各向同性的以及可以使用单一状态变量描述，这里他们采用的单一状态变量是相对密度 D。这个假设等同于假设事先将材料等静压制到给定密度。他们通过分析，提出了如下的近似屈服函数：

$$F = \left(\frac{\sqrt{5}\Sigma_m}{3P_y}\right)^2 + \left(\frac{5\Sigma_e}{18P_y} + \frac{2}{3}\right)^2 - 1 = 0 \tag{4.1-31}$$

式中，P_y 为液静力压缩时的屈服强度：

$$P_y = 3D^2 \frac{D - D_0}{1 - D_0}\sigma_y \tag{4.1-32}$$

式中，D_0 为初始状态的随机堆积密度，一般取 0.64。

根据式 (4.1-26) 到式 (4.1-30) 可以得到全部特性，但应注意，给出的致密化速率为（没有考虑弹性体积变化）：

$$\dot{D} = -D\dot{E}_{kk}^p \tag{4.1-33}$$

实际上，接触区塑性变形时，基体材料可以应变硬化。Fleck 等人论证了是如何考虑应变硬化效应的。按照式 (4.1-7) 改写式 (4.1-31) 可以得到更紧凑形式的模型：

$$F = \bar{\Sigma} - \sigma_y = 0 \tag{4.1-34}$$

式中，$\bar{\Sigma}$ 是多孔性材料的有效应力，是宏观应力和由 D 描述的内部几何形状的函数。改写式（4.1-31）得到：

$$\bar{\Sigma} = \left(\frac{1}{3}\Sigma_e + \sqrt{\frac{1}{4}\Sigma_e^2 + \Sigma_m^2}\right)\frac{1 - D_0}{3D^2\ (D - D_0)} \tag{4.1-35}$$

对于屈服面上的加载条件，式（4.1-29）变为：

$$dF = \frac{\partial\bar{\Sigma}}{\partial\Sigma_{ij}}d\Sigma_{ij} + \frac{\partial\bar{\Sigma}}{\partial D}dD - d\sigma_y = 0 \tag{4.1-36}$$

Fleck 等人将 σ_y 看成是塑性变形材料的平均屈服强度，并通过使内部和外部的作功相等来定义平均内部有效应变增量 $d\varepsilon_e^p$。使用目前的术语：

$$\Sigma_{ij}dE_{ij}^p = \bar{\Sigma}\Lambda = \sigma_y\Lambda = G\ (D)\ \ \sigma_y d\varepsilon_e^p \tag{4.1-37}$$

式中，$G(D)$为塑性变形材料的有效体积分数，Fleck 给出如下：

$$G(d) = \frac{45}{\sqrt{3}}D^2\left(\frac{D - D_0}{1 - D_0}\right)^{3/2} \tag{4.1-38}$$

综合式（4.1-36）、式（4.1-37）、式（4.1-33）和式（4.1-18）得到：

$$\Lambda = d\bar{E} = \frac{\dfrac{\partial\bar{\Sigma}}{\partial\Sigma_{ij}}d\Sigma_{ij}}{D\dfrac{\partial\bar{\Sigma}}{\partial D}\dfrac{\partial\bar{\Sigma}}{\partial\Sigma_{kk}} + \dfrac{h(\sigma_y)}{G(D)}} \tag{4.1-39}$$

式中，$d\bar{E}$ 是宏观有效塑性应变增量，不要与 Von Mises 有效应变增量 dE_e 相混淆。这种形式的优点在于，它将几何和材料硬化效应分离了出来，并得到比 Fleck 等人提出的关系式更紧凑的表达式。

在上述模型的发展过程中作了两个主要假设：接触区的强度在拉伸和压缩时相同；材料是各向同性的。但在上面已说明过，接触区的拉伸和压缩强度很可能是不同的，特别是光滑颗粒。而且，当沿着应力路线而不是液静力对压坯加载时，微观结构（颈部的分布）将变成各向异性的。

Fleck 提出过一个模型，其中接触区的抗拉强度比压缩强度小一个因子 η。如果式（4.1-32）中 P_y 是使压坯塑性变形所需压力，则启动塑性流动所需的液静力的拉伸应力的大小是 ηP_y。将 Fleck 的结果用二次方程逼近，并采用式（4.1-34）的表示形式，则得到：

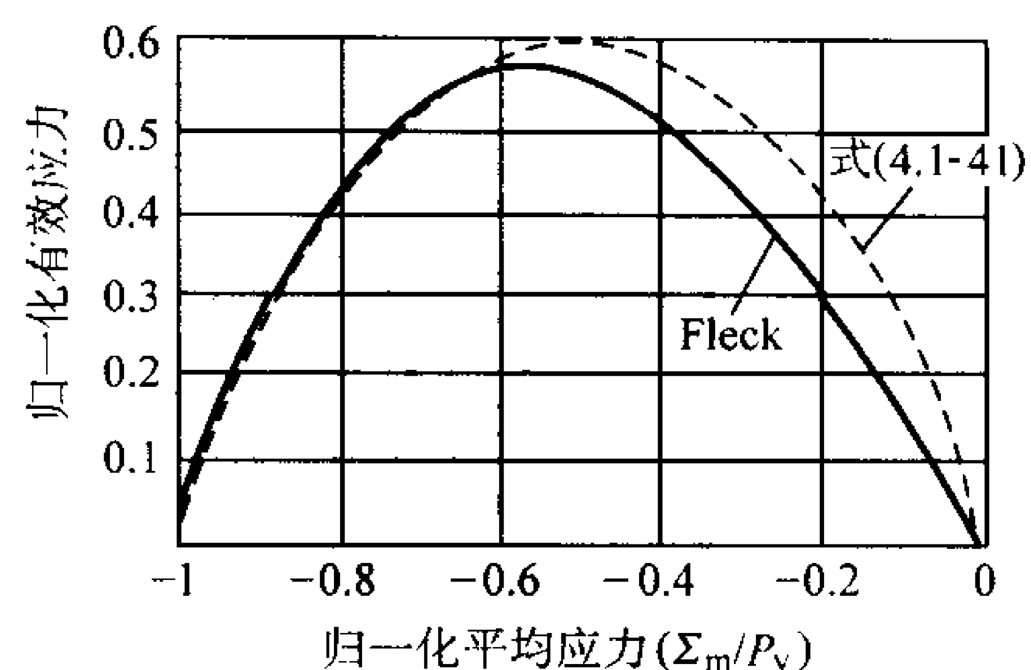
$$\bar{\Sigma} = \frac{1}{\eta}\left[\frac{1}{6}\Sigma_e(1+\eta) + \frac{1}{2}\Sigma_m(1-\eta) + \sqrt{\frac{1}{36}\Sigma_e^2(1+7\eta+\eta^2) + \frac{1}{4}\Sigma_m^2(1+\eta)^2 + \frac{1}{6}\Sigma_e\Sigma_m(1-\eta^2)}\right] \cdot \frac{1 - D_0}{3D^2(D - D_0)} \tag{4.1-40}$$

在 $\eta = 1$ 时，上式可简化为式（4.1-35）。当 $\eta = 0$ 时，变为：

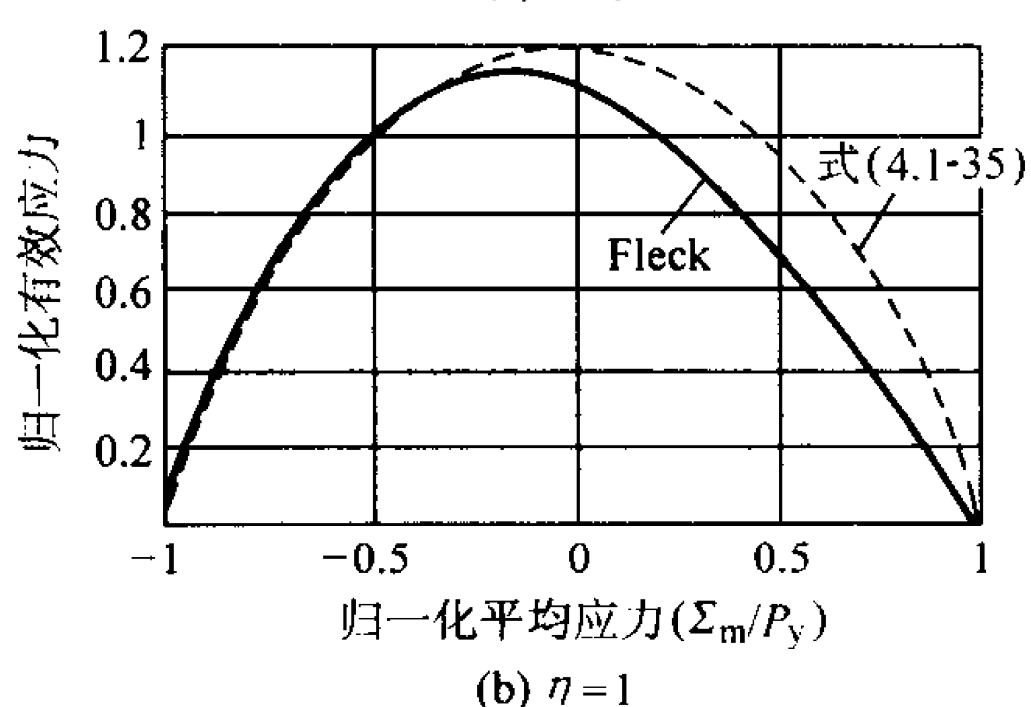
$$\bar{\Sigma} = -\frac{4\Sigma_m^2 + \dfrac{5}{9}\Sigma_e^2(1 - D_0)}{4\Sigma_m + \dfrac{4}{3}\Sigma_e 3D^2(D - D_0)} \tag{4.1-41}$$

图 4.1-53 表示 $\eta = 0$ 和 1 时的屈服面，在其中对比了式（4.1-35）和式（4.1-41）预测的结果。应该注意的是，这些表面在它们与 Σ_m 轴相交处具有最高点。对于纯的液静力应力状态，应变增量矢量的方向不是单一的。这可能对于完成这种模型的计算带来了困难。实际上，通过在顶点插入一圆弧来保证屈服面的光滑连续性，就可避免这种非单一性。

Fleck 通过将给定取向下接触的大小和数量与塑性应变 E_{ij}^p 联系起来，研究了材料各向异性的影响。图 4.1-54 为 $\eta = 0$ 时，用将材料压制到相同密度所需的液静力应力 P 归一化处理的、无摩擦闭合模具压制的屈服面，并且与液静力压制的屈服面进行了对比。在这里需要注意以下几个重要方面：



(a) $\eta = 0$



(b) $\eta = 1$

图 4.1-53　Fleck 的各向同性模型预测的屈服面分别与式（4.1-41）和式（4.1-35）预测结果的比较

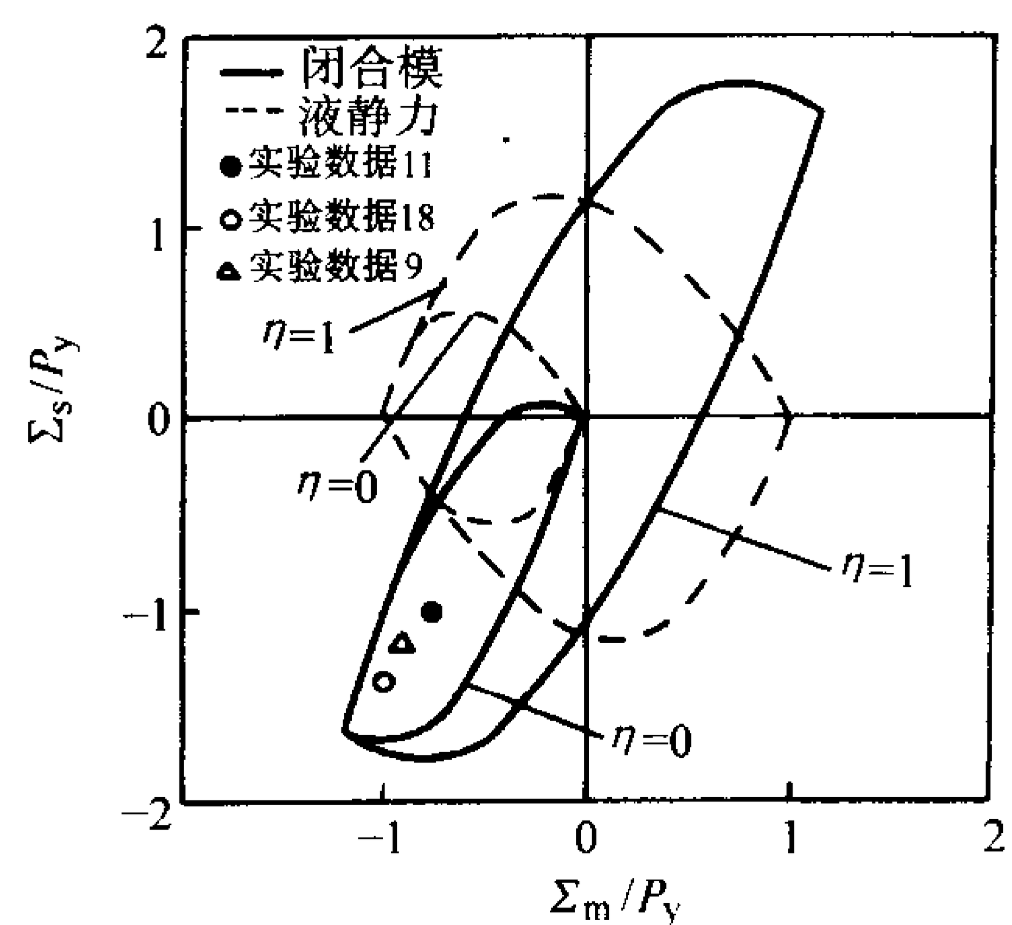


图 4.1-54　用 Fleck 的各向异性模型预测的液静力压制的和闭合模具压制的屈服面

1）闭合模具压制的屈服面与液静力压制的相比，在加载方向上伸长了，而在横向收缩了，因此，屈服行为不能只用相对密度进行描述；

2）屈服面的顶点处于加载点，利用应用于全致密材料的晶体塑性理论可得到类似的结果；

3）屈服面以自相似的方式扩张，因此，当按比例变形时，应力的不同分量相互按比例增大；

4）对于任一个加载路线不可能得到封闭形式的解，因此，为了计算结构特性需要完全的微力学模型。

这种模型对于液静力压制与闭合模具压制的预测结果与实验结果的对比示于图 4.1-55。很明显，这种模型较好地表示了这些表面的基本形式。

以上仅仅讨论了压制的早期阶段，即颗粒之间存在不同颈部时的情况。在压制的后期（$D > 0.9$），孔隙变成孤立的。在这种情况下使用的结构模型最初来源于与韧性失效有关的研究。在这些模型中，假设孔隙仍为球形。最广泛使用的模型是由 Gurson 提出的，其预测的屈服面的方程如下：

$$F = \left(\frac{\Sigma_e}{D\sigma_y}\right)^2 + \frac{2\ (1 - D)}{D^2}\cosh\left(\frac{3\Sigma_m}{2\sigma_y}\right) - \frac{2\ (1 - D)}{D^2} - 1 = 0 \tag{4.1-42}$$

上式与式（4.1-31）遇到了同样问题，其中材料和几何形状的硬化效应同时存在。Cocks 提出了这种结构模型的更适宜的形式：

$$\bar{\Sigma}=\sqrt{\frac{\Sigma_e^2}{G_1(D)}+\frac{\Sigma_m^2}{G_2(D)}} \tag{4.1-43}$$

其中

$$G_1(D)=\frac{3D^2}{5-2D} \tag{4.1-44}$$

$$G_2(D)=\left[\ln\left(\frac{1}{(1-D)^2}\right)\right]^2 \tag{4.1-45}$$

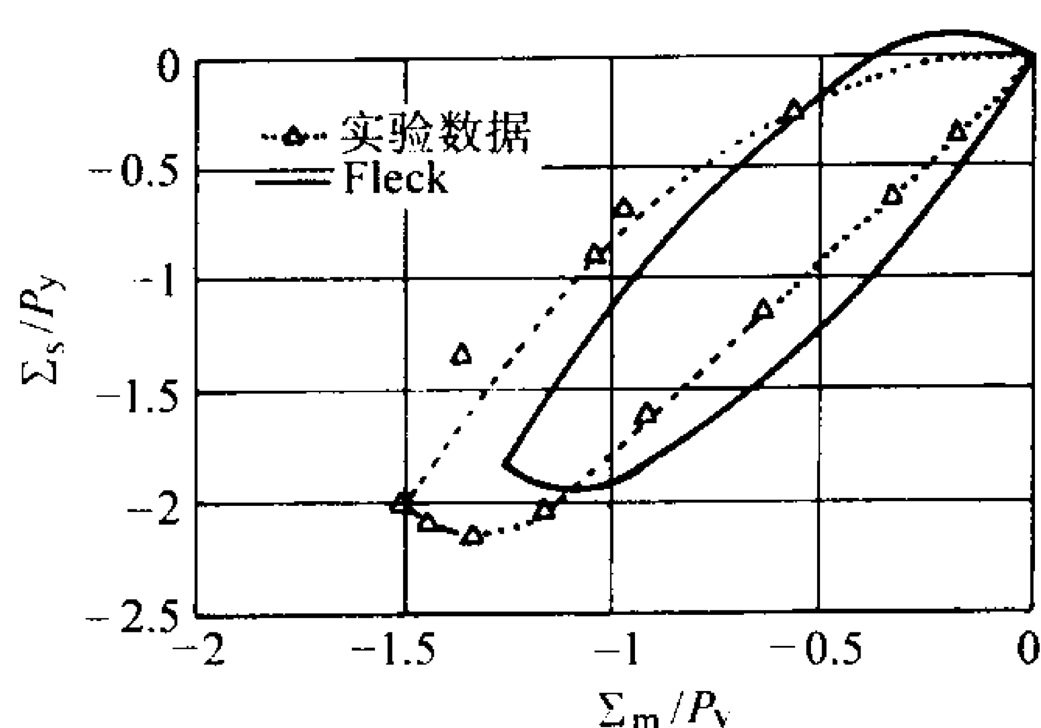


图 4.1-55 Fleck 模型与 Akisanya 实验结果的对比

再次使用结构特性的式（4.1-36）~式（4.1-39），其中，$G(D)=D$。

实际上，在压制后期孔隙并没有达到球形，而是仍保持尖角形。在相同密度下，具有尖角形孔隙比具有球形孔隙的压坯具有较大的压缩性。Qian 等提出过如何将尖角形孔隙的影响加入到蠕变材料的结构模型中。他们仍假设物体宏观上是各向同性的。将他们的分析引伸到完全塑性材料，将仅仅得到与式（4.1-43）中定义不同的 $G_1(D)$ 和 $G_2(D)$。

在一般加载条件下，预计孔隙将在主压制方向被压扁。但是关于变形的尖角形孔隙对材料性状的影响没有进行过任何研究。在所有阶段 2 的模型中，总是假设变形颗粒间的接触区能承受拉伸力，接触的颗粒不能彼此滑动。关于接触强度对结构特性的影响也没开展过研究。

压制的阶段 1 和阶段 2 的屈服面可能具有不同形状。为了保证平滑过渡，假设在一定的相对密度范围内会出现从一种形状到另一种形状的逐渐变化。假设在 D_1 到 D_2 范围内，从阶段 1 到阶段 2 的屈服表达式的线性变化为：

$$\bar{\Sigma}=\left(\frac{D_2-D}{D_2-D_1}\right)\bar{\Sigma}_1+\left(\frac{D-D_1}{D_2-D_1}\right)\bar{\Sigma}_2 \tag{4.1-46}$$

式中，$\bar{\Sigma}_1$ 为压制的阶段 1 的有效应力；$\bar{\Sigma}_2$ 为阶段 2 的有效应力。

实际上，一般假设在从 $D_1=0.77$ 到 $D_2=0.9$ 的范围内发生过渡。

(2) 经验屈服函数

在粉末压制的经验模型中，没有考虑到阶段 1 和阶段 2 中孔隙的不同形状。已经提出了满足 $D=1$ 时材料特性是不可压缩的条件屈服函数的简单连续表示式。最广泛使用的表示式是 Kuhn 和 Downey 以及 Shima 和 Oyane 提出的。这些模型的基本结构与上面“微力学模型的屈服函数”中所述的相同。屈服函数可再次表示为式（4.1-34）的形式。为了简单起见，将 Von Mises 有效应力 Σ_e 和平均应力 Σ_m 的二次方程式假设为 $\bar{\Sigma}$。进一步假设材料特性可用单一状态变量，即相对密度 D，进行描述。因此，可将 $\bar{\Sigma}$ 表示为式（4.1-43）的形式，其中 $G_1(D)$ 和 $G_2(D)$ 都是在假设材料的屈服强度 σ_y 保持不变的条件下通过实验确定的。Shima 和 Oyane 通过将试样在闭合模具中压制到给定密度，然后烧结，再通过单轴向拉伸和压缩试验确定屈服性能，确定这些数值。通过测定单轴向屈服强度和泊松比，可以确定在选定密度下的 $G_1(D)$ 和 $G_2(D)$；在不同密度下重复上述测试，即可确定完整函数 $G_1(D)$ 和 $G_2(D)$。对于铜粉和铁粉，依据下式这些结果非常接近：

$$G_1(D)=D^5 \tag{4.1-47}$$

$$G_2(D)=\frac{D^5}{6.25(1-D)} \tag{4.1-48}$$

很多研究者已将上面的表示式用于粉末压制的实验和计算研究。但材料由于剪切变形和致密化都会产生硬化，因此，提出将屈服函数表达式修改为：

$$F=\bar{\Sigma}-\kappa=0 \tag{4.1-49}$$

其中

$$\bar{\Sigma}=\sqrt{\Sigma_e^2+1.2(1-D)\Sigma_m^2} \tag{4.1-50}$$

式中，κ 为压坯的有效屈服强度。

假设 κ 的演变规律的形式如下：

$$d\kappa=\beta_1\sigma_e d\varepsilon_e+\beta_2\sigma_m d\varepsilon_{kk} \tag{4.1-51}$$

其中考虑了几何和材料硬化。现在，由式（4.1-28）和式（4.1-51）可得出：

$$\Lambda=\frac{\frac{\partial\bar{\Sigma}}{\partial\Sigma_e}d\Sigma_e+\frac{\partial\bar{\Sigma}}{\partial\Sigma_m}d\Sigma_m}{D\frac{\partial\bar{\Sigma}}{\partial D}\frac{\partial\bar{\Sigma}}{\partial\Sigma_m}+\beta_1\frac{\partial\bar{\Sigma}}{\partial\Sigma_e}\Sigma_e+\beta_2\frac{\partial\bar{\Sigma}}{\partial\Sigma_m}\Sigma_m} \tag{4.1-52}$$

各个塑性应变增量由式（4.1-27）给出。发现式（4.1-49）的屈服函数对上面讨论的 Kim 等人的关于烧结铁试样的拉伸/扭转实验结果符合得比 Shima 和 Oyane 的模型稍好一些。

通过对烧结的压坯进行实验，确认了这些模型。烧结过程的作用是，使颗粒退火并将它们相互结合在一起。因此，预计屈服强度在拉伸和压缩试验中是相同的，与 Shima 和 Oyane 观察到的一样。这对于能充分描述屈服面形状的，如式（4.1-43）和式（4.1-50）给出的二次函数并不是不合理的。这种选择屈服函数的结果是，当平均应力为负值时（即压制总是在净压缩应力状态下进行），总是预测出负的体积应变速率。有研究者在压制的、但没有烧结的粉末试验中观察到，单轴向压缩中体积应变是正值。

根据实验观察，Watson 和 Wert 建议采用 Drucker 和 Prager 模拟土壤特性的两部分屈服面。这个屈服面示意性地表示在图 4.1-56 中，它由剪切表面和球冠组成。Watson 和 Wert 假设两部分表面是相关流动（即应变增量矢量垂直于表面）。因此，对于剪切表面的应力状态出现膨胀；如果加载点位于球冠则出现压缩。

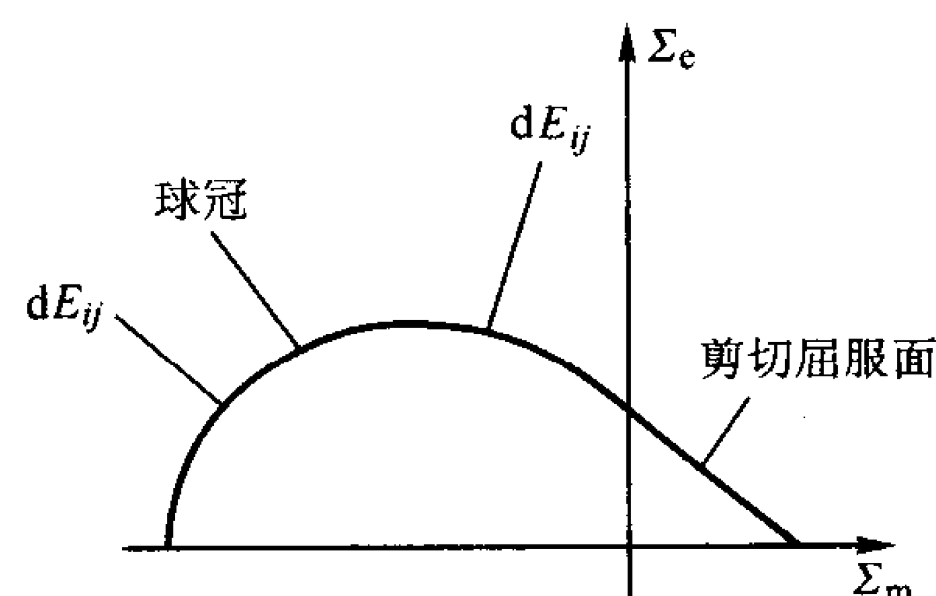


图 4.1-56 两表面模型示意图

Brown 和 Abou-Chedid 提出过一个修改过的 Cam-Clay 模型，用来模拟他们的实验结果。在这个模型中，屈服面用式（4.1-34）表示，其中

$$\bar{\Sigma}=\sqrt{A(D)\Sigma_e^2+B(D)(\Sigma_m-C)^2} \tag{4.1-53}$$

式（4.1-53）中的宏观有效应力与二次方形式的式

(4.1-43) 和式 (4.1-50) 相似，但本式椭圆表面的中心在 $\Sigma_e - \Sigma_m$ 空间的点 (0, C)，C 表示颗粒之间的结合程度。如果颗粒之间彻底结合，则 $C=0$，并且屈服面简化为式 (4.1-43) 和式 (4.1-50) 所示的对称表达式，这对于烧结材料是适宜的。如果颗粒是光滑的并且接触不能承受正拉伸应力，那么选择 C 值时要使屈服面通过原点，如同式 (4.1-41) 的微力学模型中 $\eta=0$ 的情况。此时，

$$C = -\frac{\bar{\Sigma}}{(B(D))^{1/2}} \tag{4.1-54}$$

式 (4.1-53) 变为：

$$\bar{\Sigma} = -\frac{A(D)\Sigma_e^2 + B(D)\Sigma_m^2}{2(B(D))^{1/2}\Sigma_m} \tag{4.1-55}$$

式 (4.1-55) 等同于评估土壤特性的 Cam-Clay 模型的最常见形式。

后两种模型是从为土壤开发的结构定律导出的。在文献中对于颗粒材料还提出了很多模型，在其中都允许屈服面采用不同形状，并类似运动学模型，能在应力空间中转移。

3.2　具有延性颗粒的金属粉末的结构模型

已经有几种结构模型用于数字模拟模具中的粉末压制。应用最广泛的是两类模型的变型使用经验性二次屈服函数的模型以及 Cap 模型。

第一类模型的主要实际优点包括：

能合理表达单向加载作用下具有延性颗粒的金属粉末的性状；

便于数字计算的连续屈服函数；

可用较少量的测试进行实验校准。

并且，这种模型已经被美国几家零件制造厂家用于模拟压制的有限元代码 PCS 中。本节所述的所有方案都可用于上一节所述的任何模型。不同之处仅在于，为了确定模型中的任何未知函数而应进行的实验范围不同。

3.2.1　模型的公式化

这里详细介绍的模型使用经验性的屈服函数，并符合先前给出的基本框架。其假设有以下几个方面：①在压制粉末团粒时，粉末颗粒是按照用具有各向同性硬化的经典塑性学描述的性状进行塑性变形；②粉末压坯表现出各向同性的、并与应变速率无关的宏观弹塑性行为；③可将总应变量分解为弹性和塑性分量；④颗粒滑动对总变形量的影响可以忽略不计；⑤粉末团粒的状态用两个状态变量表示：相对密度 D 和粉末颗粒的屈服强度 σ_y。

对于弹塑性模型，更为严格的是，当使用 D 作为状态变量时，相对密度 D 的定义略有不同。在前面，D 的定义是粉末的密度与全致密材料的密度之比。但是，材料的塑性状态并不受由于弹性变形而产生的 D 的变化的影响。D 的较合适的定义是，未加载时粉末的密度与全致密材料的密度之比，是粉末团粒在松弛状态下的相对密度。

依照先前提出的基本方法，认为粉末压坯的单元是处于承受宏观应力状态 Σ_{ij} 并产生应变 E_{ij}。按照式 (4.1-21)，可将应变分解成宏观弹性和塑性分量：

$$E_{ij} = E_{ij}^e + E_{ij}^p \tag{4.1-56}$$

在这里假设弹性特性是各向同性的。因此，可将弹性结构定律用式 (4.1-22) 表示：

$$E_{ij}^e = E_{ij}^{ed} + \frac{1}{3}E_v^e\delta_{ij} = \frac{S_{ij}}{2G} + \frac{\Sigma_m}{3K}\delta_{ij} \tag{4.1-57}$$

式中，G 和 K 是 D 的函数。

具有式 (4.1-26) 基本形式的经验屈服函数是应力状态和两个状态变量的函数，其可表述如下：

$$F = F(\Sigma_e, P, \sigma_y, D) = 0 \tag{4.1-58}$$

式中，压力 $P = -1/3\Sigma_{kk} = -\Sigma_m$，具有宏观应力第一不变量的形式。

屈服函数的具体形式如同式 (4.1-34) 和 (4.1-43) 所定义的：

$$F = \frac{\Sigma_e^2}{G_1(D)} + \frac{P^2}{G_2(D)} - \sigma_y^2 = 0 \tag{4.1-59}$$

当粉末团粒致密化并达到较高的相对密度时，其特性将趋近全致密金属的不可压缩塑性行为。因此，预计函数 $G_1(D)$ 将随着相对密度增大而单调增大，预计函数 $G_2(D)$ 将随着相对密度增大而单调减小。

在 Trasorras 等人提出的屈服函数中引入了函数 $b(D)$ 和 $c(D)$，它们与 $G_1(D)$ 和 $G_2(D)$ 的关系为：$G_1(D) = c(D)$，$G_2(D) = 3c(D)/2b(D)$。函数 $b(D)$ 和 $c(D)$ 都是通过实验确定的。

在以后的发展中，将屈服函数改写成了下面的形式：

$$F = \Sigma_e^2 + \frac{3}{2}b(D)P^2 - c(D)\sigma_y^2 = 0 \tag{4.1-60}$$

宏观层面屈服的相关流动为：

$$\mathrm{d}E_{ij}^p = \mathrm{d}\Lambda\frac{\partial F}{\partial \Sigma_{ij}} = \mathrm{d}\Lambda\left[\frac{\partial F}{\partial \Sigma_e}\frac{\partial \Sigma_e}{\partial \Sigma_{ij}} + \frac{\partial F}{\partial P}\frac{\partial P}{\partial \Sigma_{ij}}\right] = 3\mathrm{d}\Lambda\left[S_{ij} - \frac{1}{3}Pb(D)\delta_{ij}\right] \tag{4.1-61}$$

由式 (4.1-61)，塑性应变的体积分量和偏分量给出如下：

$$\mathrm{d}E_v^p = -\mathrm{d}\Lambda\frac{\partial F}{\partial P} = -3\mathrm{d}\Lambda Pb \tag{4.1-62}$$

$$\mathrm{d}E_e^p = \mathrm{d}\Lambda\frac{\partial F}{\partial \Sigma_e} = 2\Sigma_e\mathrm{d}\Lambda \tag{4.1-63}$$

两式相乘，消掉 $\mathrm{d}\Lambda$，则得到：

$$\mathrm{d}E_v^p\frac{\partial F}{\partial \Sigma_e} + \mathrm{d}E_e^p\frac{\partial F}{\partial P} = 0 \tag{4.1-64}$$

将质量守恒定律表示成连续方程的形式，则：

$$\dot{D} = -D\dot{E}_{kk}^p \tag{4.1-65}$$

积分后，由连续方程得出下列的松弛的相对密度的演变结果：

$$D = D_0\exp(-E_{kk}^p) \tag{4.1-66}$$

由式 (4.1-18)，粉末颗粒的各向同性硬化定律为：

$$\mathrm{d}\sigma_y = h\mathrm{d}\varepsilon_e^p \tag{4.1-67}$$

颗粒硬化 h 可能是常数（各向同性线性硬化），或者可能是颗粒中等量塑性应变的函数。

如同先前的假设，如果颗粒滑动消耗的能量可以忽略，则外部和内部的塑性变形功可认为是相同的，以 $G(D) = D$ 代入式 (4.1-37) 中，可得：

$$\Sigma_{ij}\mathrm{d}E_{ij}^p = D\sigma_y\mathrm{d}\varepsilon_e^p \tag{4.1-68}$$

3.2.2　对粉末混合物的应用

在上面结构模型中曾假设：粉末是由一种金属颗粒的团粒组成的。但在粉末于模具内压制的过程中，粉末混合物中包含有润滑剂，对于铁基合金，常常还包含有石墨和合金元素。假若添加于基体金属粉末中的添加剂在总的粉末团粒中所占的体积很小（一般为体积分数的百分之几），则这里提出的理论对粉末混合物也是适用的。在这种情况下，使用的模型受到下列限制：①将相对密度 D 定义为粉末的总体密度与粉末的无孔隙密度之比（材料达到无孔隙密度时呈现塑性的不可压缩性状，与全致密金属粉末的密度是不同的）；②弹性受到非金属组分的强烈影响，对于具体的混合物需要通过实验确定；③对于具体的混合物，结构函数 $b(D)$ 和 $c(D)$ 需要通过实验确定。

3.3　粉末材料的结构特性与函数的实验确定

这一部分介绍用于确定上述模型中出现的结构参数的实

验方法。用来确定弹性参数的方法和屈服函数的形式已经在3.1.1部分中作了介绍。

3.3.1 三轴向试验

三轴向试验重要之处在于，它提供了一种研究不同状态的简便方法，其中包括偏应力与液静应力大小的不同比例。图4.1-57示意地表示了三轴向试验装置。将粉末装在柔性包套中，包套通常是由橡胶制成。然后浸入压力为 p 的流体中。装置顶部的压头对粉末施加轴向载荷，同时保持流体的压力。知道加压室的压力与压头施加的载荷就可计算出试样中产生的轴向应力。另外，此装置上的适当仪器还能测量轴向和径向的尺寸变化，然后将这些测量值转换成轴向与径向的应变。假定试样处于均匀应力状态和材料的性状是各向同性的，就可得出如下结果：径向应变和切向应变，以及径向应力和切向应力，都是相等的。宏观上，粉末的应力状态可以表示为：

$$\Sigma_z = -\left[\frac{F}{A} + P\left(1 - \frac{a}{A}\right)\right] \tag{4.1-69}$$

$$\Sigma_r = -P \tag{4.1-70}$$

式中，A、a 分别为试样和压头的横截面积。

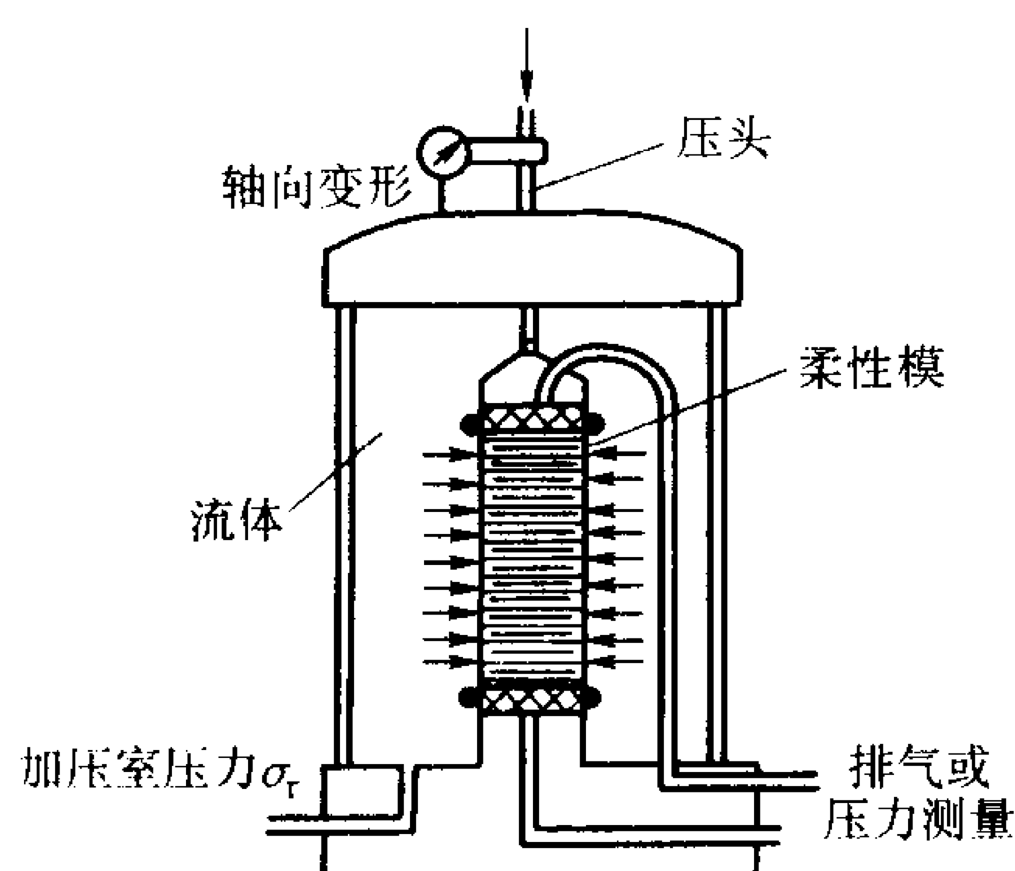


图 4.1-57 三轴向压制试验装置

应变的计算如下：

$$E_r = \ln\left(\frac{r}{r_0}\right) \tag{4.1-71}$$

$$E_z = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) \tag{4.1-72}$$

式中，r_0、l_0 分别为压坯的起始半径和长度；r、l 分别为压坯半径和长度的当前数值。

应力的偏分量和液静力应力分量分别为：

$$\Sigma_e = \sqrt{\frac{3}{2}S_{ij}S_{ij}} = \Sigma_r - \Sigma_z \tag{4.1-73}$$

$$P = -\frac{1}{3}\ (2\Sigma_r + \Sigma_z) \tag{4.1-74}$$

在土壤力学中，三轴向试验通常以三种方式之一进行，如图4.1-58所示。第一种是等静压制试验，用于表征在液静力载荷下土壤的特性，以及用于测定体积弹性模量。在这个试验中，一直保持压头载荷，以保证试样处于应力的液静力状态。第二种是固结三轴向试验，开始先对加压室加压，随着再增大压头的压力，使加压室的压力保持不变。在加压室的压力保持不变的条件下增大轴向载荷时，$P-\Sigma_e$ 平面上应力线的斜率为3。可通过在保持 P 为常数的同时对 $P-\Sigma_e$ 表达式求导，并使用导数之比计算斜率，来验证这条线。最后一种是重复固结试验，有助于确定 $P-\Sigma_e$ 平面上的屈服面的形状。这种试验包括使试样在纯压力下经历变形历程，随后卸载到一个中间压力，然后在保持加压室压力的同时增大压头的载荷，从而确定屈服面的不同点。

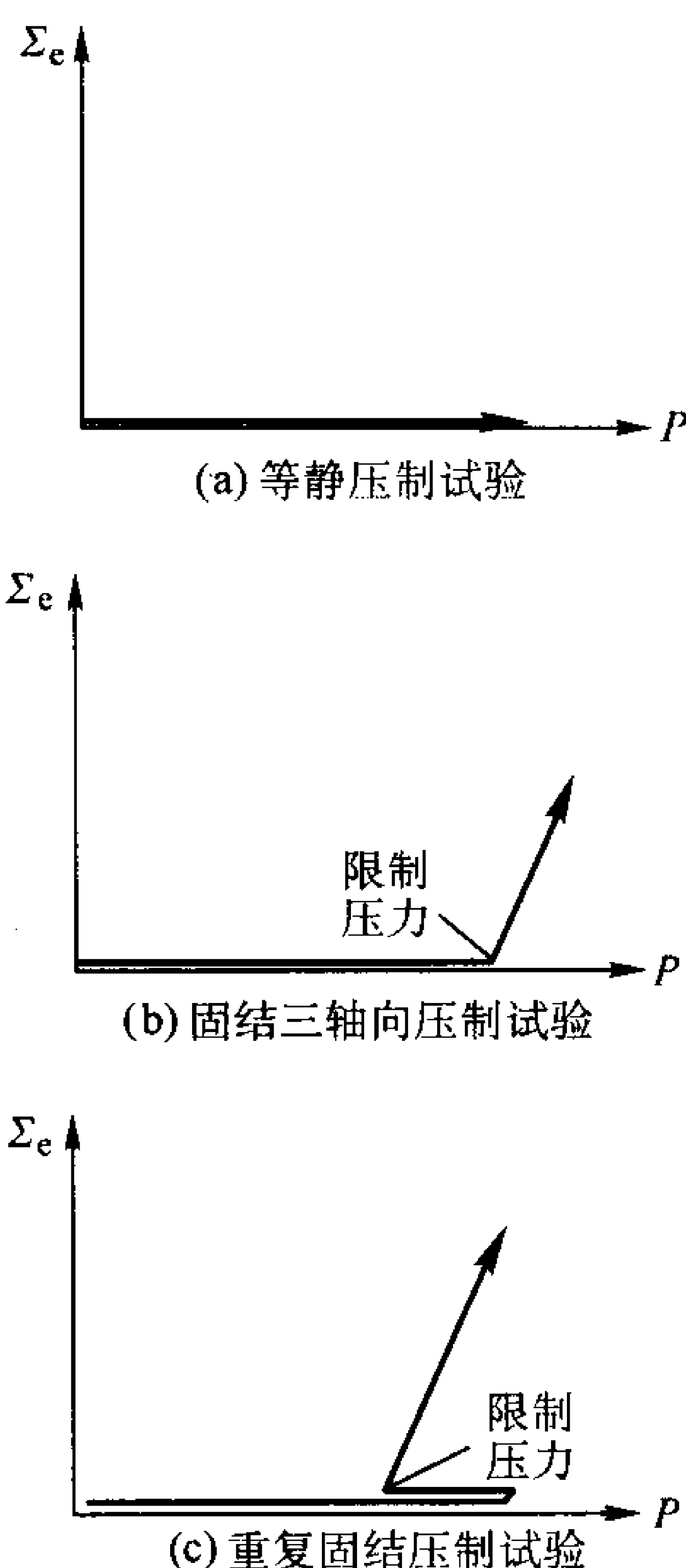


图 4.1-58 三种三轴向试验的应力途径

如3.1.1节所述，屈服面的形状和大小与加载历程有关。因此，如果应变历程仅包括液静力加载，则随后在重复固结的三轴向试验状态下检测屈服面时，将仅能识别出由初始加载定义的屈服面。如果是先经历一个应力途径，诸如固结试验中使用的应力途径，然后卸载，再检测屈服面，则识别的屈服面（图4.1-48），将得到不同的图像。在考虑试验用于求出材料参数时，这是特别重要的。最佳的试验应是那些包括尽量接近实际状态的应力途径的试验。在用模具压制的情况下，压坯径向受到限制。因此，三轴向试验装置应包括对加压室压力的控制，以保证试样中径向的应变为零，由此模拟实际的压制状态。

3.3.2 铁粉混合物的材料参数校准

下面使用上述方法来检验先前引入的两个状态变量模型。数据是关于下列粉末混合物的，其中含有（质量分数）99.5%Distalloy AE、0.5%石墨及1%Hoechst蜡微粉，蜡粉是作为内部润滑剂混入的。Distalloy AE是一种扩散合金化的铁粉，其中含有（质量分数）4%Ni、1.5%Cu和0.5%Mo。这种粉末的粒度范围为20～180 μm。粉末的松装密度是3.04 g/cm³，材料的无孔隙密度为7.33 g/cm³。所用数据来自于Pavier和Doremus的实验结果。

考虑在3.2节所介绍的模型的屈服函数：

$$F = \Sigma_e^2 + \frac{3}{2}b(D)P^2 - c(D)\sigma_y^2 = 0$$

要完全确定屈服函数 F，必须确定函数 $b(D)$ 和 $c(D)$。图4.1-59示出润滑的雾化铁粉（Ancorsteel 1000）的屈服面。其中绘出了关于不同的相对密度和颗粒屈服应力数据点的屈服面。关于这种粉末，函数 $b(D)$ 和 $c(D)$ 是用下式确定的：

$$b(D) = \frac{0.13 \cdot D^{-5.6}}{(D+0.62)^{1.35}} \tag{4.1-75}$$

$$c(D) = D^6 \tag{4.1-76}$$

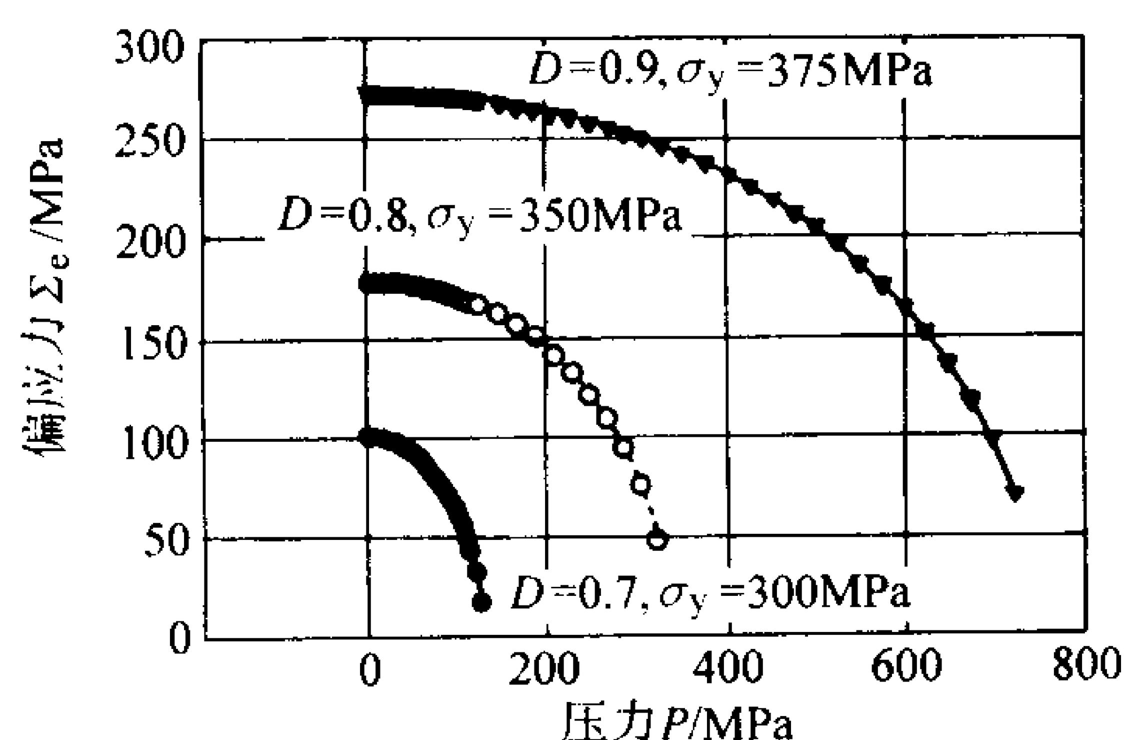


图4.1-59 润滑的雾化铁粉（Ancorsteel 1000）的屈服面曲线表示不同的相对密度值与颗粒硬化值的屈服函数

结构模型有两个状态变量，检验时需要两种不同类型的试验。

(1) 获取$b(D)$的三轴向固结试验

假设试验试样中的应力状态各处是均匀的。由这个假设得出的结果是，径向应力 Σ_r 与切向应力 Σ_z 相等（它们可由加压室的压力给出）。如果试样是圆柱形的，则在粉末团粒中的应力分量适于用圆柱坐标系来确定：

$$[\Sigma]=\begin{bmatrix}-\Sigma_r & 0 & 0\\ 0 & -\Sigma_r & 0\\ 0 & 0 & -\Sigma_z\end{bmatrix}\qquad(4.1\text{-}77)$$

式中的负号表示团粒中的应力是压应力。因此，偏分量和压力分量分别为：

$$P=-\frac{1}{3}(-\Sigma_r-\Sigma_r-\Sigma_z)=\frac{1}{3}(2\Sigma_r+\Sigma_z)\qquad(4.1\text{-}78)$$

$$S=\Sigma+PI$$

$$=\begin{bmatrix}-\frac{1}{3}\Sigma_r+\frac{1}{3}\Sigma_z & 0 & 0\\ 0 & -\frac{1}{3}\Sigma_r+\frac{1}{3}\Sigma_z & 0\\ 0 & 0 & \frac{2}{3}\Sigma_r-\frac{2}{3}\Sigma_z\end{bmatrix}\qquad(4.1\text{-}79)$$

计算 $\Sigma_e=\frac{3}{2}\sqrt{S_{ij}S_{ij}}$时，得到：

$$\Sigma_e^2=\frac{3}{2}\left[\frac{2}{9}(\Sigma_z-\Sigma_r)^2+\frac{4}{9}(\Sigma_r-\Sigma_z)^2\right]\qquad(4.1\text{-}80)$$

$$\Sigma_e=\sqrt{(\Sigma_z-\Sigma_r)^2}\qquad(4.1\text{-}81)$$

由式（4.1-61）得到的塑性应变增量为：

$$\Delta E_r^p=3\Delta\Lambda\left[\frac{1}{3}(\Sigma_z-\Sigma_r)-\frac{1}{9}(2\Sigma_r+\Sigma_z)b(D)\right]$$

$$\Delta E_\theta^p=3\Delta\Lambda\left[\frac{1}{3}(\Sigma_z-\Sigma_r)-\frac{1}{9}(2\Sigma_r+\Sigma_z)b(D)\right]\qquad(4.1\text{-}82)$$

$$\Delta E_z^p=3\Delta\Lambda\left[\frac{2}{3}(\Sigma_r-\Sigma_z)-\frac{1}{9}(2\Sigma_r+\Sigma_z)b(D)\right]$$

塑性应变增量的偏分量和体积分量为：

$$\Delta E_v^p=3\Delta\Lambda\left[-\frac{1}{3}(2\Sigma_r+\Sigma_z)b(D)\right]\qquad(4.1\text{-}83)$$

$$\Delta E_z^p-\Delta E_r^p=-3\Delta\Lambda(\Sigma_z-\Sigma_r)\qquad(4.1\text{-}84)$$

消掉 $\Delta\Lambda$ 时，得到：

$$\frac{\Delta E_v^p}{\Delta E_z^p-\Delta E_r^p}=\frac{b(D)(2\Sigma_r+\Sigma_z)}{3(\Sigma_z-\Sigma_r)}\qquad(4.1\text{-}85)$$

从而，解出$b(D)$：

$$b(D)=\frac{3(\Sigma_z-\Sigma_r)\Delta E_v^p}{(2\Sigma_r+\Sigma_z)(\Delta E_z^p-\Delta E_r^p)}\qquad(4.1\text{-}86)$$

这样，利用对于轴向应力 Σ_z、轴向塑性应变增量 ΔE_z^p 以及与加压室压力 Σ_r 的值的范围对应的径向应变增量 ΔE_r^p 的值的三轴向试验，数据可确定$b(D)$。

图4.1-60表示将 Distalloy AE 混合粉的实验数据用于式（4.1-86）得到的结果。鉴于存在于这种信息中的固有干扰，因此，在计算应变增量之前，对使用的移动平均方案进行了粗略的修匀处理。另外，假设应变的弹性分量可以忽略不计。对于低的相对密度，这种假设是合理的。但是，趋近塑性不可压缩性时，就必须检验这个假设的有效性。对 $b(D)$ 的曲线拟合得到如下表达式：

$$b(D)=\frac{1}{2.8287}\ln\left(\frac{7.6-7.33D}{0.2516}\right)\qquad(4.1\text{-}87)$$

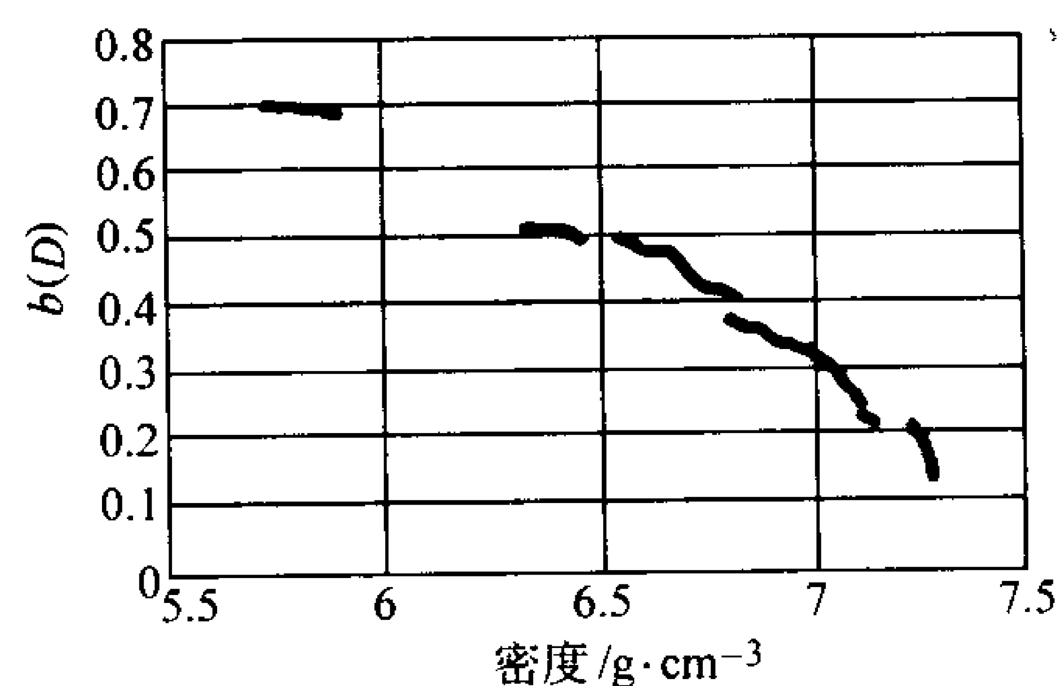


图4.1-60 含有（质量分数）99.5%Distalloy AE、0.5%石墨和1%Hoechst蜡微粉的铁粉混合物的$b(D)$函数

(2) 求取$c(P)$的等静压试验

等静压试验中的应力状态是一种纯压力，没有剪切应力或偏应力。各向同性试验为评定相对密度的演变与增大加压室压力之间的关系提供了一种合适的方法。在加压室卸载之前将加压室的压力增大到某一值，然后测定达到的粉末的相对密度。在液静力作用下粉末的相对密度与施加的压力或液静力应力之间的关系如下：

$$P_y=\frac{37.596}{1.0364-D}-46.2976\qquad(4.1\text{-}88)$$

式中，P_y 为等静压试验中，在给定的相对密度 D 下屈服时的压力，MPa。

假设材料随着施加的载荷产生连续屈服是合理的。并且，由于不存在剪切应力，式（4.1-60）简化为：

$$F=\frac{3}{2}P_y(D)^2b(D)-\sigma_y^2c(D)=0\qquad(4.1\text{-}89)$$

如果考虑颗粒硬化，则$c(D)$的计算包括对颗粒屈服应力演变与$b(D)$和$c(D)$函数的偏微分方程同时积分。但是，为了简化，假设粉末颗粒具有理想的塑性，则由式（4.1-89）得到$c(D)$：

$$c(D)=\frac{3P_y(D)^2b(D)}{2\sigma_y^2}\qquad(4.1\text{-}90)$$

利用由式（4.1-88）和式（4.1-87）得出的压力和$b(D)$，和假设颗粒的屈服应力的平均值为375 MPa，则将计算出的$c(D)$示于图4.1-61中。

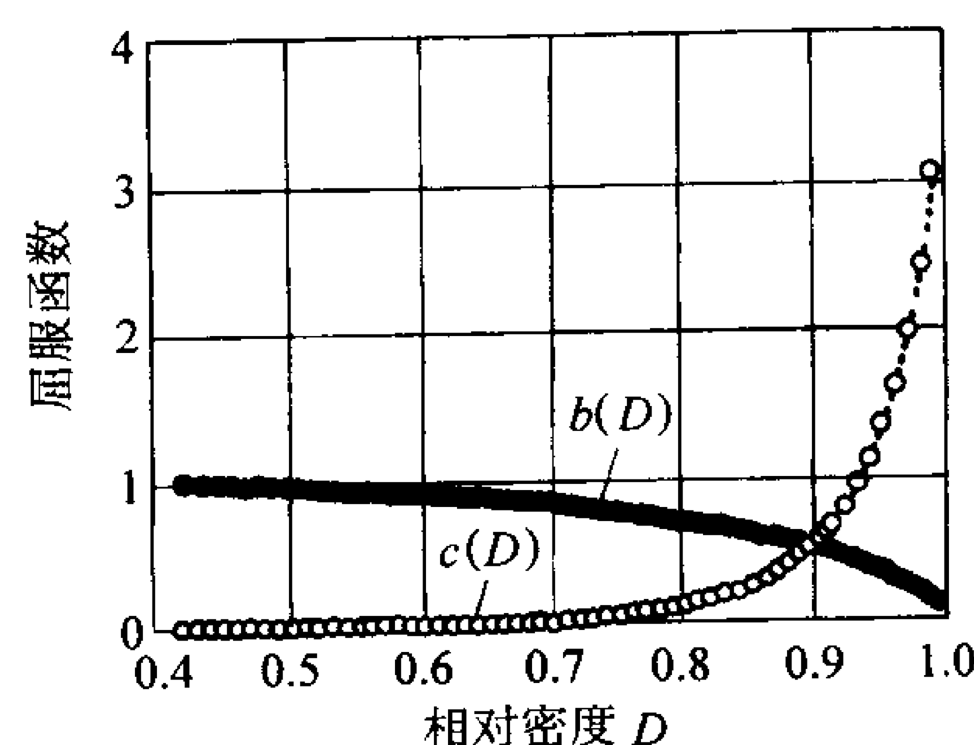


图4.1-61 含有（质量分数）99.5%Distalloy AE、0.5%石墨和1%Hoechst蜡微粉的铁粉混合物的$b(D)$和$c(D)$函数

(3) 经检验模型的验证

在这里介绍用三轴向试验数据对 Distalloy AE 混合粉的 $b(D)$ 和 $c(D)$ 函数进行检验的准确性所作出的评定。分析数据是通过三轴向试验的有限元模拟得到的，同时也考虑了粉末颗粒可能发生硬化。特别是，在粉末颗粒材料具有屈服应力 250 MPa 与硬化状态为 333 MPa 时进行的模型化。图 4.1-62 对比了预计的三轴向试验中密度的演变与 Pavier 和 Doremus 的实验数据。可以看出，模拟与实验之间很好地一致。图 4.1-63 表示三轴向加压室压力为 250MPa 时轴向应变与径向应变的关系曲线。应变测量是在试样中开始剪切时进行的，其标志是轴向应力超过了加压室的压力。图 4.1-64 表示对于同样的三轴向加压室压力 250 MPa 时，轴向应力与轴向应变的关系曲线。同样，模拟数据和实验数据很好地相符合。

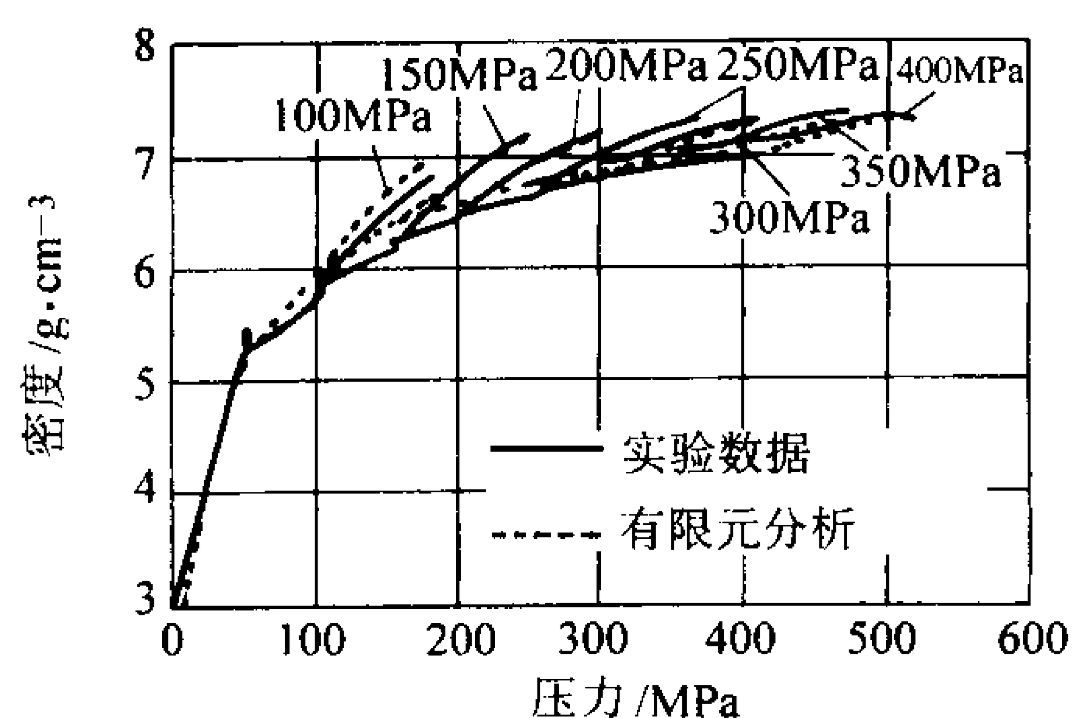


图 4.1-62 三轴向试验中的密度演变：有限元分析（FEA）与实验结果的比较

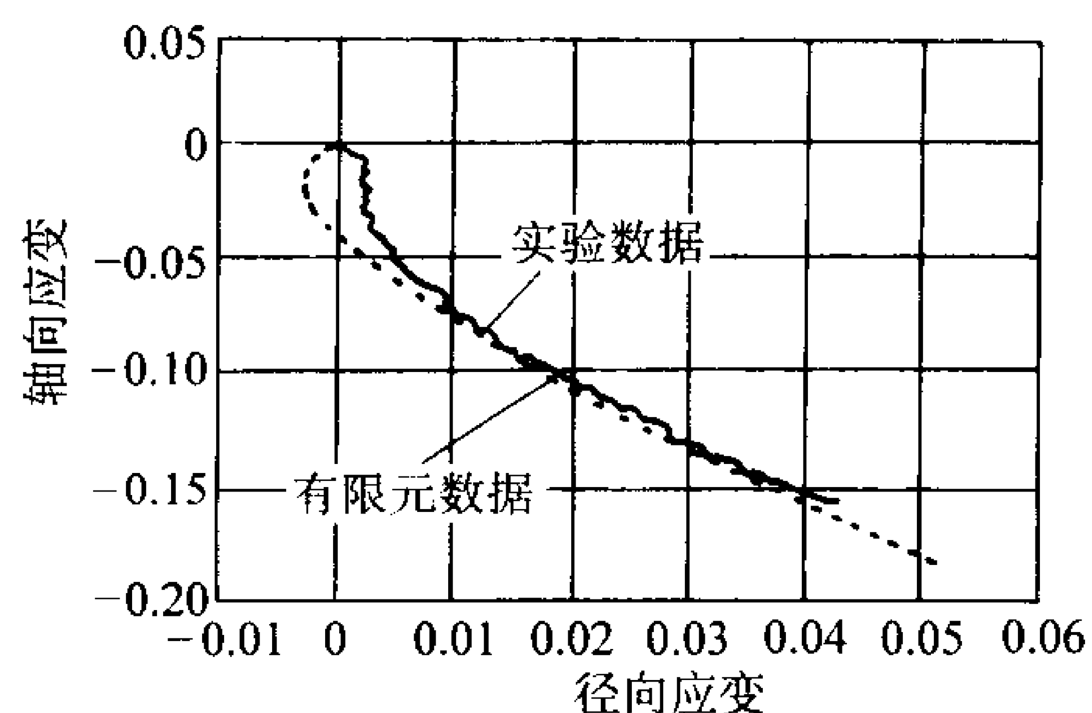


图 4.1-63 加压室压力为 250 MPa 时三轴向试验中轴向应变与径向应变的关系：FEA 的结果与实验结果的比较

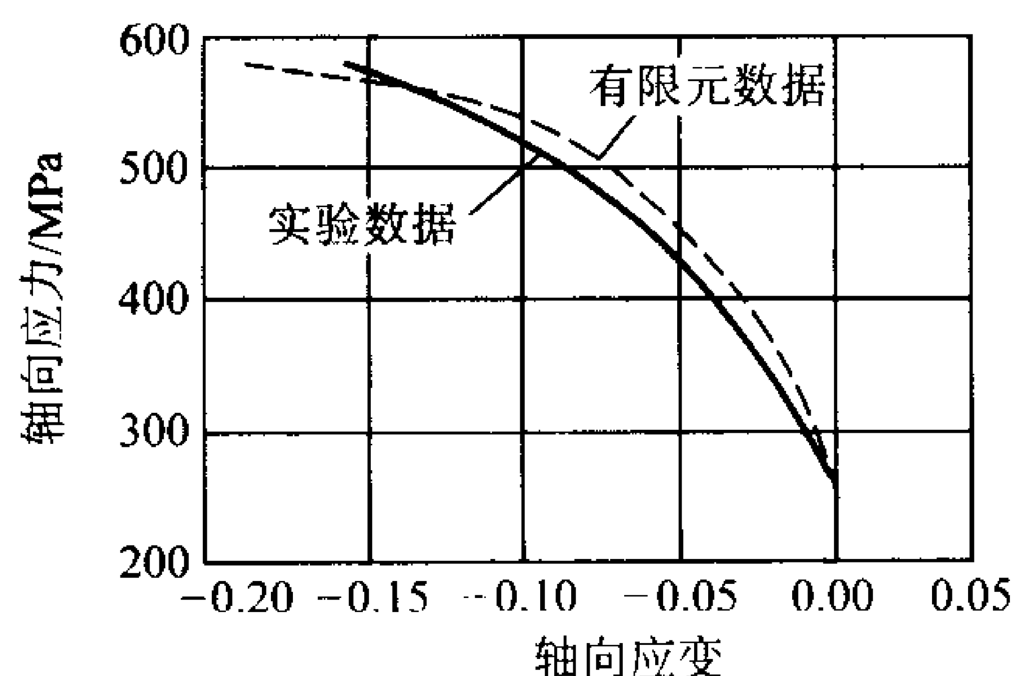


图 4.1-64 加压室压力为 250 MPa 时三轴向试验中轴向应力与轴向应变的关系：FEA 的结果与实验结果的比较

3.4 粉末于模具中压制时的数字模拟

这一节介绍粉末压制的有限元分析的实际例子。第一个例子是两个台面零件的压制，重点是压制运动学对模冲载荷的影响。第二个例子是压制长轴套，说明密度的预测。

3.4.1 两台面零件的压制

使用 3.2 节中的模型研究了轴对称的两个台面零件的压制。这里给出了用两种不同的模具运动方式压制的零件，标记为零件 A 和零件 B。同时对压制实验和有限元模型进行了介绍，并对比了数字预测和实验结果。

(1) 压制实验

研究轴对称两台面零件压制的实验条件如下。

零件形状：如图 4.1-65 所示，零件是轴对称的，有 1 个薄的外轮缘、1 个毂及 1 个孔。这种形状代表了很多常用的粉末冶金零件，诸如发动机的凸轮轴定时带轮和单向机械式离合器片。几何形状与尺寸示于图 4.1-65，外径为 78 mm，总高为 26 mm。

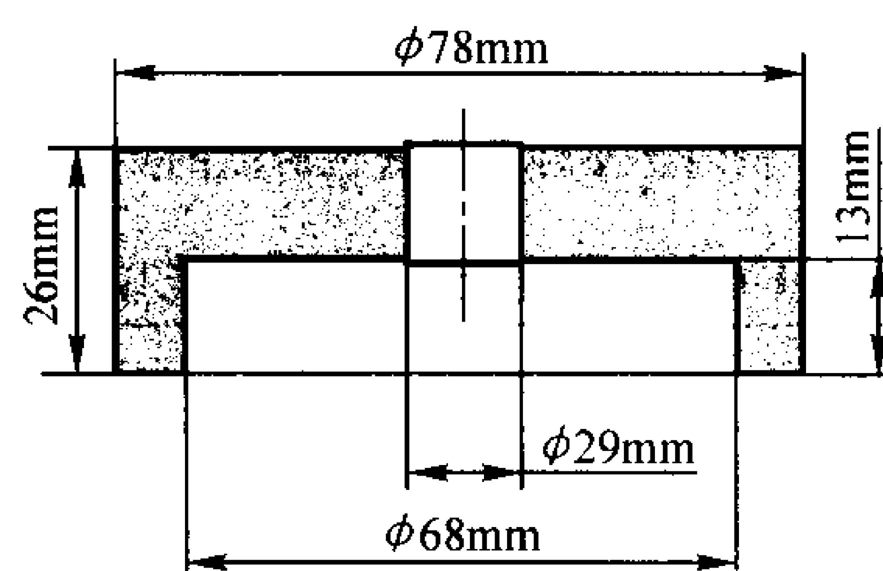


图 4.1-65 压制实验所用的轴对称零件的名义尺寸

粉末：扩散合金化铁粉 Distalloy AE。

压机和模具：图 4.1-66 示意性地示出压机和模具。零件是在式压 COSMO 液压机上压制的。模具包括 4 个移动的零件：外阴模、芯棒、上模冲和内下模冲各 1 个，还包括 1 个静止不动的外下模冲。压机上装备有应变仪和电位计位移变送器，分别用于测量模具零件承受的载荷（图 4.1-66）和测量模具的位移。

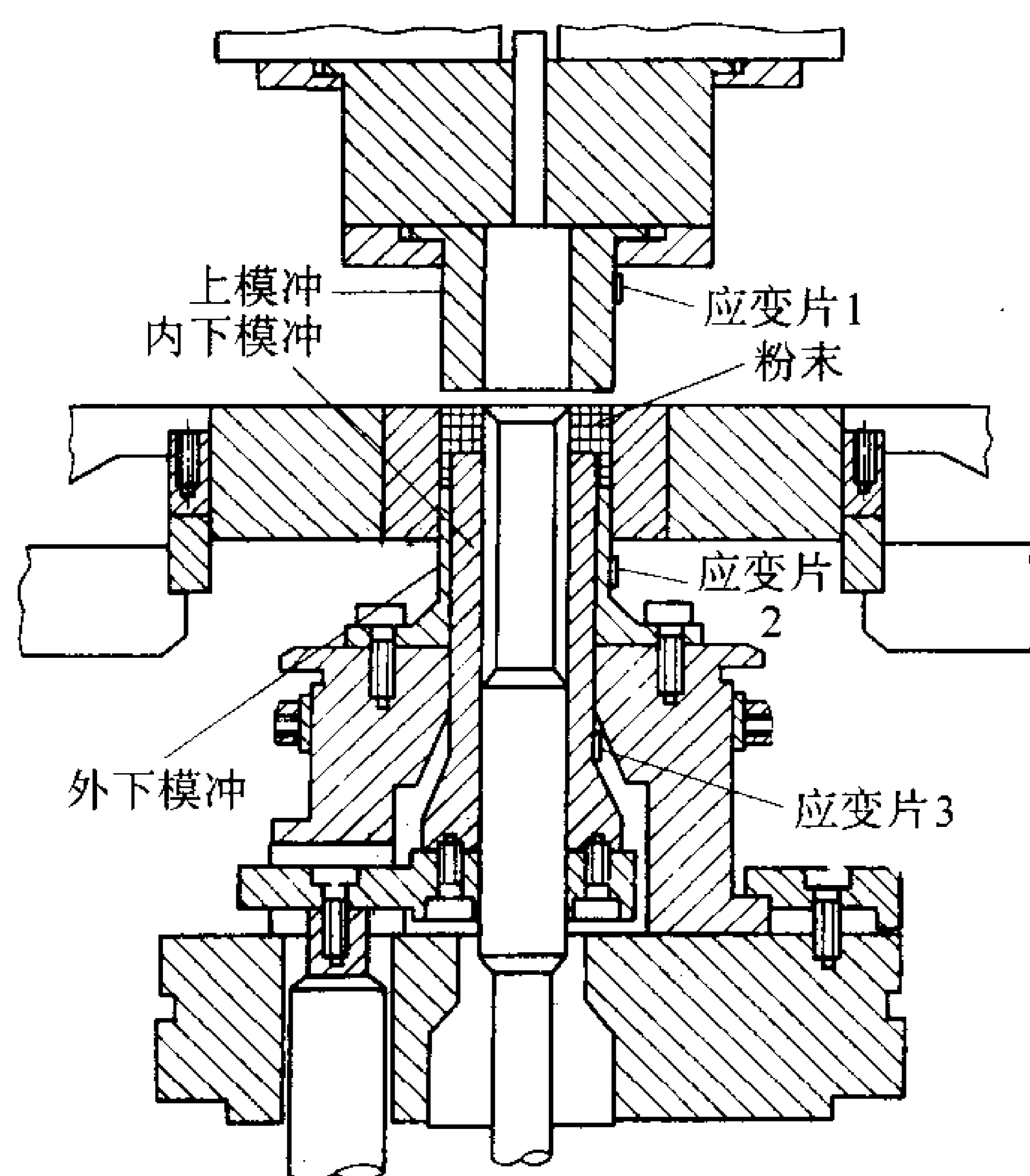


图 4.1-66 COSMO 液压机、模具和测量载荷的应变仪的示意图

初始条件：模冲的装粉位置用 R_1 和 R_2 给出，如图 4.1-67 和表 4.1-6 所示。阴模型腔中的初始装粉密度是通过假定零件的轮缘截面和毂截面内具有相同的密度而估计的，如图 4.1-68 所示。估计初始装粉密度值时将零件不同部分进行了称重并假定顶面和底面之间没有质量变动。

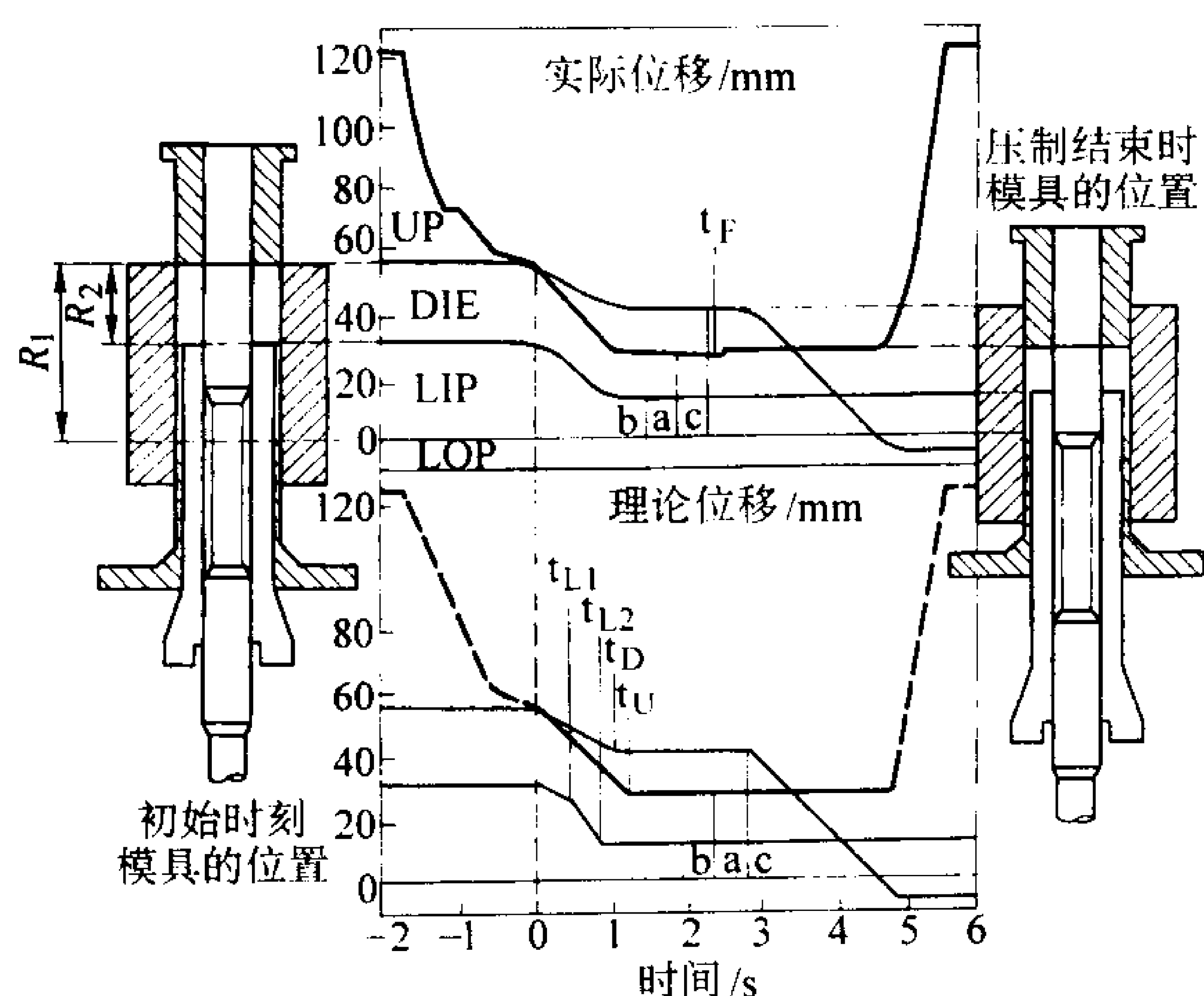


图 4.1-67 轴对称零件分段线性逼近的实际模具运动

表 4.1-6 两台面压制实验的初始条件

条件	零件 A	零件 B
轮缘装粉 R_1/mm	54.71	55.82
毂装粉 R_2/mm	27.23	25.18
轮缘密度 ρ_{RIM}/g·cm^{-3}	3.21	2.97
毂密度 ρ_{HUB}/g·cm^{-3}	3.51	3.63
质量/g	498.09	482.42

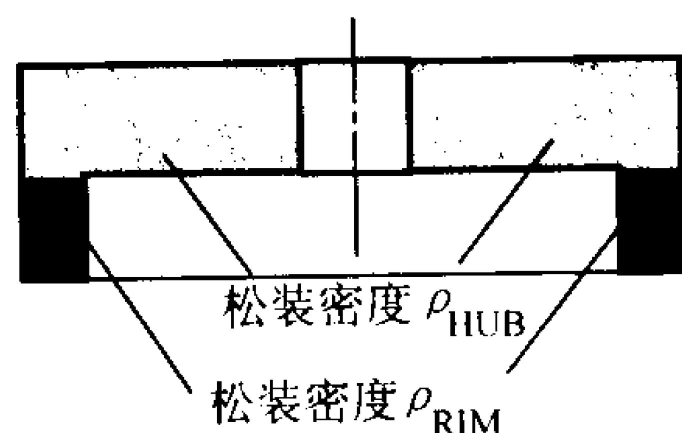


图 4.1-68 压制实验中估计的零件初始装粉密度分布

压制运动学：图 4.1-67 表示每个移动模具零件的位移历程。压制的零件 A，在轮缘截面密度低，并且在轮缘的内、外表面出现裂纹。对于零件 B 所用的压制动作，其目的就是减小轮缘截面与毂载面之间的密度差并消除裂纹。

(2) 有限元模型

有限元模型：使用四节点轴对称单元建立了压坯的轴对称模型。图 4.1-69 是绕对称轴旋转零件得到的有限元网格的三维图。

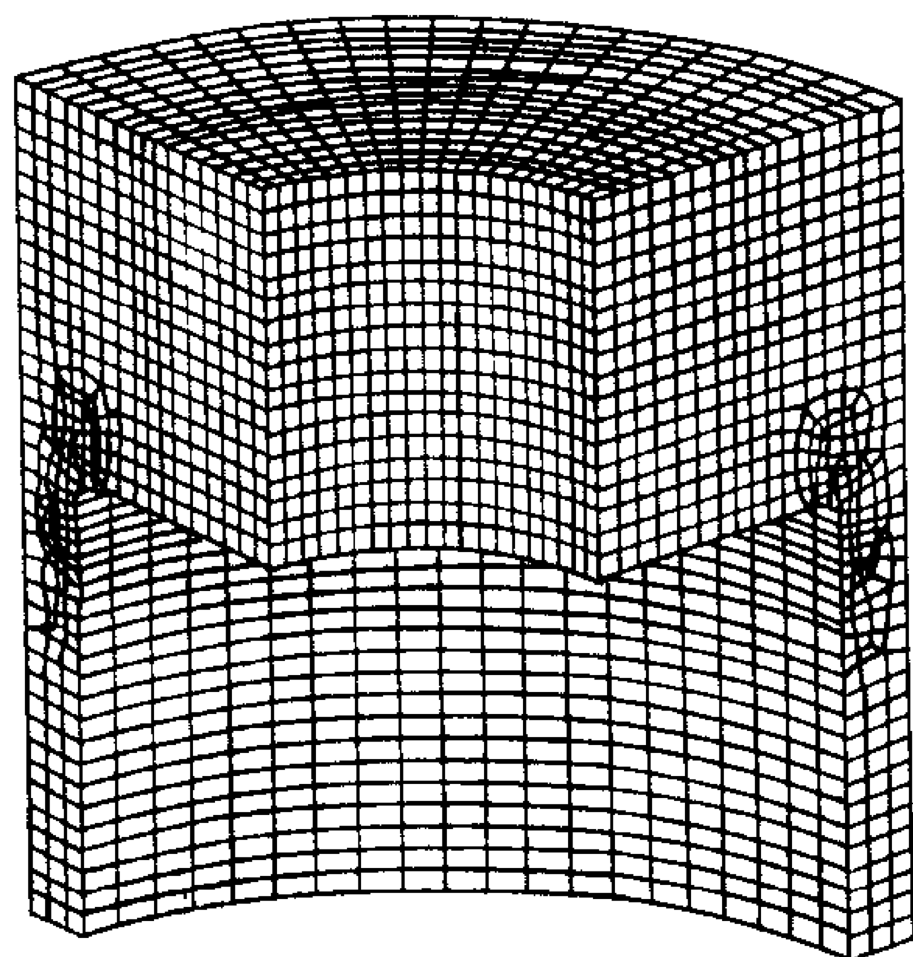


图 4.1-69 粉末压坯的轴对称有限元离散的三维网格

模具：为了简化，将模具零件模型化为刚性表面。在更详细的模型中，也可将模具用假设的弹性材料性状来模型化。模具的应力可用这种方式进行计算，但是，用数字模拟粉末与弹性模具之间的界面很细致充分。

材料模型：对于弹性性能选用常数值。与最终平均密度对应的杨氏模量（141 GPa）的不变值是使用 Pavier 和 Doremus 确定的弹性模量表达式计算的。上面介绍过，密度对弹性性能影响极大。但是，在这个分析中，由于低密度下的模糊的弹性性能可能将导致严重的数字上的不稳定性。并且，只有当相对密度接近无孔隙密度值时，弹性行为的影响才是主要的。

摩擦：铁粉压坯与钢或硬质合金模具之间的摩擦系数受法向应力的影响。对于润滑的铁粉，当法向应力为 100～700 MPa时，摩擦系数为 0.1～0.2。对于当前这个模型，使用的是 Coulomb 摩擦模型并假设摩擦系数为 0.15。

压制运动学：分段线性逼近的实际模具动作如图 4.1-67 所示。

零件的装粉密度：初始装粉密度示意地表示在图 4.1-68 中。

(3) 实验和模拟的结果

图 4.1-70 表示对于零件 A 测定的压制力。作用在下和上模冲的力，从粉末与上模冲间接触的一瞬间开始，数值就开始增大。在 t_{L1} 时（图 4.1-67），将内下模冲（LIP）的速度进行调整，以实际上恒定的力在达到 t_{L2} 以前的时间内下降。在内下模冲运动时，上模冲（UP）和外下模冲（LOP）承受的力逐渐增大到其峰值。在 t_{L2} 以后的压制循环中，内下模冲继续保持在固定位置。作用在外下模冲和上模冲上的力快速增大到其最大值。压制在 t_F 时结束，对应于上模冲的最大位移。实际记录的最大载荷示于表 4.1-7 中。测量了零件的 5 个截面的密度，如图 4.1-71 所示。测量结果示于表 4.1-8。对于零件 A，毂和轮缘的密度分别为 7.06 g/cm^3 和 6.90 g/cm^3。

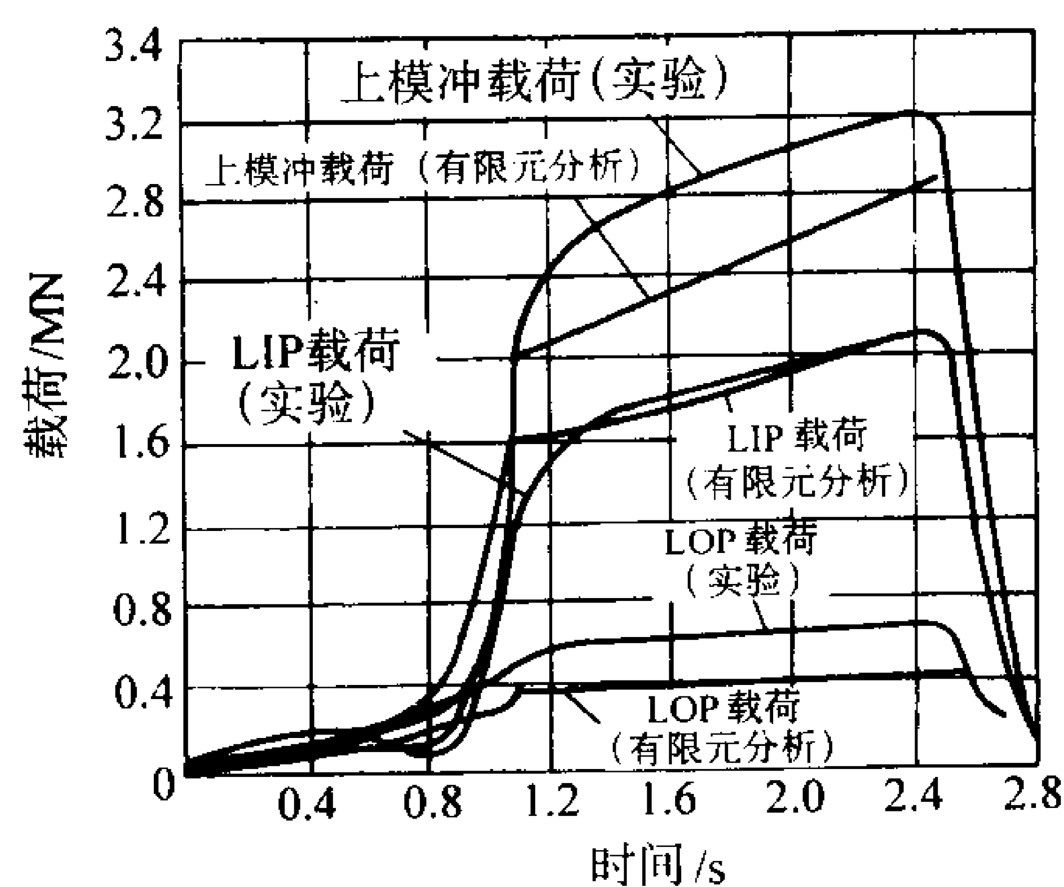


图 4.1-70 压制零件 A 时模具承受载荷的比较

表 4.1-7 测量的和预测的压制载荷的最大值

模冲	零件 A 的载荷/MN		零件 B 的载荷/MN	
	测量值	预测值	测量值	预测值
内下模冲（LIP）	2.10	2.12	1.61	1.75
外下模冲（LOP）	0.59	0.36	0.61	0.50
上模冲（UP）	3.28	2.85	2.55	2.48

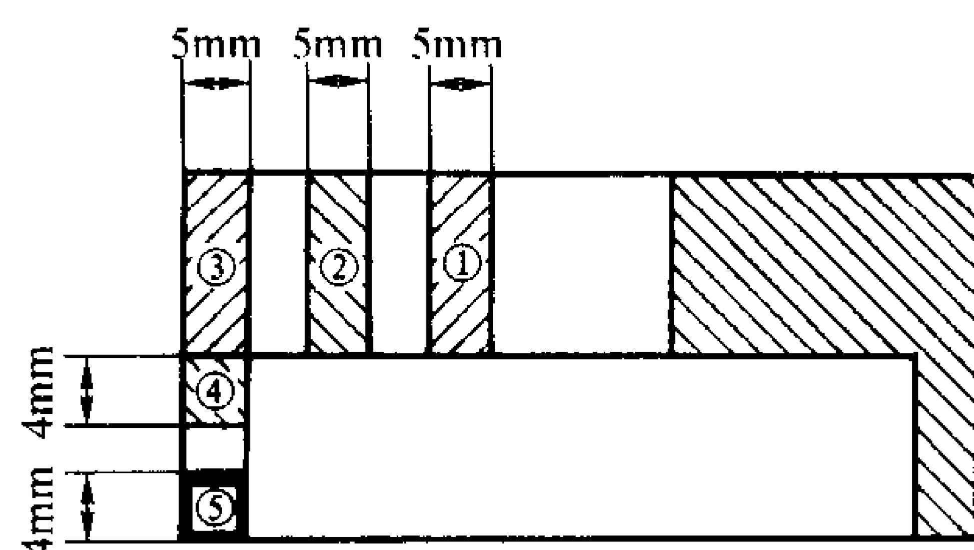


图 4.1-71　试验零件测量密度的截面示意图

表 4.1-8　零件各截面的测量密度

图 4.1-71 中的截面	密度/g·cm^{-3}	
	零件 A	零件 B
1	7.01	6.90
2	7.07	6.93
3	7.09	7.03
4	6.90	6.91
5	6.89	6.97

脱模后，用肉眼检查了零件的裂纹。零件 A 在毂以下 2 mm的轮缘上出现明显裂纹。在轮缘外表面靠近底部处也有很细小的裂纹。尽管不可能精确说明裂纹是在何时形成的，但很可能是在卸载/脱模过程中出现的。对于零件 A，内下模冲和外下模冲的最大载荷分别为 2.1 MN 和 0.59 MN。内下模冲上的高载荷导致模冲挠曲大。在脱模过程中，内下模冲的弹性回复导致对轮缘的拉伸作用，从而产生裂纹。

为了消除零件 A 中出现的裂纹，压制零件 B 时，增大了轮缘的装粉高度并减小了毂的装粉高度（表 4.1-6）。改变了模具的移动，以适应不同的装粉位置。否则，它们与零件 A 所用的模具移动将非常相似。测出的力示于图 4.1-72，峰值载荷列于表 4.1-7 中。零件 A 和零件 B 的载荷变化图相似，但对于零件 B，内下模冲载荷减低到 1.61 MN，而外下模冲受的力略微增大到 0.61 MN。毂和轮缘的密度分别约为 6.95 g/cm^3 和 6.94 g/cm^3（表 4.1-8）。减低内下模冲的载荷导致挠曲降低，消除了在卸载/零件脱模过程中的拉伸作用。零件 B 没有缺陷。

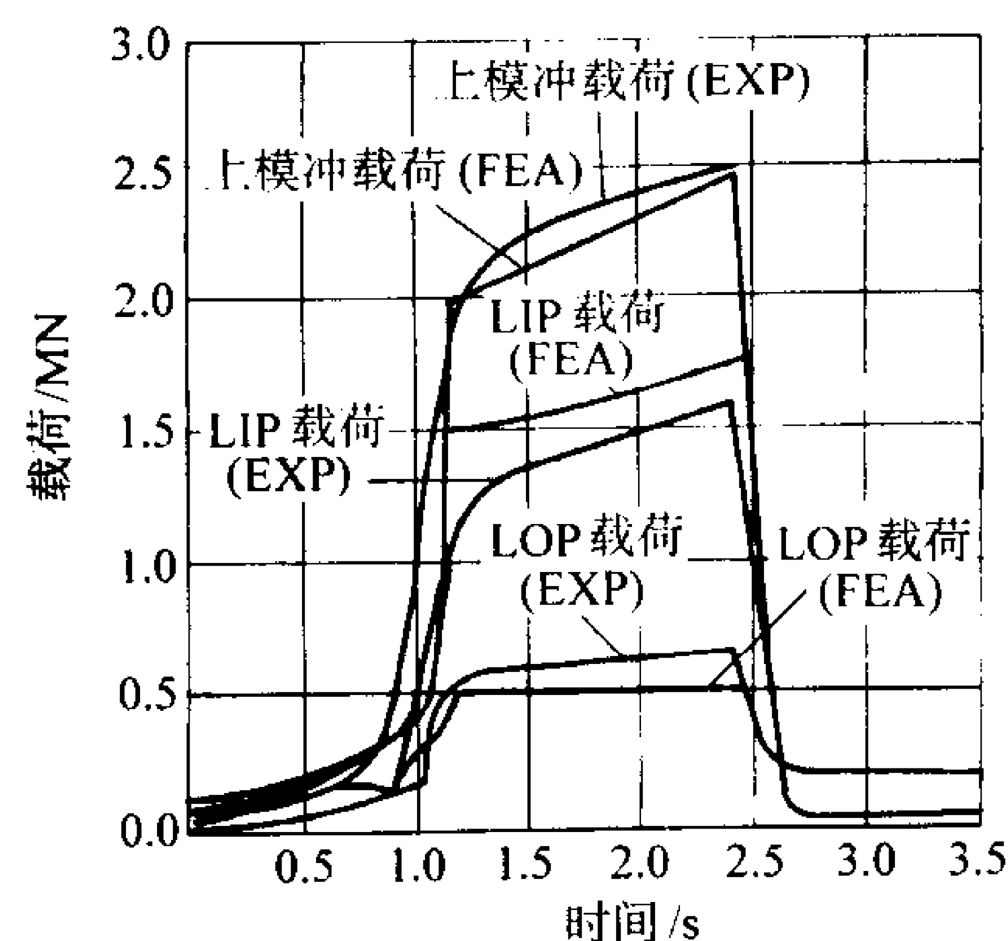


图 4.1-72　压制零件 B 时模具承受载荷的比较

EXP—实验值；FEA—有限元分析预测值

图 4.1-73 示出用数字模型预测的压制过程，画出了零件 B 的变形网格。模型表明，在零件的顶和底（轮缘）部截面之间粉末的转移非常有限。这种情况是预期的，因为设计的模具动作将粉末转移减小到了最小，以免在两截面之间的角处形成缺陷。图 4.1-74 绘出了零件 B 在压制过程中压坯密度的演变。

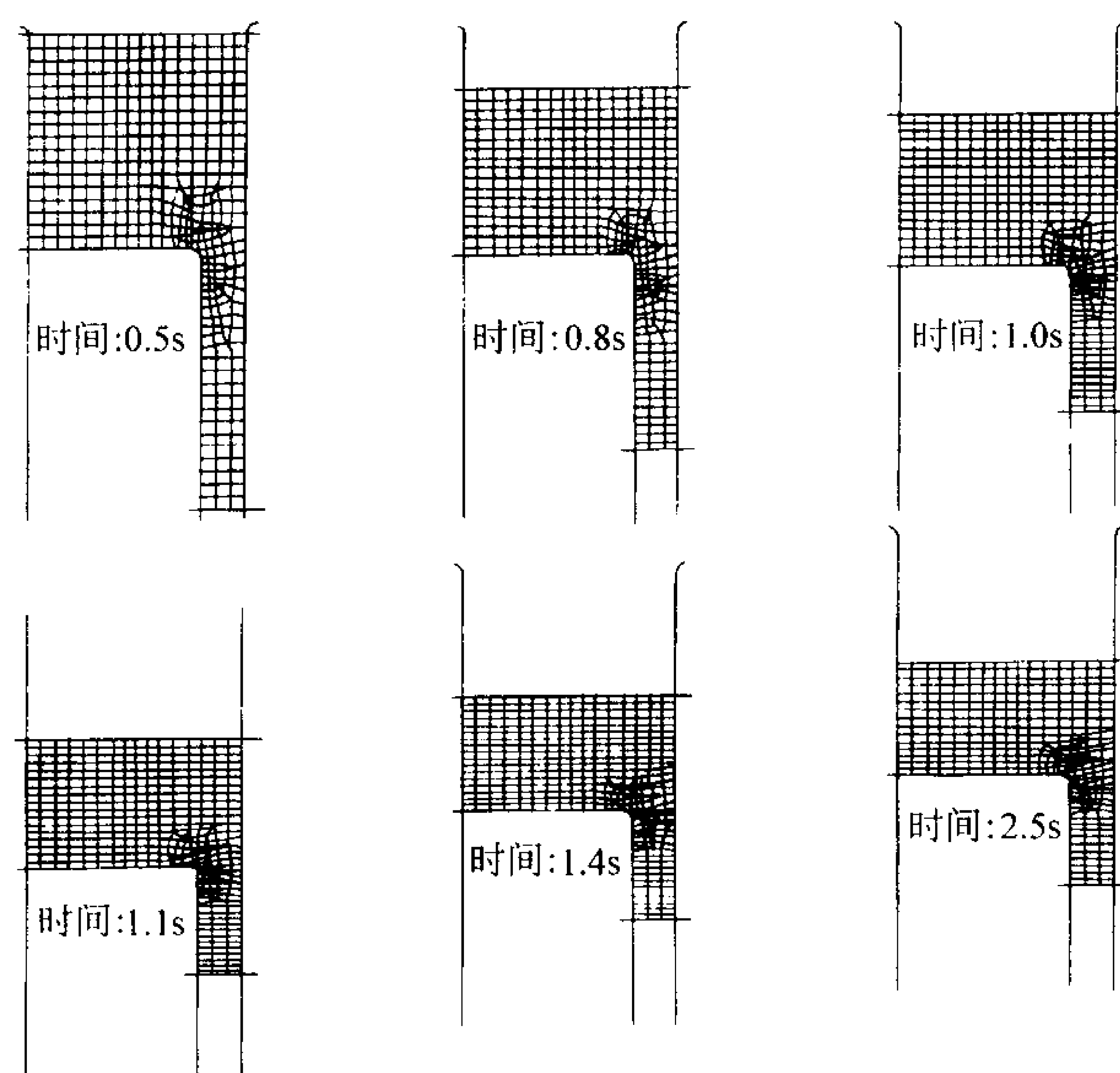


图 4.1-73　零件 B 压制各阶段的变形网格

将零件 A 和零件 B 的计算载荷都示于图 4.1-70 和 4.1-72，并分别与测量的载荷进行了对比。计算的与实验的结果总体上一致性很好。每个模冲的计算最大载荷值皆列在表 4.1-7 中，与实验结果很好地一致，这表明模型能够预测模冲的运动和装粉位置对模冲载荷的影响。

在计算载荷时，随着压坯接近其无孔隙密度，它将变成不可压缩的。接近压制行程的终点时，模具动作的很小变化都将导致载荷的剧烈变化。如果能精确预测载荷，则找出模具零件从其基准位置的精确位移是非常重要的。

3.4.2　长轴套的压制

这个例子用于说明如何应用数字模型预测密度分布。Trasorras 等人实验研究过这个零件的压制。钢轴套是在 150 t 机械式压机上压制成形的。压坯的尺寸为：外径19.05 mm，内径 12.7 mm，高 25.4 mm。所用粉末为雾化钢粉（Ancor-steel 1 000），其中加入 0.75% 硬脂酸锌作为润滑剂。模冲的动作顺序如下：装粉后，上模冲下行压制粉末，接着回升，然后退出模腔。在上模冲动作结束时，将压坯从阴模中脱出。最后，脱出芯棒。在整个加压过程中下模冲和阴模保持静止不动。在压制开始时，由于压坯与模具零件之间的摩擦，在轴套中形成密度梯度。随着上模冲继续移动，轴套致密化，但往往顶部比底部的密度高。在脱模过程中，压坯底部末端产生一些附带的致密化。最终，压坯脱出模腔时膨胀，从而减小总体密度。轴套中的轴向的密度分布是用连续切割成薄片和称量压坯测定的。

粉末压制的模拟系统是基于有限元代码 NIKE2D 的 PCS。图 4.1-75 表示模具和粉末的有限元离散化，图中模冲处于装粉位置。使用上述的材料模型，并使用已检验过的用于雾化铁粉的结构函数 $b(D)$、$c(D)$ 和弹性性能。粉末的初始松装密度为 3.2 g/cm^3。使用模具的完整模型（图 4.1-75）并假设了弹性的各向同性。假设压坯与模具零件之间的摩擦服从摩擦系数为 0.2 的 Coulomb 的模型。图 4.1-76 对比了用数字模型预测的轴向密度分布与实验结果。模型恰当地表示了压制和脱模过程中发生的致密化，并且预测的最终密度分布与实验结果符合得较好。实验结果显示，在与上、下模冲接触的粉末层中密度急剧增大。但使用上述的离散化程度，数字模型预测不出这种影响。

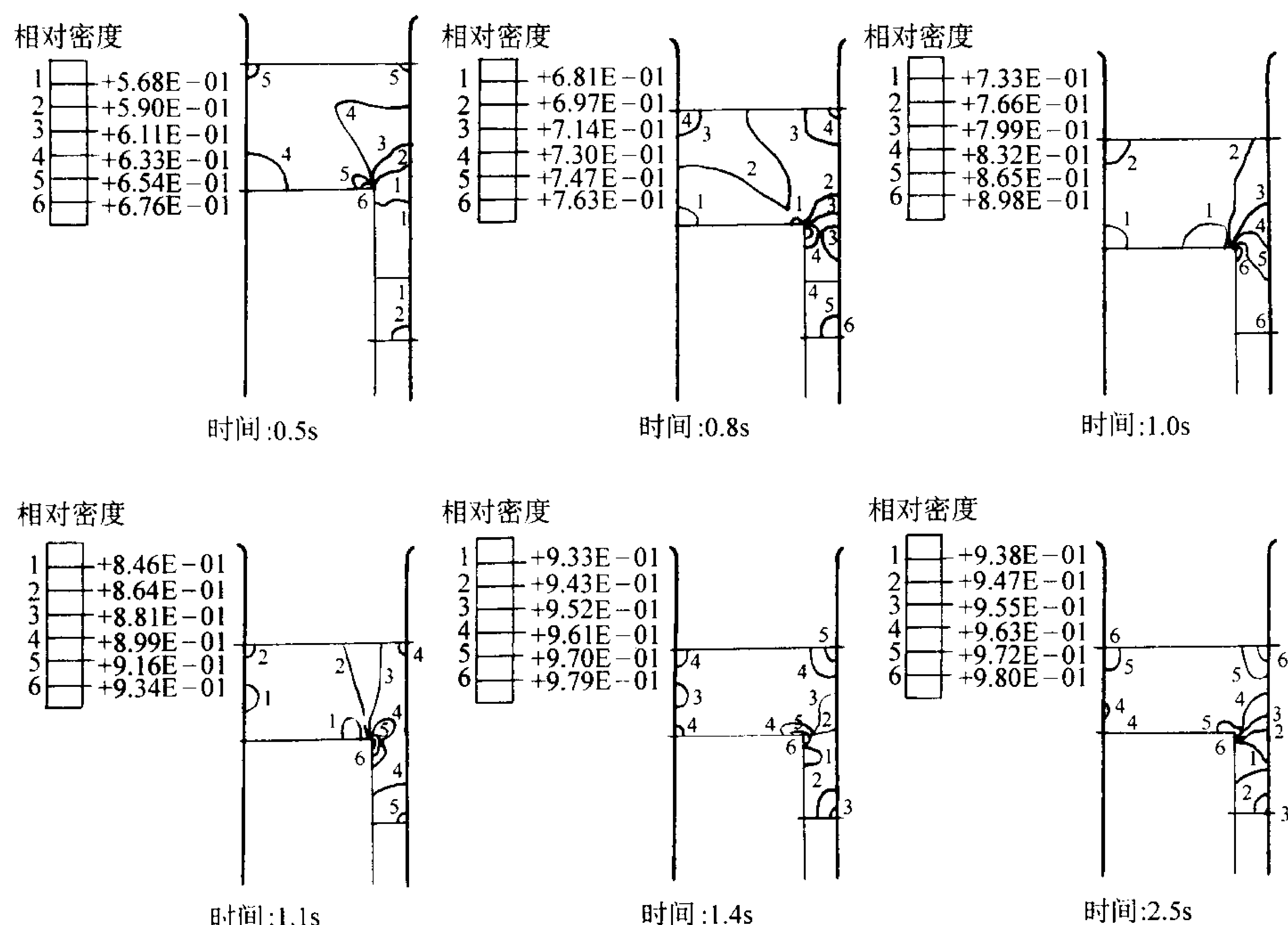


图 4.1-74 计算的零件 B 在压制的各阶段的密度场

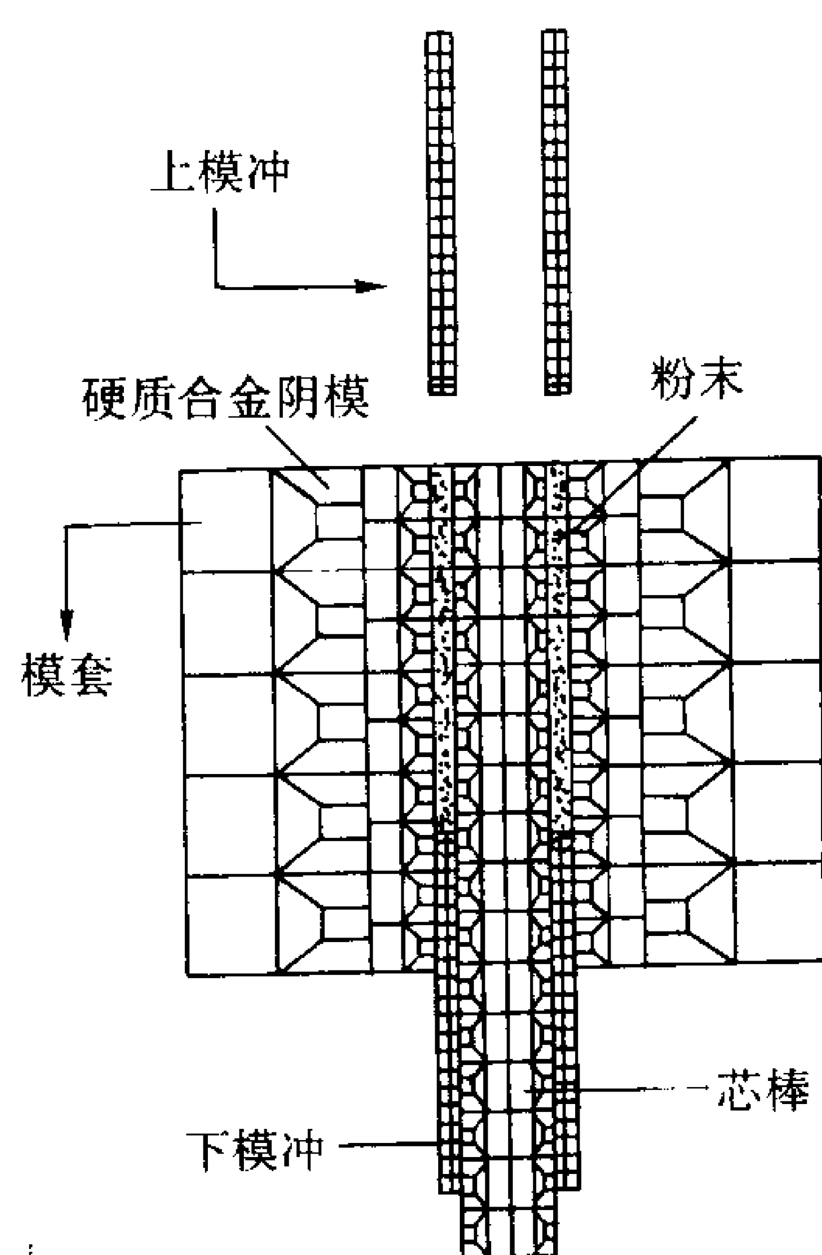


图 4.1-75 压制圆柱形轴套时所用粉末和模具的有限元离散化

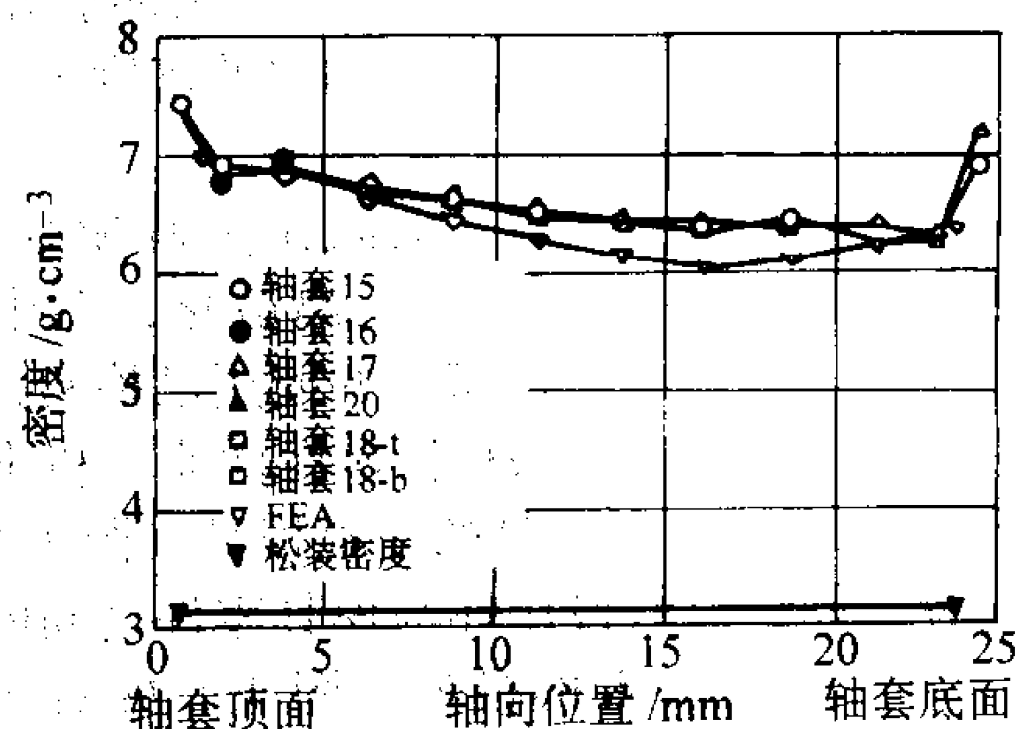


图 4.1-76 圆柱形轴套沿轴向的密度分布：有限元分析预测（FEA）与实验的结果

在这里分析了粉末压坯压制的结构定律的基本结构，并以实例说明了如何将这些材料模型应用于模拟实际零件的特性与一系列复杂的模具动作的关系，介绍了已经出现的很多模型。这个领域仍在发展，在未来几年，随着实验研究范围的拓宽，这个领域将取得显著进展，从而加深对压制过程的理解。但现在仍没有被普遍接受的模型。因此，采用了实用化的方法和比较简单形式的经验性模型。对于确定未知的函数，需要有限范围的实验。在这一节虽然只描述了轴对称零件压制过程的模拟，并与实际测量结果进行了对比，但这个方法可以用于描述任何其它方法。然而，为了确定任何未知函数或系数，特别是如果不知道或假设屈服函数的形状时，需要更加复杂的实验。

4 粉末冶金压机与模具

在充分发挥粉末冶金少切削、无切削的优势方面，成形过程所用的模具起着至关重要的作用。同时，为了高效率、低成本地进行大批量生产，专用的粉末冶金压机以及相配套的模架也是必需的。粉末冶金压机不仅应用于以结构件为主的粉末冶金机械零件的生产，而且也应用于压制成形铁氧体磁性元件、精密陶瓷件、电子陶瓷件及硬质合金制品等。

4.1 粉末成形压机

现在生产量最大的粉末冶金机械零件是用单轴向刚性封闭模具压制成形的。粉末成形压机就是为进行单轴向刚性封闭模具压制成形而设计、制造的。

在用粉末冶金制造的零件中，压制的金属件占大多数，并且铁基制品是最广泛和最典型的。在粉末冶金机械零件，特别是结构零件生产中，除粉末成形压机外，还要使用整形或精整压机，它们的结构比粉末成形压机简单。

粉末成形压机的驱动装置通常有机械式、液压式及机械-液压复合式。机械式的有偏心式、曲轴式、凸轮式、肘节式、转盘式等。按照压机的加压方式有单向、双向及多动作的。

上述粉末成形压机的驱动装置，都能满足当今粉末冶金工业的各种压制技术的要求。用户采用哪一种驱动方式的压机，必须对具体的使用情况进行具体分析后才能决定。选择

时必须考虑的因素有：①压制成形用原料粉末的特性。它影响压制时的装粉速率、压制压力－密度曲线以及可达到的尺寸公差；②零件压坯的几何形状。它决定所需模冲的个数；③制品的尺寸公差；④批量大小。生产批量大时，模具更换少，反之更换多；⑤粉末冶金制品生产厂可利用的压机和模具的结构以及地区气候条件和建筑物特性等；⑥操作和维修人员的素质；⑦快速采购备件的可能性；⑧对压机自动化程度的要求等。

4.1.1　粉末成形压机的一般技术要求

在选择粉末成形压机时，压机结构、压制力、装粉容积、压制和脱出行程、顶出力等都是必须考虑的主要参数。

1）压机结构　粉末成形压机和冲床，与塑料、橡胶等用的成形压机尽管相似，但仍有一些重大差别。粉末成形压机的框架一般是直边的，不宜采用马鞍型或"C"型框架。这是因为在载荷作用下框架会以一定的弧度挠曲，结果压机的侧壁与底座就会不垂直，所成形的粉末压坯其顶面与底面就会不平行。另外，粉末成形模具的配合间隙约为 0.025 mm/25 mm 或更小，挠曲可能会导致模具损坏或急剧磨损。

2）压制力　压机制造厂在其压机的技术条件中都列出额定压制能力。额定压制能力是在压机零件保持适当使用寿命的条件下压制成形时压机能够施加的最大压制力。

所需压制力是用原料粉末的成形压力乘以被压制零件压坯的投影面积求出的。

例如，压制成形零件压坯的投影面积为 807 mm^2，将原料粉末压制到给定密度所需的压制压力为 414 MPa，则所需的压制力为 334 kN。

3）顶出力　顶出力是粉末成形压机的一个重要技术参数。一些压机制造厂家依据其压机设计，将额定顶出力分成了初始分离顶出力与持续顶出力。初始分离顶出力是将压坯从成形位置顶出一预定距离（通常为 0.79～12.7 mm）所需之力。持续顶出力一般为初始分离顶出力的 25%～50%。所需顶出力取决于压坯和模冲、芯棒及阴模型腔侧壁的接触面积，模具材料，模具工作表面粗糙度及所用润滑剂的种类与数量等。

4）装粉高度　在压制成形过程，装粉高度足够将自然充填在阴模型腔中的粉末压缩到所需压坯高度。装粉高度应该是可调的。

5）顶出行程　顶出行程是指处于压制成形位置的下模冲上平面至阴模上平面（或顶面）的距离。在脱模阶段，不管是用下模冲将压坯顶出到阴模顶面，还是将阴模拉下到其顶面和下模冲上平面平齐，压机都必须具有足够大的顶出或拉下行程。标称顶出行程等于压坯高度加上模冲压入阴模内的总长度。

6）压制行程　通常，当阴模的装粉高度和顶出行程已确定时，就可根据上模冲的移动距离来确定压制行程。

粉末成形压机必须能从顶部与底部，也就是从上、下两个方向对成形的零件压坯施加足够高的压制力。压机设计中应包括压坯的脱模装置。

金属粉末冷压成形时，在压制成形的过程中粉末体不会或几乎不会产生流体静力学流动。因此，为了使零件压坯各部分保持均一的压制密度，对于零件压坯的每一台面，最好分别用单独模冲或阴模的一部分进行压制成形。为此，粉末成形压机中皆装有模架。粉末成形压机中的模架有的是可拆卸的，而有的是不能拆卸的。

7）模架　模架是粉末成形时所用工具的总称。它由模具、模具支座及接合器构成。模架用于压制成形形状复杂的零件压坯。就模具设计而言，标准化的多层板模架可采用计算机辅助设计。

粉末成形压机必须符合国家的设计与制造安全法规。

4.1.2　机械式粉末成形压机

（1）机械式压机的结构特点

在机械式粉末成形压机中，压制与脱出零件压坯所需的能源大部分是由电动机驱动的飞轮提供的。飞轮一般安装在一高速旋转的轴上并且不间断地运转。压机通过装在飞轮轴上的离合器与制动器进行启动和停车。离合器通常借助于弹簧松脱装置气动接合，在压制成形过程中的任何时刻都能啮合与脱开。制动器用一片簧组气动脱开，从而在空气压力不足时提供足够大的制动能力。为调节由压制至脱出整个成形过程的生产速率，一般都装有速度可调的装置。

主马达功率不高于约 19 kN 的压机，其调速传动装置一般为变距皮带轮或牵引驱动型装置。功率大于 19 kW 时，最好选用直流或涡流控制装置。马达和传动装置都必须完全密封，以防止金属粉尘的污染。

传动系统可以是一级减速装置（图 4.1-77）或二级减速装置（图 4.1-78）。对于压制力小于 445 kW 的压机，常常采用一级减速传动装置，它们的压制速率约为 50 冲程/min。对于压制力较大的压机皆采用二级减速传动，它们的压制速率一般最高为 30 冲程/min。

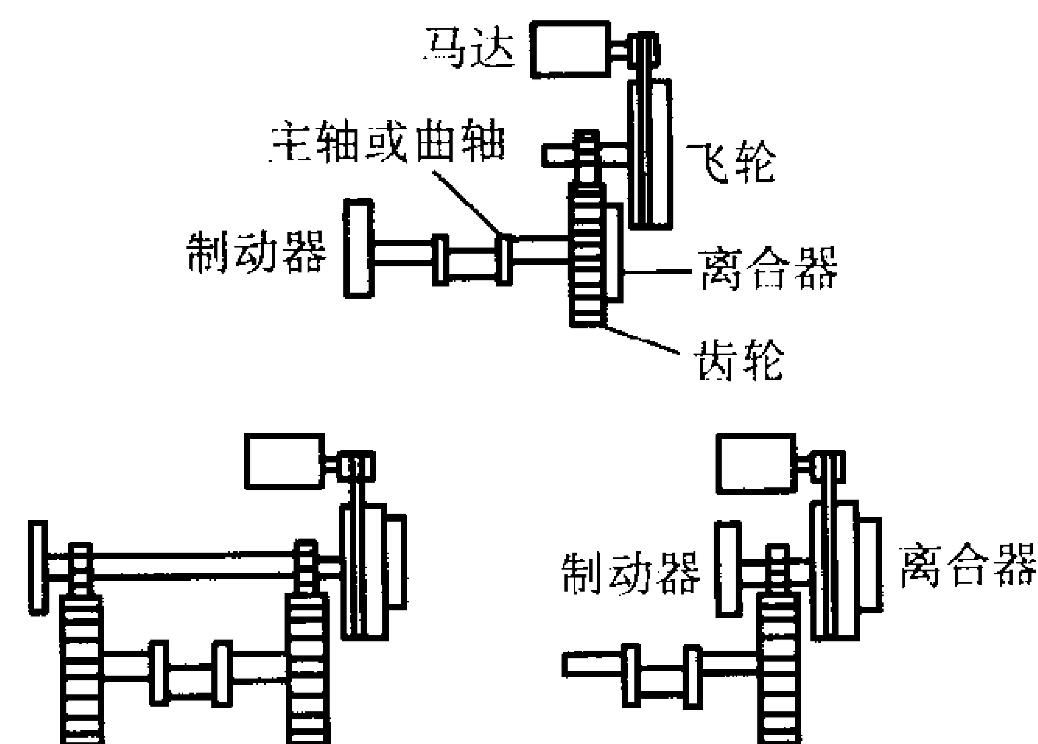


图 4.1-77　一级减速传动系统

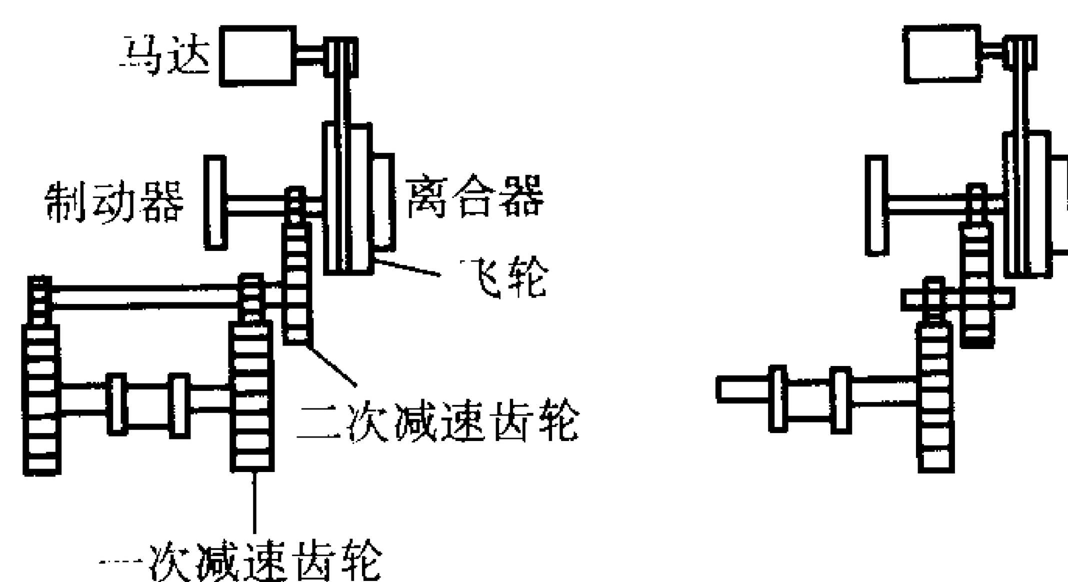


图 4.1-78　二级减速传动系统

压机的低速轴一般叫做主轴，它与压机的压头相连接，以将旋转运动转换成压制与脱出作业中模具的动作。用凸轮驱动或偏心驱动装置来驱动压头。

机械式粉末成形压机有顶部驱动和底部驱动之分。在顶部驱动的压机中，马达、飞轮及变速系统皆位于压机顶部或上部结构中。压制功率为 1 780 kN 左右的压机安装在地面上，不需要或只需要一个小地坑。压制功率大于 1 780 kN 的顶部驱动式压机通常需有地坑，以使操作者有一个合适的工作高度。

在底部驱动的压机中，传动机构、马达及飞轮皆装在压机底座中。这些压机通常都是"拉下式"的，即通过拉杆或连接杆将压机的上压头拉下。压制力大于 445 kN 的底部驱动式压机一般都需要有地坑。在压制成形零件压坯的能力、可靠性及设备价格方面，顶部驱动式和底部驱动式的压机不相上下。

(2) 凸轮驱动式压机

凸轮驱动式压机的额定压制力通常不高于890 kN。压机的主轴上有两个凸轮，零件压坯成形时一个凸轮控制上压头，另一个控制下压头。控制下压头的凸轮也控制阴模型腔的装粉高度和压制后将压坯从阴模中脱出。一般是凸轮操纵连杆机构，将主轴的旋转运动转换成模具的直线动作。

图4.1-79表示凸轮驱动式压机示意图。可通过改变凸轮外形或凸轮镶嵌件来调整压制的速度、定时及动作，并将压制力同时或依序施加于压坯顶面与底面。平砧压机和转盘式压机都属于凸轮驱动式压机。

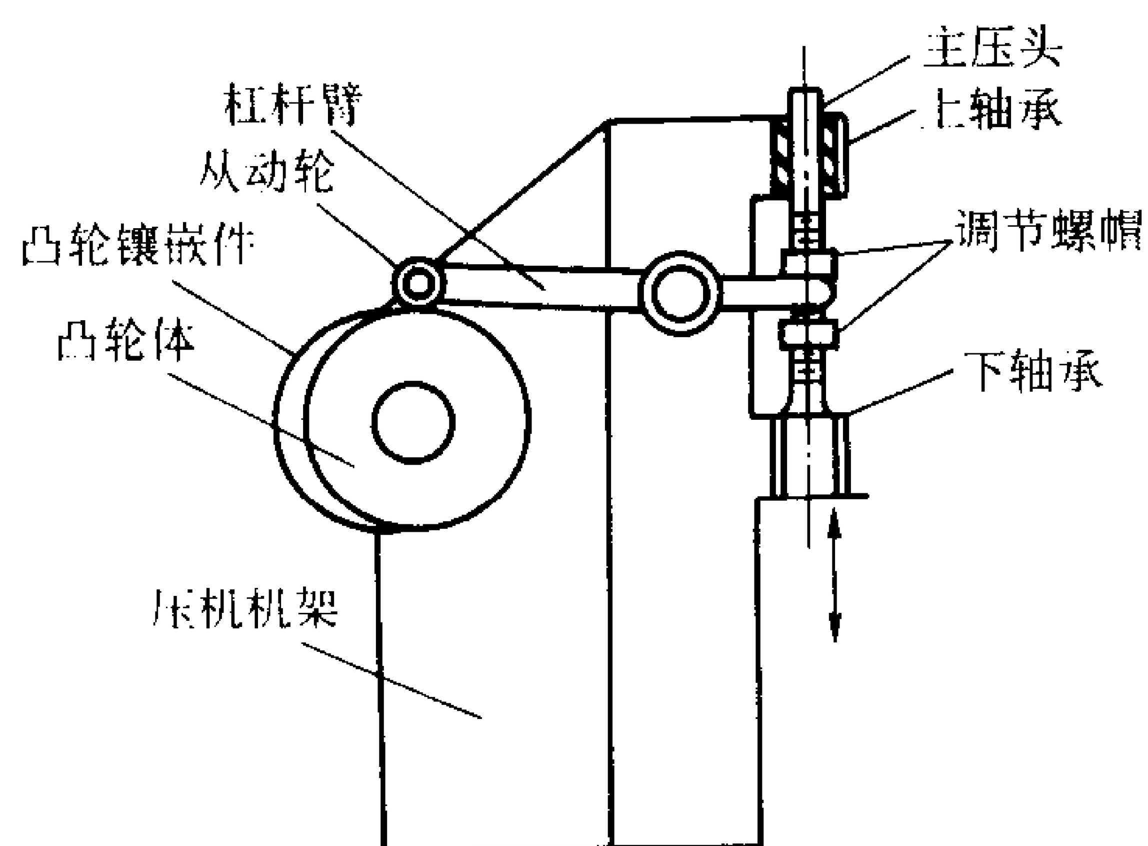


图4.1-79 凸轮驱动式压机示意图

(3) 偏心驱动式或曲轴驱动式压机

应用最广的一类机械式粉末成形压机是在主轴上装有由偏心轮或曲轴组成的驱动机构的压机。图4.1-80表示曲轴驱动式压机的动作与工作曲线。这种机构可满足最终压制速度低、最高压缩点（下死点）处扭矩小及负荷大的要求。用装配在主轴上的凸轮操纵脱模系统。鉴于在压制过程中脱模的时限必须和压制成形同步，所以这些凸轮一般都是不可调节的。用这种压机可压制成形有2个台面的到有5个单独压制成形的台面的各种各样形状的零件压坯。在曲轴的动作机构中，装粉时间充分，但加压时间短。

如图4.1-81所示，主轴的旋转运动通过连杆转换成压机压头的往复动作。通常，在连杆或压机压头总成中装有调节机构，以便改变压头对主轴或压机机架的高度位置，从而调控压头的最终压制位置。可通过这种调整机构来控制零件压坯的高度。标准的偏心驱动式压机的额定压制力为6.7～7 340 kN。

(4) 肘杆式压机

肘杆或肘节驱动式压机应用也很广泛。通常，用矫直连接杆的偏心或曲轴进行驱动，连接杆上端固定在压机顶端，而对下端进行导向以使精确控制的模冲进入阴模中。肘杆设计可使压机以小的动力产生很大的压力，并在压制行程终点附近压制速度最慢。实际上，就是在压制过程的压缩点进行保压。图4.1-82表示肘杆式压机的动作与工作曲线。在肘杆的动作机构中，装粉角度小与运转速度快时，装粉可能不充分。通过改进机构，虽可使装粉角度变得足够大，但加压角度仍嫌不足。

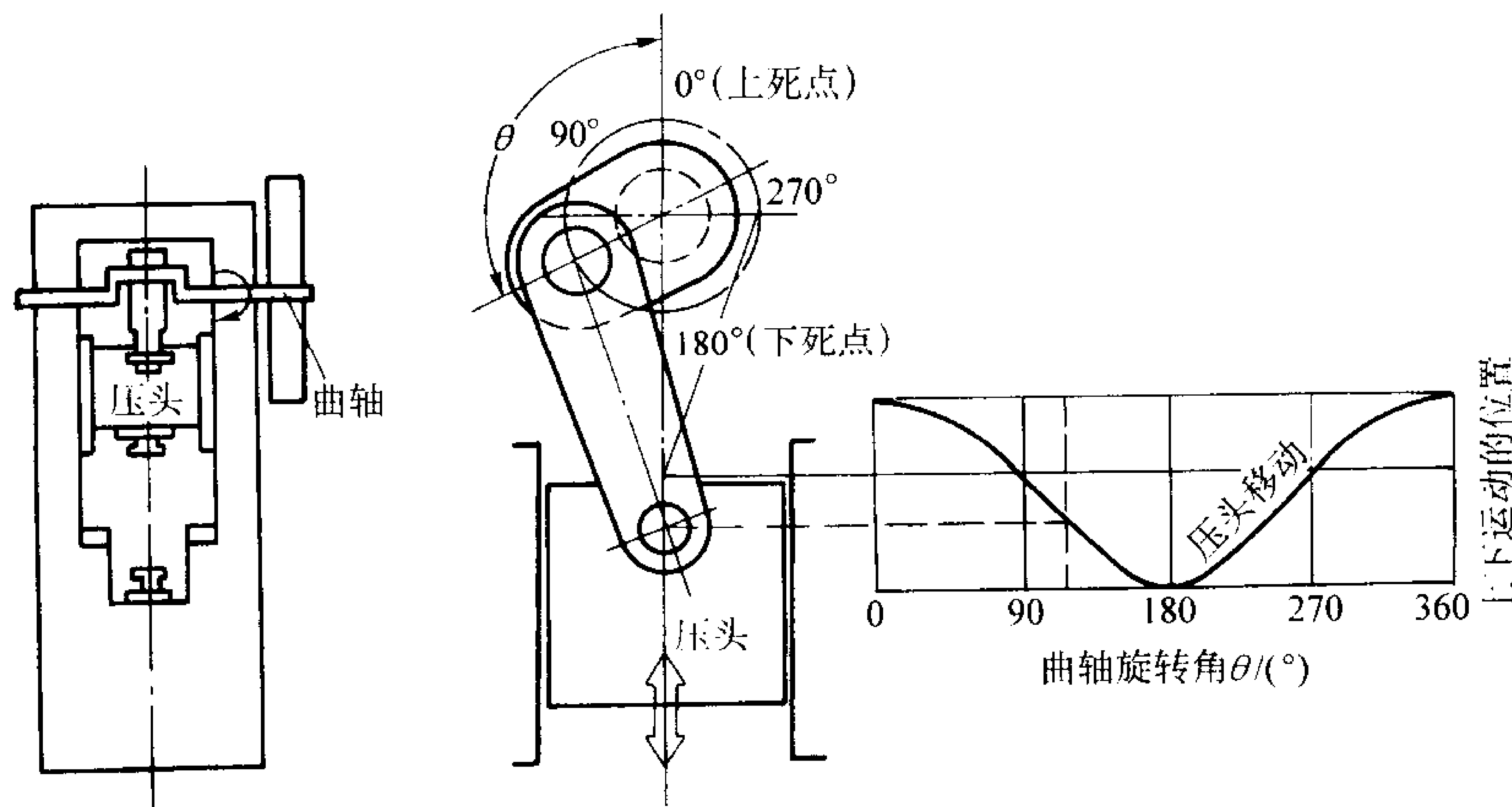


图4.1-80 曲轴式压机的动作与工作曲线

(5) 转盘式压机

这是一种凸轮驱动的机械式压机。它一般只限于压制具有两个台面的零件压坯，但也可压制诸如带凸缘的轴套。现在转盘式压机的压制力为36～590 kN，装粉高度可达75 mm。依据压机的大小和模具工位的数量，其生产率可大于60 000件/h。

这种压机上有一圆盘，其上装有几个至几十个阴模与模冲，压机头部或回转头绕主轴或机座旋转，机座为安装压机凸轮与加压辊提供了固定的基准点。凸轮使上、下模冲进行垂直动作。图4.1-83表示转盘式压机的成形方法。

(6) 机械式压机的技术进展

机械式压机的主要特点是刚度好、压制速度快及能耗小，但制造的劳动力费用和材料费用高。

当今，许多粉末冶金零件的几何形状都具有两个或更多的台面。这意味着除由上压头和阴模（或下压头）完成的主要动作外，机械式压机还需装备带比例阀的液压系统，以增加辅助动作，使模冲能分别单独成形各个台面。最近，电子系统已用于开环控制，并以主要动作为基准对辅助动作相互间的程序与压制压力进行监控。这种设备就是所谓的“机械式多层板模架压机”。

为使压坯的密度分布均匀，不仅辅助动作要准确，同时启动并按照预定的压力与工作曲线动作，而且对每一台面单独压制的操作工步都必须有反馈系统（监控功能）。这可利用诸如压力传感器、接近开关或计量装置来完成。

现代机械式压机是通过利用密度与压制压力间的相互关系来进行连续压制质量控制的。例如，借助于附加在上模冲上的线应变计，通过对每一压制循环中整个压制曲线的监控来对连续压制质量进行控制。可用电子监控系统对测定的值和程序设定的点进行比较。可用各种各样的方法对测定结果进行评价，如用于不合格压坯报废或用于装粉高度的闭环控制自动调整。

另一方面，也可根据零件压坯重量来进行质量控制。对数据的评价和密度跟踪监控类似于压力控制。

对于机械式压机装粉装置的动作（容积计量）也采用了

包括计量系统在内的带比例阀和伺服阀的液压系统，它们可以精确实现闭环控制与完全重现。这些改进相互配合，已经能够对压制过程进行连续监控、数据储存及记录，从而大大改进了压制过程和质量的可靠性。

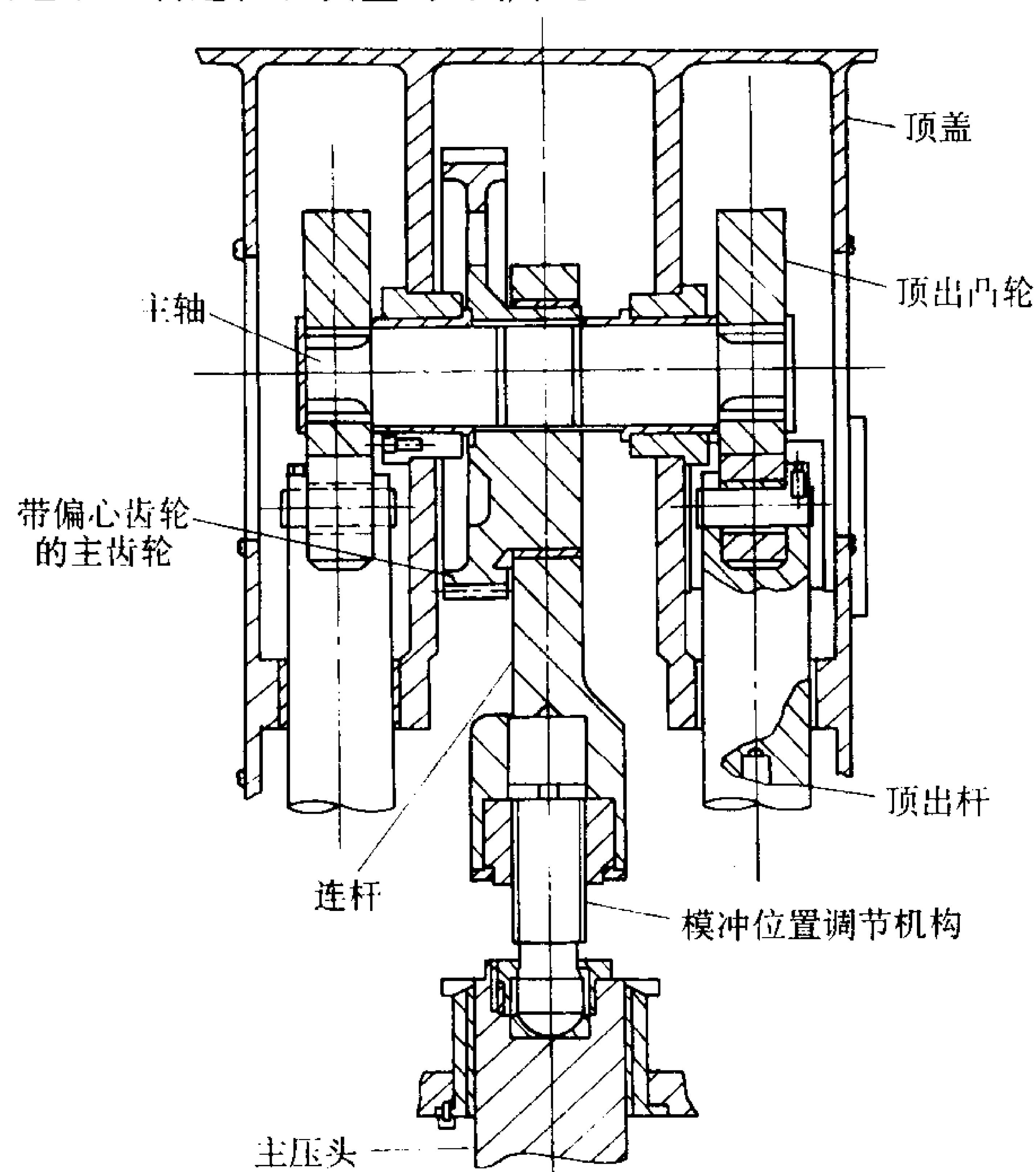


图4.1-81 典型的主轴、连杆及压机压头的总成图

4.1.3 液压式粉末成形压机

一般生产用液压驱动的粉末成形压机的压制能力为445～11 000 kN，专用压机压制能力已高达44 500 kN。与机械式压机相比，液压式压机在压制方向可压制较长的零件压坯；行程较长的液压式压机比行程相同的机械式压机造价要低；机械式压机的最大装粉高度约为180 mm，而液压式压机一般为380 mm。

若每次压制成形一个零件压坯，液压式压机的最大生产速率为650件/h。压制长的零件压坯时，液压式压机的压制速度较慢，从而有利于使粉末中夹带的空气通过模具间的间隙排出。

（1）液压式压机的结构特点

鉴于主要工作的液压缸皆位于压机正中顶部，大多数液压式压机都是顶部驱动的。压制零件压坯的力就来自这个主液压缸。液压式压机压制成形时的下行速度有3种：

1）快速下行　这时产生的压制力极小，用于模冲快速进入阴模型腔；

2）中速下行　当需要从下部施加压制力时，开始压制时使用的压制力约为全部额定压制力的50%；

3）慢速下行　用于最终压制的最大压制力。

在粉末成形压机中常常使用的液压泵系统有两种类型：高-低压系统和油路充油系统。高-低压系统有一双动式主缸。回授油路用于快速趋近，即快速下行。一开始，用大容量的低压泵驱动液压缸的活塞，除低压泵容量外，油液还从液压缸底部流向缸的顶部。中速下行时，回授油路不起作用，但低压泵仍在驱动活塞。以最大压制力压制时低压泵不起作用，由高压泵驱动活塞。

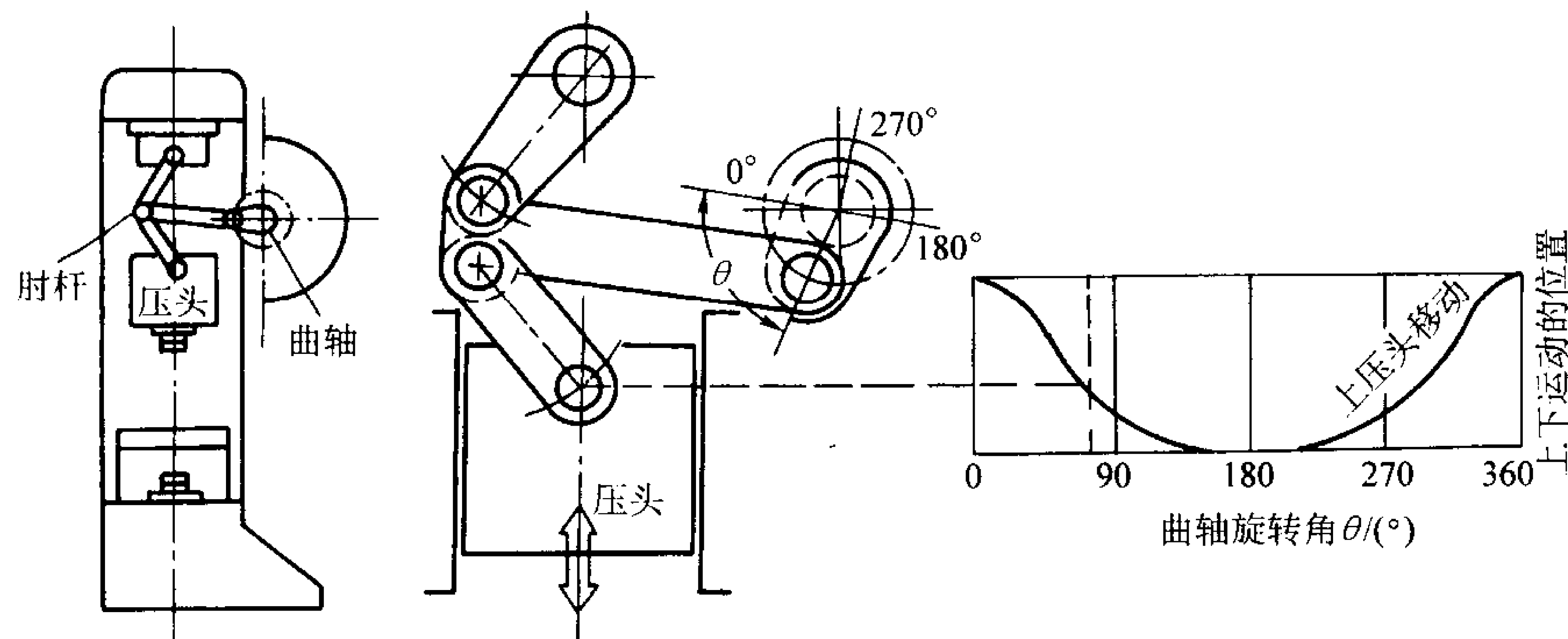


图4.1-82 肘杆式压机的动作与工作曲线图

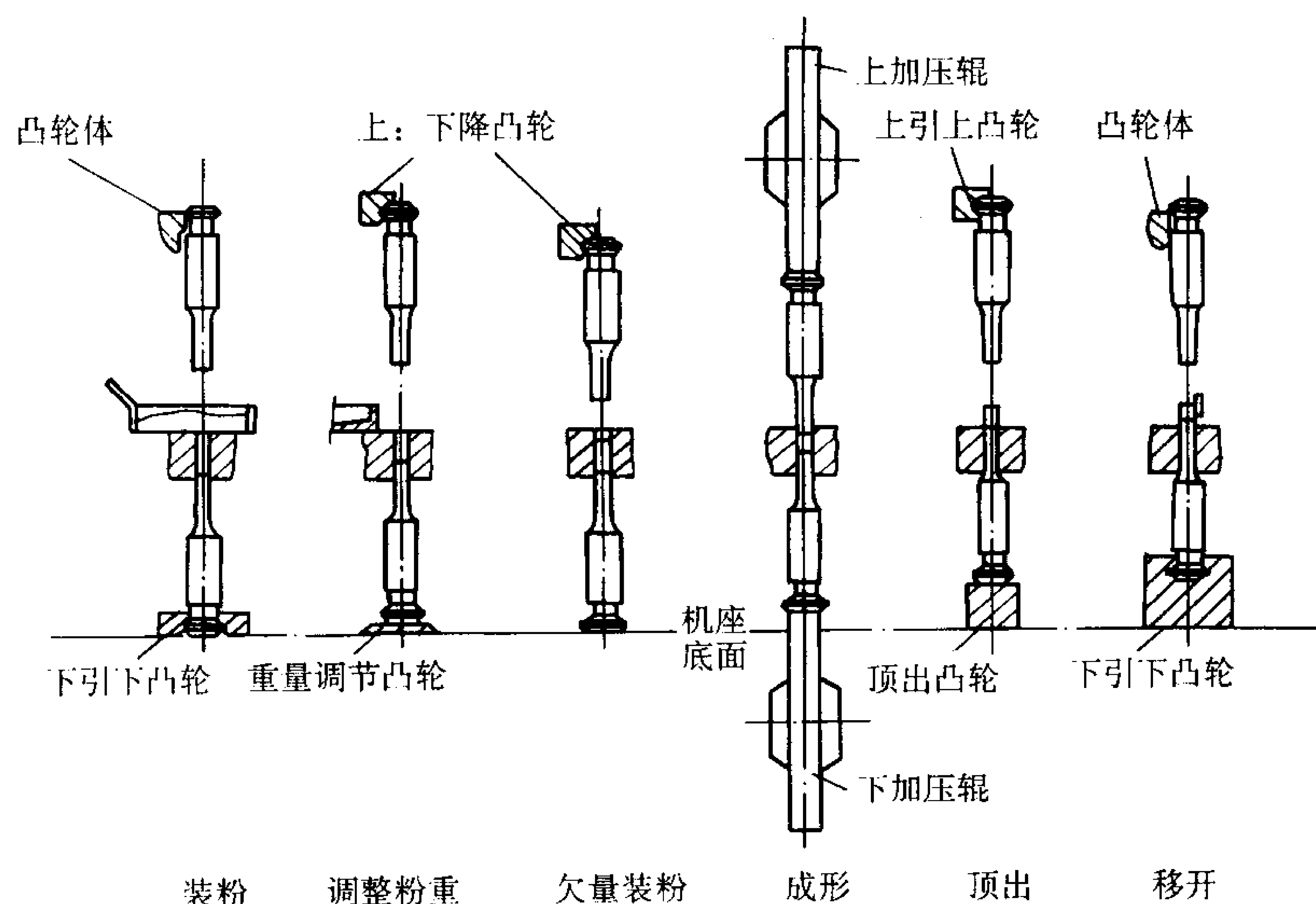


图4.1-83 转盘式压机成形方法

油路充油液压泵系统有一单向式主油缸，压头的动作受控于小的双动式液压缸。控制压头的液压缸皆比主缸小，因此对于使压头快速移动仅需要低的油液流速。但在趋近和回行期间，油液流入和流出主缸的速度很高。主缸装有一大的双通阀，从而使油液可在低压（通常是重力供油）下流动。压制时，双通阀被关闭，来自泵的高压作用在主缸活塞上。

零件压坯一般是由装在压机底座正中的液压缸顶出的。依据所用模具的类型，液压缸或者向上将零件压坯顶出，或者将阴模向下拉下脱出零件压坯。

将零件压坯压制到给定厚度时，液压式压机上是用一刚性机械挡块来控制压头的下行动作。将零件压坯压制到要求的密度时，可通过调节液压缸的压力来控制压头的下行动作。将零件压坯压制到所要求的单位压力时，压机压头停止下行并回行至其回程位置。一些类型的粉末冶金材料，诸如粉末冶金摩擦材料，往往要求压制到规定的压坯密度而不是高度尺寸，因为均一的密度可提供均一的摩擦－磨损性能。

液压式压机比等效的机械式压机的驱动马达的功率要大得多。机械式压机有一飞轮，压制和脱出零件压坯时可从这个飞轮获取能量。在压制过程中，当向阴模型腔中装粉时，能量被储存于飞轮中。而液压式压机上的马达在压制和脱出时都必须直接供给电力。

(2) 液压式压机的技术进展

比例阀与伺服阀和电子控制系统的开发为制造液压式压机开创了全新的可能性。当今，液压闭环和高精密度测量系统相结合，已经能够在零件压坯的高度公差方面达到和机械式压机同样的精度。和机械式压机相比，其基本差异在于，分别通过改变开环与闭环控制程序，使动作的程序能够很容易且精确地适合压制的工艺要求。

利用现代电子控制技术和带伺服阀的液压系统，借助于专门开发的闭环控制程序，现在已能够达到高压制速度。在装粉深度为 50 mm 的条件下，一台 50 00 kN 的液压式压机现在的生产速度为 8 个压坯/min，零件压坯高度的可重复精度为 ± 0.02 mm。

压制压力大于 2 000 ~ 2 500 kN 的液压式压机的生产费用比装备相同的机械式压机低得多。

现在已能制造并出售压制力为 200 ~ 500 kN 的带闭环控制的液压式压机。但和同样大小的机械式压机相比，这些液压式压机的成本要高得多。这是因为在速度计算、闭环控制程序及带伺服阀的液压系统方面费用都相当高。在有空调的房间内，这种液压式压机的压制速率为 15 ~ 20 件/min，高度方向的可重复精度在技术上可以达到 ± 0.01 mm。粉末冶金工业将来的要求将影响这些压机的使用，价格－使用性能比对其具有决定性作用。具有闭环控制和带伺服阀的液压系统的液压式压机和机械式压机相比，对操作人员与维护人员的素质要求更高。

使用有电子控制系统的液压式压机，通过适当编程，很容易适应压制的工艺过程。可将对压制过程专门规定的所有数据传送到外部存储器中，并很容易重复。因此可减少转换的时间和可精确地重复压制动作。为满足改进压制质量、公差较严密及提高压机利用率（缩短更换时间）的要求，开发了装备有闭环控制的多层板模架的压机。

特别是和自动控制技术相结合，为液压式压机借助于多层板模架来压制成形复杂形状的粉末冶金零件提供了可能。使用这类液压式压机，粉末冶金生产厂与其用户双方都可保证每一个粉末冶金零件具有同样质量，这是因为对于压制过程所有动作都是明确具体的，并可进行精密的闭环控制。由于模具磨损或模具与材料间摩擦作用的变化导致的工况改变，都可在一定范围内通过闭环控制自动予以补偿。

使用闭环控制的液压式压机，通过对压制力的监控也可进行质量控制。对于形状复杂的零件，证明连续重量控制是比较好的。借助于趋向评定可使装粉高度实现闭环控制自动再调整。

4.1.4 机械式和液压式压机的比较

就压制成形零件压坯的能力而言，机械式压机与液压式压机没有明显差异。用这两类压机都能压制出质量相同的任何零件压坯。然而，在选择压机时还必须考虑到下列因素。

(1) 生产速率

由于特有的能量传递系统与行程长度的设计，机械式压机的生产速率一般为液压式压机的 1.5 ~ 5 倍。

机械式压机运转一年后生产速率无变化，但液压式压机由于油泵磨损等原因，生产速率约降低 20%。

(2) 压坯高度的尺寸精度

1) 机械式压机的阴模装粉动作是由凸轮的形状或曲轴的旋转角度决定的，因此，每次压制时阴模的装粉高度即装粉量是均一的。

液压式压机的阴模装粉动作是由液压缸控制的，油液的温度变化会导致压制行程速度的变化，装粉量波动较大，使压坯高度的尺寸偏差较大。

2) 机械式压机是借助于调控压制行程来控制零件压坯高度的尺寸偏差的，因此尺寸偏差较小。

液压式压机是通过调控压制压力来控制零件压坯高度的，因此高度的尺寸偏差较大。

3) 在机械式压机上用带台肩阴模压制成形带凸缘的零件压坯时，对阴模的下行和压下量都能进行控制，因此压坯凸缘的高度尺寸偏差较小。

在液压式压机上，阴模的下行与压下量都是通过液压控制的，故凸缘的高度尺寸偏差较大。

4) 液压式压机无法装备阴模止动挡块机构，也不能锁定与移开止动挡块。这是液压式压机的一个最大缺点。

(3) 设备运转费用

液压式压机的耗电量与耗油量大，故运转费用较高。一台液压式压机的总连接功率为一台等效机械式压机的 1.5 ~ 2 倍。在理论上，机械式压机和液压式压机压制和脱出一个零件压坯所需的能量是相同的，只是前者的总效率稍高于后者。但在压制成形过程的空载期间，液压式压机使用的马达功率比机械式压机大。

(4) 设备价格

一台液压式压机的价格一般是一台等效机械式压机的 1/2 ~ 3/4。当然，这里讲的是一般的液压式压机，而不是上面讲的具有闭环控制与电子控制系统的液压式压机。两类压机的附属装置、基础、安装及占地面积费用一般说来相近。

(5) 机械过载保护

机械过载保护是液压式压机的固有特性。若液压式压机运转正常，则它就不会产生大于额定压力的力，因此，即使调整压机时发生重合撞击或操作者失误，压机机架也不可能过载。但机械式压机发生这些事故时，则可能使压机过载，也可能使机器毁坏，若模具承受不了压机的总压制力时，还可能造成模具过载与失效。

(6) 压机动作

机械式压机在下死点附近工作距离很短，也就是保压的时间很短，因此，不宜使用压缩性和成形性差的原料粉末。

液压式压机在下死点附近工作距离较长，即使是原料粉末的压缩性和成形性差一些，也不会使成形的压坯产生裂纹。

(7) 保养检修

机械式压机可从外部观察其结构，易于保养检修。

液压式压机随着使用时间增长，检修次数增多。

以上仅就机械式和液压式压机本身进行了说明。作为粉末冶金用粉末成形压机，除上述以外，必须有模架与供粉系统，有时为增加压机和模具的功能，还必须添置一些附件。

4.2 模具系统

4.2.1 零件分类

粉末冶金模具按粉末冶金零件的厚度和垂直于粉末压制方向的不同台面的数量进行设计，由此粉末冶金零件可分成以下 4 类。

第 1 类：一个台面的零件，厚度薄，因此，可以采用单向压制成形。这些零件虽然外形复杂，但厚度薄，可单向施加压力成形。

第 2 类：一个台面的零件，但高径比较大，在压制过程中需要同时从顶部和底部施加压力。

第 3 类：两个台面的零件，需要从顶部和底部同时加压成形。每个台面需要独立的模冲，用于控制粉末的充填和密度。

第 4 类：多台面零件，需要从顶部和底部同时加压成形。为了控制粉末的充填和密度，每个台面需要有独立的模冲。

图 4.1-84～图 4.1-87 分别表示第 1、2、3、4 类的典型零件。

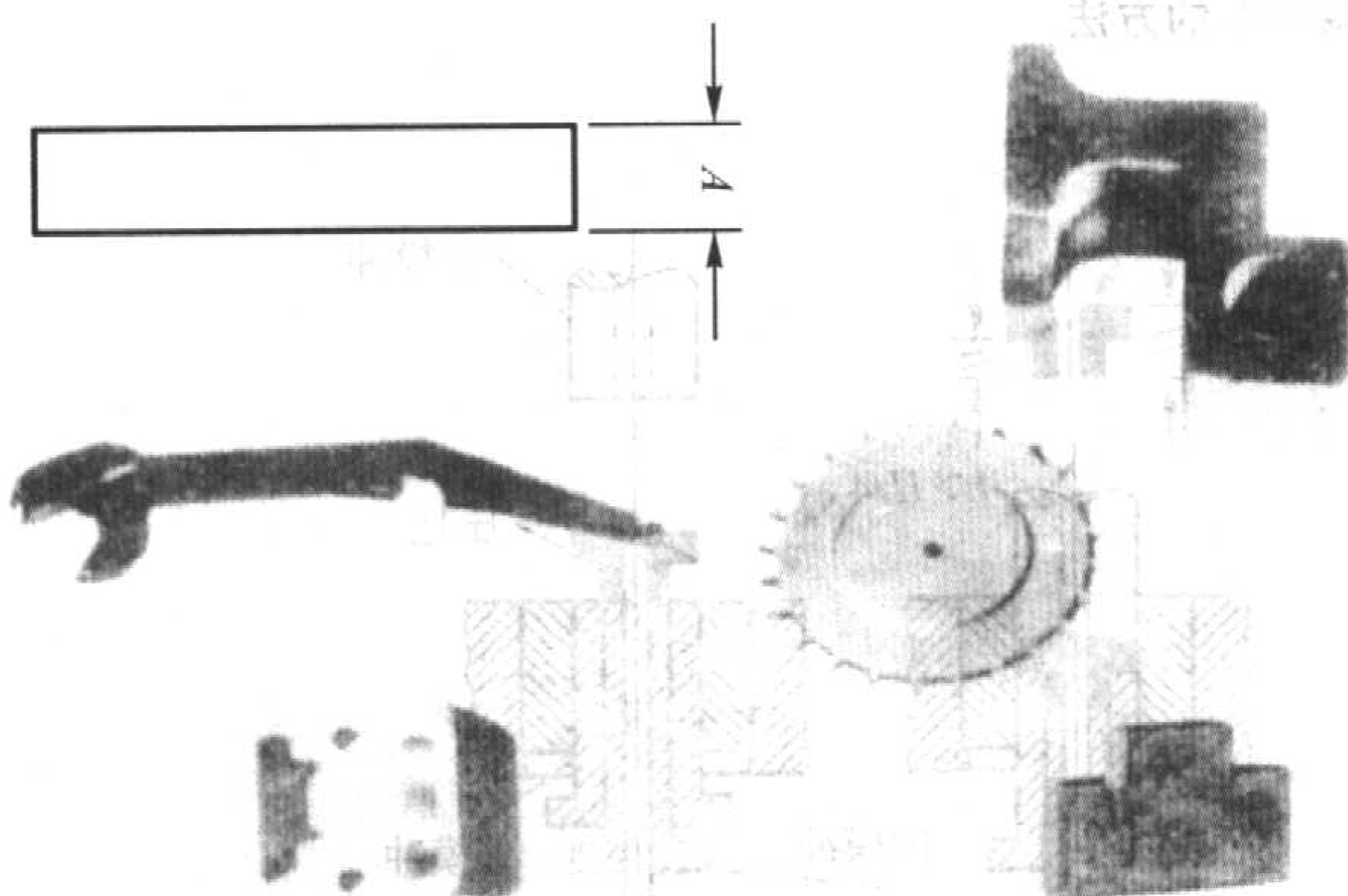


图 4.1-84　第 1 类零件：单向压制、薄的、任何外形的、一个台面的零件（厚度 A 一般最大为 6.35 mm）

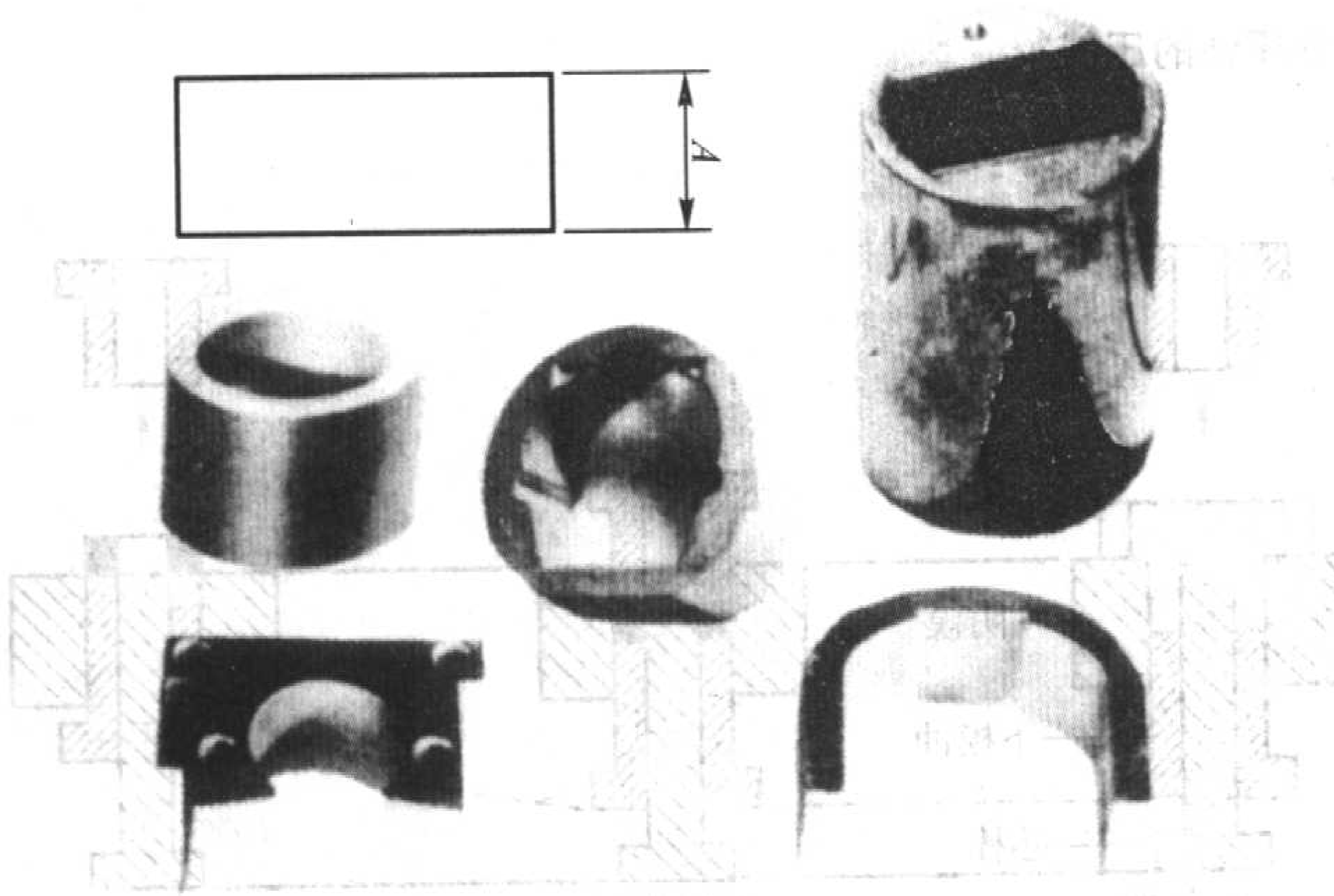


图 4.1-85　第 2 类零件：一个台面的、任一高度与外形的，必须双向压制的零件

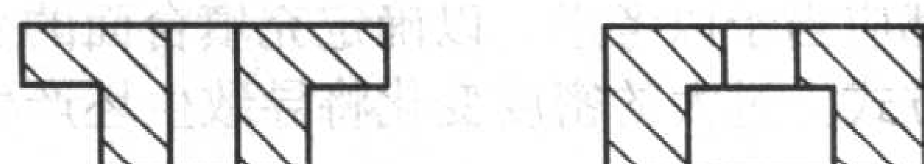


图 4.1-86　第 3 类零件：两个台面的，任一高度与外形的，必须双向压制的零件

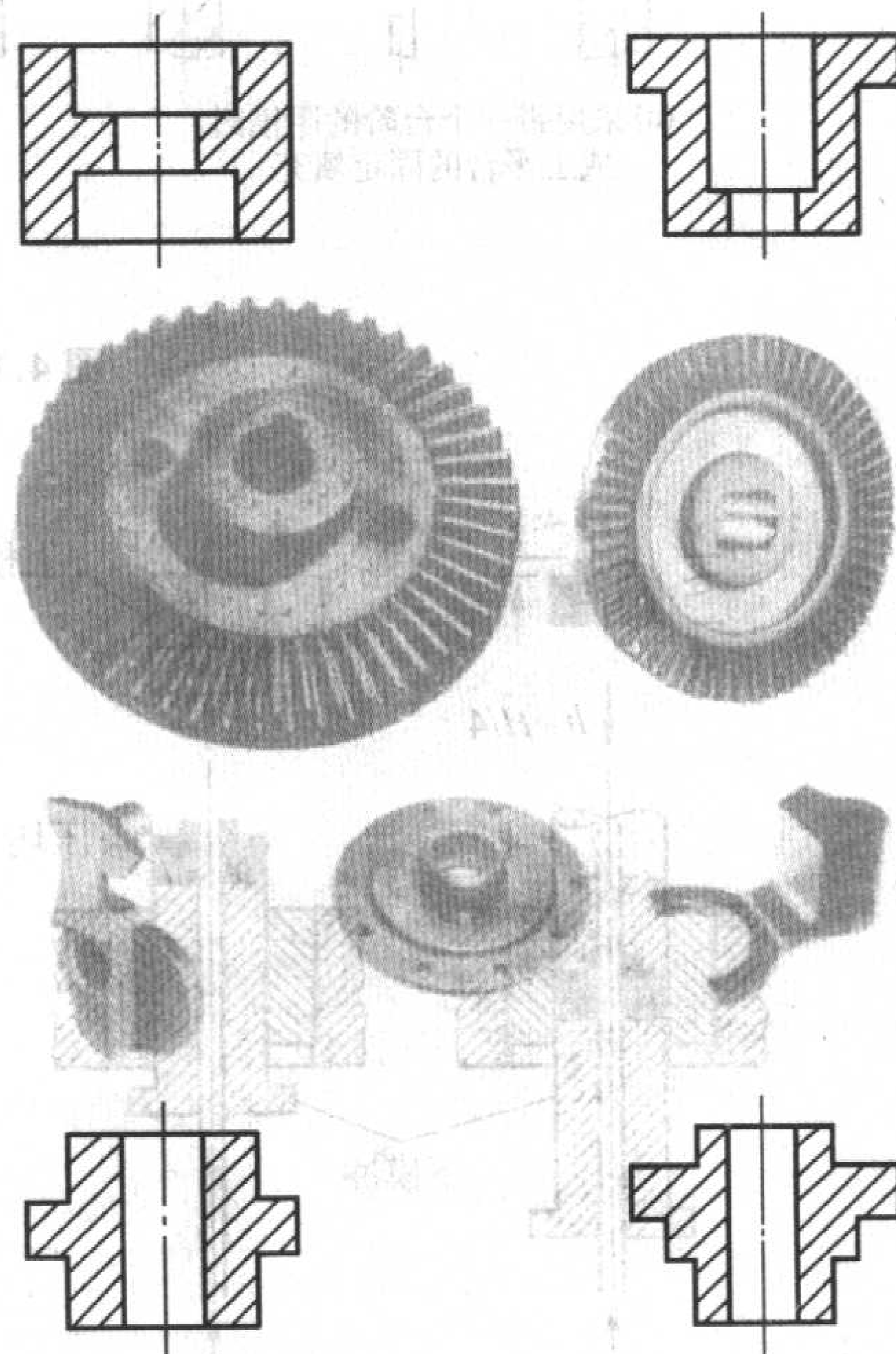


图 4.1-87　第 4 类零件：多台面面、任一高度与外形的，必须用多模冲双向压制的零件

4.2.2 粉末充填

制造粉末冶金零件时，必须考虑一个重要的因素是粉末的充填比，以使零件达到为满足最终使用要求的密度。对于一个给定的零件，为了保持尺寸的重复性，这个充填比必须保持不变。

对于第 1 类和第 2 类的单台面零件，如果不考虑尺寸或零件外形，则给模具设计者带来的困难最少。主要考虑的因素是设计一个足够长的阴模为下模冲提供导向（通常用 25 mm）和为获得所需的粉末压坯密度提供一个适当的装粉高度。

至于第 3 类和第 4 类的多台面零件，给模具设计者增加了两项额外的困难：粉末充填和零件脱模。因为金属粉末倾向于以垂直圆柱状受压，并且产生极少的侧向流动，所以模具设计者必须在模具里设计出几个充填台面来补偿表现在最终零件外形轮廓上的厚度变化。均匀的密度、压制的中性轴

和零件脱模都应当予以考虑，以确定充填台面的变化和获得这些变化的方式。过大的密度变化将导致生坯产生裂纹和烧结变形。

改变充填台面的一种普通方法是使用多个下模冲，通过使用弹簧或空气，或通过安装在独立的压机模板上，使这些下模冲彼此之间按时序相互运动。其它方法效果不大，因为模冲不能调整，而且是被固定在模具零件上的，例如固定在阴模或芯棒上。

固定的充填平台通常是指阴模台阶、芯棒台阶或飞溅槽（图4.1-88）。固定充填对被压制粉末的松装密度是敏感的。在控制压制压力的操作中，例如液压压制，固定充填会引起零件厚度上的尺寸变化。机械压机运动被设定到相对于阴模的某一固定位置，由于粉末松装密度引起的变化可能导致过度的致密化或致密化不足，从而使零件外形尺寸过大或者过小。如果零件生坯从阴模脱出时产生膨胀，在理想的条件下，可通过烧结过程收缩，使零件恢复到阴模的尺寸。

当零件在压制方向具有一个以上的台面时，如台面高度限制在总高度的四分之一，则可以使用一个模冲成形（图4.1-89a）；如果需要较大的台面高度，则需要使用多个模冲（图4.1-89b）

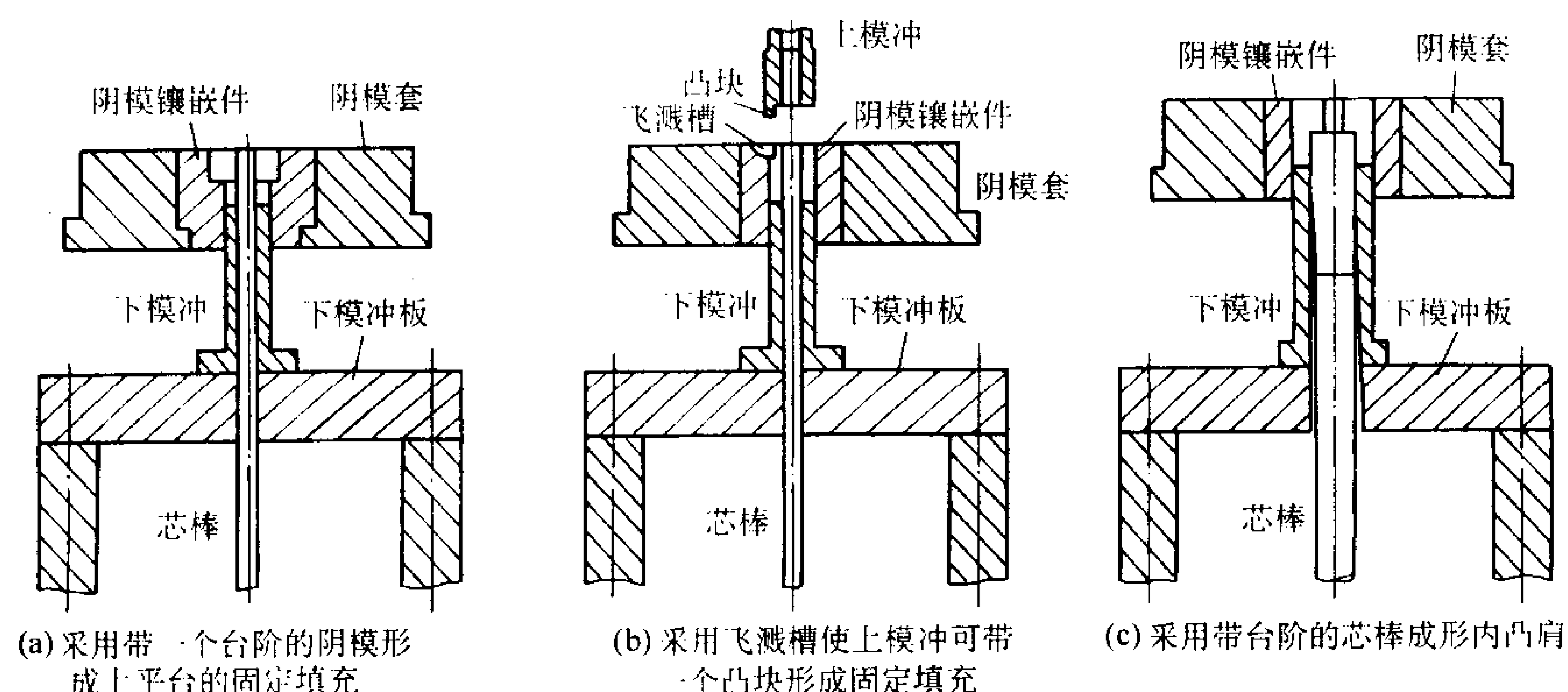


图4.1-88　获得固定充填平台的方法

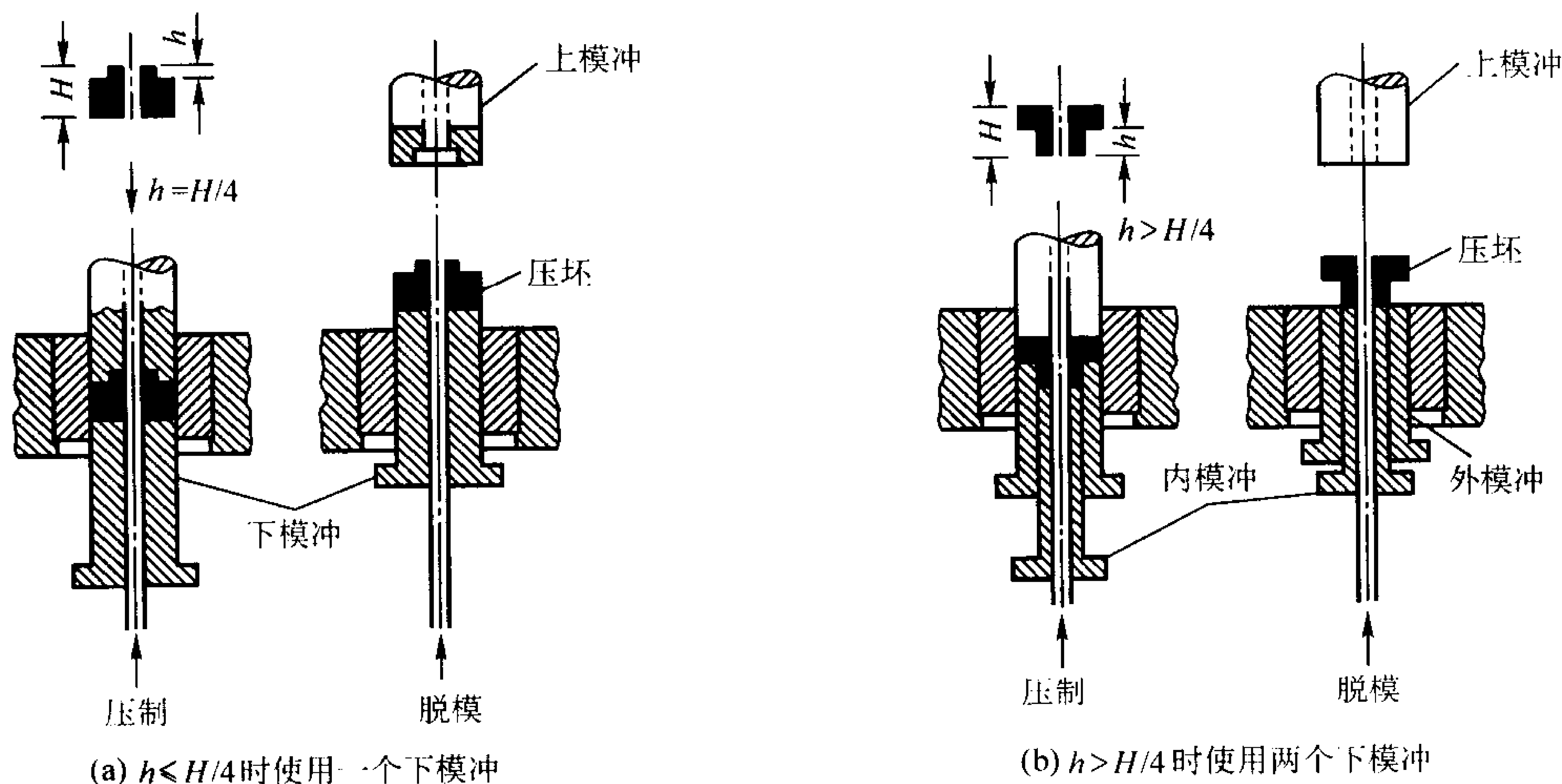


图4.1-89　两台面零件压坯的压制

4.2.3　典型模具系统

（1）单向压制模具系统

图4.1-90表示用于成形中心有孔的第1类零件的模具系统和压制过程。模具是由阴模、上模冲、下模冲和芯棒组成。装粉靴中的粉末通过软管来自于料仓（图中未示出），料仓可在阴模型腔上方通过一次后退回，或者振动或往复运动几次。粉末由装粉靴落下并充满阴模型腔；接着装粉靴退回。这就是图4.1-90中的“装粉位置”。上模冲下行并进入阴模型腔，同时芯棒和下模冲保持静止不动。当上模冲到达“压制位置”时，将粉末压制成压坯。接着上模冲上移并从阴模中退出，下模冲上升到与阴模台板平齐，将压坯顶出，这就是“脱模位置”。当装粉靴再次通过阴模型腔上方装粉时，将刚刚压制的压坯推到一边。

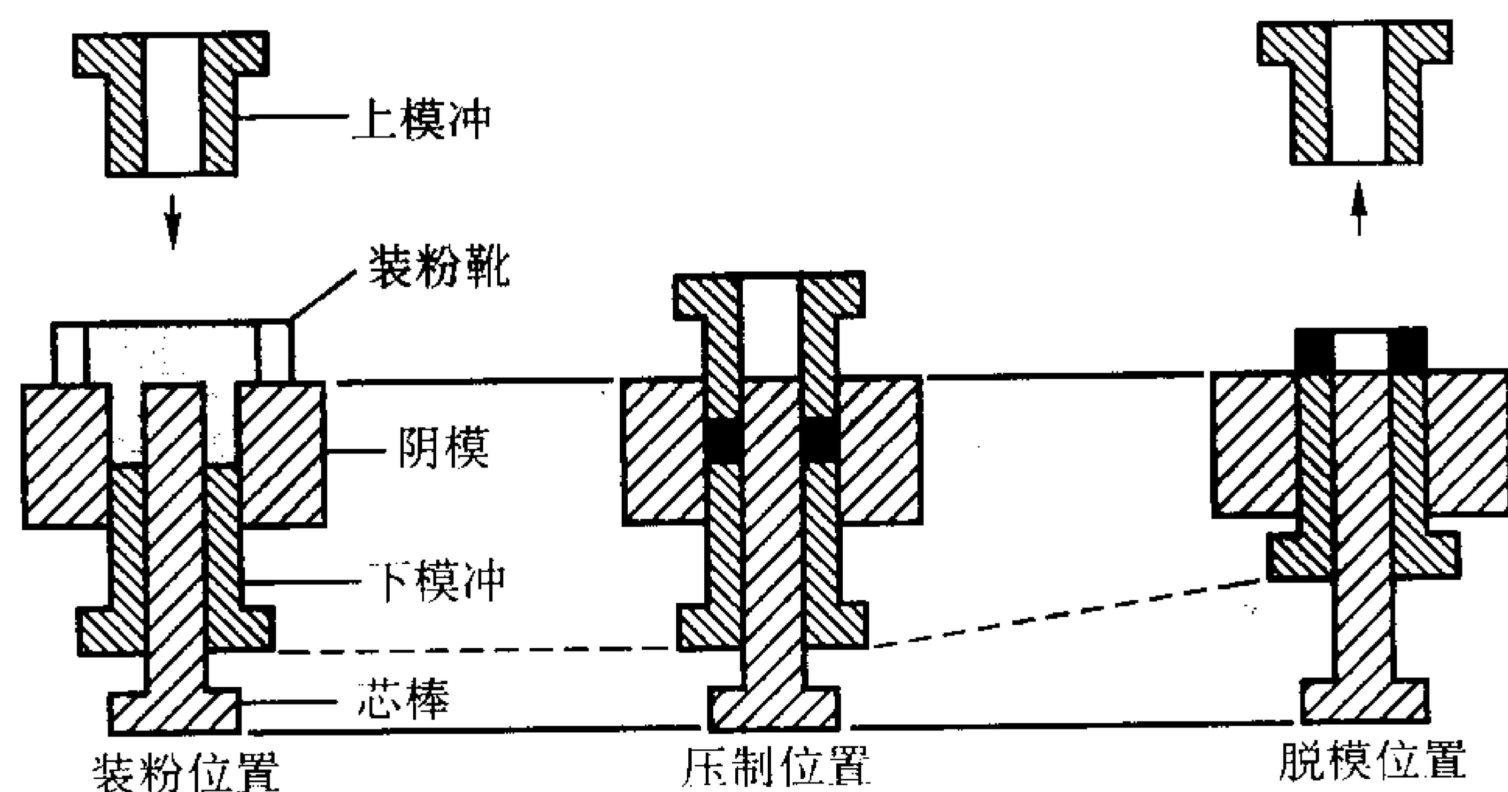


图4.1-90　第1类零件压坯只用上模冲单向压制的成形顺序

单向压制成形第1类零件的另一种方法是，在阴模型腔装满粉末后，用滑动铁砧而不是用上模冲封闭阴模的顶部。然后用下模冲上移来施加压力。

(2) 双向压制模具系统

图4.1-90表示压制的零件是一个短衬套，而图4.1-91表示一个长衬套即第2类零件的压制。在阴模型腔装满粉末后，上、下模冲同时移动，上模冲进入阴模型腔并向下移动，下模冲向上移动，直到二者到达“压制位置”。由于压制时上、下模冲是以相同的速率同时移动的，因此压坯中的最小密度面，或称为中性轴，位于压坯中间。

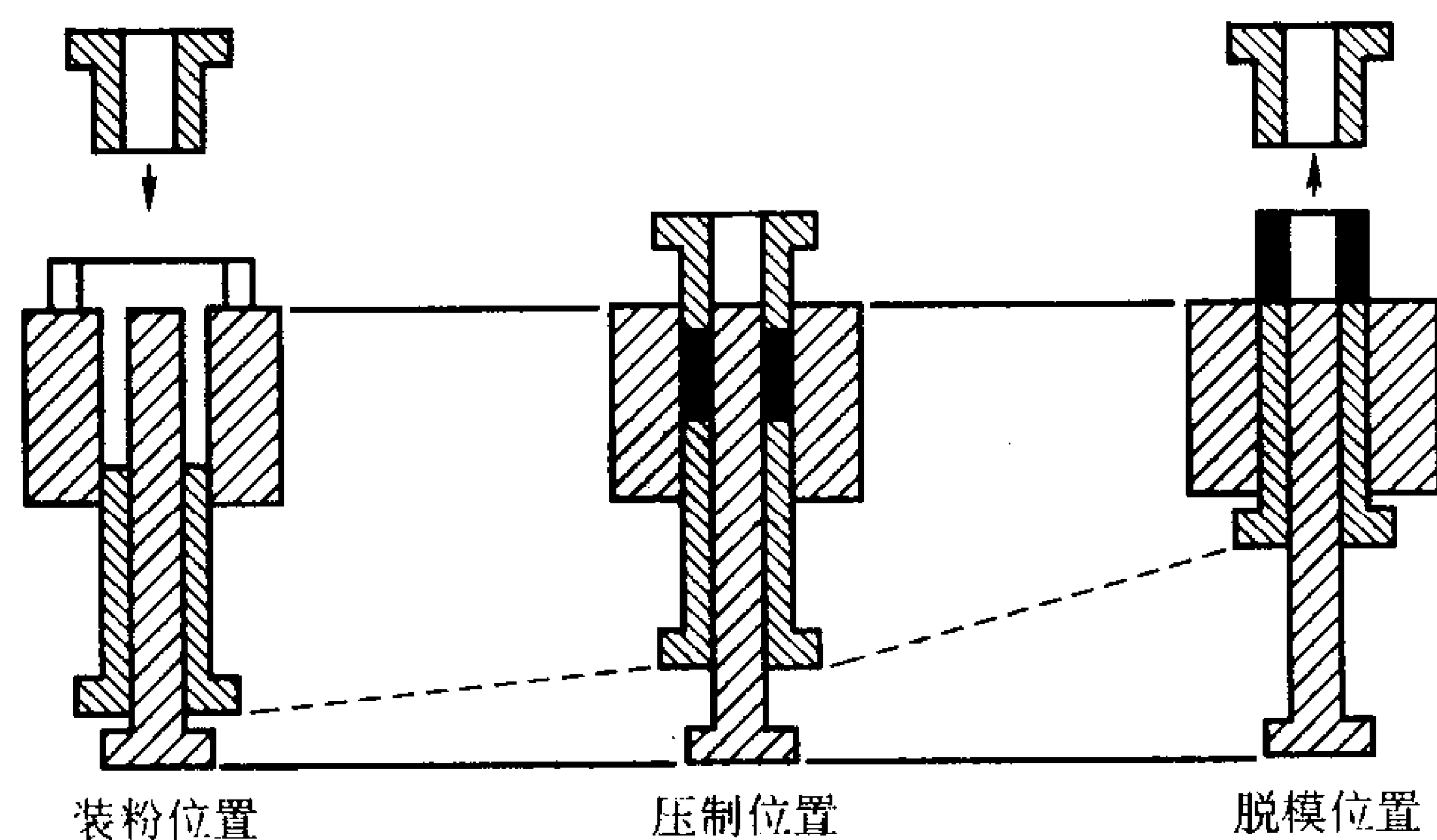


图4.1-91 第2类零件压坯用双向压制成形的顺序

(3) 浮动阴模压制模具系统

双向压制也可以用另外一种方法实现。在压制过程中下模冲静止不动，但将阴模台板装在弹簧上使之处于浮动状态，如图4.1-92所示。当上模冲进入阴模型腔时，粉末与阴模之间的摩擦使阴模台板克服弹簧的阻力向下移动。也可将阴模台板装在液压缸上。压制过程中，阴模台板的向下移动与下模冲的向上移动的作用相同，使上、下模冲同时施加压力于压坯。

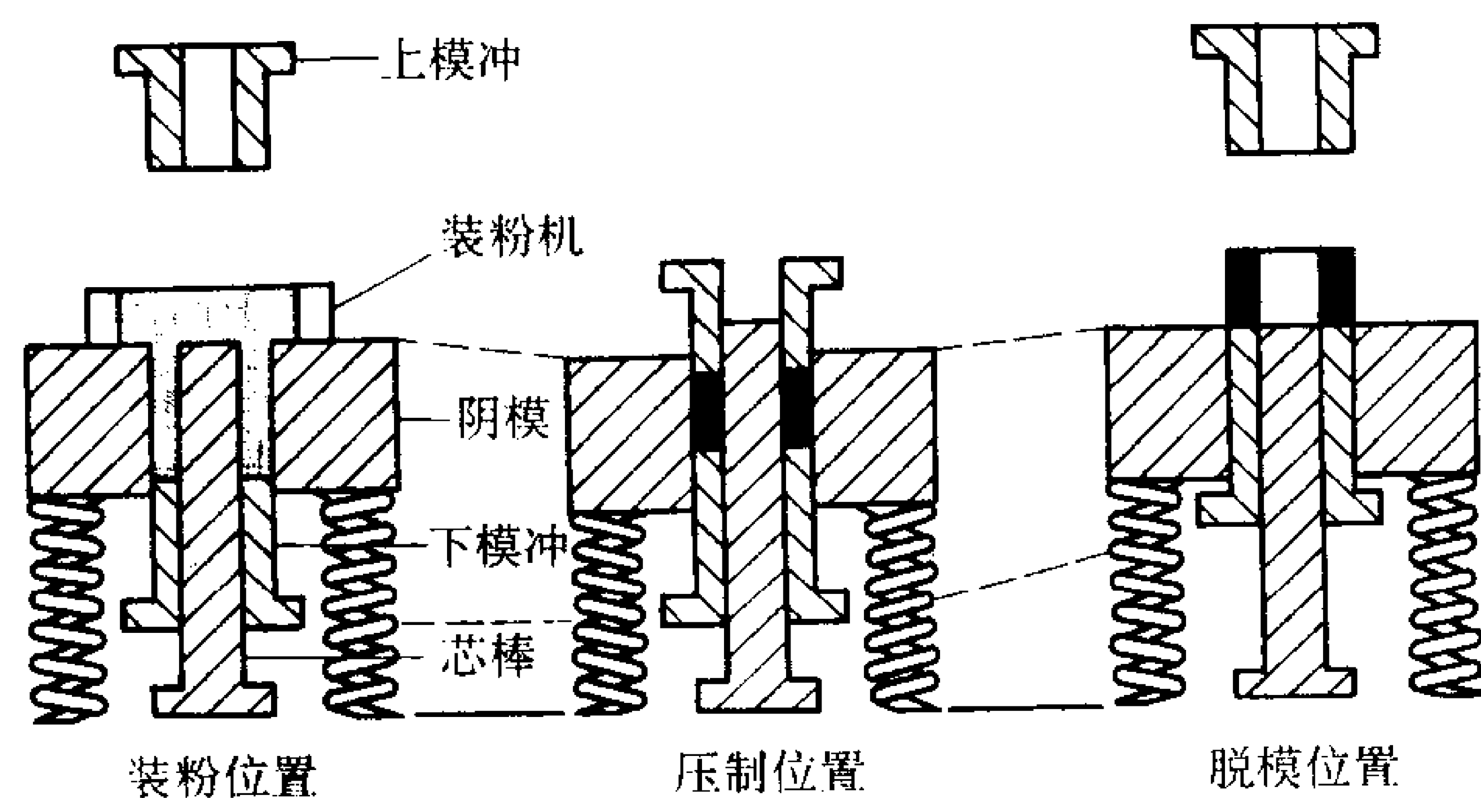


图4.1-92 第2类零件压坯用浮动阴模压制成形的顺序

(4) 拉下式模具系统

在图4.1-90到4.1-92所示的压制顺序中，压坯都是由下模冲顶出。另一种脱模的方法是使用拉下系统。这个系统的模具动作如图4.1-93所示。其基板装在压机的床身上，穿过基板轴瓦的立柱将两块可移动的模板（即阴模台板和下模板）刚性地连接在一起。在拉下系统中，是通过上模冲、阴模台板和下模板的组合件的移动将零件压制成形的。装在基板上的下模冲，在压制过程中是静止不动的。阴模装在阴模台板上，芯棒装在下模板上。用装粉靴将阴模型腔充满粉末。待上模冲进入阴模型腔后，上模冲就和阴模台板同时向下移动，从而实际双向压制。压制完后，上模冲向上移动，但阴模台板和下模板继续向下移动，直到阴模台板的顶面与下模冲平齐，将压坯顶出，压坯由装粉靴推开。阴模台板和下模板接着回到装粉位置，开始下一个压制循环。

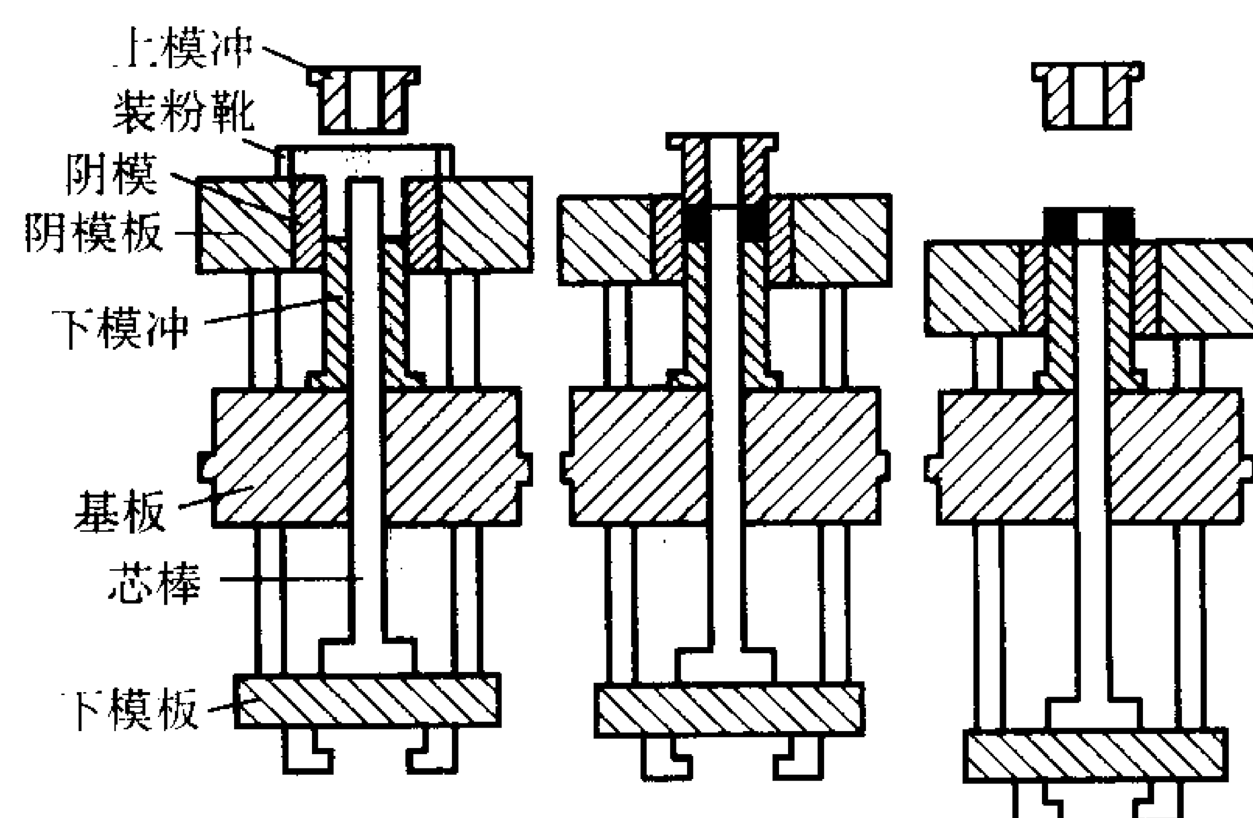


图4.1-93 使用拉下系统时第2类零件压坯的压制顺序

这个系统的主要特点在于使用可移动的模架。阴模、阴模台板、基板、下模板、下模冲及芯棒都组装在模架中，作为一套装置装入压机中。对于使用拉下系统的压制必须使用模架。

(5) 多动作压制模具系统

多动作压制模具用于生产具有两个或两个以上台面的零件，是一个较复杂的系统。零件的各个台面都是由单独的上、下模冲成形的。上、下模冲都是可动的，都对粉末施加压力。每个模冲的移动距离必须是可调的，以便在压坯的不同部位获得所需要的压缩比（生坯密度）。也可以使用可移动芯棒。图4.1-94表示这项工艺的基本特征。在阴模型腔充满粉末，装粉容积是由下模冲的位置决定的。当使用两个或更多个上模冲时，要通过“粉末移送”来调节与上模冲端面邻接的粉末体的适当形状。当上模冲下行并接触粉末时，通过使下模冲略微下行，粉末移动并填充在上模冲形成的凹缝中。在这个工步粉末不发生致密化，因为对粉末没有施加压力。

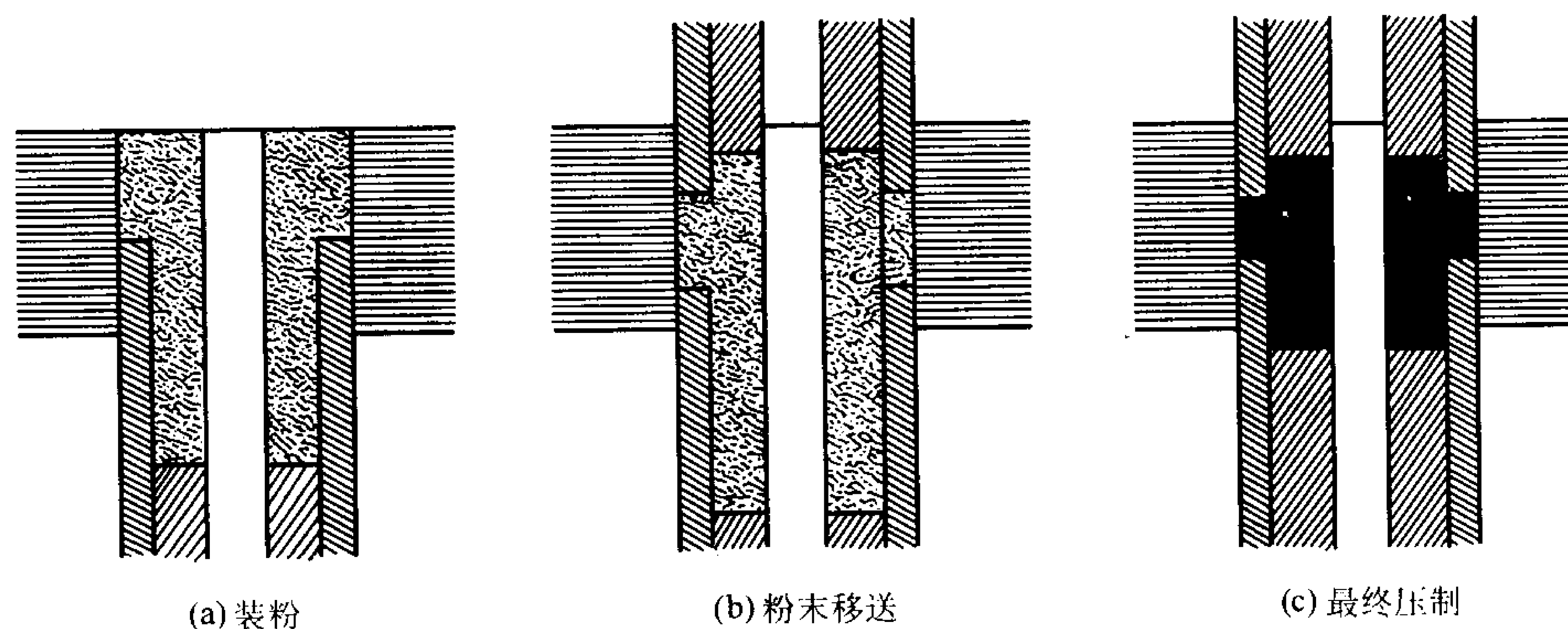


图4.1-94 多动作压制系统

下一个工步是通过对两副模冲施加正压力对粉末进行实际压缩。如果想使整个压坯的生坯密度均匀，不同模冲在压制过程中必须移动不同距离。模冲的移动必须保证施加压力前松装粉末的高度与压制后压坯的截面高度之比，对于内、外模冲是相同的。这个比率就是所用粉末的压缩比。脱模可以利用下模冲上行或者通过拉下阴模。利用多动作（浮动阴模）拉下式压制可以生产很复杂的多台面零件。图 4.1-95 所示系统可以生产有4个台面和一个中心孔的零件。压制这个零件的顺序有7个工步：

1）当阴模、下模冲和芯棒位于其最高位置时，用粉末充填阴模型腔；

2）上模冲下行与粉末接触；

3）粉末处于压制的初始阶段，上模冲和阴模都下行，芯棒下行，外下模冲和中下模冲下行并由机械限位块限位；

4）内上模冲进一步下行，压缩粉末；

5）开始脱模，阴模略微下行；

6）外上模冲移动并由内上模冲的凸缘挡住，从而使两个模冲的端面平齐；底部的机械限位块侧向移开，外下模冲下行，阴模下行，阴模与外、中下模冲的顶面平齐；芯棒进一步下行；

7）上模冲退回，底部限位块继续向旁边移动，外下模冲到达其最低位置，芯棒和阴模下行到其最低位置，阴模、下模冲和芯棒的顶面平齐，零件压坯脱模完成。

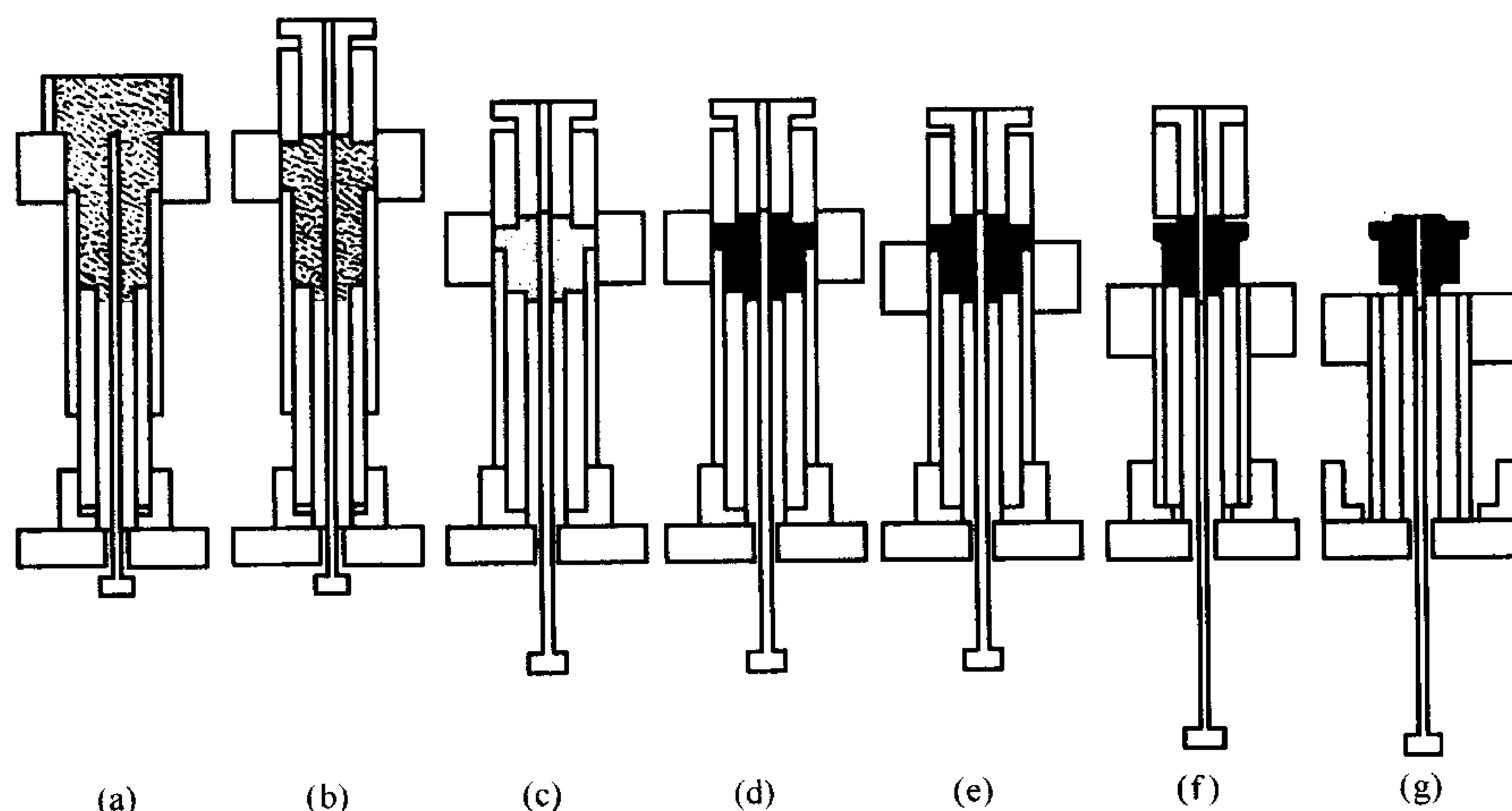


图 4.1-95　生产多台面零件压坯的多动作拉下式压制系统

在这个系统中，大多数模冲、芯棒和阴模的动作是下行。所有下模冲，在压制粉末时，除了一个用于成形零件的下表面外，其余都是浮动的并且是下行的。它们的移动都是由配置的机械限位块控制的，从而可得到所需要的压坯的精确尺寸。在压制过程中阴模是下行的。用于成形压坯中孔的芯棒在压制过程中也是下行的。

在压制形状复杂的零件时，必须仔细地平衡不同模冲的弹性挠曲。适当的计算机程序对于设计模具和模架以及对这些挠曲进行必须的计算是非常方便的。压制过程中所有的动作都必须高度同步，可用微处理器来进行顺序控制。

4.2.4　特殊模具系统

一些刚性模具系统的共同缺点，是不能成形具有诸如横向孔或螺纹之类、与压制方向垂直的零件结构。与压制方向垂直的结构特征，特别是螺旋形状和隐藏法兰都可以利用复杂模具的运动来成形。利用其它先进的模具系统可以生产具有磁性取向的复杂形状零件。

（1）螺旋形状

一般的螺旋正齿轮是使用能够旋转的模冲于刚性模具中生产的。一个简单的系统表示在图 4.1-96 中。图中一个具有螺纹的下模冲啮合在具有匹配齿轮形状的阴模内。在这个系统里，下模冲始终保留在被啮合的阴模内。对于所有刚性模具系统来说，这是一种通常的做法，因而可以避免下模冲对阴模的转位旋转。阴模起一个导向作用。旋转是由一个安装在支撑下模冲的模板上的止推轴承来实现的。由于阴模腔的顶部被上平台封闭，而上平台不进入阴模，所以不需要上模冲。中心的芯棒无论具备或不具备像花键和键这样的附加结构特征，在这种螺旋模具系统中通常都是可用的。

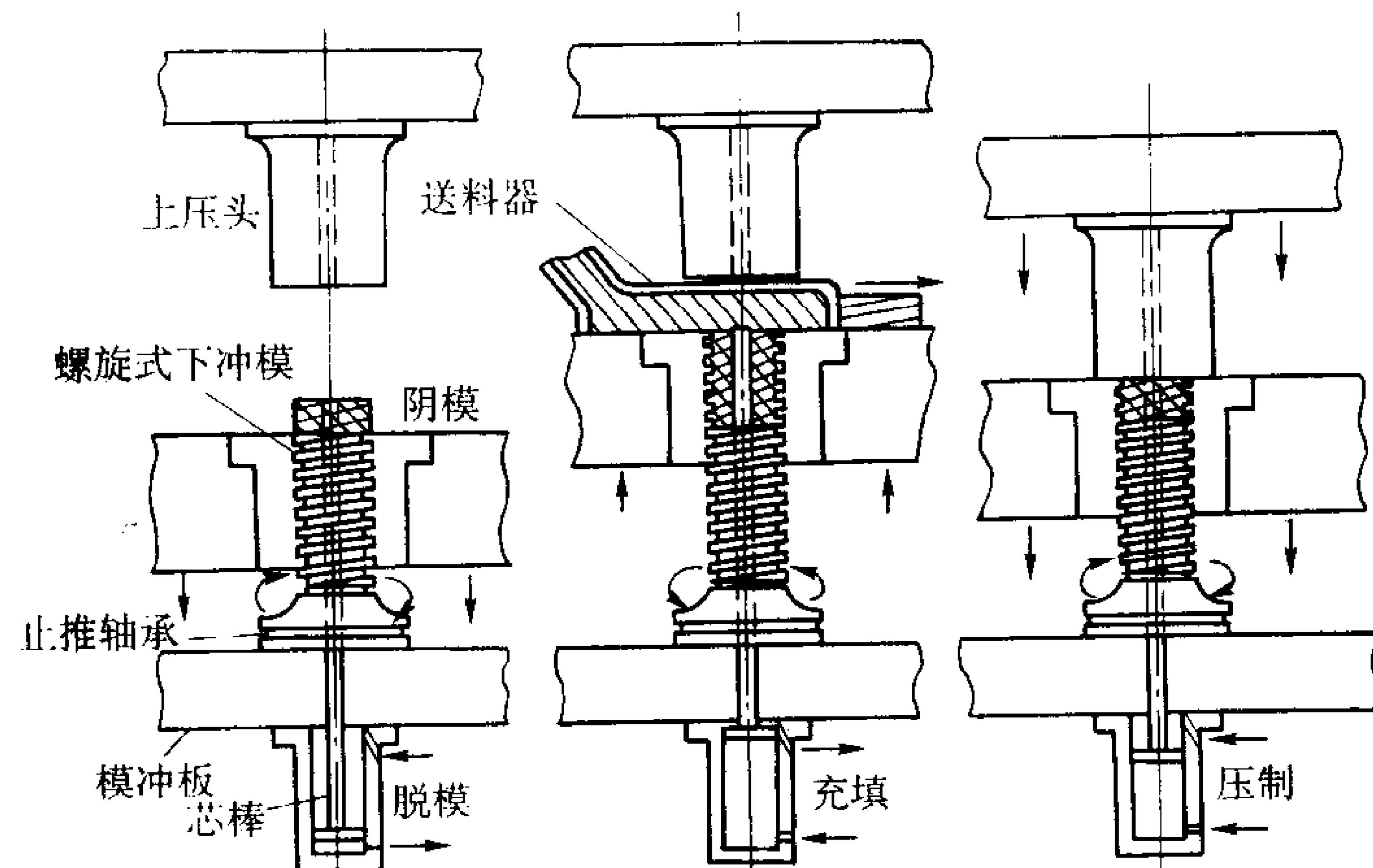


图 4.1-96　使用平台封闭阴模压制螺旋齿轮

用这种方法制作的螺旋齿轮，其螺旋角限制在25°左右，厚度限制在32 mm。这是由于受到沿螺旋齿形充填的限制。已经开始研究复杂的螺旋齿轮模具系统，而且最终有可能应用于常规生产。这些系统包括螺旋上模冲，对于进入转位阴模，上模冲是用从动凸轮带动的。对于压制带台肩的螺旋齿轮还采用了具有内和外螺旋的下模冲。

(2) 组合阴模系统

另外一种不受贯穿模腔局限的模具系统，被称作组合阴模或"复合阴模"系统，可以压制在压制方向上、下两端完全不对称的零件。图 4.1-97 示出用组合阴模压制的模具动作。这个系统需要两套阴模固定模板来安装上阴模和下阴模。每个模板均可任意地控制和移动。

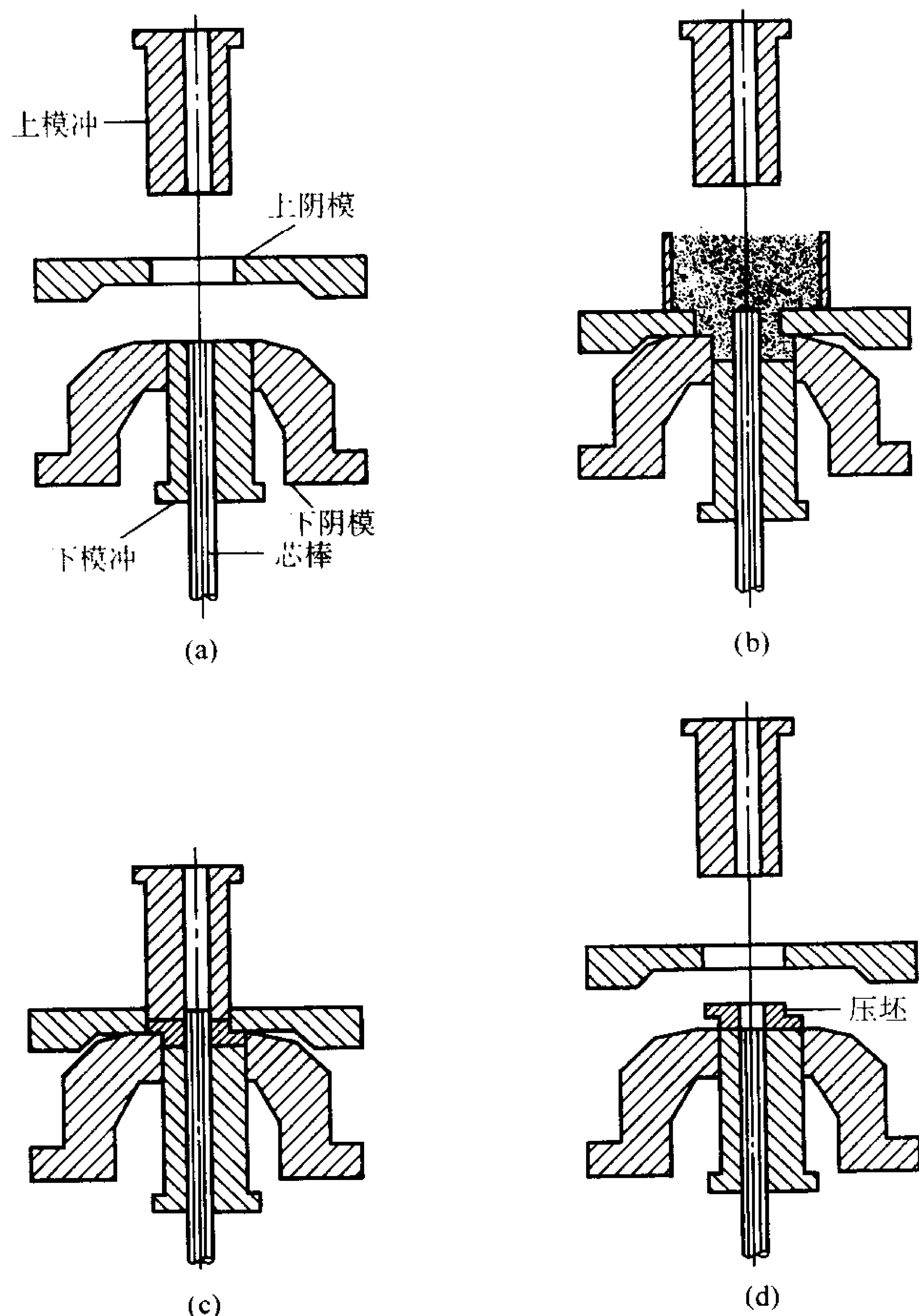


图 4.1-97 组合阴模的压制过程

(3) 湿式磁场压制

图 4.1-98 示机构已广泛用于生产磁性取向铁氧体零件的湿式磁场压制成形。在压制过程中不使用装粉靴，而是在阴模型腔内注入具有高浓度铁氧体粉末的含水料浆。另外，料浆中还可加入生坯黏结剂。成形压力一般为35 MPa。通过使用含水料浆，许多重力充填阴模的问题，如获得均匀的粉末密度和充填粉末难以达到的地方，就都可以避免了。

阴模注入料浆后，将一个取向磁场施加于料浆，从而使各个铁氧体颗粒磁极化。但是，此时它们仍可移动。铁氧体颗粒的最佳取向直接决定了最终永磁体的质量。磁性取向后，施加主要的加压载荷，将铁氧体料压实，并使料浆中的水通过排水孔排出。使用尺寸和形状精确的上、下模冲，以及芯棒，就可以得到所需的压坯。通过分开压机模板并顶出压制好的铁氧体零件，即完成整个压制循环。

4.3 模具设计

4.3.1 模具结构

按照惯例，粉末冶金模具是根据生产经验设计的。对简单零件如一个台面的第1类和2类零件，这种根据生产经验设计模具的方法是成功的。但对于先进的材料以及生产复杂的多台面零件的先进压机，这种试验性设计模具的方法已经不适用了。复杂模具和联接装置的高成本，再加上重新设计和制造模具需要较长时间，这些都要求对零件的压制成形系统，也包括压机在内，在载荷、应力和挠曲等方面仔细地进行分析。

(1) 模具布置

在设计模具并确定模具零件的实际尺寸时，首先需要进行模具布置。初步布置有助于确定装粉、压制和脱模的位置，并且消除各个位置间的相互干扰。

每台压机都备有阴模空间图，它一般起始于脱模位置，是模具总成布置的基础。通常，模具零件在脱模位置最紧凑，所有零件和它们的连接器占据的空间最小。

(2) 阴模设计

阴模一般是用嵌镶件构成的，这些嵌镶件通过热装固定在阴模外套中。嵌镶件和阴模外套之间的过盈量取决于每个零件的内外直径和使用的压制压力。可将一个封闭容器内的粉末看成是流体，它可向各个方向传递压制压力，所以阴模必须设计成为一个能承受内部压力的压力容器。

在实际应用中，阴模模壁上承受的径向压力很少会超过压制压力的50%。对于圆形阴模来说，阴模外套和镶嵌件的过盈配合应该使镶嵌件总是处于受压状态。对于异形阴模，诸如齿轮、凸轮和杆件等等，为了精确地确定应力和挠曲，有限元分析是最好的方法。

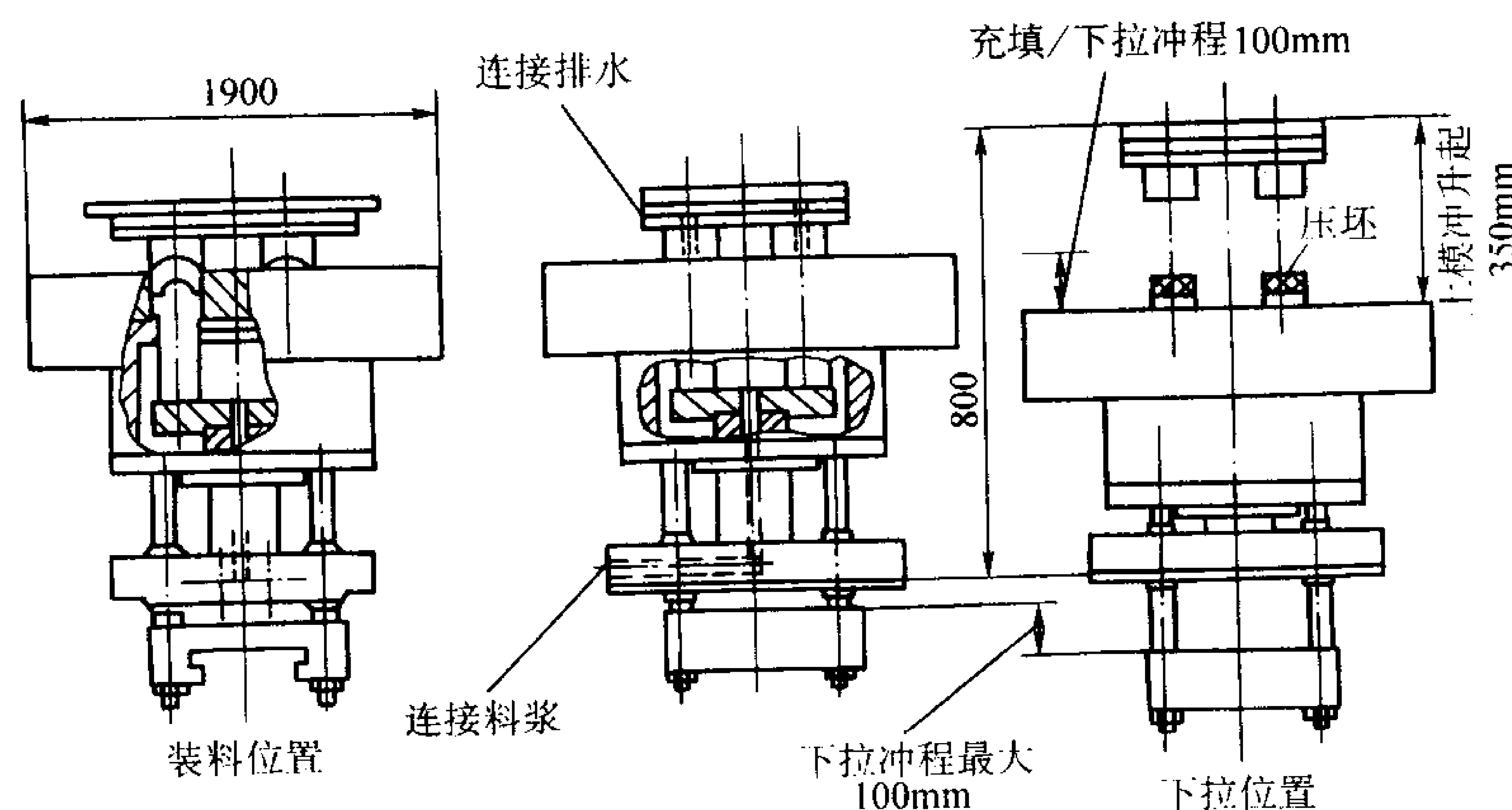


图 4.1-98 湿式磁场压制成形示意图

(3) 模冲零件的应力

压制粉末时，在模冲中会产生压缩应力，这种应力必须小于模冲材料的屈服强度。对于长的薄壁模冲应当进行纵弯曲稳定性计算。

轴向压缩力对管状模冲的影响示于图4.1-99。在多台面零件的压制过程中管状模冲会受到内部压力。在这种情况下，对在模冲壁中产生的环状拉应力应该进行计算。如果应力和随之产生的挠曲过大，那么模具间隙应该使得当模冲外壁膨胀时，在应力达到屈服极限以前，由阴模模壁来支承模冲（图4.1-100）。

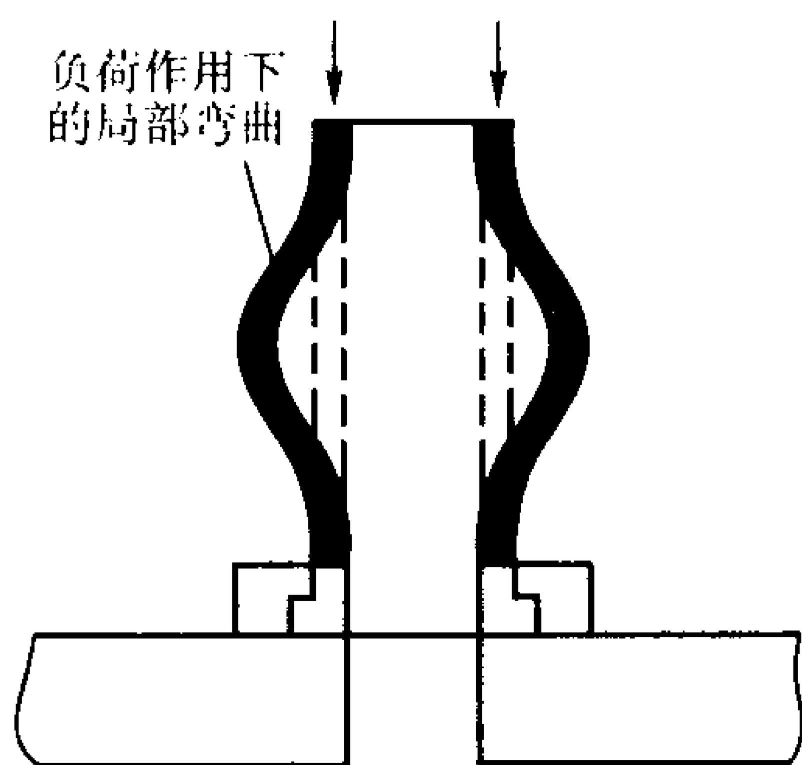


图4.1-99 压缩应力对管状模冲的影响

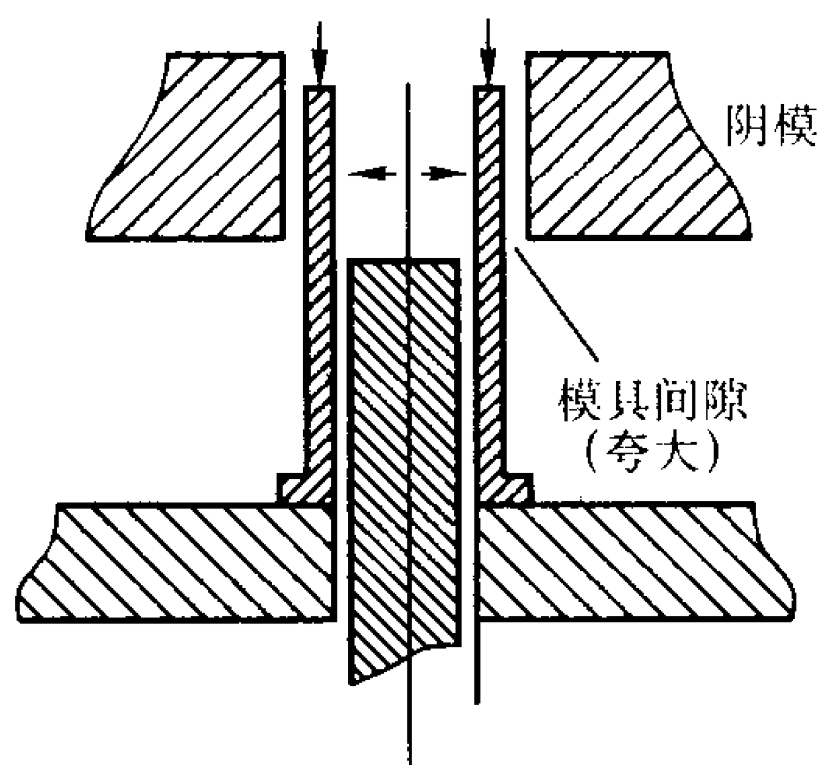


图4.1-100 压制过程中管状模冲内的拉应力
（箭头表示粉末对模冲的作用力）

在脱模过程中，阴模有阻碍脱模的作用，会使模冲承受压缩应力及来自模冲脱模作用的拉应力。这些应力通常要比压制应力低。承受应力的模冲零件包括模冲的紧固环和紧固螺栓，它们应能承受模冲的脱模应力并且不会产生永久变形。模冲连接器承受弯曲载荷，在压制期间这种载荷围绕着中心孔会产生拉应力，此应力不能超过连接器材料的疲劳极限。

管状连接器必须有足够的横截面积来承受压制负荷而不致发生永久变形。一根带台阶的芯棒，或者一根成形盲孔的芯棒，在压制过程中不能纵弯曲。不论多么大的脱模载荷施加在芯棒上，芯棒的底座都要能承受得住，而不得产生永久变形。

同样地，芯棒紧固环及其固定螺栓应根据要求合理地确定尺寸，使之能承受芯棒上的脱模载荷而不产生永久变形。芯棒连接器的强度要足够高，以便承受压制和脱模时的载荷，并且连接器的尺寸还受限于提供给紧固件的空间。在粉末压制期间，上模冲处于压缩应力状态。上模冲紧固环在各冲程之间应使模冲保持固定不动，并能承受所要求的紧固力而不产生永久变形。为了防止上模冲底座在连接器表面上压出坑，上模冲连接器必须有足够高的硬度。

(4) 挠曲分析

除了一个台面的第1类和第2类零件外，设计制造其他类型零件的压制模具时，最好对模具、模具连接器和压机进行挠曲分析。这些零件实质上都是刚性弹簧，每个零件都有不同的回弹率。当作用以压制载荷时，零件都发生挠曲。载荷释放后，它们又恢复到原来的长度。如果压机含有两个或更多个独立的下模冲，则每个模冲与其支承件的总挠曲必须是相同的。否则，压制的零件将与具有最大的总挠曲变形量的模冲一起运动，使该零件的一部分得不到支承。在零件顶出的过程中，这种情况很可能会使零件开裂。

载荷作用下的模冲通常是处于纯压缩状态，因而它要遵循虎克（Hooke）定律。如果这个模冲具有可变横截面面积，则要分别对具有同样横截面面积的长度段进行计算。模冲的总压缩量就是这些计算结果的总和。对一个长的薄壁模冲，应当研究模冲壁在载荷作用下的局部纵弯曲。如图4.1-101所示，模冲及其支承零件的压缩量可以用如下的公式进行计算：

$$Y=\frac{PL}{AE}$$

式中，Y为挠曲；P为模冲的总载荷；L为长度；A为模冲的面积；E为杨氏模量。

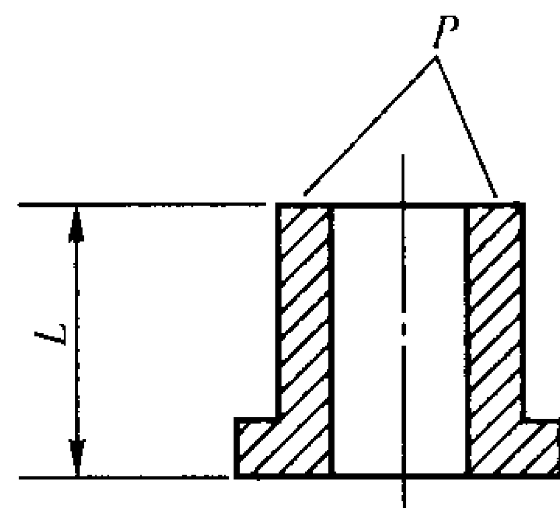


图4.1-101 模冲的压缩

(5) 连接器的弯曲

安装模冲的连接器通常是一个装有模冲的平板，载荷就作用在其中心，在中心的一个孔中可装另外一个模冲或芯棒。这个平板，如果在外部边缘处支承的话，则承受的是中心孔周围的压制载荷。在这个区域发生两种形式的挠曲——弯曲和剪切。连接器的挠曲量和力成线性正比关系。应将计算出的连接器的应力和连接器材料的许用应力值进行比较，以评价设计的可行性。

(6) 压机的挠曲

与模具及其支承件相似，压机也会产生挠曲。这种挠曲的趋势同模冲的压缩或连接器的弯曲相比要小得多，但在整个模具设计中应予以考虑。关于压机挠曲的数据可从压机制造商得到。挠曲量和作用力的大小成线性正比关系：

$$Y=C\times W$$

式中，Y为挠曲量；C为设备的常数；W为压制力。

4.3.2 模具的间隙和粗糙度

制作成形模具时，要将模冲进行精加工，使模冲与阴模型腔和芯棒之间的间隙达到规定值。标准的模具间隙在径向总计为0.016 mm/25 mm。对于轴承，径向间隙可小至0.005 mm；对于其它零件，间隙可以稍大些（0.012 5到0.025 mm）。起初应当使用最小间隙，因为模冲或阴模在工作过程中会产生表面磨损，使间隙增大。间隙过大时，一些粉末混合物将进入模冲与阴模型腔的间隙中，被压制成零件上的飞边。虽然可以利用滚筒将零件上的飞边去除，但飞边会加速压制与脱模过程中阴模表面的磨损。

连续生产中压坯的密度和生产速率都大大地影响模具的间隙。在连续生产中，模具的温度随着压坯密度和/或生产速率的增加而增高。各种模具零件中的温度变化和相应尺寸的变化都应当给予考虑。

模具零件的表面粗糙度都应该不大于$R_a0.125\ \mu m$，模具表面的最后精加工应该是在压制方向进行精研。

模冲与芯棒一般在成形面以下的部分尺寸要小一些，使精密配合的部分尽可能短些，并有利于在加压过程中空气逸出。

4.3.3　模具材料

（1）阴模

阴模所用的材料种类由所要求的阴模寿命和零件外形决定。磨损常常是阴模寿命的限制性因素。样品试制和低产量用的阴模可以由空冷或油冷淬火的高碳钢、高铬工具钢制成，例如 AISI 美国钢铁学会 D2 或 D3 钢，一般热处理到硬度 HRC60～64。对于生产大约 500 000 件以下的中等产量所需要的阴模可以用高速工具钢制作，例如 AISI 的 M2 或 M4，并热处理到硬度 HRC62～66。

大批量生产一般要求使用硬质合金阴模。所用硬质合金的牌号主要取决于阴模的形状。对于简单的圆形零件，为了获得最大的耐磨性可使用含钴 6% 的硬质合金。对于不规则形状的阴模，如齿轮、凸轮和杆件等异形零件，为了获得最大的韧性，硬质合金中的钴含量可增加到 30%。

（2）芯棒材料

与阴模材料相同，它们也应从耐磨性的角度选择。此外，应考虑的是，由于芯棒比阴模小和未受到支承，并且由于模具的不同轴性或者粉末充填不足都会造成侧边加载，使得芯棒易于损坏。选择制作芯棒的材料，和制作阴模的材料相同。常常为了满足韧性的要求而损失一些耐磨性。

（3）模冲

用于生产简单形状的第 1 类和第 2 类零件的模冲一般用 AISI 的 D2 或 D3 工具钢制造。但是，如果为了在粉末冶金零件上形成倒角，需要模冲上有凸缘，这就应使用韧性较好的材料，如 AISI L6 工具钢。与阴模和芯棒不同，通过研磨模冲表面可回复到原来的形状。用于生产简单形状零件的模冲，其内外直径的磨损都是很小的。

生产复杂形状零件的模冲有的也必须起到阴模的作用，即在模冲内进行成形。从理论上讲，这些模冲应使用与制造阴模相同的材料来制造。然而，在很多场合下，模冲并不仅仅是简单的圆形。有时，它们在内外径表面上具有齿轮的齿、花键或其它形状。制造阴模所用的非常硬的耐磨材料，由于对缺口太敏感不宜用在这些用途上。因此，有时为了韧性要牺牲材料的一些耐磨性。热处理后硬度达 HRC52～56 的抗震工具钢 AISI S4 和 S6，一般被用来生产形状复杂的模冲。在难度极大的应用中，以及在一般的工具钢不能提供令人满意的磨损寿命的情况下，可采用含 18% Ni 的高强度马氏体时效钢来制造模冲。

（4）模具的支承连接器

模具的支承连接器一般都是由中碳合金钢制成，例如 AISI 4140 或 6150，它们热处理后的硬度值足够用来防止模冲压在连接器上时产生的表面变形，并且不会由于疲劳而失效。为了减少搬运时损坏关键装配表面，连接器热处理后的最小硬度值应为 HRC28～32。阴模的外套和连接器通常都是用相同的材料制成的，而且热处理制度也相似。

（5）模冲紧固环

模冲紧固环一般不是高强度零件，但是它们应该由能够进行热处理的合金材料制成，其热处理工艺是可以任选的。

4.4　模架

通常模架必须有很好的导向，因为使用的模具间隙精密。导向轴承必须用罩子或防尘器保护起来，以防止粉末颗粒进入导承表面。模具支承部件应该有较高的刚性，以减小挠曲。

模架必须没有剩磁，一般不大于 2×10^{-4} T。在一个复杂的模具装置里，有多到七个模具零件和支座，在压制和脱模过程中，它们彼此发生相对运动。为了确保压机操作者安全，应对模架进行适当防护。

模架可以分为可拆卸的或不可拆卸的。两种类型的模架都可用在机械式压机和液压机上。不可拆卸模架在所有吨位的压机上都可使用。可拆卸的模架主要用在压制力低于 2 670 kN的压机上。超出这种吨位的压机，例如吨位高达 17 800 kN的压机虽然也可用可拆卸模架，但这种模架由于太大、太重，在压机上移进或移出很不方便。

不可拆卸模架的主要优点，是在组装和操作方面灵活。装有不可拆卸模架的压机，一般都具有适于装人压机中的组装和操作所需要的调节装置，包括：

1）零件高度调节器　使零件在压制方向的任一尺寸，在生产过程中都可迅速地予以改变。

2）零件重量调节器　使零件任一台面的材料重量，在生产过程中都能够容易调节。

3）模具长度调节器　调节器可用来适当调整由于磨损或重磨缩短了的模冲长度。

与可拆卸式模架相比较，不可拆卸模架的另一个优点是为安装模具提供了较大的空间，为模具设计提供了更多的灵活性。但是，在模具更换或维修时，装有不可拆卸模架的压机必须停机。模具更换和组装所需要的时间通常大约是 1～4 h，但有时需要的时间更长些，这决定于模具结构的复杂程度。

不可拆卸模架很适合于开发新的粉末冶金零件，因为这样可以迅速地对压机和模具进行调节来得到所希望的重量、密度和零件尺寸。不可拆卸模架的可调节的特点，使其符合大批量生产的要求。在长期生产过程中，各批粉末之间的质量变化，经常要求调节模具以保证零件的质量。

采用可拆卸模架时，用户一般每台压机都要备有两个或两个以上的模架。可在压机外部将模具安装在备用的模架中。可拆卸模架通常不到 30 min 就可以更换完，所以占用的生产时间较少。小型压机上的模架也较小，这时，模架中装有一套给定的模具，并可认为是半耐久性的模具。

可拆卸模架的一个缺点是，压制是用一对淬硬工具钢（如 D2）制成的压制块控制的。压制块的高度控制着零件的高度。如果根据设计改变零件的长度尺寸时，或者如果修改了模具的长度时，则压制块也必须相应地改变。可拆卸模架最适用于小批量生产。

5　温压

近些年，由于原料粉末以及零件制造技术的发展，可以制造形状复杂性和性能更高的零件，因此铁基粉末冶金工业在持续增长。原料粉末的进展包括高压缩性铁粉、预合金化钼钢粉、扩散合金化粉以及黏结剂处理的铁粉。这些新型的粉末以及预混合技术，为粉末冶金零件制造者在提高密度不大于 7.1 g/cm^3 的制品的力学性能方面提供了较大的灵活性。但是，对于粉末冶金零件的最终用户，仍希望仅通过提高零件材料的密度来获得性能进一步提高的制品。传统的获得高密度的方法包括熔渗铜、二次压制/二次烧结和粉末锻造。这些技术的操作过程明显增高了成本，削弱了粉末冶金技术节约成本的优势，而温压技术在一次压制过程中即可达到二次压制/二次烧结的密度和性能。

温压技术是将混有特殊有机聚合物的粉末与模具加热到 150℃左右，通过常规的压制过程获得高的压坯密度。粉末温压技术的实际生产应用是由 Hoeganaes 公司在 1994 年实现的，并命名为 Ancordense。温压技术具有以下特点：①密度高，压坯密度可达 7.4 g/cm^3；②压坯强度高，可达 15～30 MPa，并可以进行切削加工；③生产成本较低，若以常规

压制的生产成本为1，则粉末锻造成本为2.0，复压/复烧成本为1.5，渗铜工艺成本为1.4，而温压工艺成本仅为1.25；④材料性能高；⑤可制造高密度复杂形状零件；⑥脱模力小，密度均匀。

5.1 温压工艺

5.1.1 聚合物的选择及其加入方式

选择适当的聚合物是温压工艺的技术关键之一。聚合物既要对合金粉末颗粒表面有足够的附着能力，又要有较好的黏结性，同时润滑性要好。处于黏流态的聚合物既有一定的黏结性，也有一定的润滑性。但聚合物在黏流态时的黏结性和润滑性不仅与其单体种类有关，而且还随其聚合度以及构型与构像的不同而变化。一般所选聚合物应具有以下特点：①较低的玻璃化温度或熔化温度；②易溶于挥发性溶剂，便于混料；③易于在合金粉末表面形成润滑膜或在压制过程中形成转移膜，具有较好的黏结性和润滑性；④裂解时比较缓和、平稳，避免瞬间产生大量气体，导致粉末冶金零件中形成新的孔隙；⑤能阻止或减缓金属粉末氧化；⑥对人体无害，对环境无污染。

能符合上述基本原则的润滑剂大致有：聚酰胺、聚酰亚胺、聚醚亚胺、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚醚、醋酸乙烯酯、聚氨基甲酸酯、聚砜、纤维素酯、热塑性酚醛树脂、聚乙二醇、聚乙烯醇、阿克蜡、甘油等及其上述物质间的化合物。温压用润滑剂的加入量一般为0.6%。

聚合物的加入一般有三种方式：①将聚合物粉末与合金粉末干混合；②在聚合物玻璃化温度或熔化温度之上将其与粉末进行混合；③将聚合物溶入易挥发的溶剂后与合金粉末湿混。方法①工艺简单，但需用粉末状聚合物，而聚合物一般很难破碎，且粉末太粗时其作用难以完全发挥。后两种混料方法实质上是为了在合金粉末表层涂敷一层均匀的聚合物薄膜。这样一方面可使聚合物分散均匀，更好地发挥聚合物的润滑作用，另一方面聚合物薄膜能阻止合金粉末在高温下氧化。

5.1.2 温压温度和压力的选择

温压温度的确定通常与所加聚合物的特性有密切关系，要求所选择的聚合物在温压温度下具有最佳的润滑效果。一般将温压温度控制在聚合物的玻璃化温度之上25～85℃。

但最佳温压温度（包括粉末温度和模具温度）的制定，必须根据零件的几何尺寸来调整。图4.1-102表示不同装粉高度对压坯密度的影响。当装粉高度为1.0 cm，最佳粉末温度为140℃，装粉高度为2.5 cm和3.8 cm时，最佳加热温度分别降低到100℃和90℃左右。

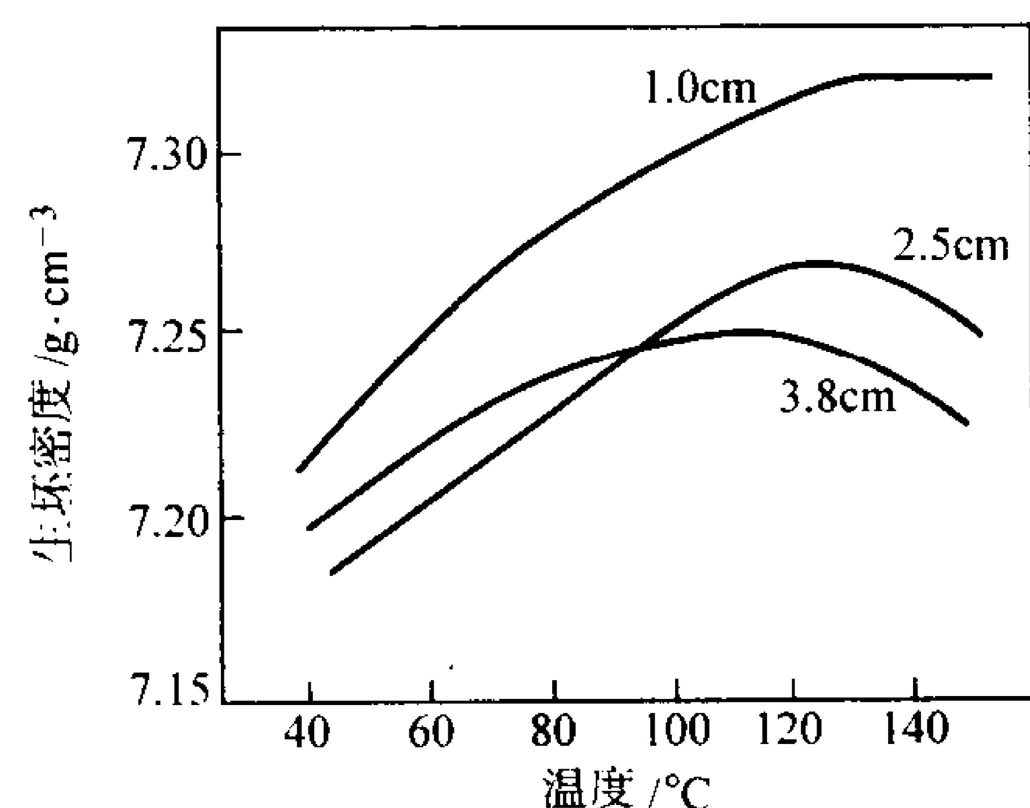


图4.1-102 温度和装粉高度对生坯密度的影响
（压力为690 MPa）

再者，温压的压制力对最佳加热温度也产生影响，如图4.1-103所示。随着压制压力增大，最佳加热温度降低。

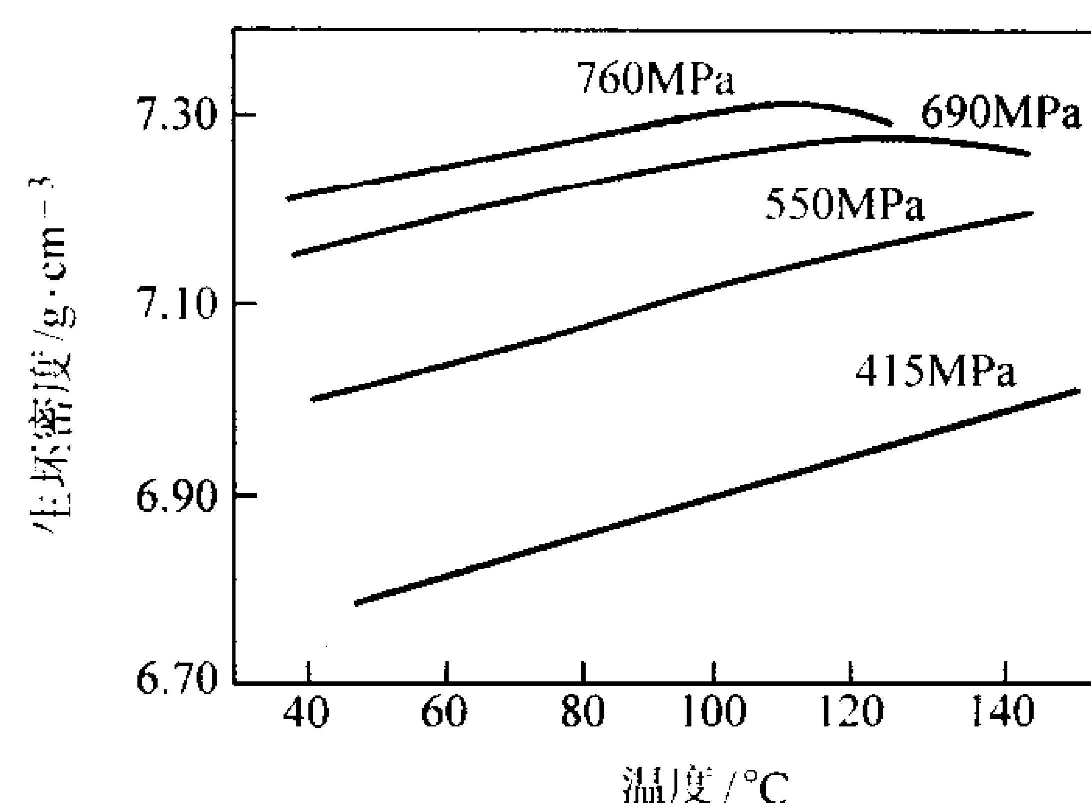


图4.1-103 温度和压力对生坯密度的影响（装粉高度为2.5 cm）

5.2 温压致密化机理

目前，有关温压致密化机理仍在深入进行研究中。一般认为包括如下几个方面。

其一，在温压成形温度（130～150℃）范围内，铁粉颗粒的屈服强度（图4.1-104）、加工硬化速率和程度降低，铁粉颗粒的塑性变形阻力和致密化阻力降低，有利于塑性变形过程的充分进行，便于获得较高的生坯密度。为获得最大程度的致密化效果，可以采取提高铁粉塑性变形能力的措施，如降低铁粉中的氧、碳、氮及杂质的含量。

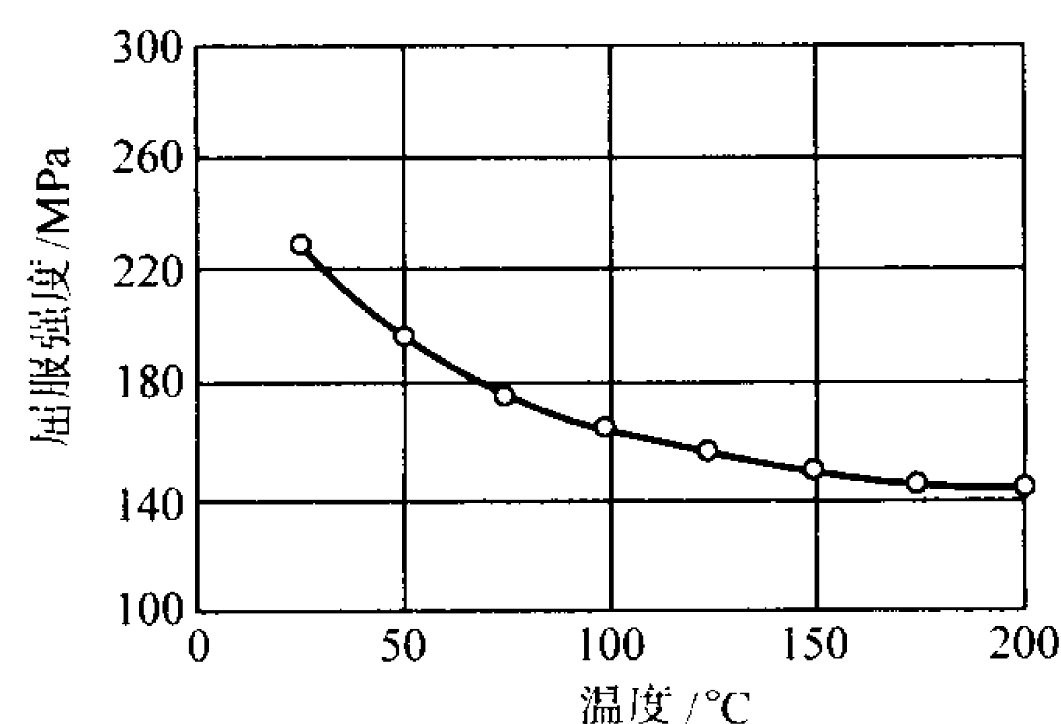


图4.1-104 温度对纯铁粉屈服强度的影响

其二，加入的聚合物在温压时处于黏流态，从而提高了压制过程中粉末颗粒之间以及粉末与模壁之间的润滑效果，减小了摩擦阻力，增大了有效压制压力，有利于压坯密度的明显提高，并且降低了脱模力。

最后，值得注意的是，温压后生坯密度可达到无孔隙密度的98%以上，此时粉末间的孔隙几乎完全被聚合物占据。这样，聚合物在粉末间又起着均匀传递载荷的作用，这实质上也提高了有效载荷，促进密度的提高和均匀化。

5.3 温压系统

5.3.1 粉末加热和输送系统

温压过程中，需要将粉末、装粉靴以及模具加热到恰当温度。粉末和模具的加热温度控制在±2.5℃。粉末的加热温度不应超过170℃，否则润滑剂和黏结剂的有效作用减弱，粉末的流动性变差。模具的加热通常使用嵌在阴模外套中的筒形加热器。为了在将粉末输送到模腔的过程保持粉末的温度，需要对装粉靴进行加热。为了防止可能发生上模冲与芯棒之间的粘结，上模冲需要加热。而芯棒和下模冲不需要加热，但在芯棒中装有筒形加热器将提高温度的均匀性。

目前，已经开发出了商用的粉末加热和输送系统。每种系统都能输送加热到特定温度的粉末。并且，每种系统都能控制阴模、模冲和装粉靴的温度。下面简要介绍三种系统。

Cincinnati公司的E1 Temp系统：这种系统使用螺旋送料器加热粉末并将粉末从料斗输送到加热的装粉靴。螺旋送料器在一个加热的外壳中运转，并且在其中空的内部可以通入热空气用于加热。粉末加热的能力由零件重量和压制速度决定。实际生产系统的加热能力最高可达9 kg/min。E1 Temp系统的特点是与Cincinnati压机的计算机操作系统直接相连，这样在一个触摸屏上即可控制所有的压制和加热功能。

Abbott加热炉公司的热粉末处理机TPP300：使用35 kPa的低压流动空气加热密封反应器内的粉末。用流过电阻加热元件的空气流加热粉末。当粉末从加热床转移到输送系统时，另外的粉末被送入反应器中。这个系统使用单机可编程逻辑控制器（PLC）控制粉末、阴模和装粉靴的加热。系统的加热能力为3.5～9 kg/min。TPP300是便携式的，适用于任何压机。此系统中没有运动零件，从而最大程度地减少了维护。

Slotheater：将粉末与充油的槽形热交换器的加热表面直接接触。粉末在重力作用下从压机的料斗流入槽形加热器，在此被加热后输送到粉末输送系统。热油的温度控制在比粉末所需加热温度高4℃。为了使粉末的温度均匀，粉末在加热器的停留时间至少为5 min。系统的加热能力为3.5 kg/min，但根据需要可以设计9 kg/min的系统。

虽然相当多注意力集中在粉末的加热上，但也必须注意装粉靴的加热。装粉靴加热的设计和建造比较简单，可以在铝制的装粉靴内嵌入筒形加热器以及热电偶。并采用适当的温度控制仪控制装粉靴的温度，防止粉末温度的变化。封闭式装粉靴和开放式装粉靴都已经实用。与常规装粉靴的不同之处在于，加热的装粉靴内部的粉末数量有一个临界值。装粉靴内粉末量过多将延长粉末在装粉靴内的停留时间，可能引起粉末温度下降，导致各零件之间重量变化增大。

另外，Hoeganaes、Presmet、QMP的研究结果表明，温压工艺生产的零件之间的差异与常规压制的相当。温压工艺也能达到与常规压制相同的压制速度。限制零件生产的环节是粉末加热系统的额定容量以及零件重量。虽然使用常规的压机，但必须注意防止模具的加热传导到关键支承部件。Cincinnati公司建议使用不锈钢作为接合器板，以将传导到关键部件的热量减小到最低程度。另外，在模套与压机的模具安装件之间留有空气间隙也可减小热量的传递。

Hoeganaes的实验结果表明，在粉末的流动性和压缩性变动最小的条件下，用黏结剂处理的粉末重新加热到温压温度最多可达四次。另外，粉末可以在温压温度下保温4 h而不会引起松装密度、流动性、压坯密度和压坯强度的下降。

5.3.2 温压模具设计

温压模具的设计与常规压制的模具设计基本相同，通常径向模具间隙为0.01～0.02 mm。选择硬质合金还是工具钢制作阴模并不是关键问题。在选用硬质合金时，需要注意的是，为了补偿硬质合金与预应力外套之间的热膨胀差异，过盈配合量应大一些。

模具设计的一个问题是，在压制到接近无孔隙密度时产生应力，随着密度增大，模具的载荷迅速增大。模具压力的增大需要使用较厚的阴模外套以及对较大的模具挠曲进行补偿。图4.1-105表示温压与常规压制的压坯的弹性后效和烧结体的收缩率。可以看出，在相同密度下，温压压坯的弹性后效较小。这是因为达到相同的密度，温压较常规压制所需的压制压力小，模具承受的载荷减低。但是，当压坯密度增大到接近无孔隙密度时，压坯的弹性后效迅速增大。密度的增大还引起压坯在烧结过程中的膨胀量增大。

压坯弹性后效增大将引起压坯中产生微小分层。这种微小分层是一个严重问题，因为会降低烧结后零件的结构完整性。在多台面零件中，这些微小分层通常出现在从一个台面到另一个台面的过渡处。在脱模过程中保持上模冲的压制位置可防止这些裂纹的产生。但是，当压坯的相对密度超过98%时，即使采取上述措施也不能防止微裂纹形成。

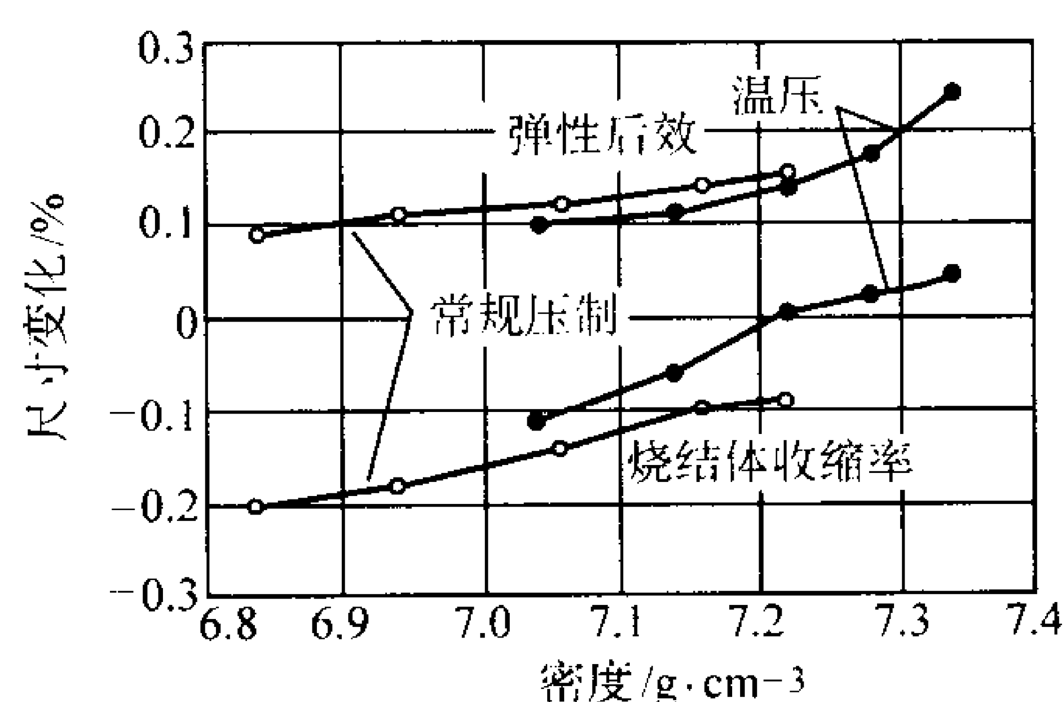


图4.1-105 温压与常规压制压坯的弹性后效和烧结收缩率

5.4 温压材料的性能

温压使零件的压坯密度和烧结体密度增大0.10～0.25 g/cm³，图4.1-106对比了用预混合0.6%石墨的扩散合金化铁粉温压和常规压制得到的压坯密度和烧结体密度。与较高压制压力相比，在较低压制压力下温压的效果更好。图4.1-107对比了扩散粘结粉末温压和常规压制后烧结样品的抗弯强度。

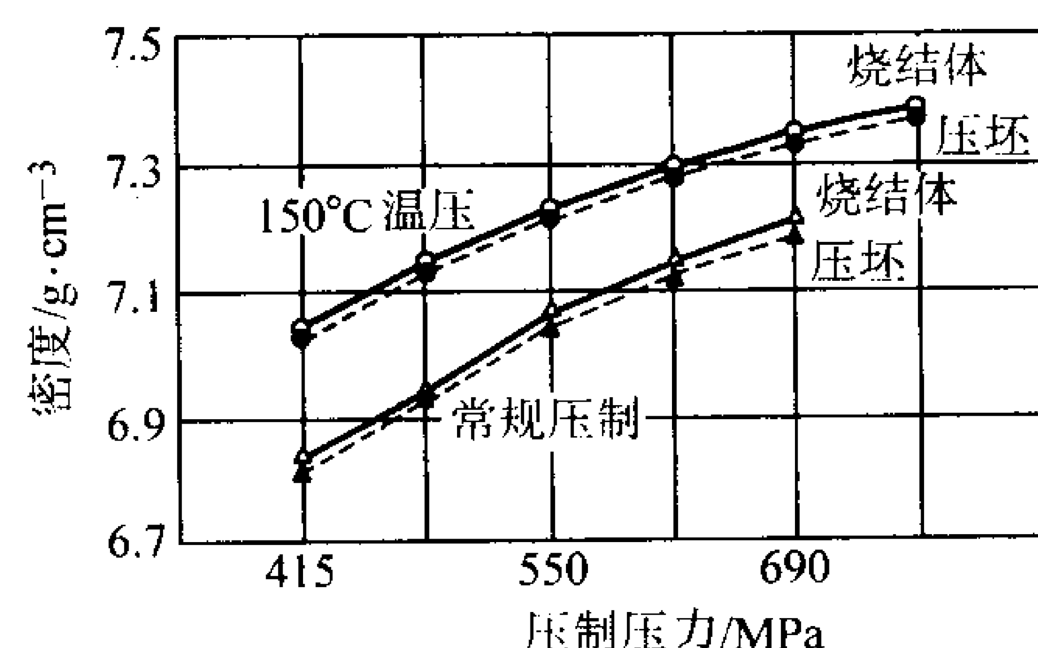


图4.1-106 扩散合金化粉（4%Ni，1.5%Cu，0.5%Mo）与0.6%石墨和0.6%润滑剂混合粉的压缩性

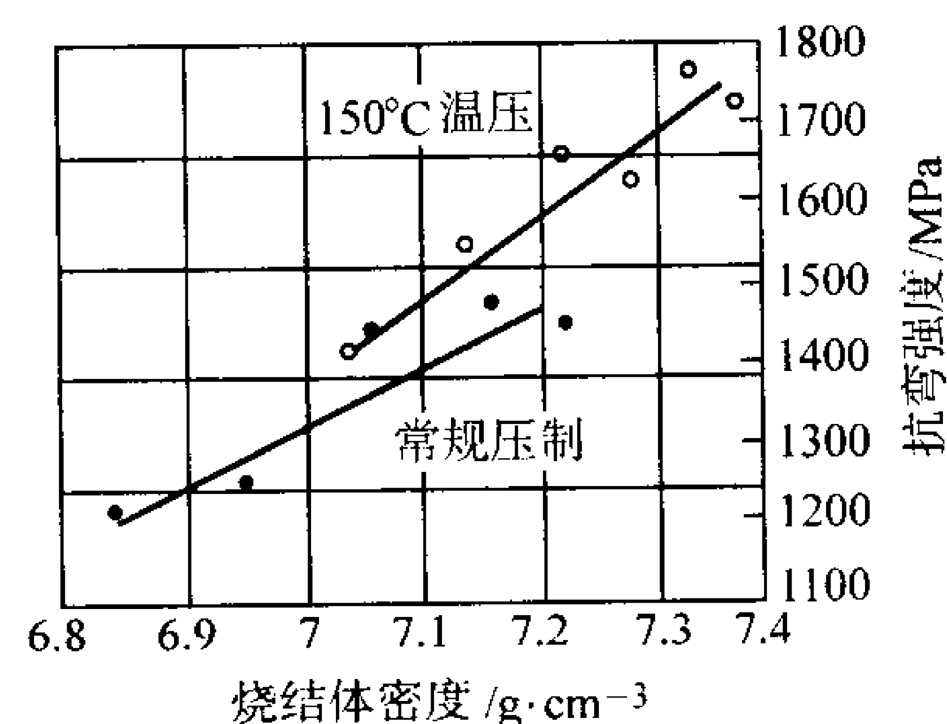


图4.1-107 扩散合金化粉（4%Ni，1.5%Cu，0.5%Mo）与0.6%石墨混合粉压制并烧结后的抗弯强度

表4.1-9列出了不同预混合粉温压－烧结后的力学性能。可以看出，温压适用于铁粉和低合金钢粉。烧结体密度的增大程度取决于材料体系和随后的零件处理过程。含铜的粉末体系在烧结过程中表现出膨胀，从而抵消了温压工艺的优势。因此，含铜的粉末体系并不是温压的理想材料体系。

表 4.1-9 在 1 120℃烧结的温压粉末冶金材料的烧结态材料性能

粉末组成	烧结体密度/g·cm⁻³	屈服强度 $\sigma_{0.2}$/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	硬度 HRB
FL-4405 + 0.6%石墨	7.37	273	471	3.5	77
FLN2-4405 + 2%Ni + 0.6%石墨	7.44	444	628	2.8	87
FL-4205 + 0.6%石墨	7.24	417	506	1.7	81
Ancorsteel 150Mo① + 2%Ni + 0.6%石墨	7.40	533	718	1.3	93
FD-0405 + 0.6%石墨	7.25	425	117	2.6	97
Fe + 0.45%P	7.39	267	422	25.2	67
FN-0250 + 0.6%石墨	7.37	267	452	3.52	79

① 名义钼含量为1.5%的预合金化钢粉。

对烧结态和热处理态的不同温压材料进行了旋转弯曲疲劳试验，数据汇总在表4.1-10中。与预计的一样，密度的增大提高了疲劳极限。但高温烧结并不能全部提高疲劳极限。从表4.1-10中还可以看出，粉末材料的疲劳极限与抗拉强度之间不存在一个通用的对应关系。零件设计者对具体零件的疲劳极限应尽可能使用已有的数据。

对常规压制的零件进行二次压制将提高零件的密度和力学性能。对于温压压坯，870℃预烧后在室温和690 MPa下二次压制，然后在1 120℃或1 260℃烧结，零件的最终密度可达到7.5～7.6 g/cm³。这种二次压制/二次烧结的温压材料，与密度为7.4 g/cm³的制品相比，其抗弯强度提高15%，冲击功提高50%～80%。这说明，温压制品的二次压制/二次烧结具有显著提高力学性能的潜在能力。这种制品的性能已经达到可锻铸铁和切削加工的碳钢锻件的性能。

同时，温压工艺提高了压坯的强度。压坯强度的提高来源于压制过程中颗粒变形颗粒焊接和增强，以及温压粉末中独特的润滑剂和黏结剂。在密度明显低于无孔隙密度(PFD)的情况下也能提高压坯强度（图4.1-108）。这表明温压应用于较低密度零件时，能提高压坯强度，从而减少零件破裂以及零件上易碎处的破损。

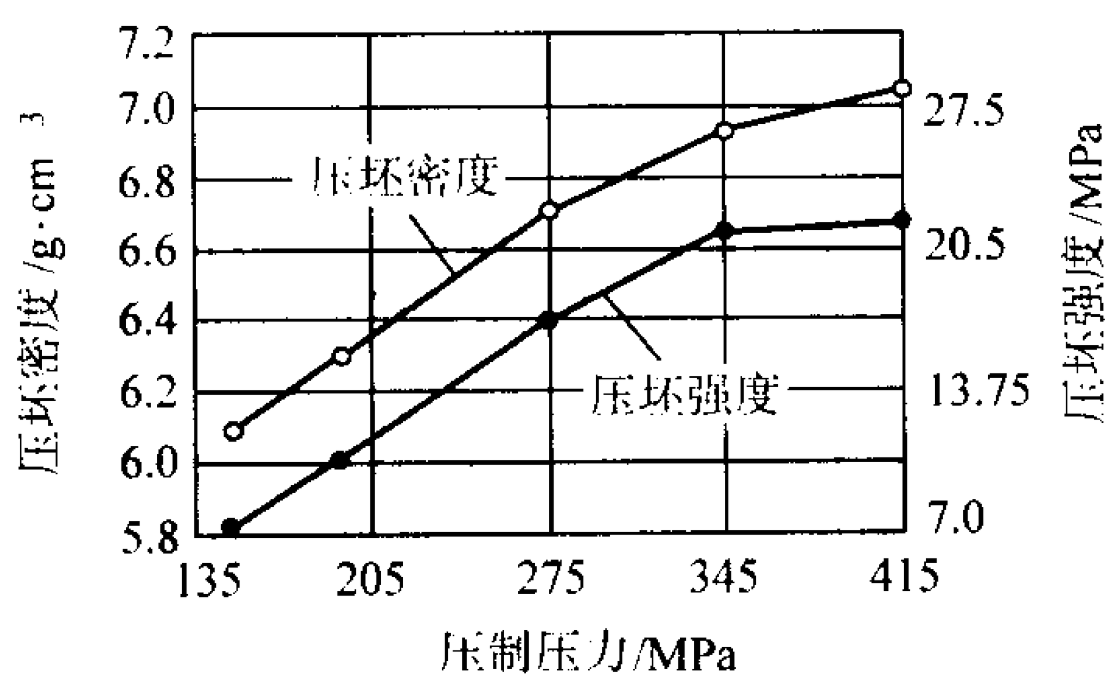


图 4.1-108 在低压制压力下温压的 FN0205 的压坯密度和压坯强度

表 4.1-10 温压的铁基材料的疲劳性能

粉末	烧结温度/℃	热处理	密度/g·cm⁻³	50%疲劳耐久极限/MPa	99%疲劳耐久极限/MPa	抗拉强度/MPa
Fe-0.45%P	1 120	否	7.23	207	185	365
			7.40	225	197	405
Fe-0.45%P	1 260	否	7.33	216	210	405
			7.50	260	234	475
FC-0208	1 120	否	7.07	234	175	595
			7.17	243	193	620
FD-4805	1 120	否	7.19	230	181	710
			7.32	242	192	800
FD-4805	1 260	否	7.26	217	172	810
			7.37	227	185	920
FD-4805	1 120	是	7.20	399	317	250
			7.32	409	332	1 330
A150HP, 2%Ni, 0.6%石墨	1 120	否	7.18	233	189	640
			7.34	262	241	690
A150HP, 2%Ni, 0.6%石墨	1 260	否	7.21	207	165	650
			7.37	256	201	710
FLN2-4405	1 120	否	7.31	253	222	630
FLN2-4405	1 260	否	7.35	247	219	670
FLN2-4405	1 290	否	7.20	239	227	620
A41AB	1 290	否	7.16	242	210	860
			7.27	270	234	920
A41AB	1 290	是	7.16	403	353	1 210
			7.28	449	410	1 350
FN0250	1 120	是	7.23	316	276	1 190
FL-4405	1 120	是	7.17	330	283	1 130
			7.30	336	279	1 150
FD-0205	1 120	是	7.19	368	315	1 190
			7.29	374	316	1 300

温压工艺提高压坯强度的另一个优势在于，可以对压坯进行切削加工。这已经应用于保险箱的粉末冶金零件实际生产中，并降低了零件的总成本。为了研究可加工性，对预混合有2%Ni、0.5%石墨和0.6%润滑剂的预合金化钼钢粉末进行了钻削试验。在高速和高进给速度下达到了满意的表面粗糙度。另外，修改了标准钻头的几何形状，提高了加工表面的粗糙度。因此，在对压坯加工之前，应通过实验确定刀具的几何形状、加工进给速度以及加工速度等压坯加工参数。粉末零件的压坯加工以及烧结硬化技术为零件设计者在零件设计以及材料选择方面提供了较大的灵活性。

5.5 磁性材料温压成形

利用温压技术制造粉末磁性合金，可获得较高的密度及相应较高饱和磁感应强度和磁导率，而矫顽力没有变化。温压铁磷合金的烧结体密度可超过 7.4 g/cm³。在这种密度水平下，这类材料的磁性能和力学性能可达到低碳钢锻件的性能水平。表 4.1-11 汇总了密度为 7.4 g/cm³ 的 Fe－0.45%P 与 AISI 1008 钢锻件的力学性能和磁性能。从表中的数据可以看出，粉末冶金材料是锻钢的合适替代材料。

表 4.1-11 温压铁磷合金与 AISI 1008 钢的磁性能和力学性能

性能	Fe－0.45%P	AISI 1008
密度/g·cm⁻³	7.35	—
烧结温度/℃	1 120	—
0.2%屈服强度/MPa	285	285
抗拉强度/MPa	405	385
伸长率/%	12	37
最大磁导率 μ	2 700	1 900
矫顽力/A·m⁻¹	151	239
15Oe①下的饱和磁感应强度/T	1.5	1.44

① 1 Oe＝79.58 A/m。

温压工艺为交流磁应用提供了一类新型的粉末材料。这些材料利用高强度聚合物和温压技术制成了不需要烧结的零件。聚合物同时起到粉末颗粒的电绝缘及为不需要烧结提供强度的作用。压坯密度超过 7.2 g/cm³ 是可以达到的。制造的灵活性使得可以获得各种具有独特磁性能的材料。这些材料的应用包括汽车点火线圈和高速电机的定子。

表 4.1-12 列出了一些交流磁性材料以及它们的磁性能。这些材料的理想用途是工作频率 400 Hz 以上的场合。优化绝缘的数量和类型可以得到工作频率大于 50 000 Hz 的零件。这些材料的独特三维结构能通过任何方向的磁能量。这些材料压制状态的抗弯强度约为 100 MPa。对压制状态的材料在 315℃下进行热处理可将抗弯强度提高到 240 MPa。

表 4.1-12 绝缘铁粉的磁性能

材料	起始磁导率 μ	最大磁导率 μ	矫顽力/A·m⁻¹	40 Oe①下磁感应强度/T
加 0.6%塑料的铁粉	120	425	374	1.12
加 0.75%塑料的铁粉	100	400	374	1.09
加 0.75%塑料的有氧化物涂层的铁粉	80	210	374	0.77

① 1 Oe＝79.58 A/m。

5.6 温压的潜在应用

温压是一种一次压制/一次烧结的工艺，对于用常规压制不能获得高力学性能的形状复杂的多台面粉末冶金零件，是一种理想的生产工艺。与常规的室温压制相比，温压能获得较高的密度，或者达到相同密度所需的压制力较低（表 4.1-13）。

表 4.1-13 温压与室温压制工艺和密度对比

粉末	石墨/%	润滑剂/%	压制	烧结	烧结体密度/g·cm⁻³
Distaloy AE	0.5	0.7Kenolube	600 MPa 室温压制	1 120℃，30 min，吸热性煤气	7.07
		0.6Densmix	600 MPa 温压	1 120℃，30 min，吸热性煤气	7.31
		0.6Kenolube	650 MPa 室温压制	1 120℃，30 min，90% N_2/10% H_2	7.1
		0.6Densmix	500 MPa 温压	1 120℃，30 min，90% N_2/10% H_2	7.1
Distaloy DC	0.5	0.6Kenolube	650 MPa 室温压制	1 120℃，30 min，90N_2/10% H_2	7.1
		0.6Densmix	500 MPa 温压	1 120℃，30 min，90% N_2/10% H_2	7.1
Distaloy AE	0.8	0.6Kenolube	600＋500 MPa 室温压制（二次压制/二次烧结）	750＋1 120℃，20＋30 min，90% N_2/10% H_2	7.3
		0.6Densmix	700 MPa 温压	1 120℃，30 min，90% N_2/10% H_2	7.3

最近的研究表明，温压可用于生产高性能发动机的汽车透平轮毂（零件重 1 100 g），密度超过 7.3 g/cm³ 的斜齿轮、锁零件（零件重 27 g）以及高密度的螺旋齿轮或具有复杂齿形的齿轮。目前温压生产的零件还包括不适于采用二次压制/二次烧结生产的形状复杂的零件。

表 4.1-14 对比了温压合金与锻造和铸造合金的力学性能。可以看出，温压合金的屈服强度达到了锻造合金的水平。因此温压也是生产这些合金零件的一种候选方法。但是，必须注意到，粉末冶金材料的伸长率明显低于锻造合金。这样，在应用温压技术时需要考虑零件材料的伸长率和冲击功。

温压技术的另一个优势是，提高了密度均匀性。图 4.1-109 通过对比温压与常规压制的透平轮毂的烧结密度分布，说明了这一点。密度均匀性的提高减小了零件尺寸的变化，增大了承载能力。

表 4.1-14 温压与室温压制的工艺和密度对比

材料	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	硬度
AISI 1020	345	440	30	HRB77
AISI 1050	425	750	20	HRB96
AISI 8620	360	640	26	HRB90
AISI 8620 热处理	1 390	1 480	10	HRC45
可锻铸铁 120－90－02	860	970	2	HRC36
粉末锻造 F－0005	770	830	10	HRC27
粉末锻造 FL－4605	1 170	1 460	9.5	HRC47
FLN－4205（7.39 g/cm³）	1 220	1 500	1.9	HRC42
FD－0405（7.39 g/cm³）	940	1 250	1.7	HRC41

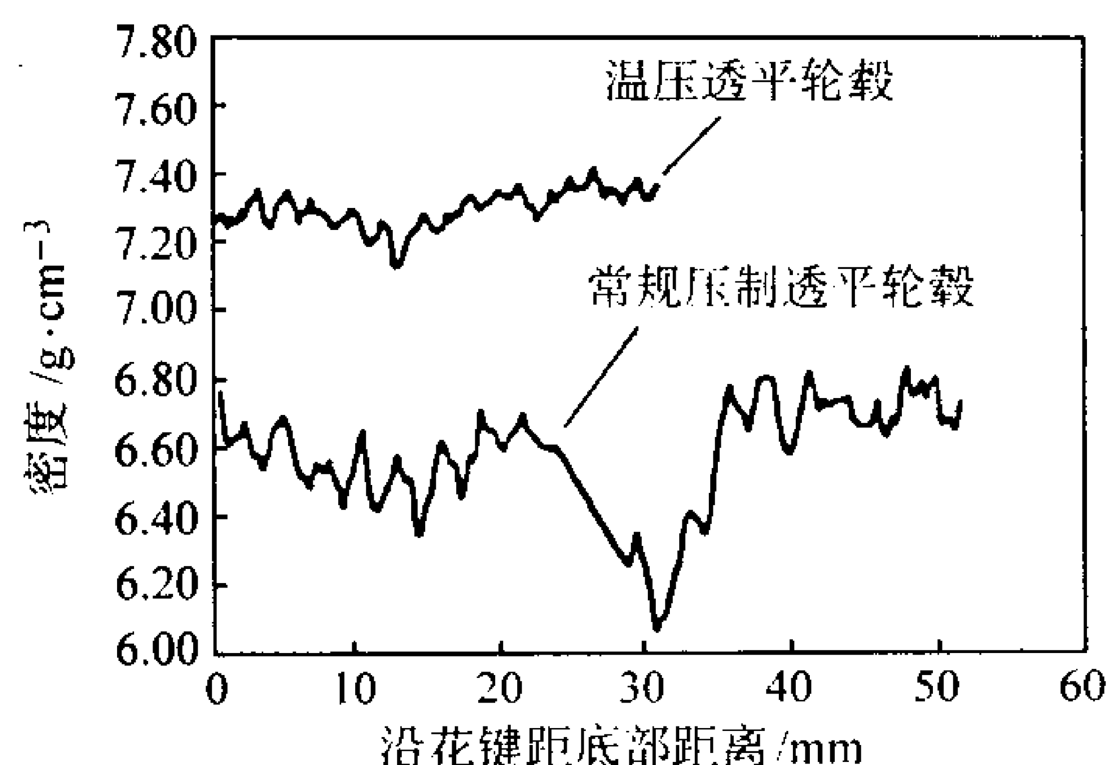


图 4.1-109 温压与常规压制的透平轮毂的烧结体密度变化

温压技术的进一步发展是提高低压制压力下达到高压坯密度的能力，从而减小模具的应力。另外，随着烧结硬化工艺的发展，温压可以使零件压坯在烧结硬化之前具有切削加工的能力。

6 冷等静压

冷等静压（CIP）是一种于室温下对粉末施加以高的流体压力，将之压制成预定形状压坯的粉末成形工艺。冷等静压通常使用水或油作为压力介质。将粉末封装在柔性包套中，然后浸入流体中并施加压力。压力通过流体介质施加在包套上，并通过包套均一地作用在粉末上。这就消除了常规刚性模具压制成形中粉末与模壁间的摩擦，而这种摩擦正是压坯中应力分布不均匀的主要原因。

在大多数情况下，通过冷等静压得到的压坯，其压坯密度都比在同样条件下刚性模压制的压坯密度高，并且压坯各处的密度较均匀。冷等静压的压坯强度通常比刚性模压制的高，有时还可以进行切削加工。烧结后，冷等静压的零件与常规成形的同样组成的粉末冶金零件相比，其力学性能皆有所提高。

根据所用的成形模具，冷等静压工艺主要有两种形式：湿袋冷等静压和干袋冷等静压。

6.1 冷等静压设备

如图 4.1-110 所示，典型的冷等静压设备包括：压力容器、压力发生器、控制系统、减压设备及包套和模具。

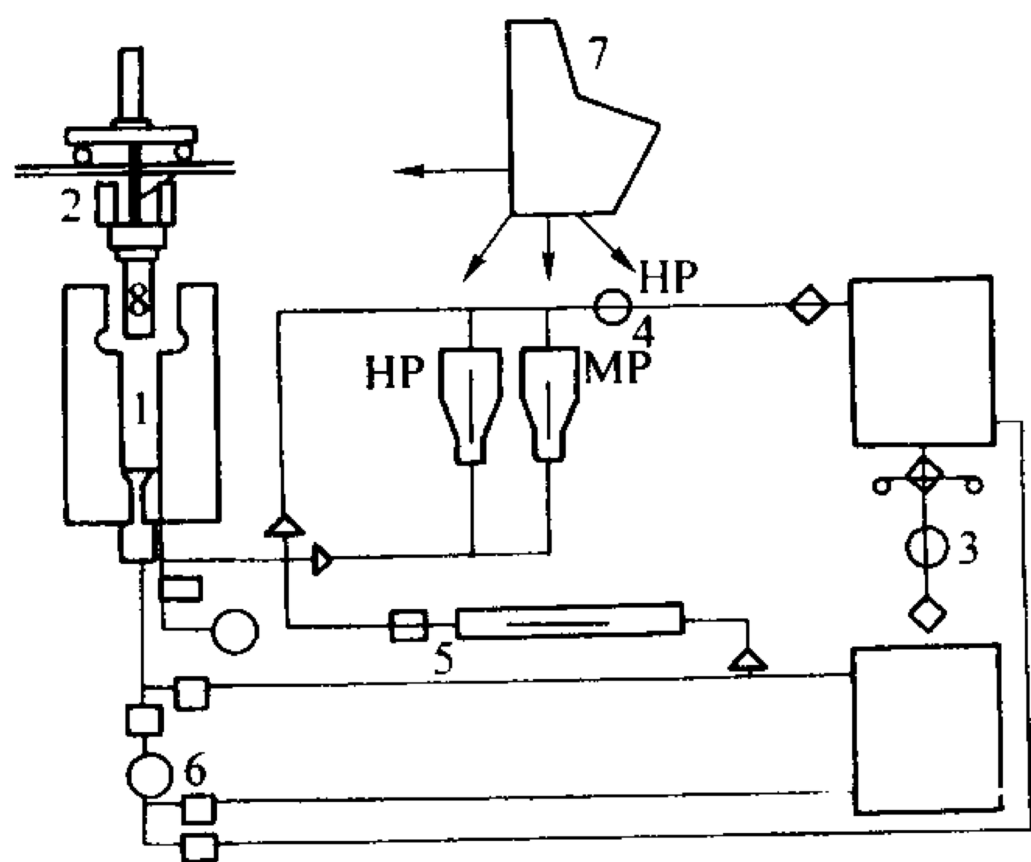


图 4.1-110 典型的冷等静压设备示意图

1—压力容器；2—带操作机构的盖；3—带过滤器的储油箱；4—高压发生装置；5—减压系统；6—液体输送系统；7—控制系统；8—模具

1）压力容器 等静压用的压力容器是由锻造和热处理的合金钢制造的，其壁厚必须大到足以承受内部压力。对于生产设备，由于工作过程中循环加载和卸载，因此设计时应考虑其低周疲劳性能。

2）压力发生器 压力介质中的压力是通过使用空气驱动与液压驱动的泵和增压器产生的。空气驱动的设备一般适用于小型压机并适合于慢速压制。空气驱动的设备比液压的设备便宜。液压泵用于大型压机，并能够快速压制。干袋工艺使用的压力介质一般是油；湿袋工艺使用的是加有添加剂（水溶性油或防锈剂）的水。为防止颗粒的污染，所有系统都具有过滤装置。

3）控制系统 先进的冷等静压设备的控制系统可以执行如下一些功能：启动压力容器闭合，检查闭合的自锁条件，检查顺序阀，启动低压泵，设定控制阀，接收并运行压力/时间数据，启动高压增压泵，记录并输出设备工作状态。与所有的高压设备一样，应采取适当的安全措施防止系统超压。

4）减压系统 由于液体压力介质的可压缩性很低，因此在卸压时，压力介质从压力容器流出很少数量即可导致压力的快速下降。这对于较大的和较复杂的零件，由于储存的弹性能以及压缩的气体的快速释放，可能导致压坯开裂。因此，第一阶段的卸压应使用手动或自动控制阀进行控制。采用计算机和自动控制阀，既可以达到完全可靠地卸压，也能达到快速高效地生产。

6.1.1 湿袋冷等静压

湿袋冷等静压的设备示于图 4.1-111。湿袋冷等静压是将粉末密封于柔性包套中，再置于高压缸中进行压制。压制过程中，包套完全浸在加压液体中，与压力传递介质直接接触，使粉末在各个方向受到均匀的压力。

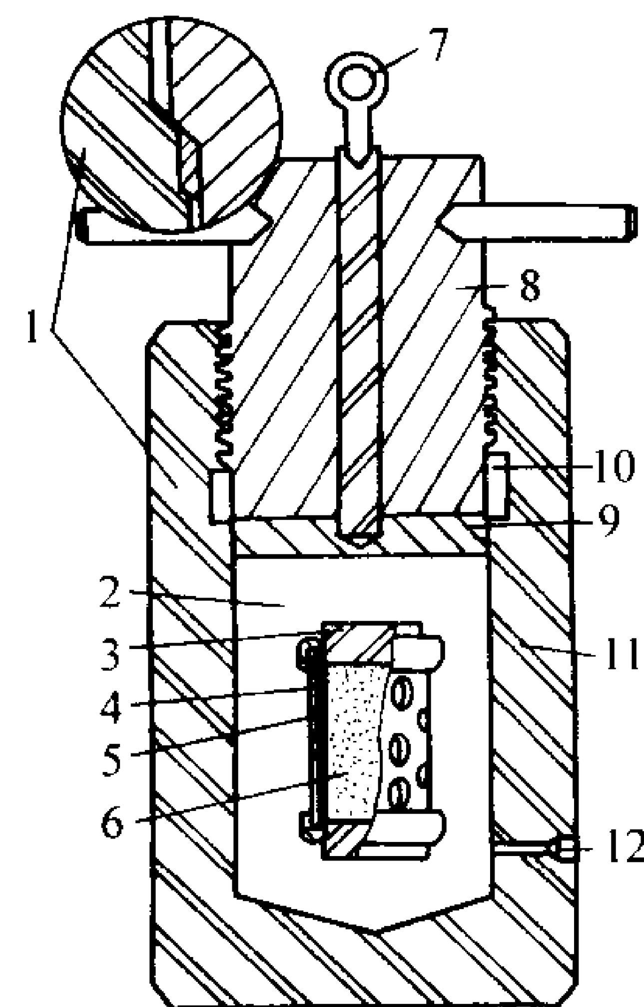


图 4.1-111 湿袋冷等静压示意图

1—交错式密封；2—加压液体；3—橡胶塞；4—包套；5—支承套；6—粉末；7—提升环；8—尾栓；9—密封支座；10—O 形圈；11—压力容器；12—高压进口

与常规的刚性模具压制相比，用湿袋法还可生产高径比大的、有凹角和凹槽以及薄壁截面的异形件。冷等静压的金属粉末不需要在压制之前混入润滑剂，因而也就不必在烧结之前烧除润滑剂。

另一方面，湿袋冷等静压生产进程比较慢，其操作包括在加压之前，将粉末装于包套并进行密封，浸入液体中，施加和释放压力，从压力容器中取出包套和压坯，从包套中取出压坯。因此湿袋冷等静压的生产速率无法与常规压制相竞争。另外，与用刚性模具压制的零件相比，在橡胶包套中压制的零件生坯尺寸难以精确控制，同时零件的表面也不平整。这种方法通常用于制作大型的、形状复杂的零件，以及小批量零件生产。

6.1.2 干袋冷等静压

为加速生产循环开发了干袋冷等静压，特别是形状简单的压坯通常是用这种方法压制的。如图4.1-112所示，将包套永久性地装在压力容器中。在包套型腔中装满粉末并用盖板密封。施加压力后卸压，揭开盖板，取出压坯，即完成一个生产循环。对于干袋冷等静压，需要使用高质量材料制造的或较厚的包套，因为同一个包套要使用很多次。与湿袋冷等静压相比，干袋冷等静压压坯的形状受到一些限制，例如干袋冷等静压不能生产具有较深凹槽的压坯。另一方面，干袋冷等静压的生产率比湿袋冷等静压高得多。已经开发出了用于大批量快速生产的高度自动化的干袋压机。

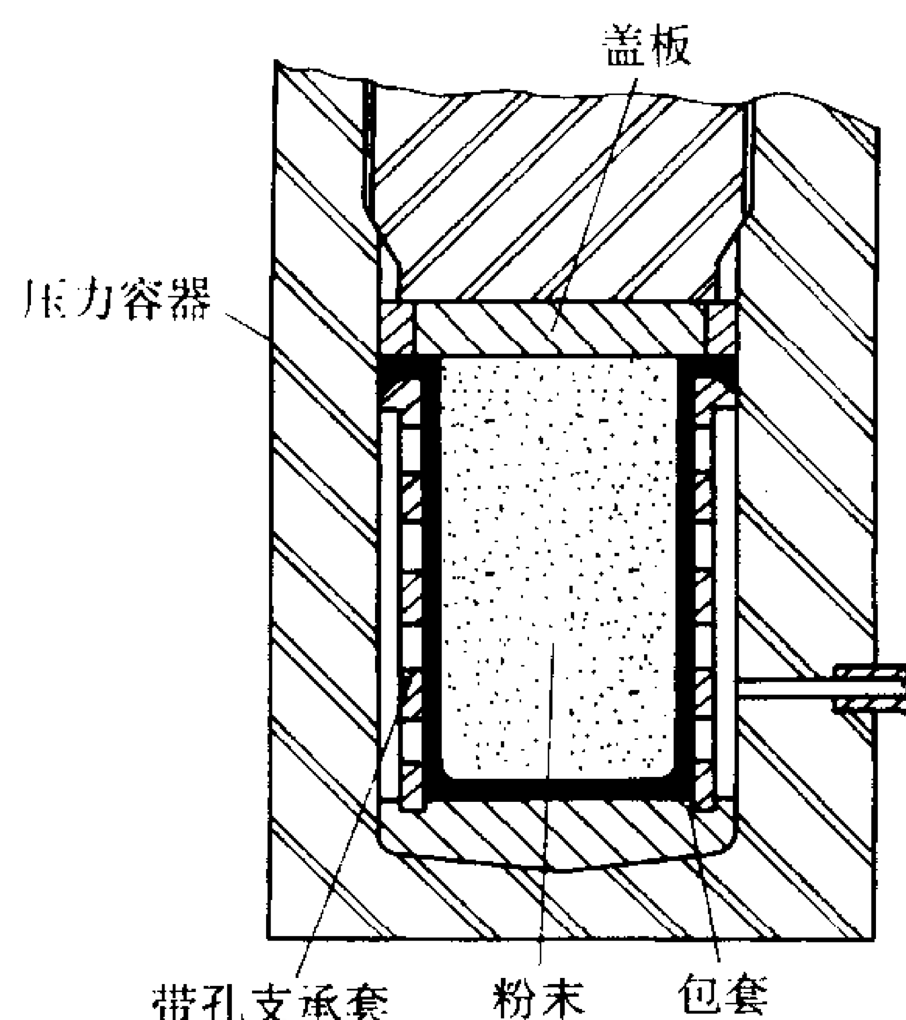


图4.1-112 干袋冷等静压设备示意图

6.2 包套和模具

6.2.1 包套和模具的作用和种类

冷等静压技术从试验研究阶段发展到现有生产规模，不仅是基于冷等静压设备的不断革新，而且也是冷等静压包套和模具技术不断改进的结果。冷等静压包套和模具的设计是冷等静压技术中的重要组成部分。实践证明，在冷等静压技术中，包套和模具设计是否合理，是保证压坯质量和影响包套使用寿命的关键所在，也是节约原材料、降低产品成本的重要环节之一。

冷等静压成形是依靠所需模具组件构成的腔体来充填被成形的粉末，密封后在外界压力的作用下，通过模具组件的相互位移或形变，使充填粉末的腔体体积缩小，从而达到压缩粉末和使粉末成形的目的。各个模具组件所构成的充填粉末的腔体，一般称之为模腔。模腔的形状和尺寸大小与成形后压坯的形状和尺寸大小有直接关系。模具的复杂程度主要与压坯的形状相关，它可以是一个简单的塑料包套，例如一个玩具气球，也可以是由几个组件构成的组合模具。

1）湿袋冷等静压的包套模具　使用湿包套模具时，首先在等静压机外装粉，密封后浸入高压缸内的液体压力介质中加压成形。泄压后，从高压缸内取出模具，与成形的压坯分离后，模具经清洗、干燥后仍重复使用。图4.1-113是一种简单的湿包套模具示意图。由于这种模具在成形前后并非固定在高压缸内，所以有时还有“自由模具”之称。

2）干袋冷等静压的包套模具　干包套模具一般可分为两种类型。一种是固定在高压缸内，成为冷等静压机的一个部件，通常称作固定模，如图4.1-114所示。它一方面与压力介质接触，起传递压力的作用，另一方面与被成形的粉末接触，起模具的作用。从其结构和作用来看，这种固定模属于一种简单的干包套模具。

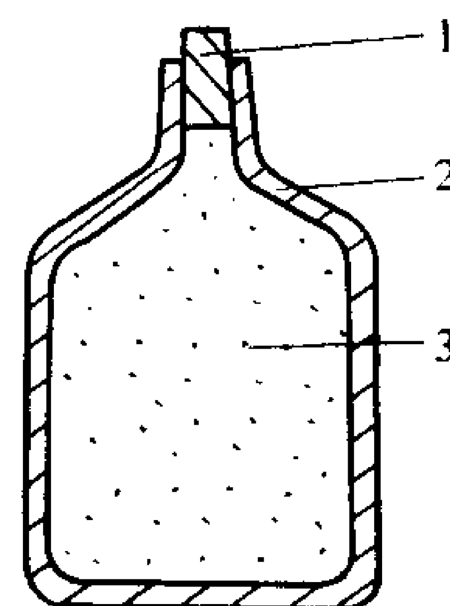


图4.1-113 湿包套模具示意图
1—密封端塞；2—塑料包套；3—粉末

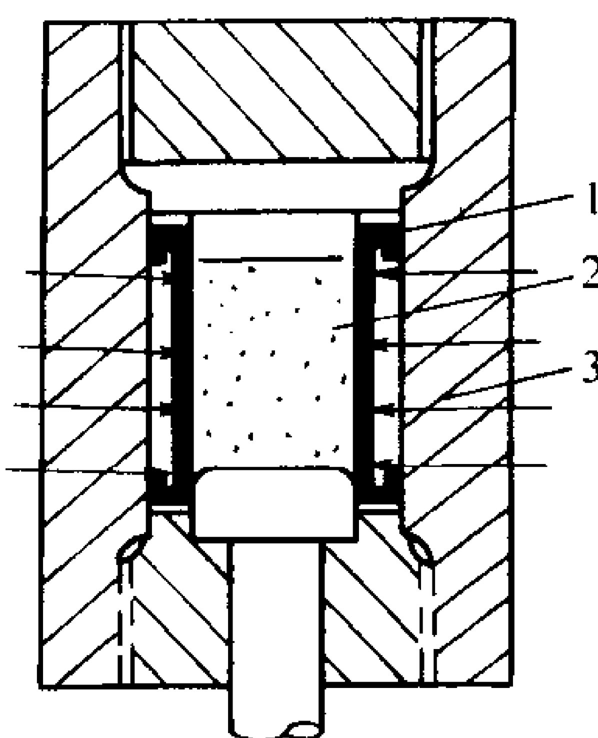


图4.1-114 干包套固定模
1—固定模；2—粉末；3—压力容器

第二种干包套模具实际上是在第一种固定模的内部增设塑性和刚性成形模零件所构成的一种组合模（图4.1-115）。这种组合模的工作特点是隔离固定模与压力介质，起着传递压力和模具的作用；又通过增设的橡胶筒和上下橡胶端塞的传压作用，对粉末各向均匀施压，克服了前一种固定模成形时只具有径向压力的缺陷。此外，在采用这种组合模成形时，可将装粉、脱模工序移至等静压机外进行，比较灵活方便。

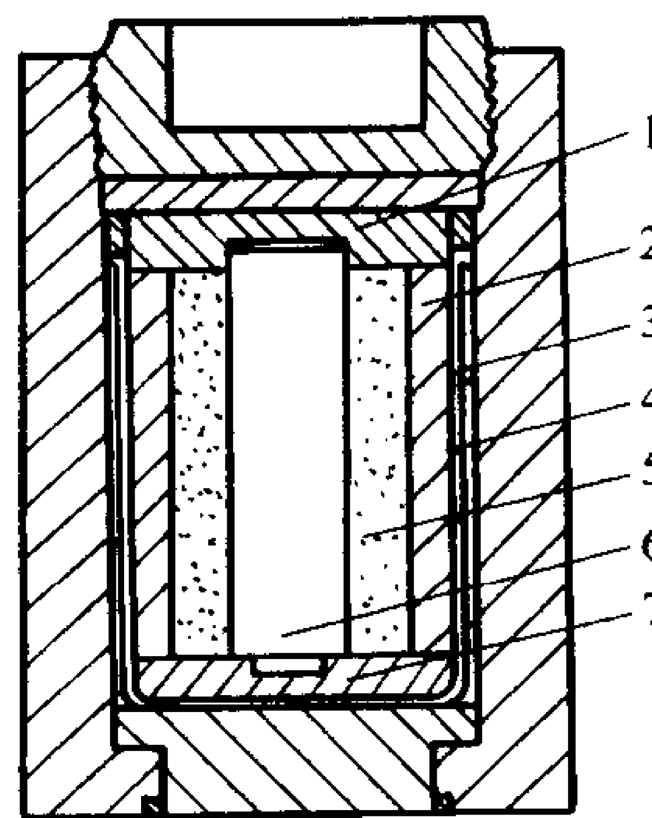


图4.1-115 干包套组合模
1—上橡胶端塞；2—一层或数层橡胶筒；3—液体压力介质；4—固定模；5—粉末；6—刚性模芯；7—下橡胶端塞

6.2.2 包套和模具的组成

从上述三种模具可以看出，无论是哪一种模具，其基本构件都可分为塑性模件、刚性模件、端口密封装置和支撑装置四个部分。

（1）塑性模件

在冷等静压模具中，所谓塑性模件，通常是指由弹性材料（如橡胶、塑料）制成的塑性包套、厚壁模、塑性端塞和模垫。这种模件在冷等静压成形过程中，不但起型模作用，而且还通过压缩性或膨胀性的弹－塑性变形来传递液等静压力，使粉状物料达到成形密实的目的。

一次性包套使用的材料是聚乙烯或聚苯乙烯，可重复使

用的包套材料是聚氨酯、硅橡胶、氯丁橡胶或天然橡胶。包套是用浸渍法、喷涂法、浇注法、模压法或注射成形等方法制作的。

（2）刚性模件

采用冷等静压技术成形复杂形状的压坯必须借助于刚性模件。这种一般由金属材料制成的模件在成形过程中与粉末直接接触。刚性模件的尺寸形状在成形过程中保持不变，从而可使成形出来的压坯具有某一固定的尺寸和形状。这种模件当用以成形压坯的内孔时，一般就称作模芯，图4.1-116就是一种成形复杂形状内孔时所用的组装式模芯。当用于成形复杂的压坯外形轮廓时，就称作型模，图4.1-117是一种型模的示意图。

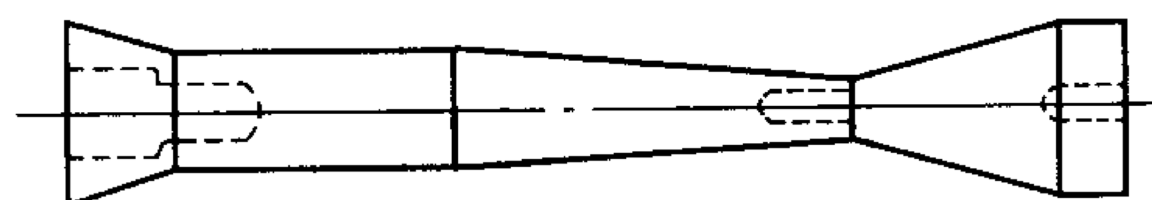


图4.1-116　成形内孔用的组装式模芯

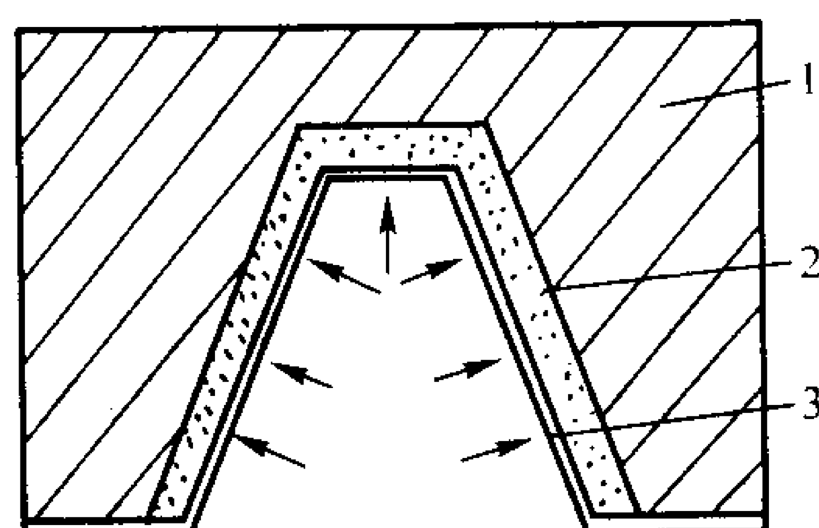


图4.1-117　用型模成形压坯外形轮廓的模具示意图

1—型模；2—粉末；3—塑性包套

（3）端口密封装置

在等静压工艺中，特别是在湿包套冷等静压工艺中，模具的端口密封装置具有十分重要的作用。端口密封装置需要兼备塑性和刚性的二重性。要求端口密封装置具有塑性，是为了端口密封装置在成形过程中能适应塑性包套的变形，避免包套在与端口密封的连接处发生撕裂，并减小成形压坯在封口部位出现畸形的程度。要求端口密封装置具有刚性，是为了实现在封口处的密封，如施加弹性或非弹性的预紧捆扎措施，从而保证整个模具在成形期间具有良好的密封性。

在湿包套中所采用的端口密封装置，根据成形压坯形状的不同，有各种不同的形式。仅就成形圆柱形的压坯而言，常见的端口密封装置就有图4.1-118中所示的六种。在这六种密封方式中，图中a、b两种形式容易实施，密封效果好，缺点是易使压坯端头出现喇叭状的畸形。c、d两种形式适用于弹性好的塑性包套和塑性帽，并可以获得良好的密封效果。但是当c种方式用于成形大型压坯时，如果包套中的粉末未进行压前除气，泄压期间从粉坯中逸出的气体易将端盖推出而脱落，而d方式虽能避免端盖的脱落，但由于塑性包套和塑性帽在刚性支撑端口处，如果成形期间发生局部过分的形变，将容易出现撕裂裂纹。对于e、f两种方式来说，由于采用了刚性环（盖）和捆丝措施，除了可以加强密封效果、防止端盖脱落外，还有利于压坯的端面平整，但是在成形期间，塑性帽易在刚性件的外肩角处出现撕裂裂纹。

（4）支撑装置

装粉包套在成形前往往处于松软状态，很难保持固定的形状。增加包套的壁厚，或者压前对包套内的粉末进行除气，在某种程度上有利于保持装粉包套的形状。但实践证明，更为有效的方法是在装粉包套外面附设专门的支撑装置。这种装置目前主要用于湿包套模具，一般可分为固定型和随机型两种（见图4.1-119）。

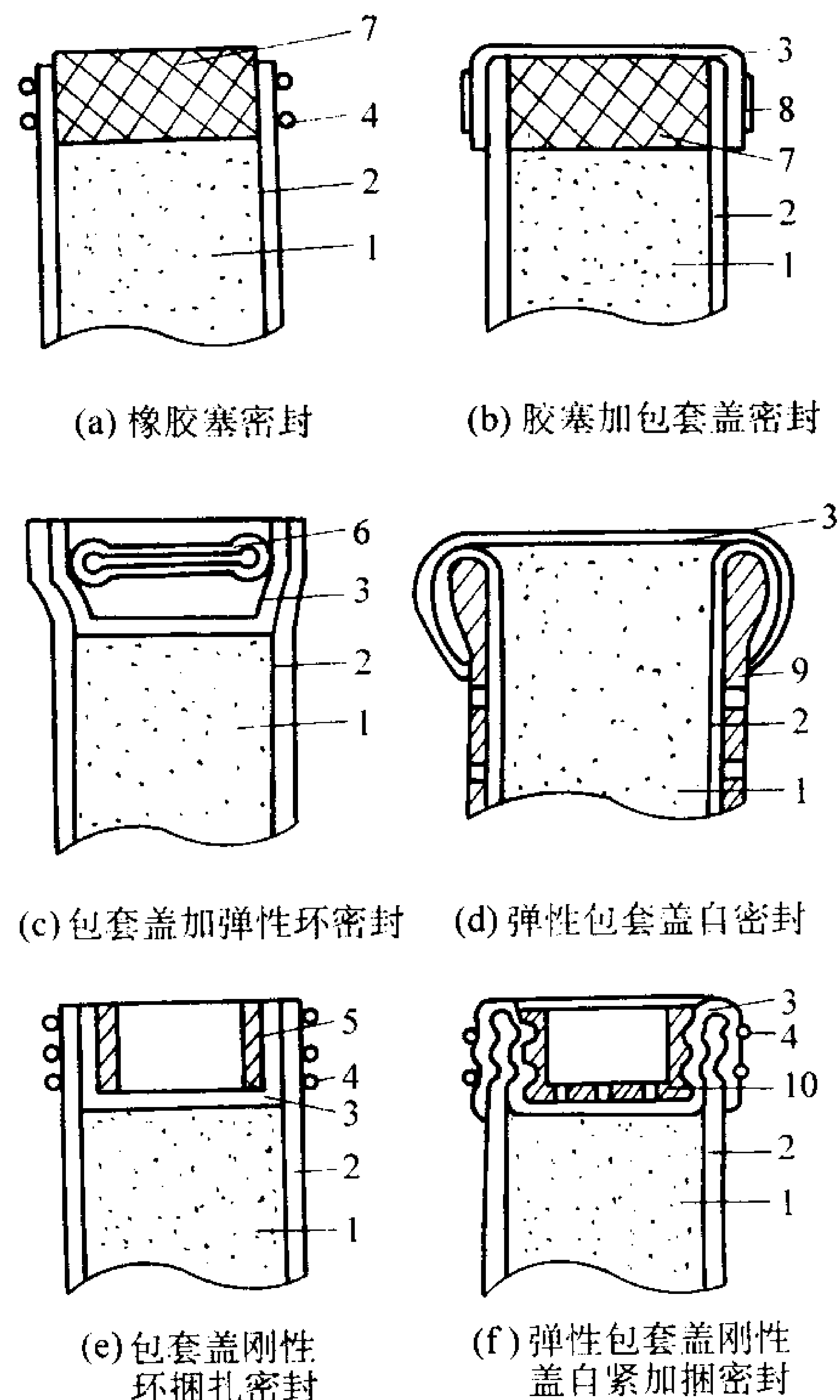


图4.1-118　成形圆柱形压坯的包套端口密封

1—粉末；2—包套；3—包套盖；4—捆丝；5—刚性环；6—金属弹簧环；7—胶塞；8—系紧环；9—刚性支撑；10—刚性盖

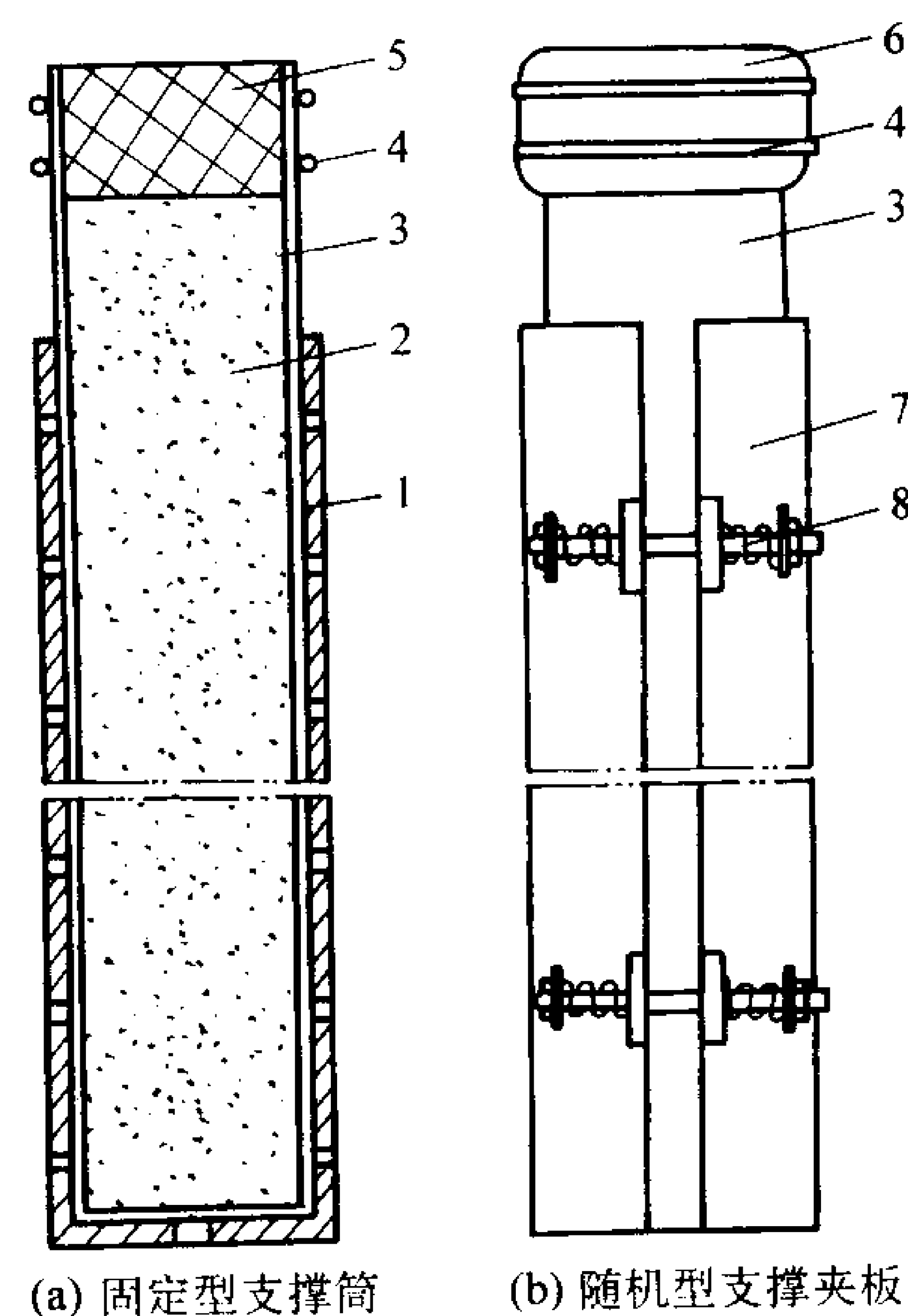


图4.1-119　湿包套模具的支撑装置示意图

1—支撑筒；2—粉末；3—包套；4—捆丝；5—胶塞；6—包套盖；7—夹板；8—弹簧、螺杆、螺母

固定型支撑装置（图4.1-119a）一般呈筒状，在装粉前安置于包套外面。筒壁通常带有均匀的孔眼，以便成形时液体压力传递介质的进出。安置时，支撑筒的上端口与包套的端口密封装置之间要留有一定的间距，以免二者在成形期间随着压坯的轴向压缩发生接触而擦破包套，破坏包套的密封。如果包套的端口密封装置在成形期间随着压坯的轴向压缩完全进入支撑筒内，也会给成形后支撑筒与包套的分离带来很大的不便。

这种装置除了在成形前能使装粉包套保持一定的形状外，对于高径比大的棒状压坯在成形期间所发生的弯曲现象，也能起到一定的抑制作用，使其不致弯出筒外，但对棒状压坯在支撑筒内发生的弯曲却不起作用。

随机型支撑装置（图4.1-119b）是在装粉后安置在包套外面。这种装置由二或三片圆弧状的夹板构成，并通过金属弹簧或弹性胶环（在夹板之间）施加一定的预紧力。在这种预紧力的作用下，支撑夹板可以随着包套内粉末的压缩而缩小相互间的间距。如果预紧力适当，不但可以使装粉包套在成形之前保持一定的形状。而且还可以对压坯在成形期间的弯曲现象起到相当大的抑制作用。实验表明，在成形铍粉棒状压坯时采用这种随机支撑装置，可使棒状压坯的弯曲尺寸低于5 mm/m。

6.3 冷等静压工艺

图4.1-120是典型的冷等静压工艺流程图。根据零件的设计要求制造模具，准备粉末及确定工艺参数。在将粉末装模以后，需将截留于包套内的气体排出。这种气体可能是位于金属颗粒之间的或吸附于颗粒表面的，也可能是在压制过程中机械截留的。

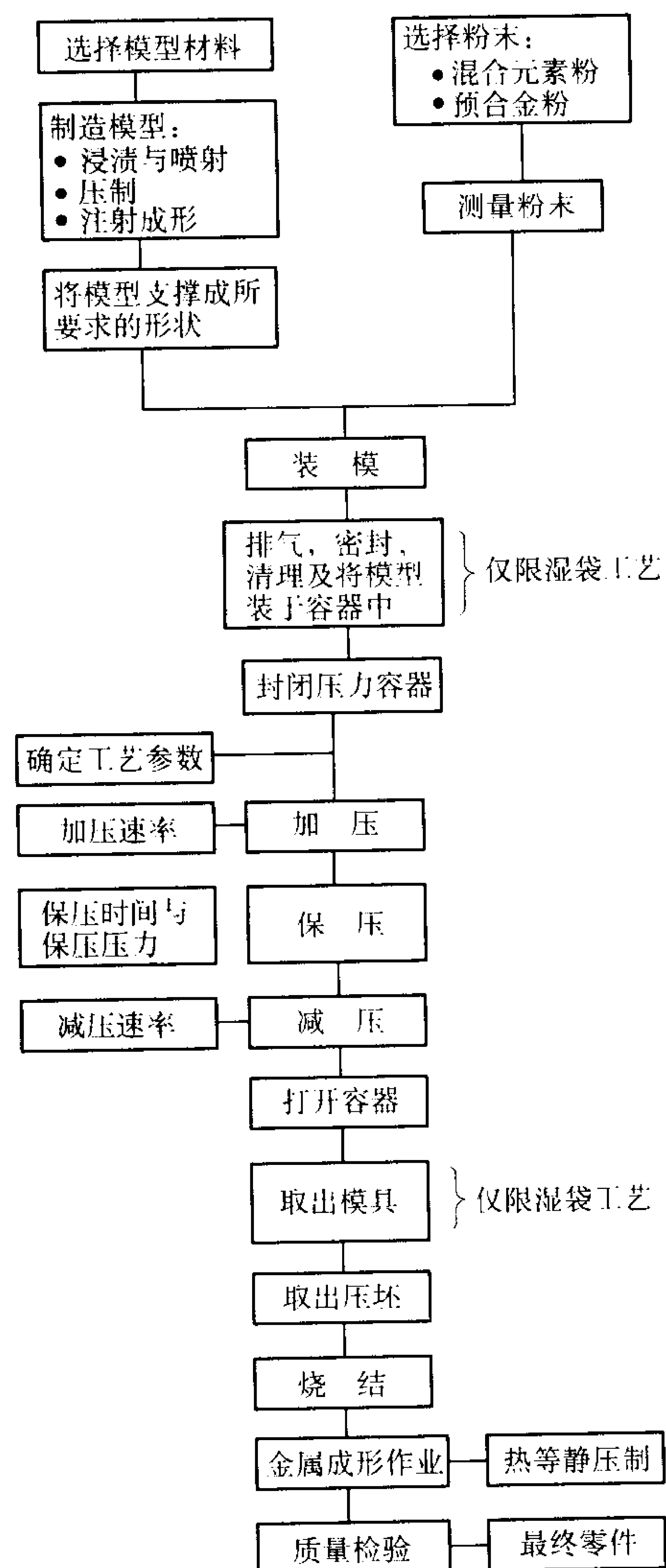


图4.1-120 典型的冷等静压工艺流程图

截留的气体对压制的压坯还有两种有害作用。在减压的过程中，截留的气体膨胀，可能使压坯因胀大而开裂。压坯中截留的气体也可能以孔隙状态存在于最终零件中，从而对材料性能产生不良影响。

1）保压压力　等静压所需的压力比常规的粉末压制方法要低一些。即使是尺寸大和形状复杂的零件，密度也能保持均匀。通常，对于金属粉末固结，所需的压力皆高于200 MPa。不同材料的典型冷等静压保压压力如表4.1-15所示。

表4.1-15 几种粉末的典型冷等静压压力

粉末	压力范围/MPa
铝	55～140
铁	310～415
不锈钢	310～415
铜	140～275
硬质合金	170～205
钛	310～415
高速钢	240～345
钨	240～415

2）保压时间　在最终压力下的保压时间因粉末的压制特性而异。但对于压坯的性能，保压时间不像保压压力那样重要。通常保压时间只有几分钟，因为一般在室温下，大多数金属与时间有关的变形都可忽略不计。

3）减压速率　在减压过程中，要达到释放贮存于模具中的与截留于压坯中的气体里的弹性能的临界工艺压力。释放时，这种弹性能会产生一种冲击波，可能会剧烈到足以使压坯中产生裂纹。贮存于模具中的弹性能的大小取决于模具的壁厚和压缩比。通过控制减压速率可以缓和模具与气体的这种可能发生的有害作用。

4）影响因素　粉末性能对冷等静压的参数有很大影响。粉末颗粒的大小、形状、密度等性能都影响粉末流入模具中的能力和在模具中的充填密度。冷等静压成形时，为了符合尺寸公差要求，模具必须装粉均匀，同时要可重复。颗粒的硬度与磨蚀性，以及形状与大小皆影响模具的磨损。

除气对冷等静压压坯的性能没有明显影响。但从工艺角度考虑，如果在冷等静压成形前不除去包套中粉末颗粒之间的气体，则成形后压缩在压坯中的气体必须经过压坯中的孔隙逸出压坯表面。此时卸压快将引起压坯破裂。此外，通过压前除气使装粉的包套内处于一种真空状态，对克服装粉包套的松软状态保持形状规则性是十分有益的。

5）零件的大小或形状　压机的体积容量是对零件大小的惟一限制。冷等静压通常将零件压制成三种压坯：坯料、预成形坯及近终形坯。

坯料的形状简单，通常是圆柱形，很容易制造。坯料需进一步加工成最终形状。预成形坯的形状较复杂，但对尺寸要求不严格，因为其尺寸常常可在锻造工序进行补偿。

预成形坯锻造是经济的，因为它们可减少生产零件所需材料的数量，并可省掉中间的锻造作业和昂贵的模具。最终锻造作业可使零件完全密实，所以最终产品的材料性能是令人满意的。冷等静压的预成形坯也可以通过轧制或挤压达到完全致密。

近终形坯的冷等静压成形是经济的。它可将制造零件所需的材料重量和切削加工量减小到最低限度。鉴于难以定量

地预计加工过程中收缩的精确位置与大小，在制成精确形状以前，可能需要用几个模具进行试验。公差最终可达 1%左右。

6.4 冷等静压的应用

零件一般都不是在冷等静压状态下使用的，需要通过烧结将密度和强度增高到最终值后才能使用。

冷等静压主要用于以常规金属加工工艺难以制造的金属。典型的冷等静压的应用有钨、硬质合金、钽、高速钢、钛及铝。冷等静压制的零件常常需要进行进一步加工，以改进材料的性能。一些应用，诸如金属过滤器，需要特定数量的孔隙度，但是，在大多数应用中，都希望零件的密度接近理论密度。

用冷等静压制造的金属过滤器，包括壁厚度很薄且相同的长管，具有规定的孔隙度。这些过滤器是由青铜、黄铜、不锈钢、Inconel 合金、Hastelloy 合金、Monel 合金及钛制造的。

钛及其合金昂贵，并且难以切削加工，因此，将钛压制成近终形或锻造的预成形坯，可得到相当大的经济效益。冷等静压也用于制造预成形坯，然后，再将之挤压成精密型材。具有一定孔隙度的钛零件制作为外科手术植入物得到了愈来愈多的应用。另外，冷等静压的钛零件或者以烧结状态应用，或者通过后续工序完全致密化后再使用。

钛预成形坯省掉了成形零件所需要的锻造工艺。借助于模具方面的进展，有 1 000 多个孔的多孔盘都可进行冷等静压成形。在最终的切削加工工序中也可降低成本，因为冷等静压和烧结的零件比相应的锻造零件容易切削加工。

可进行冷等静压的另外一种难以制造的材料是高速工具钢。在 200 ~ 300 MPa 的压力下，可将经退火的粉末（粒度小于 500 μm）压制成相对密度为 60% ~ 65% 的坯料。常规工艺制造的刀具和由冷等静压 - 挤压制造的刀具的对比切削试验（连续车削，继续车削，钻削及铣削）表明，冷等静压的材料，其性能等于或优于普通高速工具钢。

碳化钨 - 钴硬质合金：这类合金实际上是可进行冷等静压制的另外一种难加工材料。为增高抗震能力，可将钴含量高的碳化物 - 钴硬质合金，冷等静压成大型的薄板轧辊。冷等静压还使轧辊可在预烧结状态下进行切削加工。

金属钨、钼都是由粉末生产开始的，因为它们难以熔化和铸造。在产品的生产过程中，可以用冷等静压将钨、钼粉压成坯料或条料。用这种方法能生产出较大的粉末冶金坯料，随后烧结和热轧成薄板，或拉拔成丝，或锻造成其它制品。另一方面，可将钨粉等静压成近终形的零件，然后烧结。

可用冷等静压制来制造形状复杂的零件。用这种方法可制造不需要进一步进行切削加工的带螺纹的钢套。对铁基粉末冶金材料还一直在用冷等静压压制梯形螺纹。

编写：林 涛（北京科技大学）
黄坤祥（台湾大学）
林育全（台湾大学）

第 2 章　金属粉末轧制

辊压或粉末轧制是指用轧机连续压制金属粉末。在这种工艺中，是将金属粉末从料斗供给一对轧辊，以制成连续的（未烧结的）生带坯或生板坯。要将之制成具有所要求的材料性能的最终产品，还要用烧结（加热）和再轧制进行进一步加工。利用这种工艺可制成完全密实的或具有所要求的孔隙度与孔隙大小的带材。

与对模压用粉末所要求的性能相比，轧制用粉末的理想特性是：为保证最终产品的一致性，流动性很重要；柔软性和粉末颗粒形状的不规则性可增高生坯强度；颗粒大小与粒度分布皆影响生坯强度。适于辊压的金属粉末有：元素粉末，在烧结时进行均匀化的元素粉混合物或元素粉与合金化粉末的混合物，含有非活性添加剂的和用标准熔炼与铸造工艺不能生产的混合物，以及预合金化的雾化粉末。

雾化能够生产单个颗粒成分均匀一致和内部结构好的粉末颗粒。用辊压粉末制造的带材，可以制造晶粒细小的、干净的及整卷带材均匀一致的材料。

1　粉末轧制与致密金属轧制的区别

金属粉末轧制实质上是一个连续的压制过程。粉末不断地通过位于同一平面但转动方向相反的两个轧辊的缝隙之间，并依靠轧辊的压力将其轧制成具有一定力学强度的多孔性板、带材。

按带材出辊方向的不同，粉末轧制可分为三种形式：垂直的、水平的和倾斜的，其中以垂直方向的粉末轧制方法采用得较为普遍，并且与其相关的轧制原理和工艺问题研究得也比较系统。图 4.2-1 为垂直方向的粉末轧制示意图。

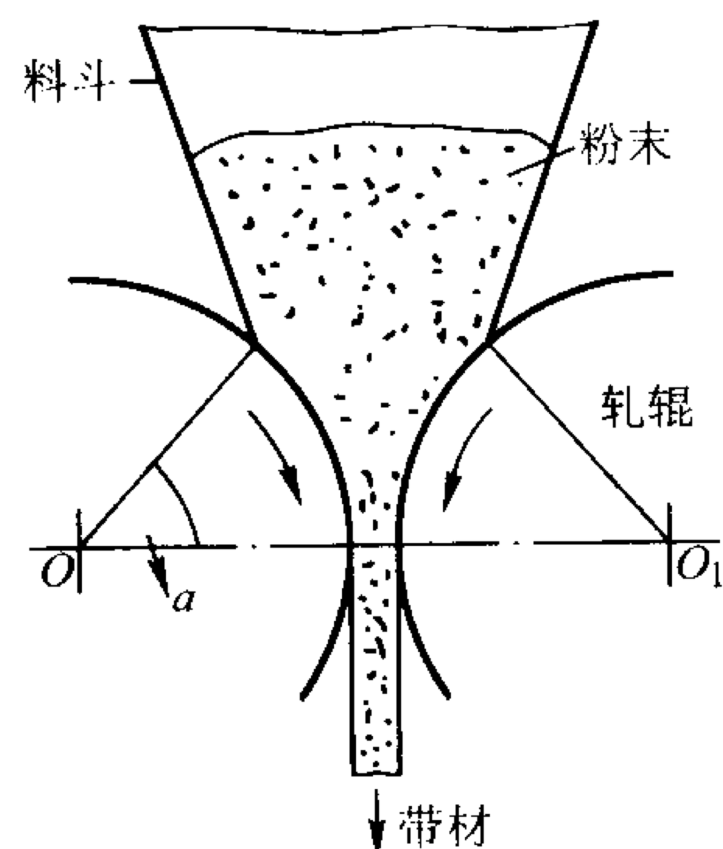


图 4.2-1　垂直方向的粉末轧制示意图

粉末轧制的原料是一种具有一定流动性的分散颗粒或团粒组成的不连续的松散体。在粉末轧制过程中，整个粉末体在压力作用下的性状，实质上与致密金属的轧制不完全相同。因此，金属粉末轧制与致密金属轧制相比，在成形原理上有它的特点。

致密金属轧制前后只是金属体形状的改变，而体积不变。金属粉末轧制就像其它任何粉末压力加工一样，是建立在颗粒间有孔隙存在的基础上。在轧制压力作用下，粉末颗粒相互移近和重新排列，颗粒间所含气体也不断逸出。结果，粉末颗粒间的孔隙减小，粉末体被压实成为具有一定密度和一定力学强度的连续的多孔性板、带材。实践表明，原始松装密度为 1.14 g/cm^3 的电解镍粉末，在工作辊径为 14 mm的四辊轧机上进行一次轧制（单位轧制压力 100 MPa）成形后，就可成为密度是 3.6 g/cm^3 的多孔性带材。每克粉末所占有的体积，由松装状态的 0.88 cm^3 减小到 0.28 cm^3。由此可见，致密金属轧制前后金属体积相等的这一原理不适用于金属粉末的轧制，金属粉末轧制遵守轧制前后金属粉末重量相等这一原理。

2　粉末轧制变形区的形成

在垂直方向的金属粉末轧制中，依据粉末在轧制变形区所处状态的不同，通常又将整个粉末轧制变形区划分为三个区段，即供料区、粉末滑移区和压实区（图 4.2-2）。在这三个不同区段里，相应出现有粉末的流动、滑移和粉末体的压实。

在供料区内，粉末依靠自重下流，贴近辊面的粉末为辊面的摩擦所带动。就是说，漏斗内的粉末颗粒移动有两个基本方向：位于漏斗中心部位的粉末颗粒沿垂直方向下落，而贴近辊面的粉末层则产生横向弧形移动。随着粉末的下落和向变形区移近，它们的移动速度逐渐加快。在这一过程中，松散的粉末开始进行重新排列，并由于某些振动，而引起粉末更加密实的堆积，其密度由原来松装时的密度逐渐增大到粉末的振实密度。但此时粉末颗粒之间尚未构成联接，整体粉末仍然处于一种松散状态。应该指出，在供料区内，粉末颗粒向变形区流动的特点，在很大程度上取决于粉末开始的供料厚度和轧制方式。

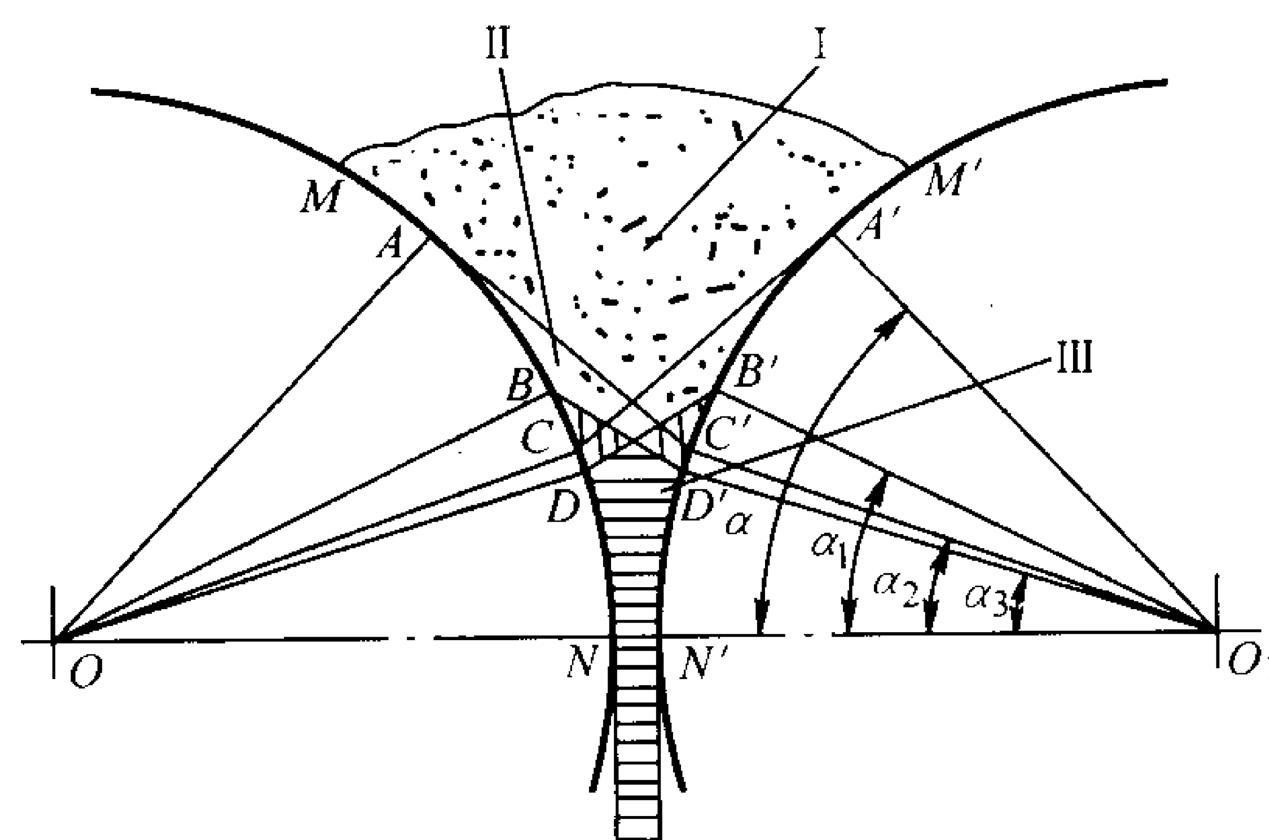


图 4.2-2　金属粉末轧制变形区的形成

Ⅰ—供料区；Ⅱ—滑移区；Ⅲ—压实区

滑移区是指部分金属粉末间发生相对移动的区域，包括从最上部至最下部（图 4.2-2 中 AC'和 $A'C$ 到 BD'和 $B'D$）的滑移线所包围的区域。所谓滑移线就是各部分粉末层间在相对滑移时所行进的路线。因此，滑移区实际上是由许多粉末层相对滑移时最上面和最下面的滑移线所构成的粉末条带区。

在滑移区内，粉末颗粒向压实区移动逐渐加快。原来处于料斗内开始布料的粉末水平层，随着轧制过程的进行，破坏了其层次间的连续性，继而出现粉末层间的滑移，使贴近辊面的粉末开始沿滑移线向变形区移动，而被滑移线切断的中心部位的粉末，则仍沿垂直方向向下移动。不过它的移动速度要低于贴近辊面的粉末的移动速度。随着粉末层的下落，粉末沿滑移线的移动速度也逐渐加快。同时，使沿滑移线向前移动的粉末层厚度加厚。粉末滑移的厚度通常取决于粉末颗粒大小和形状，而滑移区的长度则与供料方式（自由供料或强制供料）有关。

在此区段内，随着粉末颗粒向前移动速度的加快，轧制

压力逐渐增大，粉末体内部颗粒间的孔隙逐渐减少。这时粉末颗粒间已经产生了一定的联接。

压实区的形成与滑移区的形成一样，也是由于在两个轧辊之间形成一抑制变形区的结果。在形成抑制变形区的同时，除与轧辊表面接触的粉末层外，所有粉末都被压实到振实密度，粉末的内摩擦角也逐渐增大。由于粉末内摩擦角的增大，使侧压系数和滑移线倾斜角以及压实角相对减小。接触表面层平衡条件破坏的结果，又使抑制变形区缩小，并形成了新的边界滑移线 BD' 和 $B'D$。这时 BD' 和 $B'D$ 就成为粉末滑移区和压实区的边界线，而在新的变形条件下，这一边界线所对应的轧辊中心角分别称为 α_1 和 α_2（图 4.2-2）。

在压实区内，由于轧制压力急剧增大，粉末颗粒进一步相互靠紧和镶嵌，颗粒间的接触面积增大。这时颗粒间已产生较好的联接，粉末体被轧制成具有一定密度与力学强度的多孔性板、带材。

3 金属粉末常规轧制成形法

依据粉末轧机两工作辊放置方式的不同，粉末轧制可以垂直、水平或与地平面成一定角度的三种方式进行。

垂直轧制粉末时，轧机两轧辊是水平放置的，如图 4.2-3a 所示。在两轧辊的上方，通常都配置一个具有一定结构的贮存和供粉的料斗。料斗中的粉末可借助自重自由地向轧制变形区移动，或者以一定方式（如加外力）将粉末推向变形区等方法来保证粉末轧制工作正常进行。

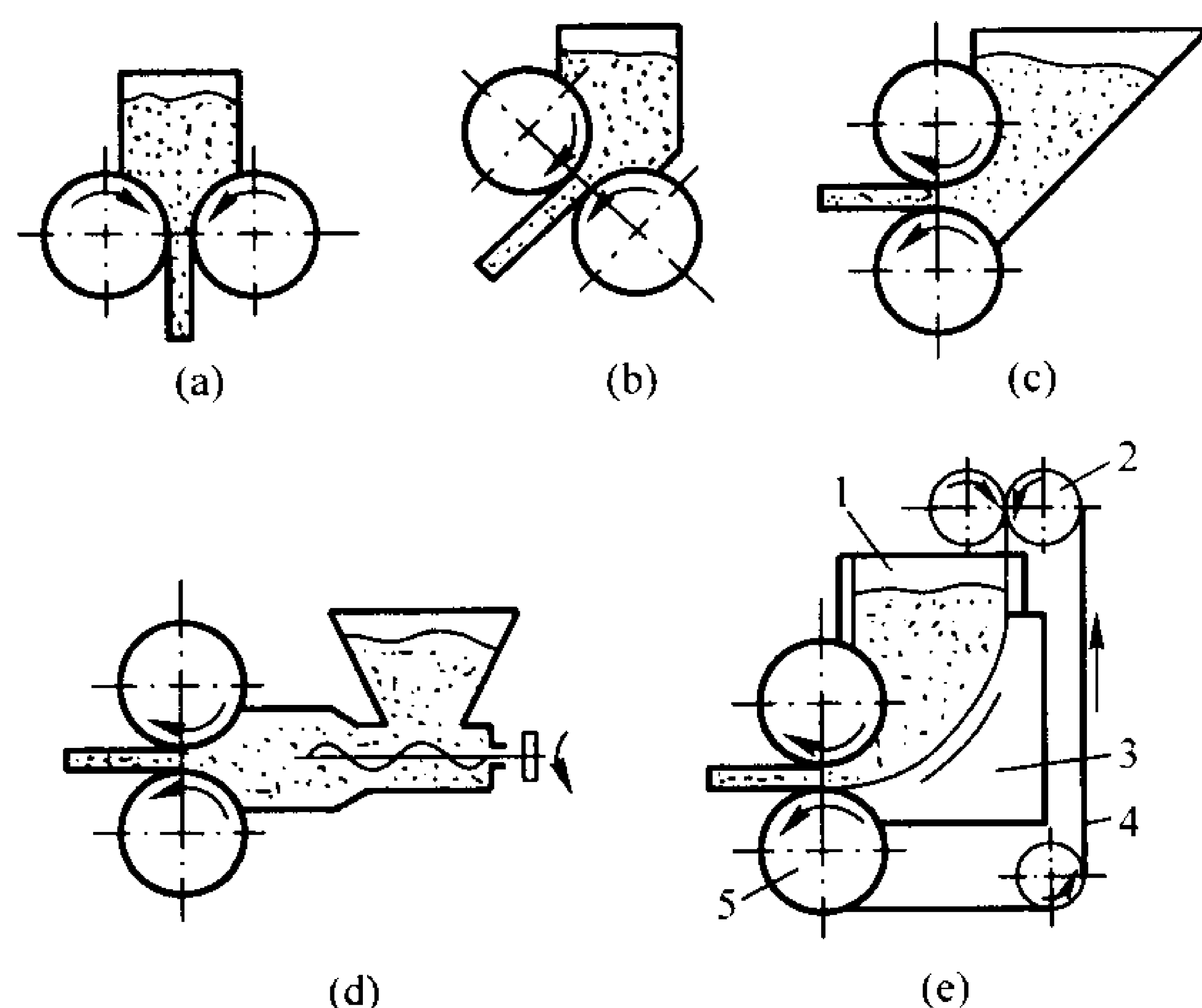


图 4.2-3 几种粉末轧制方式示意图

以水平或与地面成一定角度的倾斜方式轧制粉末时，主要是依靠轧辊的转动，借助粉末与轧辊表面间的摩擦作用将粉末带入变形区，如图 4.2-3b、c 所示。在水平方向轧制粉末时，两轧辊是上下放置的，金属粉末被轧辊的咬入，主要是借助下轧辊实现的，因而在其它条件相同的情况下，由于金属粉末被轧辊咬入量的不同，水平方向轧制所得带材的密度通常比垂直轧制粉末带材略低；在密度相同情况下，厚度较薄，如表 4.2-1 所示。

表 4.2-1 相同辊径水平和垂直轧制粉末所得带材的厚度

轧辊辊缝/mm	粉末带材厚度/mm	
	垂直轧制	水平轧制
0.25	0.44	0.33
0.37	0.53	0.45
0.50	0.64	0.57
0.62	0.74	0.68

应用外力将粉末连续地推向变形区的水平轧制粉末方法，通常称作强制喂料轧制，如图 4.2-3d 所示。最简单的强制喂料轧制方法是借助一组螺旋推进装置将金属粉末推向轧制变形区。事实上，因为被推向轧制变形区的松装粉末已受到了某种程度的预压，因而在其它条件相同的情况下，强制喂料轧制方法可以获得密度较高、厚度较大的粉末生带材。此外，这种轧制方式允许采用较高的粉末轧制速度。

图 4.2-3e 是另一种水平轧制结构。这种结构包括一个与轧辊 5 相接触的闭合金属钢带 4、输送滚轮 2 和放置于料斗 1 下方的内表面呈圆弧状的导向板 3。输送滚轮 2 的速度一般要略大于轧辊 5 的速度，以保证金属钢带 4 紧贴于导向板 3 的内表面。为改善金属钢带和导向板间的摩擦条件，可在两者接触的表面间进行涂油润滑。这一结构的工作原理是：闭合金属钢带向轧辊方向行走的过程中，可将与其接触的金属粉末或粉粒连续不断地带向轧制变形区，以保证粉末被连续地轧制成金属板、带材。这种结构也常用来热轧金属粉末或粉粒，因为它能避免在应用螺旋推进装置热轧金属粉末时所常发生的螺旋叶片与热金属粉末间的粘结现象。

依据粉末轧制变形区结构的不同，金属粉末冷轧方法又可分为如图 4.2-4 所示的几种轧制方式。图 4.2-4a 的轧制变形区结构是一种比较简单的中心对称式轧制变形区图形；而图 4.2-4b 所示的轧制变形区结构，则由于第二个轧辊辊径的增大，使轧制对称式变形区图形发生了显著的变化。因为一个轧制辊辊径增大后，会引起粉末轧制压实区和轧制角的增大，如图 4.2-5 所示，而随着压实区和轧制角的增大，最终将导致金属带材厚度和密度的增加。但从图 4.2-6 又可看到，由于一个轧辊辊径的增加而引起的轧制角的增大是有一定限度的；当它达到某一临界值时，轧制角将不会进一步增大。

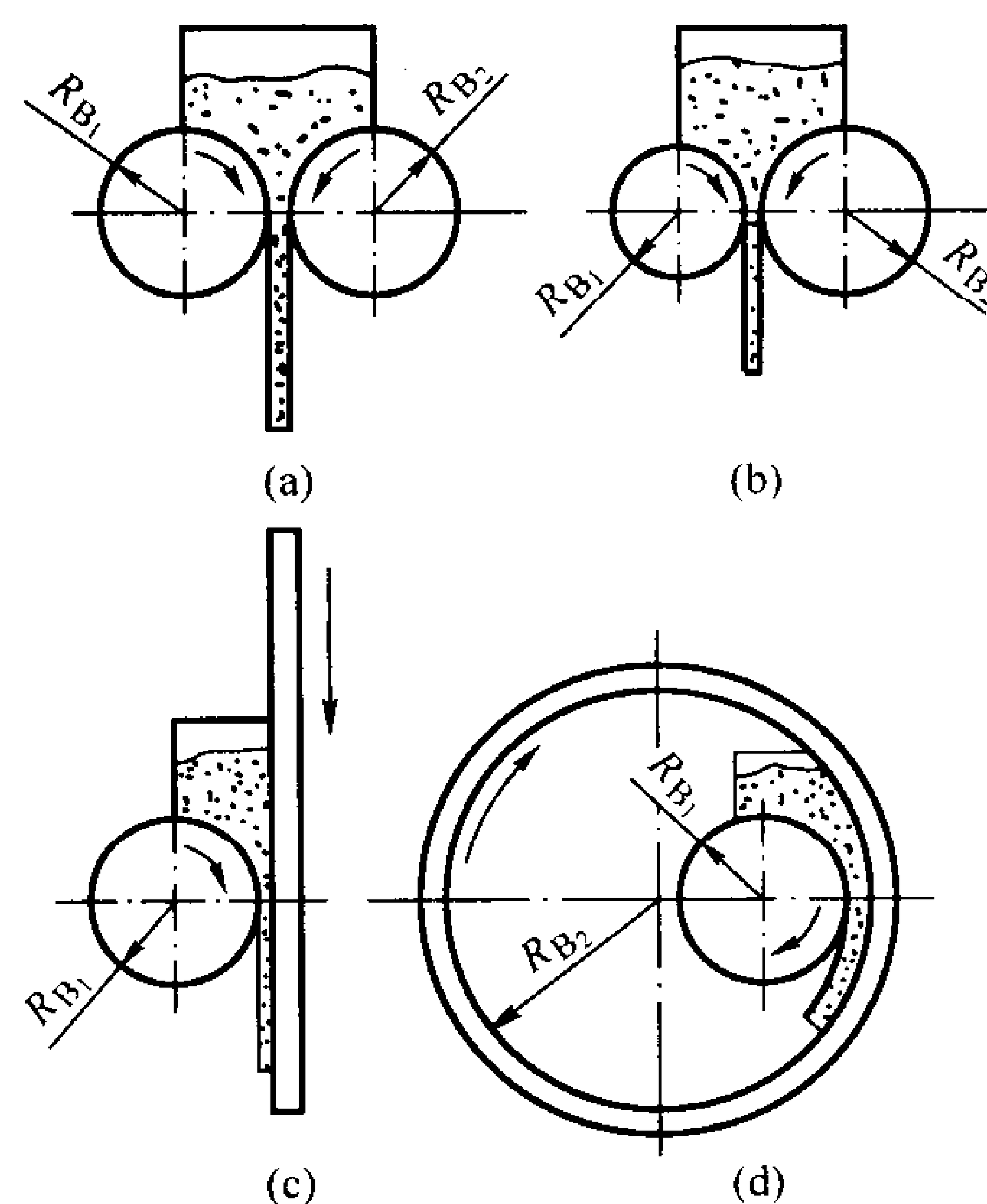


图 4.2-4 几种不同粉末的轧制变形区结构

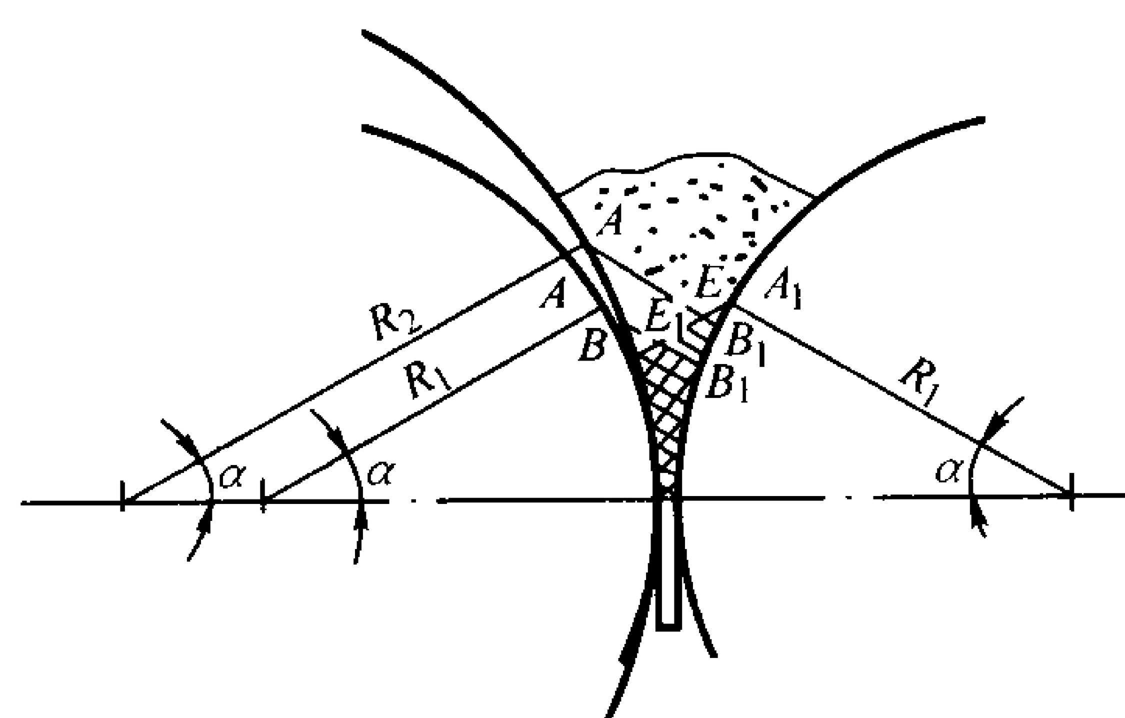


图 4.2-5 增大一个轧辊辊径对轧制变形区结构的影响

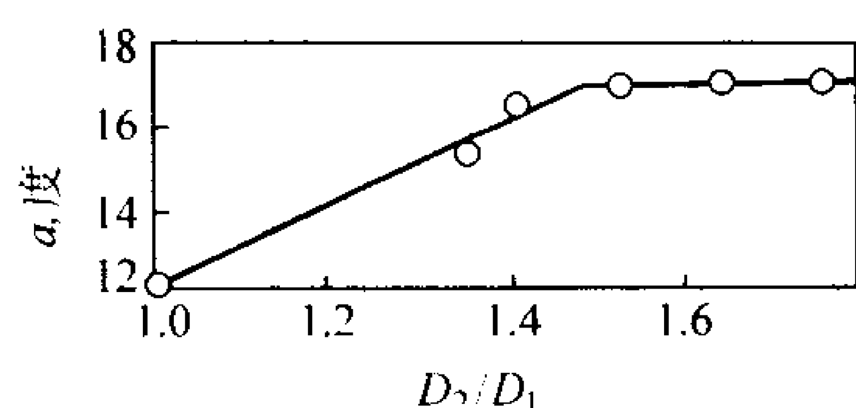


图 4.2-6 轧制角与两轧辊辊径比值间的对应关系

如果从两轧制辊辊径间的比值 D_2/D_1 考虑，那么图 4.2-4c 中的两轧辊辊径比为 $D_2/D_1\approx\infty$；显然，这已明显地超过了所谓两轧辊辊径比值间的临界范围。特别是图 4.2-4d 的结构，它从根本上改变了通常所采用的两个圆柱形轧制辊轧制粉末时的那种轧制成形状态。

B.П. 卡达欣斯基（Катацинский）在 175 mm 辊径的轧机上轧制铁粉末时所得的实验数据表明：如采用图 4.2-4a 的轧制方法，当增大一个轧辊辊径时，最终可使轧制角 α_1 从 10.5°～13.0°，增大到 15°～17.5°，大约增大 40%。若轧制辊辊径仍为 175 mm，而采用图 4.2-4c 的轧制方法，那么还会使轧制角进一步增大到 18.7°～21.8°，约增大 80%。此外，如果从提高轧制带材生产率的角度考虑，若采用两轧辊轧制成形，而在两轧辊辊缝间加入金属载带的轧制方法只要在轧制粉末时向金属载带两侧同时喂入金属粉末，而粉末又不与载带发生机械咬合，那么当带材出辊并自行脱离载带后，就可获得两条性能相同的粉末带材。

表 4.2-2 是在 175 mm 辊径轧机上轧制铁粉末时所得的实验结果。从表中可看到，在粉末带材密度大致相同情况下，采用图 4.2-4c 的轧制方法比采用图 4.2-4a 的轧制方法所得带材的厚度大约高出 50%。

表 4.2-2 金属载带对所得轧制带材厚度和密度的影响

序号	载带及其厚度 /mm	相同时间内所得带材的条数	粉末带材厚度 /mm	粉末带材密度 /$g\cdot cm^{-3}$
1	无	1	0.95	7.40
2	无	1	1.20	6.00
3	无	1	1.45	5.30
4	1.5	2	1.44	7.40
5	1.5	2	1.65	6.45
6	1.5	2	1.75	6.15
7	1.5	2	1.83	5.60

4 粉末轧制法生产多孔性和致密板、带材的几种工艺方案

应用直接轧制粉末方法生产多孔性和致密板、带材，通常包括两个主要工序：金属粉末的轧制成形和粉末生带材的烧结。

在轧制粉末多孔性材料时，依据原始粉末或对成品带材性能要求的不同，可选择如图 4.2-7（1）、（2）、（3）中的任意一种方法。其中方案（1）、（2）的特点是粉末轧制和生带坯的烧结两工序分开进行，即先把金属粉末在轧机上轧制成形（采用水平或垂直方式轧制均可），成形后的生带坯直接在卷取机上成卷，或被切割成具有一定形状和尺寸的片状坯料，然后再在不同形式的烧结炉中和适当气氛下进行烧结。方案（1）、（2）中的粉末轧制和带材的烧结两工序是分开进行的，两工序互不影响。方案（3）则把粉末轧制和生带坯的烧结连成一线。当垂直或水平轧制出的生带坯一经出辊后，就直接喂入烧结炉进行烧结。烧结后的带材可直接成卷，或被切割成所需要的形状和尺寸。因为这一方案是将粉末轧制成形和带材的烧结过程连在一起进行的，因而它有利于实现生产的机械化和自动化，生产率也比较高，但其缺点是各工序的同步性要求比较严格。

生产高孔隙度的带材通常还需要向粉末混料中加入一定量的造孔物质，通称造孔剂，如尿素、甲基纤维素、碳酸氢铵等。为使多孔性带材具有平整光滑的表面，为了调整带材的孔隙度及厚度，也可把烧结后的带材在两辊轧机上进行再次轧制，把带材压下到所要求的厚度和孔隙度。

生产致密金属粉末板、带材与生产多孔性材料不同。因为由金属粉末直接轧制成的生带坯，其内部都含有一定量的孔隙，要消除这些孔隙，还必须对粉末多孔性带坯在冷的或热的状态下进行多道次的致密化轧制。烧结带材经过再次轧制后，密度一般都有较大的提高，但要接近和达到 100% 的理论密度，必须使烧结带材相对压下量的总和超过 50%。

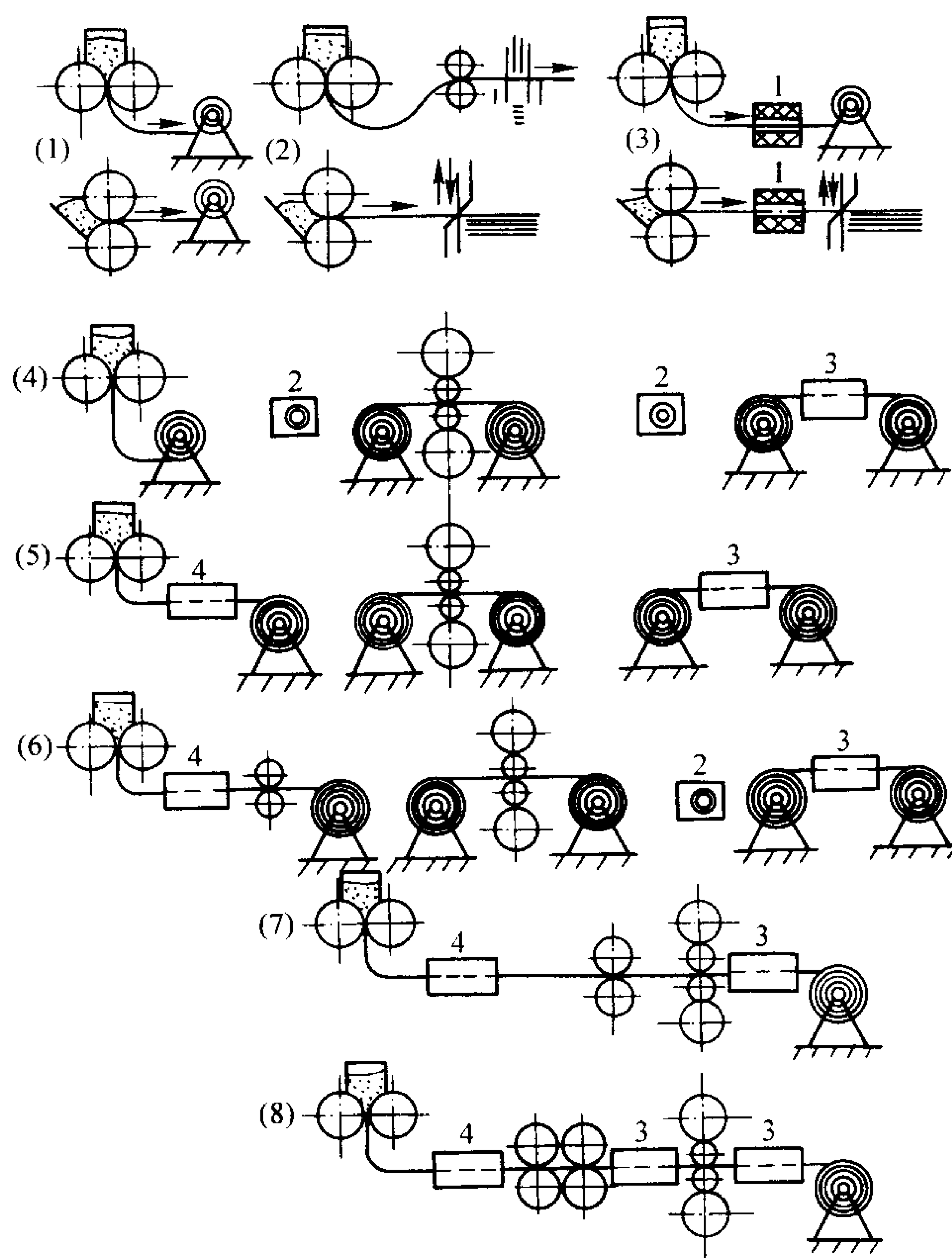


图 4.2-7 粉末轧制法生产多孔和致密板、带材的工艺流程
1、2—箱式烧结炉；3、4—连续式烧结和退火炉

粉末烧结带材的致密化轧制，可在一台或两台以上的机组中进行多道次轧制。采用几个机架或轧制多少道次，主要取决于被轧带材的可轧制加工性能及所要求的成品带材的厚度。图 4.2-7（4）、（5）、（6）方案都是采用一台四辊轧机进行多道次的轧制方法。每道轧制后需要进行退火和改变轧制方向。烧结带材在致密化轧制过程中，一般都采用比轧制金属粉末时要高得多的轧制速度。

如果致密化轧制在两机架或三机架上连续进行，如图 4.2-7（7）、（8）所示，那么带材经过两道次或三道次轧制后，也需要进行中间退火，而退火的方式多采用效率较高的带式烧结炉。

5 粉末轧制材料的烧结

粉末轧制生带坯的力学强度比较低，通常都要进行烧结。在烧结过程中，由于金属粉末颗粒间产生内凝聚和原子间的扩散作用，生带材的力学强度、密度和塑性等都有较大的提高，给带材的进一步切削加工创造了必要的条件。

对于如何选择粉末生带坯的烧结温度和保温时间，人们的看法并不完全一致。但多数人认为，烧结温度可取(0.7~0.85)$T_{熔}$（$T_{熔}$ 指金属或合金的熔化温度），而烧结保温时间则随粉末材质和带材厚度的不同，大约在几十秒甚至到几小时之间。

影响粉末轧制带材烧结体性能的因素很多，诸如原始粉末的粒度及其组成、松装密度、比表面积、粉末的化学成分，以及生带坯的密度和厚度等，要选择好烧结制度，最好对批量轧制的粉末带坯进行少量试样的预先烧结试验，以确定最佳烧结温度范围和合理的保温时间。至于炉内烧结气氛，对绝大多数金属带坯来说，都要求是还原气氛或惰性气体或真空，以防止金属或合金材料氧化。此外，关于烧结设备可依据粉末轧制材质和生产方式（如连续生产或不连续生产，水平轧制或垂直轧制）的不同，选用各种不同结构的烧结装置。

5.1 粉末生带坯烧结炉

图 4.2-8 是一种结构比较简单、并具有代表性的连续式带材烧结炉。这种连续式烧结炉的操作特点是：生带坯先从一个缝隙较小的入口处进入烧结炉，带坯的向前运行主要依靠安装在带材出口一侧的一对逆向转动的牵引滚轮。生带坯在炉内的烧结时间主要取决于牵引滚轮的旋转速度。炉内需要通入保护气氛（如氮、氢或氢－氮混合气体及氩气等）。这种烧结炉的炉体总长为 1.5 m，可烧结宽25~100 mm的各种类型的粉末轧制生带坯。烧结后的粉末带材，在经过牵引滚轮后可直接走向直径为 300 mm 的卷取机，卷取机的最大工作张力不超过 10 N，下同)，卷取带卷的质量为 15~35 kg。

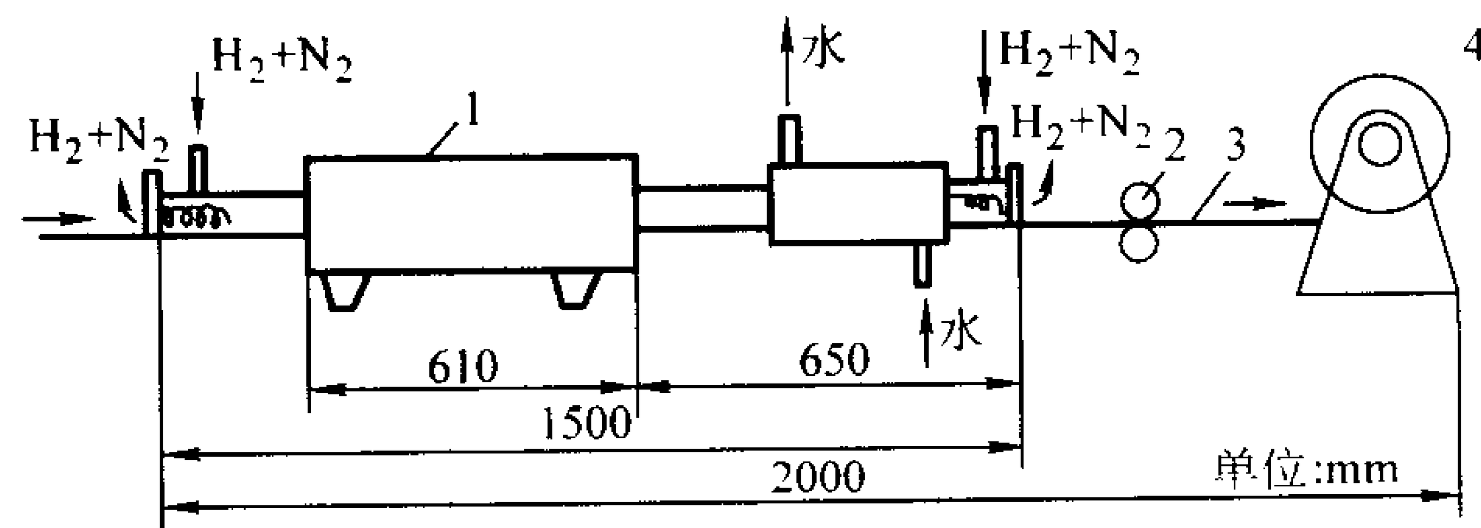


图 4.2-8 连续式粉末带材烧结炉

1—炉体；2—牵引辊轮；3—粉末带材；4—卷取机

烧结温度和烧结时间是生带坯烧结过程中的两个互有影响的主要工艺参数。采用提高烧结温度和适当缩短烧结时间，或增长烧结时间而适当的降低烧结温度的方法，烧结带材都可获得相同性能。

5.2 烧结时间对粉末带材性能的影响

关于烧结时间对轧制粉末材料性能的影响，可从下列实验中看出。把在直立式 200 mm 辊径轧机上所生产的铜粉末带材作为实验用金属带材，带材厚度 0.6 mm。把铜粉末带材在 1 000℃下，以 20、27、45、65、112 和278 min的不同保温时间烧结后，得到了如图 4.2-9 的实验结果。

从图 4.2-9 中可看到，在带材烧结的前 60 min，粉末带材的抗拉强度、伸长率和密度都有明显的增加，其后随着烧结时间的延长材料的物理－力学性能的增长明显减慢。

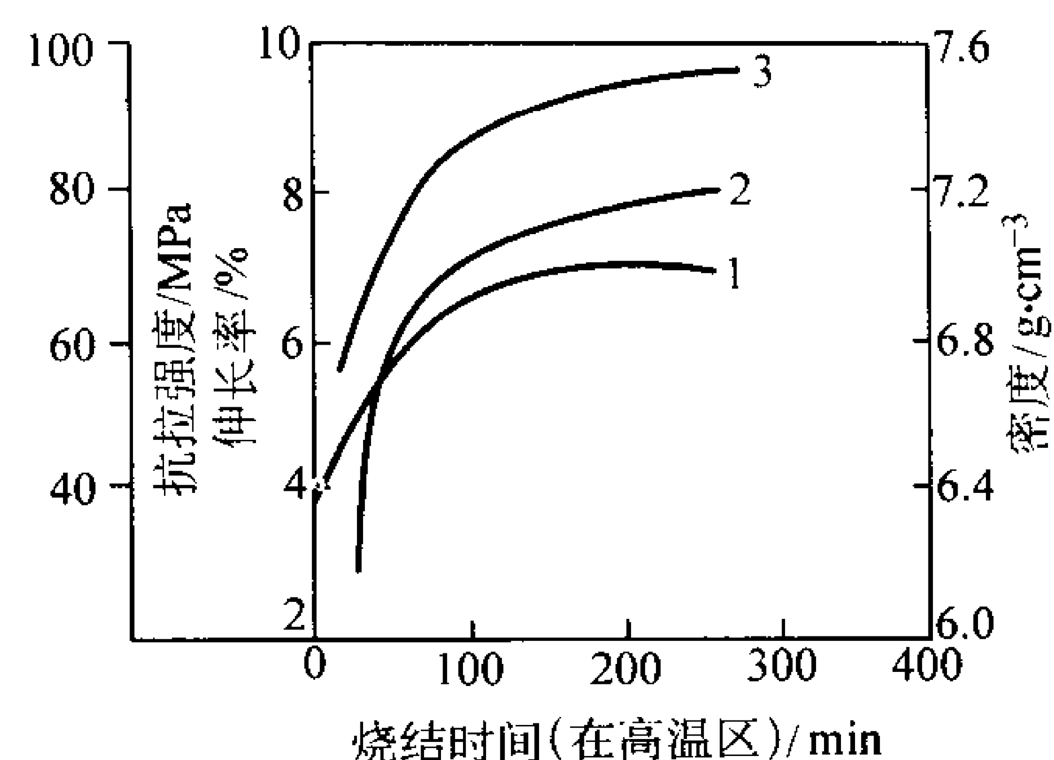


图 4.2-9 烧结时间对铜带材性能的影响

1—带材密度；2—伸长率；3—抗拉强度

5.3 烧结温度对粉末带材性能的影响

为考察烧结温度对材料性能的影响，可把性能相同的铜粉末生带坯在 500、605、675、750、825、900 和 1 000℃的不同温度下，都保温 125 min。从烧结带材的微观结构可看出，在低于 750℃的烧结试样中，没有发现粉末颗粒本身具有某种可观测到的明显变化。但当温度高于 750℃时，发现位于粉末颗粒间的孔洞出现了某种程度的球化过程，并且这一过程大约在 1 000℃时全部结束。

在图 4.2-10 中可以看出，在温度低于 750℃时，随着烧结温度的提高，烧结带材的物理－力学性能逐渐增加，而在较高温度下物理－力学性能增加得更快。

此外，从下列的实验数据中还可看到，烧结过程对铁粉末带材的物理－力学性能的强烈影响。

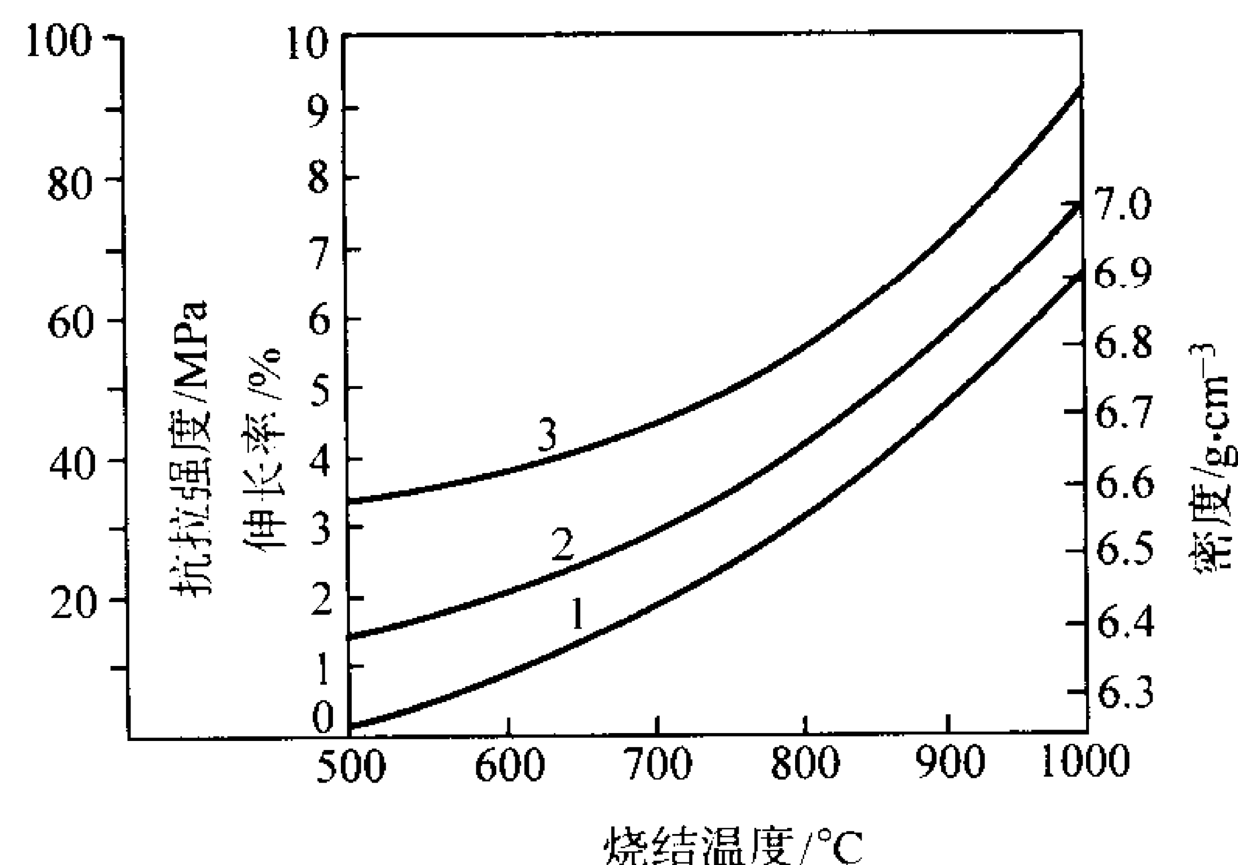


图 4.2-10 烧结温度对铜带材性能的影响

1—密度；2—伸长率；3—抗拉强度

例如，抗拉强度只有 9 MPa 的铁粉生带坯，经1 100℃短时间烧结后，抗拉强度可增大到 32 MPa；当烧结温度增加到 1 200℃时，抗拉强度可提高到 37 MPa。当把烧结后的带材，再经过 5 道次轧制后，其抗拉强度可提高到 316 MPa，伸长率可达 25%。

由 18-8 型不锈钢粉末轧制成的生带材，也具有一定的力学强度和韧性，可以直接进入烧结炉进行烧结。图 4.2-11 示出了烧结温度和烧结时间对厚度为 0.4 mm、密度 5.5 g/cm³ 的 18-8 型不锈钢粉末带材性能的影响。从图中可看出，随着烧结温度的提高（高至 1 200℃或 1 300℃时），带材的抗拉强度和密度的增长速度非常明显，并且烧结保温时间的影响也表现得非常突出。但在较低的烧结温度（如 1 080℃和 1 140℃）下，烧结时间对带材抗拉强度的影响就不够明显。

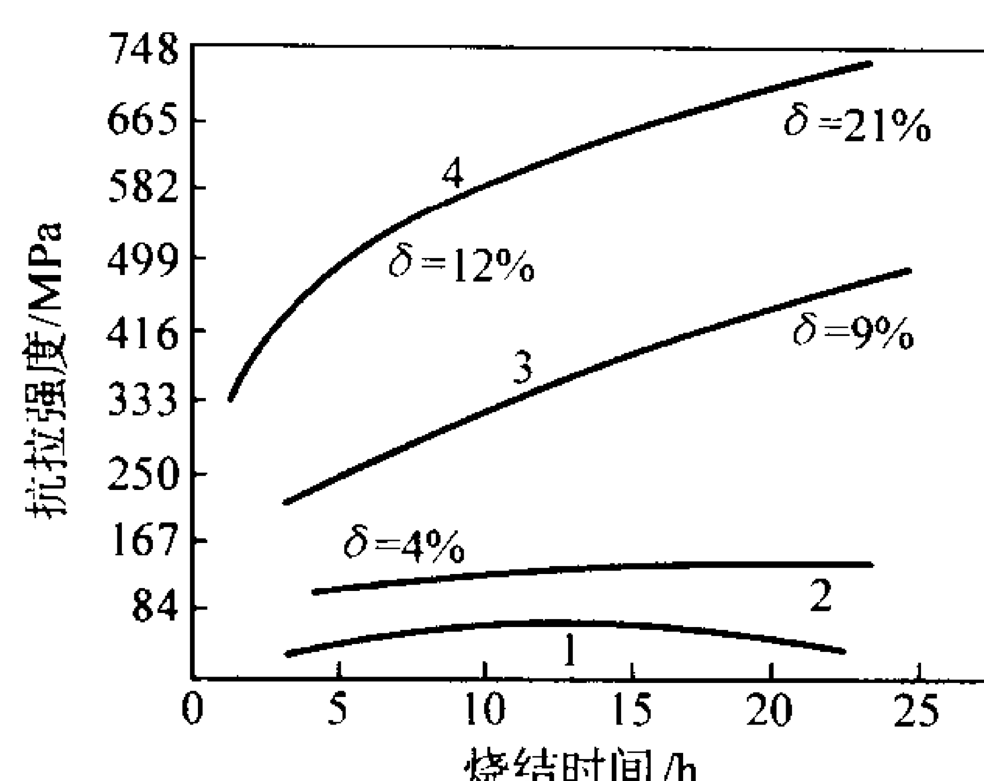


图 4.2-11　烧结制度对 18-8 型粉末不锈钢带性能的影响

1—1080℃；2—1140℃；3—1200℃；4—1300℃

经 1 300℃烧结 24 h 的 18-8 型不锈钢带材，其最高伸长率可达 21%；烧结带材的密度约等于 7.14 g/cm^3（相当于理论密度的 90%）。应当指出，这些数据只表示生带坯烧结后的性能，即烧结带材还没有经过进一步的冷轧和退火。

5.4　粉末生带坯高温短时间烧结的可能性及其应用

在连续式烧结炉对粉末轧制带坯进行连续烧结时，通常都采用较高温度下的短时间烧结工艺，所需烧结时间比在钟罩式炉中进行成卷批量烧结（通常要 1～3 h）时间要短得多。关于粉末带坯采用高温短时间烧结的可能性，可从下述实验中得到证实。把还原铁粉轧制成的薄带坯，切割成宽 20 mm，长 120 mm 的试样，然后把试样放在坩埚烧舟中，在氢保护的炭管炉内于 950～1 200℃下进行短时间烧结（保温时间为 5～60 s），然后在氮气中冷却到室温。所得烧结带材的力学强度与烧结时间和烧结温度间的关系，如图 4.2-12 所示。

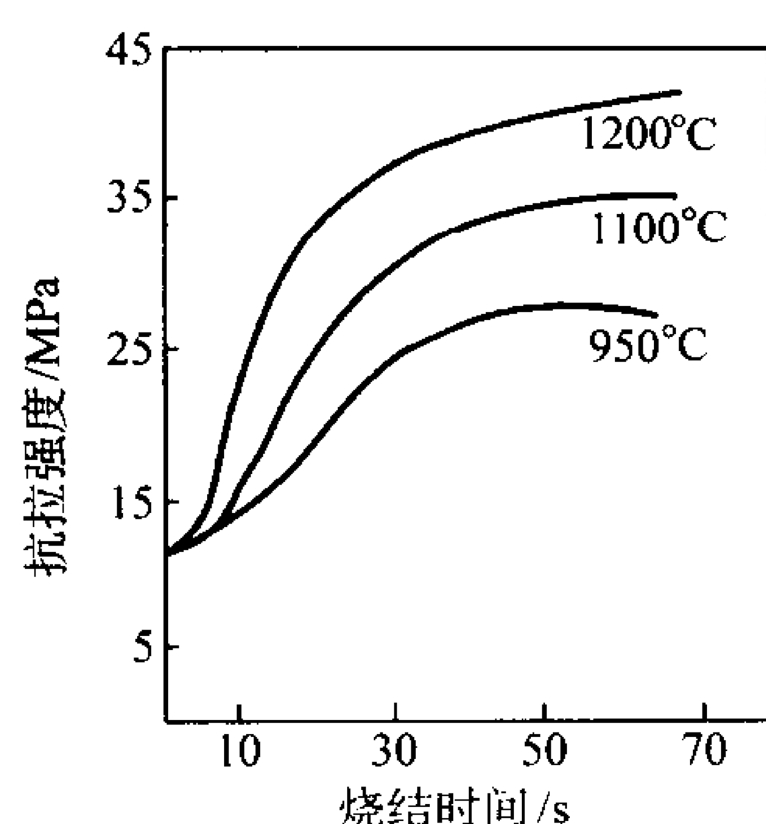


图 4.2-12　烧结温度和保温时间对带材抗拉强度的影响

从图 4.2-12 中可清楚地看到，短时间烧结时，材料的力学强度与烧结温度间的相互作用非常明显。试样的最初强化过程是在较短时间内发生的，且随着烧结温度的增高材料力学强度增加明显加快。如果要使带材的抗拉强度达到或接近 30 MPa，烧结温度采用 950℃时，需要保温 70 s，而烧结温度若提高到 1 200℃，只需要 12 s，即大约缩短 5/6 的烧结时间。图 4.2-12 中各曲线的最初拐点（即最初几秒内抗拉强度的微量增加），可理解为使试样加热到烧结温度所需要的时间。

此外，可采用生带坯的直接通电烧结法研究在更短时间间隔内进行高温烧结。例如，将宽为 10 mm 和长度较长的试样放在一个密封的金属容器中，先进行抽空，然后通入保护气体，接着直接给试样通电，试样立即在短时间内被加热到很高的温度。同时借助电阻调节器，可以进行加热速率范围更加广泛的试验研究。

试验时，关于烧结温度和时间的控制，可采用阴极射线示波装置；温度的测量可用光电管。由试样加热后所放出的辐射热，通过观测孔再经凸透镜聚焦后，进行光学测温；而与热辐射能量成正比关系的激发光电电流，可通过电子管放大，而电压值的变化又将引起阴极射线的垂直位移，如将这一过程进行时间控制，就可记录下试样的烧结温度随时间变化的关系。这一装置是结构比较简单和操作方便的一种高温烧结试验设备。RZ 型铁粉末轧制生带坯的高温短时烧结就是在这一装置中进行的，烧结温度为1 200℃和1 400℃，所得结果如图 4.2-13 所示。实验时阴极示波器所指示的持续时间刻度值为 1 s。在 1 400℃时，经过 1 s 烧结后，可观测到试样已发生了明显的强化作用，即经过 1 s，铁粉带材试样的抗拉强度已增至 60 MPa。由此可以得出这样的结论：粉末轧制生带坯完全可以采用短时高温烧结工艺。在高温下试样的烧结速率十分快，以致在瞬息时间内即可完成烧结。

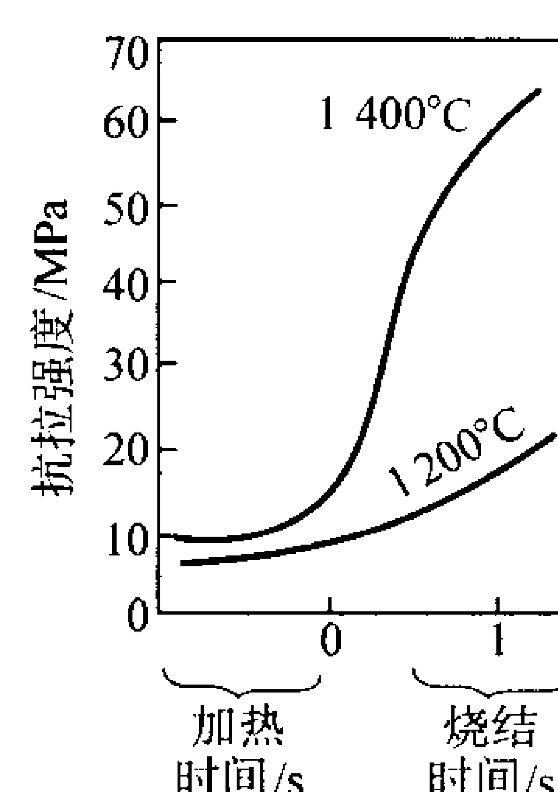


图 4.2-13　高温短时烧结铁粉带材力学强度的变化曲线

综上所述，由粉末轧制成的薄带坯，完全可以采用较高温度和较短时间的烧结工艺。采用这种烧结工艺，不但使烧结带材的速度加快，而且也简化了烧结所用的设备。同时上述高温短时烧结为把金属粉末轧制工序与生带坯的烧结结合在一起的可能性创造了必要的先决条件。

5.5　粉末带材烧结时出现的表面缺陷及其消除方法

在烧结金属粉末铜基板、带时，常在材料的边部密度较高的区域（密度＞8 g/cm^3）出现一些对称分布的气泡。经分析查明，它是在烧结还原反应过程中所产生的某种气体造成的。这种现象在烧结粉末镍基带材时有时也会出现。例如在烧结孔隙度为 20%～26%的羰基镍和电解镍粉末轧制带材时，烧结和轧制温度为 1 100℃，在露点为－30℃的氢保护下，烧结 10～30 min，然后把烧结带材再轧制到孔隙度约为 2%～6%，接着在 850℃下进行 30 min 的退火处理。所用原始粉末的条件是：

材料	氧含量/%	碳含量/%	平均粒度/mm
电解镍粉	0.2	0.05	～0.04
羰基镍粉	0.06	0.02	～0.01

最终，在电解镍粉末烧结带材表面出现了气泡状气孔。这是因为电解镍粉末具有较高的氧含量，在上述烧结轧制制度下，电解镍粉没有得到充分的还原，在带材经冷轧和退火后，由于还原时产生的一些气体的向外排出，就会使带材表面形成了无数气泡孔。当然这种气泡孔很容易在再次轧制中消除，但是，如果金属粉末中的氧未被充分还原，那么在随后氢气中退火时，仍会出现气泡孔。因此，要排除烧结时可能产生的气泡孔，获得表面良好的粉末烧结带材，只有使粉末带材中的残留氧在预烧结中得到充分的还原。

把金属粉末轧制成生带坯，然后再进行生带坯的烧结这种工艺往往被在还原或保护气氛下加热带材并进行带材热轧

所取代。

生带坯的加热轧制，实际上把粉末带坯的烧结和进一步的冷轧致密化过程结合在一起。这样不但简化了由粉末生产带材的工艺过程，而且经过热轧的粉末带材与烧结后再进行冷轧所得带材相比，前者还具有较高的力学强度和较大的密度。特别对一些含有某些金属氧化物的粉末带材（如铬、铝的氧化物等），常在冷轧时出现开裂和分层现象，而采用热轧工艺就会收到良好的轧制成形效果。

生产和实验研究中常见的一些金属和合金粉末轧制带材的烧结时间和烧结温度范围如表4.2-3所示。

表4.2-3　一些常见金属和合金粉末轧制带材的烧结制度

粉末轧制材料	烧结温度/℃	烧结时间
铁	1 100～1 200	4 min
不锈钢	1 300～1 400	4 min
镍	500～1 200	10～60 min
钛	950～1 150	12 h
镍-铁-钼合金	1 200～1 300	数小时
铁-铬合金	～870	～3 h

为提高烧结带材的密度和力学强度，还可采用在超声波振动作用下进行烧结的方法。超声波振动烧结法多在立式烧结炉中进行。当试样从上部进口处向下行进时，路经一个频率为15 kHz，振幅10～20 μm的超声场，试样在超声波作用下进行加热烧结。在超声波作用下烧结后所得的烧结带材与常规粉末烧结带材中的某些气体杂质含量和金属粉末带材密度间的差异，如表4.2-4和表4.2-5所示。

表4.2-4　超声波振动烧结与常规烧结的带材中的几种气体杂质含量比较　%

烧结条件	O	H	N
带材烧结前	0.051	0.002 0	0.014
常规烧结后	0.022	0.001 8	微量
超声烧结后	0.010	0.001 5	微量

表4.2-5　超声波振动烧结与常规烧结的材料密度的比较

烧结保温时间	试样烧结前的平均密度/$g\cdot cm^{-3}$	常规烧结后的平均密度/$g\cdot cm^{-3}$	超声波振动烧结后	
			平均密度/$g\cdot cm^{-3}$	密度平均增长率/%
烧结温度1 073 K				
15	5.24	5.76	6.13	6.43
30	5.21	6.03	6.50	7.80
60	5.28	6.20	6.78	9.30
90	5.22	6.24	6.98	11.80
烧结温度1 173 K				
15	5.36	6.00	6.41	6.85
30	5.30	6.18	6.77	9.50
60	5.25	6.30	7.14	13.30
90	5.32	6.49	7.30	12.50
烧结温度1 273 K				
15	5.26	6.20	6.77	9.2
30	5.33	6.55	7.25	10.06
60	5.21	6.71	7.56	12.20
90	5.30	6.99	7.94	13.60

6　轧制金属粉末用轧机

6.1　粉末轧机的特点

轧制金属粉末用轧机的主要机械部件与轧制致密金属板、带材的两辊轧机相似，包括减速箱、人字齿轮箱、万向接轴、轧辊压下装置及轧辊轴向调整装置等。

进行垂直方向轧制金属粉末时，轧机的两轧辊要安装在同一水平面内。轧制时，金属粉末可借助自身重量自由地向轧制变形区流动。两辊直立式粉末轧机，两轧辊是上下放置的。轧制时，主要借助下轧辊的转动将粉末推向轧制变形区，有时也采用运送带或螺旋推进装置，将粉末喂入轧制变形区。

垂直轧制粉末轧机，两工作辊上方也需要安装一个贮存粉末的料斗和配备各种不同结构的供粉装置，而在粉末带材出辊的一侧，还要安装一个具有一定弧度的光面滑道，使出辊后的生带材沿滑道走向一个水平接料台，在那里可对生带材进行切割、精整，或者直接进入烧结炉和卷取机。

在轧制含有各种不同类型的硬质相混合粉末，或不易成形的球形粉末、类球形粉末时，由于这些粉末板、带材的抗弯强度都比较低，它们出辊后往往承受不了沿接料板滑道进行90°角的弯曲。因此多数实验用粉末轧机，考虑到被轧金属粉末的多样性，都设计有能使轧机机架既能直立又能水平放置或与水平面成一定角度的转动装置，以便使轧制出的生带材，不经90°的弯曲可直接走向接料平台。

在设计粉末轧机时，还应特别注意对轴瓦和轧辊辊颈的保护问题，必须防止金属粉尘自由侵入轴瓦。轧辊的材质，通常都采用滚珠轴承钢、高碳工具钢等材料。为提高轧辊表面的抗磨损性和轧辊的使用寿命，也可采用钢芯硬质合金外套轧辊。

金属粉末轧制工艺用于生产金属材料只不过40几年的历史，轧制金属粉末的轧机还没有标准化和定型化，目前国内外用来轧制金属粉末的轧机类型多种多样。

轧制金属粉末薄带材（厚度小于100 μm）的小四辊轧机，常配备有可控硅直流电源、小功率的直流电动机，以及蜗轮蜗杆减速器、人字齿轮箱和一对万向接轴等减速和传动装置。轧机的机架上备有可以水平和垂直安装用的地脚螺钉孔筒，当改变轧机地脚安装的方向时，可以改变轧机的轧制方向。这种轧机有时也可用来进行两辊轧制。小四辊轧机的性能如下：

四辊轧制时的辊径范围/mm	10～30/65～90
两辊轧制时的辊径范围/mm	70～100
工作辊辊面最大宽度/mm	150
驱动辊转数/$r\cdot min^{-1}$	1～10
直流电动机功率/kW	1.6
机架断面尺寸/mm	45×68

采用四辊轧机轧制时，大辊径的支撑辊为驱动辊，小辊径的工作辊借助与支撑辊接触表面间的摩擦力和轧制力的传递，而与支撑辊作相反方向的转动。驱动辊的旋转方向是可逆的。轧机的压下装置由两组蜗轮蜗杆组成，两组蜗轮蜗杆借助联结键的离合可进行单侧或两侧同时对轧辊辊缝的调整。在这种轧机上曾轧制铜、镍、银、铁和不锈钢等各种金属粉末的多孔性薄带材。

辊径为120 mm的两辊轧机，其结构与小四辊轧机大致相同，当改变轧机地脚安装方位时，可改变轧机的轧制方向。辊径为120 mm的两辊轧机性能如下：

工作辊辊径/mm	90～120
工作辊辊面最大宽度/mm	240
直流电动机功率/kW	7

机架断面尺寸/mm 65×80

轧辊辊径为250 mm的两辊粉末轧机，与相同辊径范围的两辊普通轧钢机的结构大致相同，惟一差别就是轧机机架和两轧辊是水平放置的，轧制是按垂直于地面方向进行的。辊径250 mm水平轧机的性能如下：

工作辊名义辊径/mm 250

工作辊辊面最大宽度/mm 270

直流电动机功率/kW 30

轧辊转数/$r\cdot min^{-1}$ 0~15

机架断面尺寸/mm 160×200

这台轧机还配备有最大刻度为100 t量程的电子秤，轧制时可直接观测到轧制的总压力。此外，采用KGYA-300A型的可控硅直流电源，使轧机可进行无级调速。轧机的底部安装有滑道板、玻璃板面的接料平台和卷取机。

6.2 国外常用的几种粉末轧机

国外金属粉末轧机种类繁多，但比较有代表性的是前苏联的ГПИ和ИМ两个机组，共包括5种不同辊径的轧机，其性能如表4.2-6所示。

表4.2-6中的ИМ机组由一台粉末粗轧机、两台精轧机和一台卷取机组成。每台轧机的传动装置都包括一个直流电动机、蜗轮蜗杆式减速箱、人字齿轮箱和一对万向接轴。卷取机也是由一个直流电动机通过蜗轮减速箱和连接轴进行驱动的。

表4.2-6 ГПИ和ИМ型粉末轧机特性

轧机型号	台数	工作辊辊径/mm	支撑辊辊径/mm	工作辊辊面宽/mm	电动机功率/kW	轧辊转数/$r\cdot min^{-1}$	备注
ГПИ-1	1	2辊：340 4辊：120~180	195	360	10	1~50	机架断面尺寸 mm 130×135
ГПИ-2	1	2辊：48~75	—	120	2	2.5~30	机架断面尺寸 mm 45×48
ИМ-1 粗轧机	1	2辊 150；250；300	—	250~350	11 МП-32型	无级调速1~8 分级调8~15	可进行水平或垂直轧制
ИМ-2 精轧机	2	2辊 150；250；300 4辊 37.5	— 140	200	11 МП-32型	无级调速1~8 分级调8~15	第1精轧机可进行水平和垂直轧制，第2精轧机只能进行水平轧制

三台轧机都装配有手动压下装置，按刻度盘所指示的刻度调整两轧辊间的缝隙，精度可达0.05 mm。

整个机组，依据轧制材料的不同，可同时同步工作；也可一台轧机，或两台轧机与卷取机一起工作；或者一台或两台轧机工作，而卷取机不参与工作。

辊面宽350 mm的粗轧机，可以直接轧制粉末，也可以轧制烧结带材和经过烧结的粉末压制材料。

粗轧机的最大轧辊辊径为300 mm，它还装配有可整体更换成150、250和300 mm辊径的装置。工作辊辊面宽250~350 mm。

三台轧机都采用МП-32型直流电动机，功率为$N=11$ kW，转数$n=900$ r/min。电动机电源是由发电机组提供的。轧机轧辊转数在1~8 r/min时，可进行无级调速，转数在8~15 r/min时，需要分级调速。

粗轧机还可以在保护气氛下（如在氩气或氦气中）对烧结带材或压制坯料进行热轧。热轧时所采用的密封罩可只遮盖两轧辊周围的空间，而不包括轧机机架。

轧机压下装置是由压下螺丝、蜗杆减速装置、压下螺母，以及带刻度的旋转舵轮组成。

上轧辊的平衡装置是一个与上轧辊瓦座相连接并固定在机架上的弹簧拉杆。

第1精轧机与第2精轧机，只是工作辊面宽度不同，第1精轧机轧辊辊面宽250 mm，第2精轧机辊面宽为200 mm。第1精轧机还装备有可增大或减小两工作辊辊缝的机动装置。轧制时，轧辊每旋转1周，可调整轧辊辊缝范围为0.2，0.3，0.4，0.5和0.6 mm，总计可达20 mm。轧机的压下装置是由包括具有蜗杆减速器、压下螺丝、螺母和带有刻度的旋转舵轮等部件组成。上轧辊的平衡是采用放置于上下两轴瓦间的弹簧片。此外，在下轧辊轴瓦的底部，还安装有高度为70 mm的应力传感装置（电子秤）。在轧制时，可直接从仪表上观测到轧辊所承受的总轧制压力。

两台精轧机均为可逆式和直立式轧机。在第2精轧机上，也可进行四辊轧制。采用四辊轧制时，工作辊直径为37.5 mm，支承辊辊径为140 mm，辊面宽为200 mm。此外，该机组还装备有用来轧制线材用的一些辅助设备，在需要时还可生产线材。配备该机组的卷取机，可卷取厚度为0.2~2 mm、宽300 mm、长为200 m的带材。卷取机工作时，需要先使带材通过一对张力辊，然后再进入转钢筒。在转钢筒表面上安装有由两个弹簧片组成的压紧板条，当板条把带材固定在转钢筒上之后，才可进行卷取。张力辊拉力的大小，可由安装在卷取机机架与轴瓦座之间的弹簧来进行调整。

在这3台轧机上曾进行了各种不同方案的工艺条件试验，轧出了各种不同类型的新型材料和特殊用途材料。例如，曾进行过在大气或各种不同气体介质中的粉末轧制，粉末的垂直或水平的冷轧制成形，保护气氛下的各种粉末坯料的水平热轧或冷轧等研究工作。轧制了铁、铜、镍、钛和不锈钢等材料，厚度为2 mm的单层、多层、多孔性或致密板、带材等。

随着粉末轧制技术的发展，前苏联于1975年在乌克兰经济协作区设计和投产了一个工业规模的粉末轧制实验和生产用专门化车间。该车间共装备有五种不同类型的粉末轧机。这5台轧机的性能如表4.2-7所示。

表4.2-7 粉末轧制专门化车间5台轧机特性

轧机类型	台数	工作辊辊径/mm	支撑辊辊径/mm	工作辊辊面宽/mm	电动机功率/kW	轧辊最大承受压力/t
2辊轧机	1 1 1	70~150 210~350 500~800	— — —	150 150 150	6 42 200	11.25 60.00 500.00
4辊轧机	1	70，110，150	300，400	500	32	150.00
2辊~4辊综合轧机	1	二辊：500 四辊：150，250	— 500	600 600	250	250.00

表中列举的五台轧机，除辊径70 mm轧机外，轧辊都装备有一组滚珠轴承和两组滚柱轴承。整个金属粉末轧制过程，从供粉、轧制，直到板、带材的存放、切割和卷取的全部过程，都是机械化操作。辊径70～150 mm、210～350 mm的两台两辊轧机，与其它3台轧机不同，这两台轧机的机架都配备有可使轧机整体水平提高800 mm的装置。轧机机架提高后，可以使运送板、带材的弯曲滑道的曲率半径增大，这样就可能在某种程度上避免粉末带材在弯曲时产生裂纹。

这5台轧机包括的轧辊辊径范围宽达70～800 mm，所能生产的产品规格是相当可观的。据报道，该车间的主要产品规格是：板、带材的厚度为0.1～8 mm，宽度30～600 mm，板材长度800～1 000 mm，带卷最大长度可达30～50 mm（如电焊板带材）。

世界上用来轧制粉末的辊径最大的600～900 mm两辊轧机如图4.2-14所示。该轧机也可进行垂直、水平或与水平面成22.5°、45°和60° 3个角度方向的轧制。工作辊辊径是520 mm和900 mm，工作辊辊面宽230～600 mm。轧制粉末时，工作辊的匹配有600/600，600/900和900/900 3种方式。采用800 mm辊径轧制时，轧机最大承受压力可达500 t。该轧机是由257.4 kW的直流电机驱动的，最大转动力矩20 tf·m（1tf = 9 806.65 N），电机转数40～800 r/min，轧辊转数1.25～4.7 r/min。

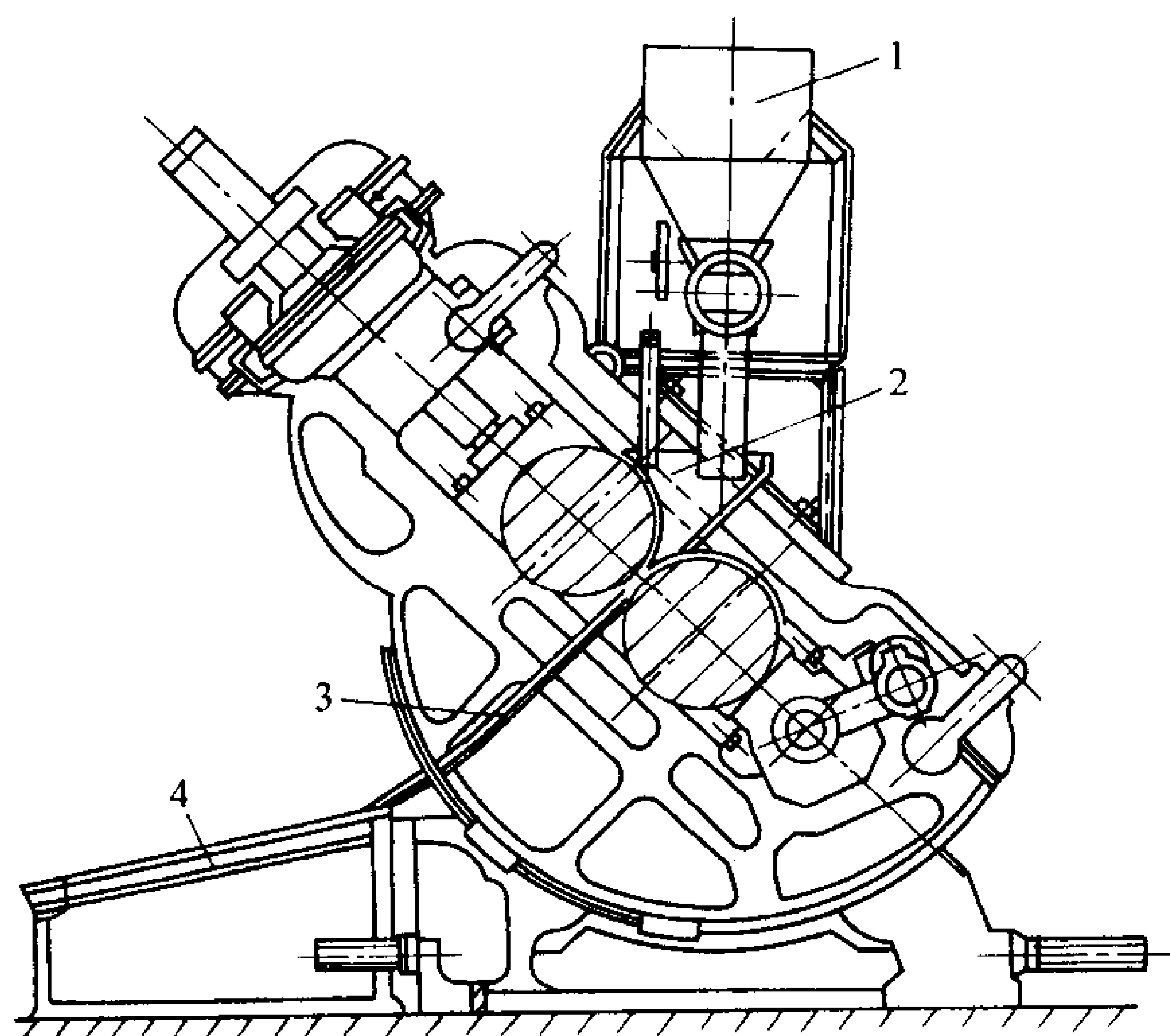


图4.2-14 辊径600～900 mm粉末轧机的倾斜状态

1—料斗；2—供粉装置；3—接料滑道；4—接料台

图4.2-15是工业生产中为制取钢－铝双金属导线而设计的，具有多种用途的辊径为400 mm的轧机。该轧机具有如下特点：整个轧机机架被装配在一个由金属制造的框架内。然后，借助一组蜗杆传动装置，使机架能与水平面成任何角度（0°～180°）的方向。轧机机架转动装置中还包括一个楔形塞，其主要作用是把轧机机架固定在所选定的位置上。金属框架是圆形结构，而与其相匹配的轧机机架也是圆形结构，所以轧机机架可以沿金属框架内圆弧进行旋转。该轧机所能承受的最大轧制压力为1 200 kN。名义轧辊辊径390 mm，最大辊径范围460 mm；名义工作辊面宽450 mm，生产较宽带材时，还可将两轧机机架地脚间的距离扩大到600 mm，以便安装辊面较宽的轧辊；轧机由一个28 kW直流电机驱动，其传动装置可使轧辊具有2、5、8、10和20 r/min的转数。为使钢－铝双金属导线在一定的张力作用下进行轧制成形，还安装有一个拉力调整范围从0～50 kgf的张力装置。

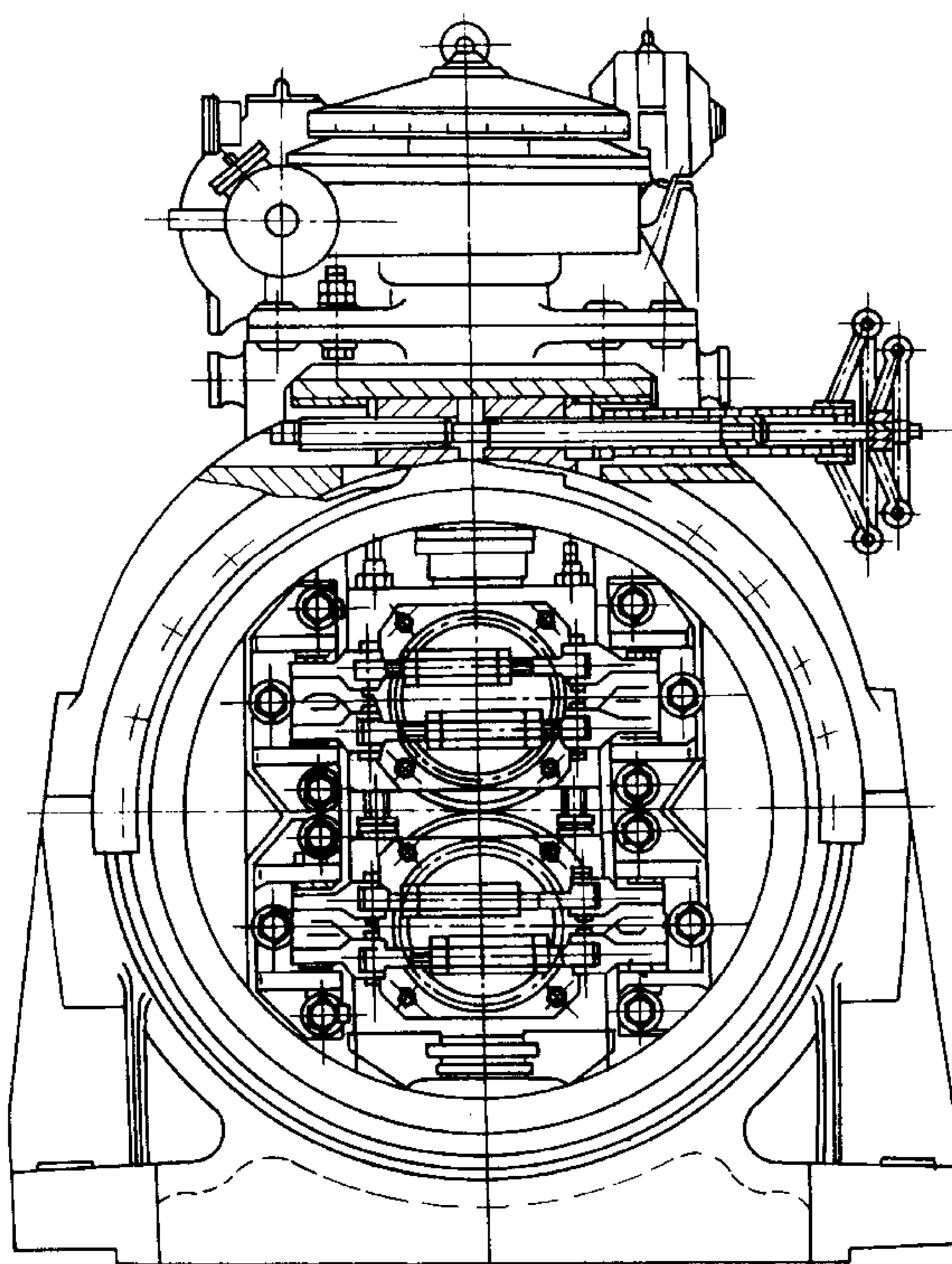


图4.2-15 轧制钢－铝双金属导线的初轧机

7 粉末轧制供料装置

7.1 粉末轧制供料料斗及其结构特点

为获得连续的粉末轧制板、带材，必须随着两轧辊转动的同时，保证将一定量的金属粉末不间断地喂入粉末轧制变形区。

可以不采用任何供料装置，直接用手工操作方法连续不断地将金属粉末堆放于两水平轧辊辊缝间。但从减少粉末的耗损、改善劳动卫生条件、保证粉末带材沿长度和宽度方向上性能的一致性等方面考虑，还应该选择和设计一些比较适用于粉末轧制条件的供料装置。

对粉末轧制供料装置结构的主要要求是在轧制粉末时，或在改变轧辊辊缝时，必须保证将一定量的金属粉末供给轧制变形区，而且在轧辊辊缝与供料料斗之间，还不能产生任何可以使粉末自由漏掉的缝隙。

在实际应用中，结构比较简单且制造也方便的供料料斗是一种由紧密配合的两个侧挡板和两个横隔板所组成的框式结构。通常，侧挡板的底部一般都呈凸圆弧状，而两圆弧半径的大小，则与其相匹配的轧辊半径或轧辊辊颈半径大致相同。这是因为，粉末轧制多采用平滑辊面的轧辊，这样就可把供料料斗两侧挡板的前端直接伸入到两轧辊所形成的凹形沟槽中，而它的后半部可直接坐落在两轧辊辊面或辊颈的表面上，不需采用任何固定装置，供料料斗即可进行正常工作，如图4.2-16所示。

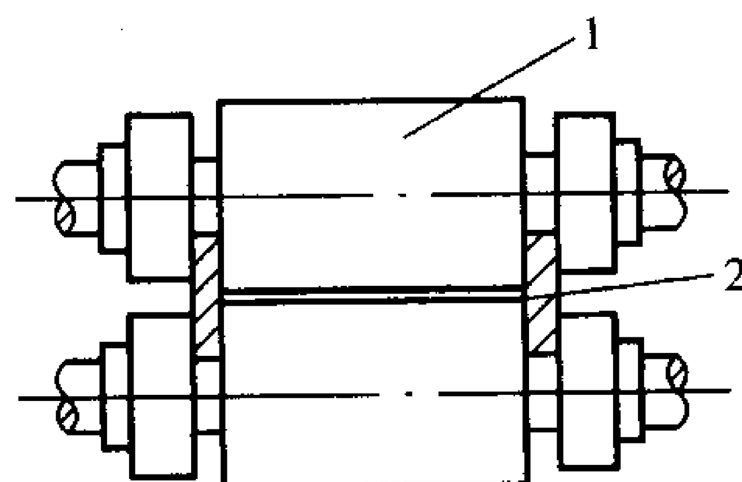


图4.2-16 侧挡板固定式料斗底部与轧辊间的相对位置

1—轧辊；2—侧挡板底端断面

在这种结构中，处于料斗两侧挡板与两隔板间的金属粉末，随着轧制操作的进行，金属粉末可以不受任何阻拦而流向轧制变形区。从图中还可看到，当改变两轧辊间的辊缝时，料斗两个侧挡板与轧辊辊缝间的接触状态，不会发生任何改变。具有这种结构的供料装置通常称做侧挡板固定式供料料斗。生产中使用的供料料斗，一般可分为两类：一种称做座落式料斗，操作时整个料斗要依附在轧辊辊面或辊颈上，如图 4.2-17a 所示；另一种是悬挂式料斗，悬挂式料斗一般不与轧辊发生任何接触，而直接固定在轧机机架的某一部位，如图 4.2-17b 所示。

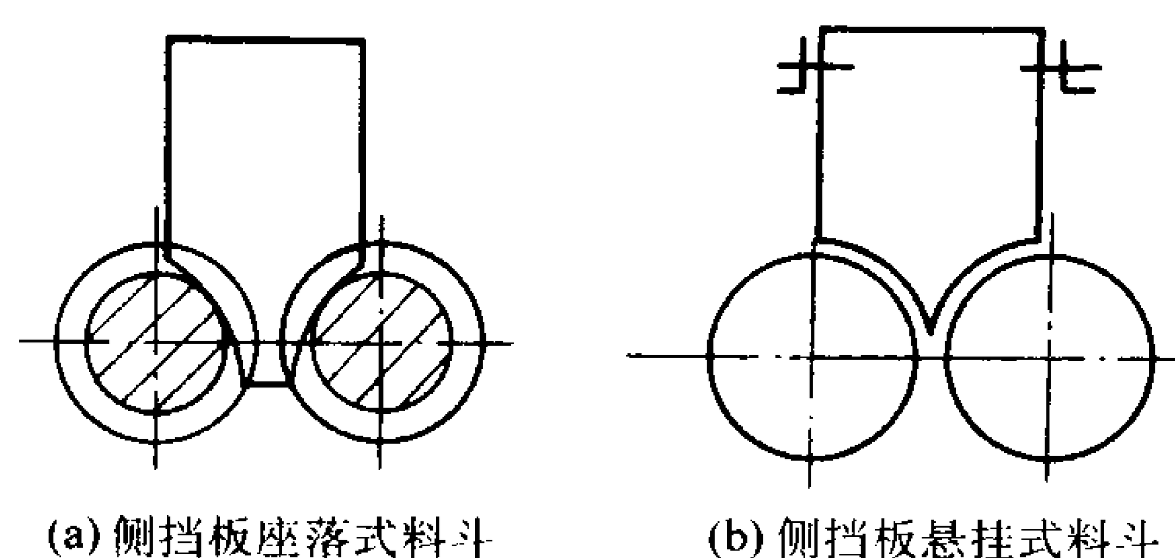


图 4.1-17　侧挡板固定式料斗的放置方式

座落式料斗的缺点是当轧辊转动时，料斗两个侧挡板与轧辊辊面间由于接触而产生干摩擦。而悬挂式料斗，因为与轧机机架固定在一起，它与轧辊不发生直接接触，所以不会产生任何干摩擦。但悬挂式料斗也有一个缺点，由于料斗侧挡板前端与轧辊辊面间配合得不够紧密，往往留有间隙，这样在轧制粉末过程中，有些粉末会从这一缝隙中自由漏掉，结果不但增加了粉末轧制的耗粉量，而且带材的边部密度也比较低。应该指出，就是采用座落式侧挡板固定供料料斗，也会出现粉末带材边部密度不均匀的现象。其主要原因是当粉末依靠自重流向轧制变形区时，靠近侧挡板并沿侧挡板表面向下行走的那一部分粉末，由于受到侧挡板表面的摩擦阻力的作用而不能自由向下流动所造成的。显然，要想克服这种摩擦阻力，最好使料斗的侧挡板也设计成可动式的，这样就能使与其接触的粉末和粉末带材同步的向前行进，互不影响。

早期也曾采用过具有各种不同孔型和轮缘的轧辊，如图 4.2-18 所示。采用这类轧辊可以在某种程度上克服料斗侧挡板与粉末间的摩擦，但轧制出的粉末带材，其横向密度仍然不均匀，靠近带材边部区域的密度反而有时要比带材中间区域的密度高。严重时，甚至在带材边部区域，用肉眼都可观察到明显的亮条。

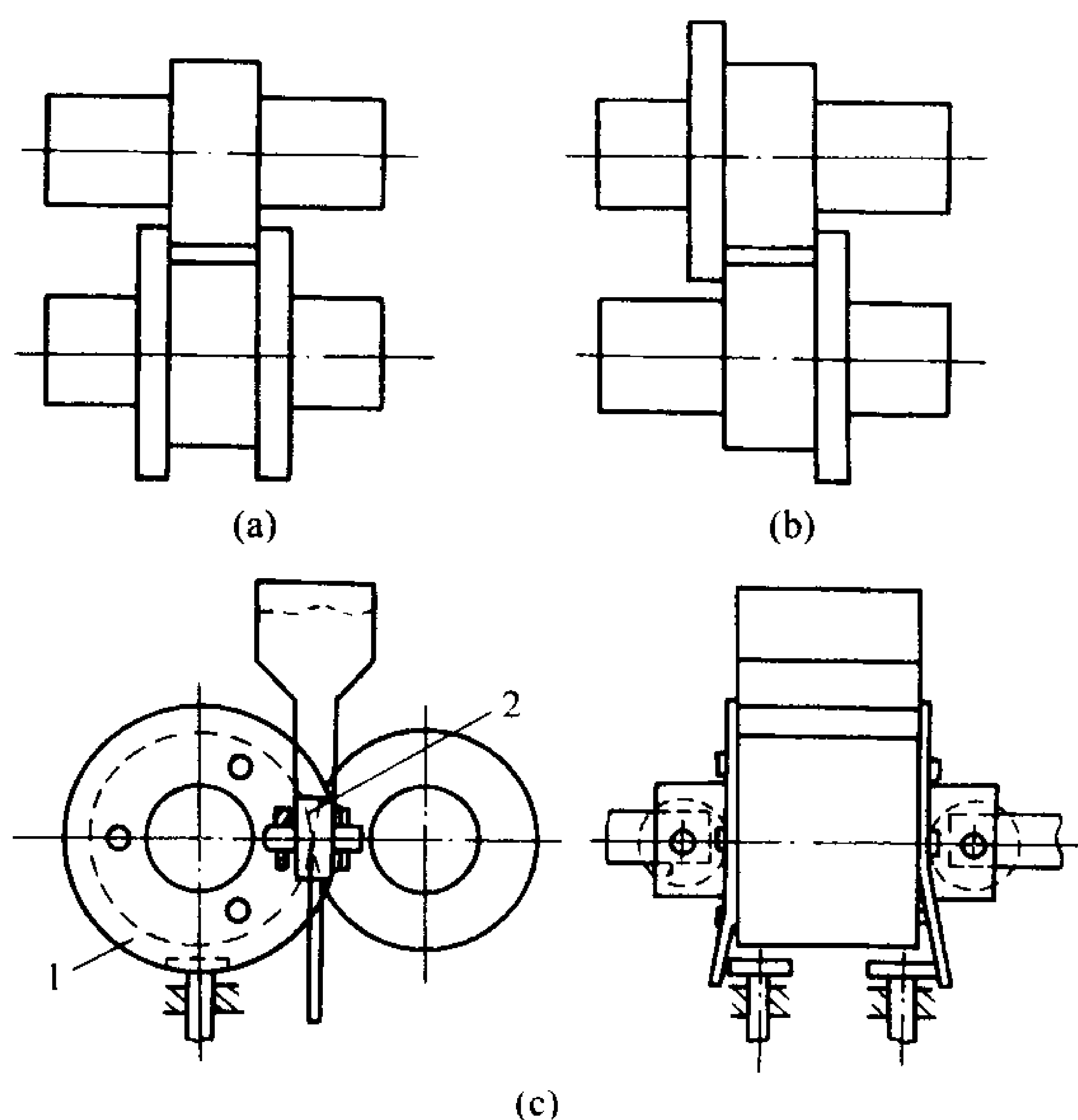


图 4.2-18　使轧制的带材边部密度均匀的几种轧辊结构

1—轮缘；2—侧挡板

目前，在科研和生产中较常用的活动式侧挡板供料装置大致有以下两种代表性结构：活动板式结构和带式结构。

图 4.2-19 是活动板式侧挡板工作过程示意图。这种活动板式侧挡板结构的工作原理是在粉末轧制时可动的侧挡板在轧辊及外侧滚轮转动摩擦的带动下，可以与被轧制的金属粉末和粉末带材同步向前行进。这种结构的缺点在于因活动平面板的长度有限，不能获得较长的板、带材。

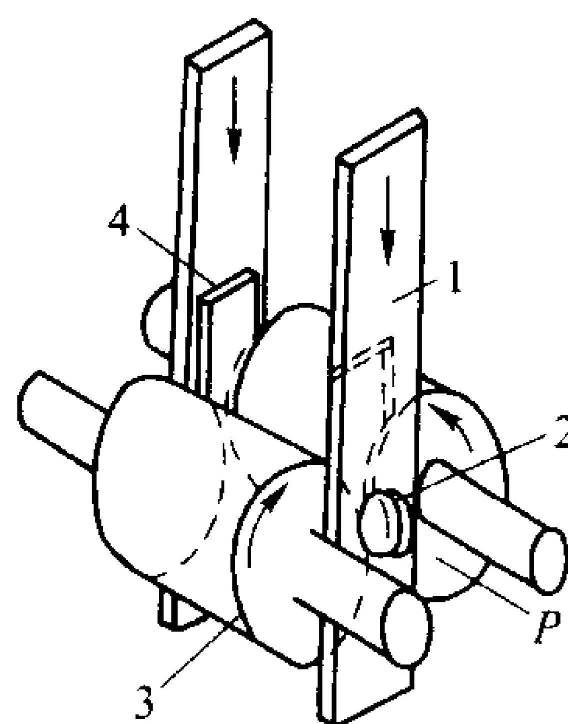


图 4.2-19　活动板式侧挡板操作示意图

1—活动板；2—压紧滚轮；3—轧辊；4—侧挡板

带式活动侧挡板装置，实际上是一组活动式的并可以自由卷曲的带钢。轧制时，钢带在外侧面压紧滚轮的帮助下，借助轧辊转动时与轧辊侧边产生的摩擦而与轧辊和粉末带材同步向前移动（图 4.2-20）。

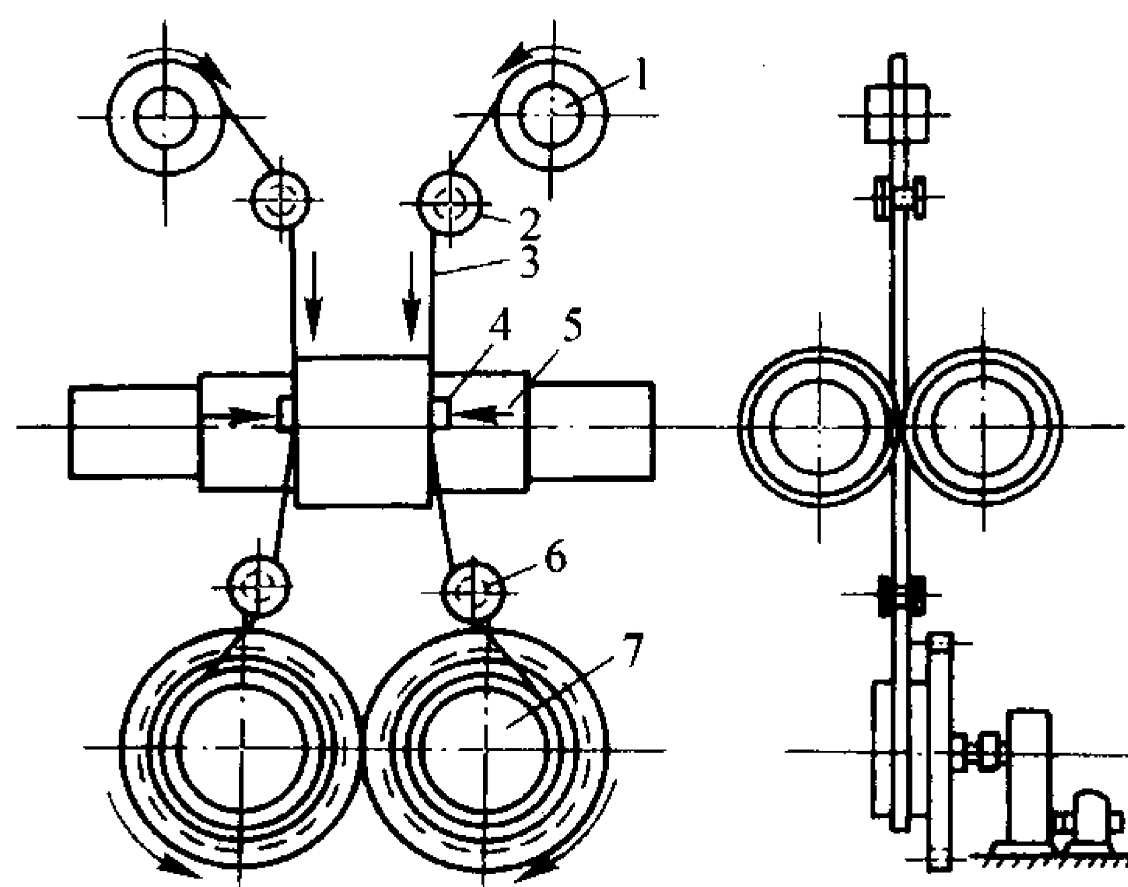


图 4.2-20　带式侧挡板结构

1—上滚筒；2—上滑动轮；3—钢带；4—钢带压紧装置；5—轧辊侧面；6—下滑轮；7—下滚筒

要想获得具有一定孔隙度和厚度的板、带材，还必须对流向轧制变形区的粉末流量进行有效的控制。实践证明，控制粉末流向变形区的最好方法，就是采用各种不同结构的隔板直接阻挡粉末与轧辊表面间的接触来控制金属粉末被轧辊的咬入。

图 4.2-21 是科研和生产中经常采用的几种具有代表性的料斗隔板结构。依据隔板结构，以及隔板对粉末供料控制方式的不同，料斗隔板大致可分为如下两类：一类是当改变料斗隔板与轧辊间的相对位置时，不会影响金属粉末轧制速度，如图 4.2-21a、b、c 所示；另一类是当改变料斗隔板与轧辊辊面间的相对位置时，需要相应调整粉末轧制速度。如果不及时调整轧制速度，则可能由于粉末供应量的不足，而产生带材中断现象。这种料斗隔板的控制原理如图 4.2-21d、e、f、g、h 所示。

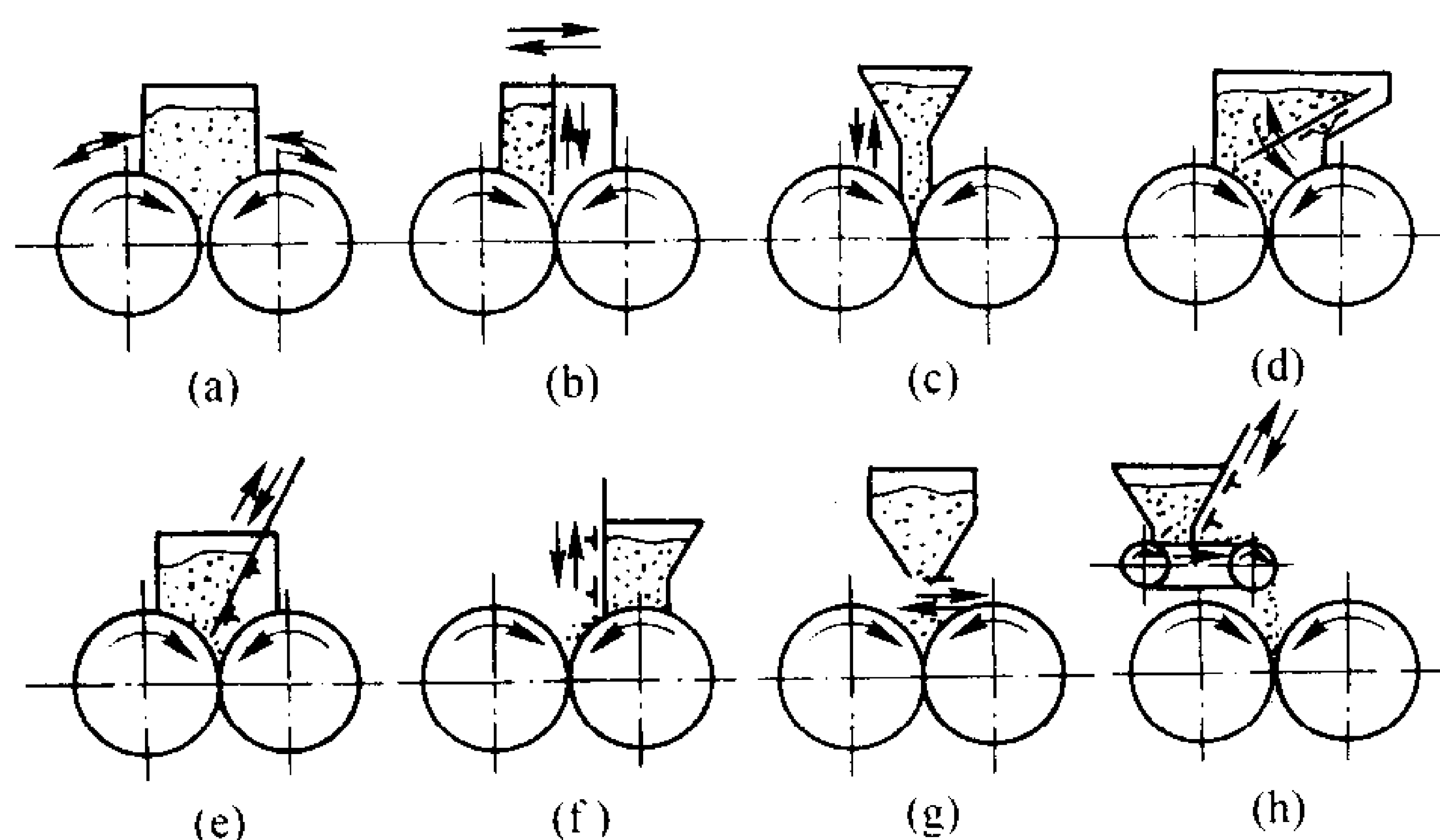


图 4.2-21 不同类型的控制和调整粉末的供料装置

此外，从图 4.2-21d、e、f 的结构中还可看到，当改变料斗隔板与轧辊表面间间隙后，能立即控制住粉末向轧制变形区的流动；而图 4.2-21 中的 g、h 结构，当改变料斗隔板与轧辊表面间的相对位置时，却不会显著影响粉末向轧制变形区的流动。

关于图 4.2-21 中各料斗隔板结构的特点及其工作原理综述如下。

结构 a 是由两块软钢盖片（或称舌片）所构成的，通常盖片都放置在料斗的下部，并紧贴于轧辊表面，当沿轧辊表面向前或向后移动盖片时，可改变粉末与轧辊表面间的接触面积，而达到控制轧辊咬入粉末的量。这种控制供料结构的优点是，它不但不会影响粉末的轧制速度，而且还能允许粉末轧制速度在较大的范围内进行调整。但这种舌片若是由较薄的软钢带制成，那么由于薄钢片较软，因其本身容易发生变形而不能与轧辊表面达到紧密地配合，这样就不能达到均匀控制供粉的目的；如果舌片是由较厚的钢带制成，那么它又不能获得较小的控制喂粉间隙。总之，结构 a 通常不适用对较小辊径轧制的供料控制，然而对大辊径轧机来说，它却是一种较为理想的控制供料结构。

结构 b 是在实际应用中较为方便的一种控制供料结构。改变料斗中间隔板的位置能有效地控制金属粉末向轧制变形区的流动，同时这种控制供料方法又不会受轧制速度的制约。此外，这种结构又常用来制取双金属或金属包覆材料。例如，轧制时分别向料斗隔板两侧喂入不同种类的金属粉末，或者一侧喂入金属粉末，另一侧喂入多孔性或致密金属带材时，就可获得双金属材料。这时料斗中间的隔板不只是起着控制喂粉的作用，而且还直接被用来调整双金属材料各层间的厚度比。

结构 c 是采用改变料斗底部与轧辊水平方位间的相对高度来达到控制粉末被轧辊咬入的。但因为漏斗底部的缝隙是不可改变的，所以这种结构在控制轧制供料方面的可调范围比较窄小。从图 4.2-21 中还可以看到，上述 a、b、c 结构还有一个共同特点，那就是随着粉末轧制操作的进行，位于粉末轧制变形区上端的粉料量不能保持恒定。

结构 d、e 都是借助改变料斗隔板与轧辊表面间的缝隙（即移动隔板所在的方位）来调整变形区供料量的一种结构。在隔板与轧辊间的缝隙确定后，并且轧制速度的变化也不太大时，通过这一缝隙的粉末量基本上是恒定的。所以这种控制供料结构能够保证在轧制变形区上方具有恒定的粉末量。但是，这种控制供料结构的缺点是：当扩大轧辊辊缝，或轧制速度显著加快时，由于带材厚度的增加和带材出辊速度的加快，轧机在单位时间内的耗粉量显著增加，这时如不及时调整漏斗隔板与轧辊间的缝隙，可能由于粉末供料量的不足，引起带材厚度和密度的不均匀，严重时可能发生带材中断现象。此外结构 d、e 还有另一个缺点：在粉末轧制进行时，由于隔板的阻挡，而不能直接观察到粉末的供料状况，因而也就很难做到及时和准确控制粉末供料量。

结构 f 则能克服上述几种结构的缺点，从图 4.2-21f 中可以看到，当把整个料斗放置于两轧辊的某一侧时，就能很容易地观察到在轧制变形区上部区域的粉末状态。所以，这种结构也是在实际生产和科研中常被采用的一种供料结构。

结构 g 是借助改变料斗底部滑阀间隙的大小来控制变形区粉末量的一种方法。这种结构也允许使整体料斗在轧辊上方进行上下移动，用以改变粉末从料斗到轧制变形区之间的行走距离控制供料速度。但当料斗向下移动到使其底部接近两轧辊辊面时，如果再去掉滑阀，那么这种结构就完全近似于结构 c，这时粉末的供给速度则不随轧制速度的变化而有所改变。事实上，当去掉可动滑阀后它已丧失了控制粉末进入变形区的所有手段。通常情况下，随着轧制速度的加快，轧辊辊缝的加大，只要及时调整料斗底部的可动滑阀与隔板间的间隙，就能满足和协调轧机耗粉量的要求。

结构 h 是一种简单的机动供料装置。整个装置包括一个贮藏粉末的料斗和一个运送带。工作时料斗底部的粉末随着运送带的运转把粉末及时地运送到粉末轧制变形区的上方。当改变料斗底部与运送带间的距离，以及调整运送带的行走速度时，就能控制向轧制变形区供粉的数量。

另外还有一种隔板分节可动式供料结构。在轧制金属粉末时，有时由于多种原因可能引起粉末轧制变形区某一局部出现粉末被轧辊咬入的不均匀性。这时，为获得性能均匀的粉末带材，必须相应地对该区的粉末喂入量加以控制和调整。实践证实，按轧制宽度方向实现局部调整粉末喂入量的最简便方法是把料斗横隔板制作成由数个类似栅栏状排列的可调滑板，如图 4.2-22 所示。因为这种结构中的每一个可动滑阀的宽度都比较窄小，所以当改变其中某一个或数个可滑动阀与轧辊表面间的相对位置时，就会实现对某一局部区域内的粉末喂入量的控制。

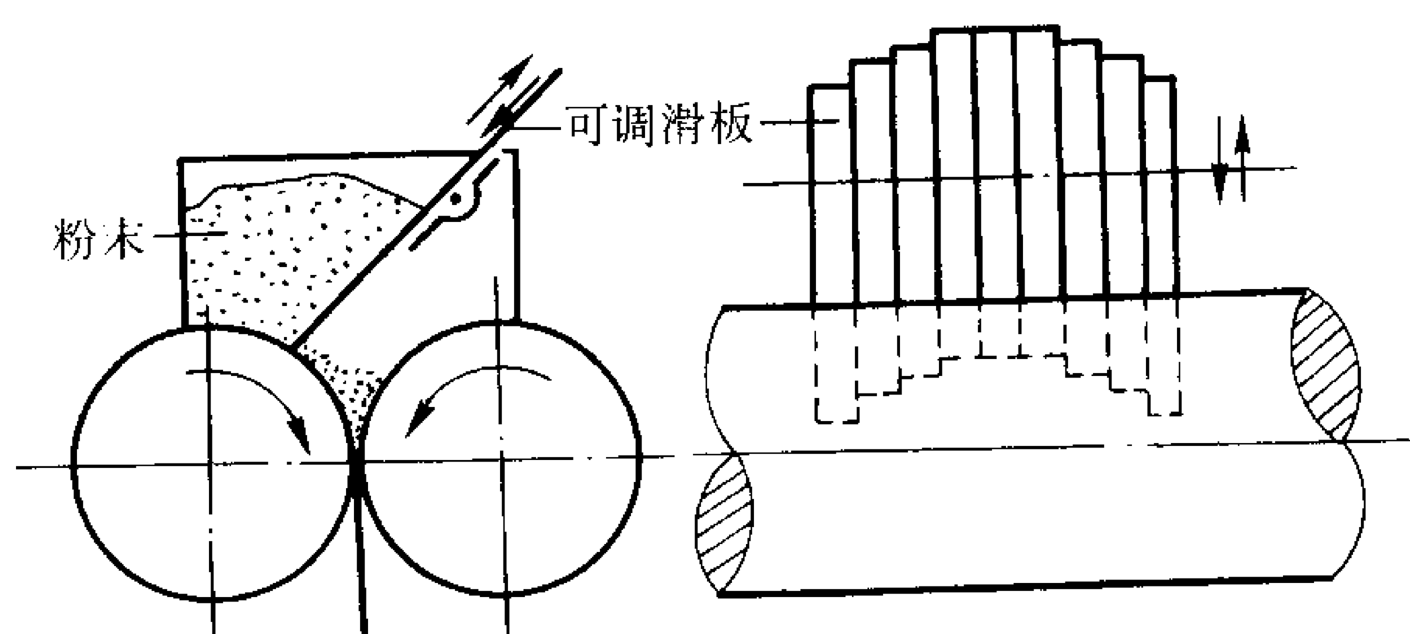


图 4.2-22 可进行局部调整粉末喂入量的供料装置

7.2 工业用机动供料漏斗

目前，在粉末轧制生产中一种比较实用的、被称作计量料斗的供料装置如图 4.2-23 所示。

这种供料装置一般都需要固定在轧机机架的某一部位上。计量料斗的结构及工作原理是：料斗的底部装配一个由供料用直流电机驱动的旋转轴，旋转轴上镶有四块刮片。料斗内部的粉末可借助两块斜面滑板向下流动，并直接填充于由旋转轴刮片所形成的空间。处于刮片间的粉末则随旋转轴的转动而向下移动，当金属粉末被旋转到料斗最底部开口处的位置时，就会依靠自重流向粉末轧制变形区。这种供料装置中所采用的供料用直流电动机是无级调速电机。轧制时，供料用直流电动机的转数必须与轧机的转数相配合。这里所说的配合是指在单位时间内由旋转轴刮片所输送出的粉末量，要等于单位时间内轧机所吃掉的粉末量，只有保持这种粉末质量间的恒等关系，粉末轧制过程才能顺利进行。例如，当提高轧制速度或增大轧辊辊缝时，那么轧机在单位时间内消耗的粉末量就要相对增加，这时如不及时提高供料用

直流电机的转数，就会出现由于粉末向轧制变形区供应量的不足，而使轧出的粉末带材密度和厚度发生变化，严重时会出现粉末带材的不连续性，或中断轧制等现象。

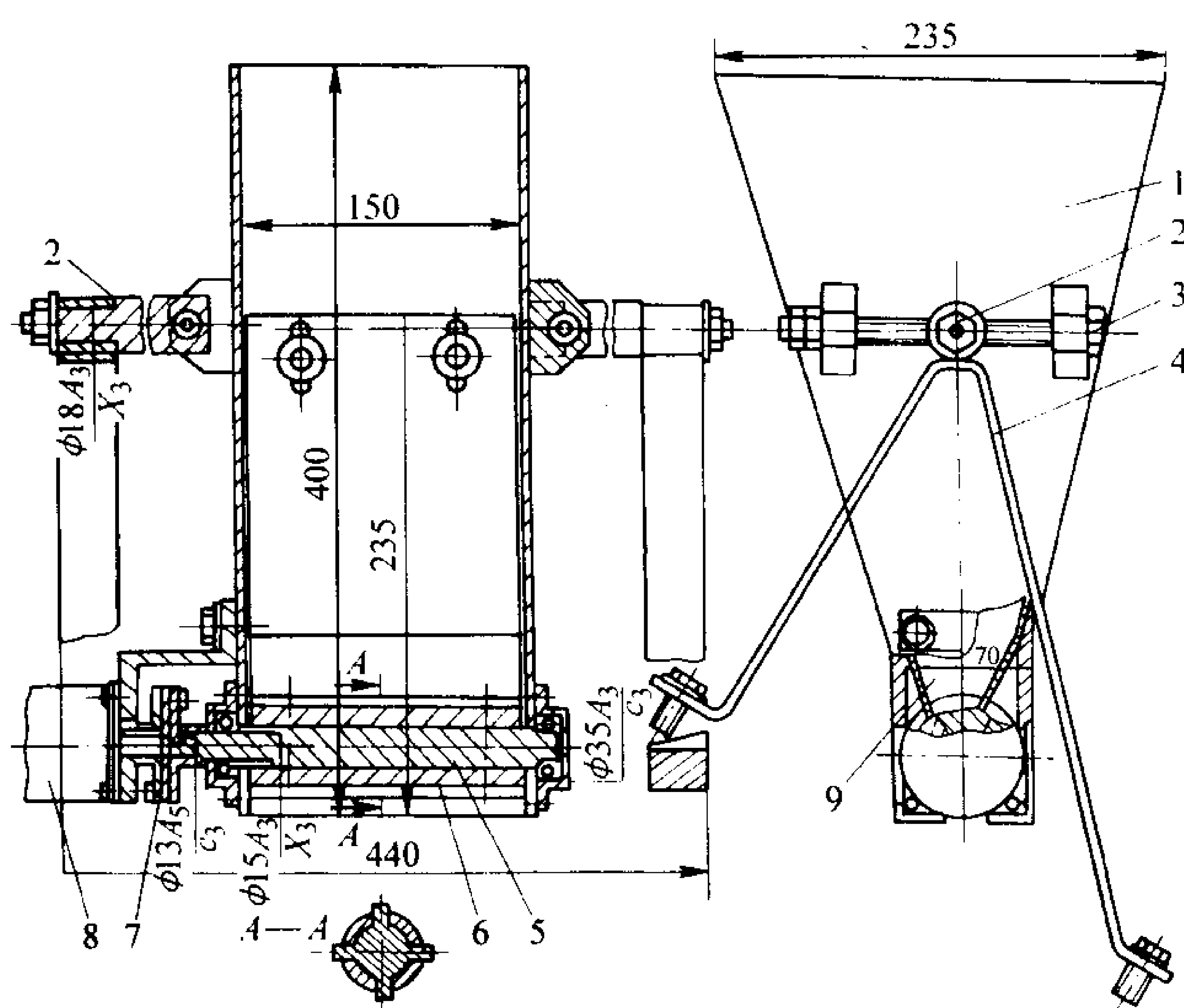


图 4.2-23　计量供料料斗
1—料斗主体；2—固定轴；3—螺柱；4—悬臂架；5—转子；6—衬套；7—联轴器；8—直流电动机；9—定向滑板

8　影响粉末轧制带材性能的主要因素

8.1　粉末性能的影响

粉末本身的性能不仅影响轧制的带材的最终性能，诸如带材的力学强度、厚度和密度、多孔性带材的孔径大小和透过性能等，同时也影响到轧制设备和工艺参数的合理选择。因此，更好地掌握粉末的工艺性能，对选择最佳轧制工艺条件和获得理想的轧制的带材性能具有很重要的实际意义。

（1）粉末松装密度对带材性能的影响

粉末松装（或振实）密度是粉末的各种物理性能，如粉末的粒度大小及其组成、颗粒形状和表面状态等的综合表征。一般说来，颗粒形状不规则的粉末，由于颗粒表面粗糙，相互间的移动较困难，因此与粒度相同但颗粒形状较规则的粉末相比，其松装密度就较低。但对同一种方法制取的粉末来说，粉末颗粒愈细，比表面愈大（表 4.2-8），粉末的松装密度也就愈低。

表 4.2-8　不同粒度的电解镍粉末性能

粉末平均粒度 /μm	粉末松装密度 /g·cm⁻³	粉末的比表面 /m²·g⁻¹
56	2.4	—
44	1.81	1.06
27	1.4~1.6	1.86
15	1.1~1.2	3.10
7~8	0.7~0.8	4~5

图 4.2-24 为不同松装密度的电解镍粉末，在相同轧制工艺条件下所得带材密度与其厚度间的关系。实验中采用的工作辊直径为 27 mm，辊面粗糙度为 R_a0.2 μm，轧制速度为 0.8~1.0 m/min。带材厚度的变化是通过调整辊缝来实现的。由此可以明显地看出，粉末轧制带材的厚度和密度都随着原始粉末的松装密度的增大而增加。

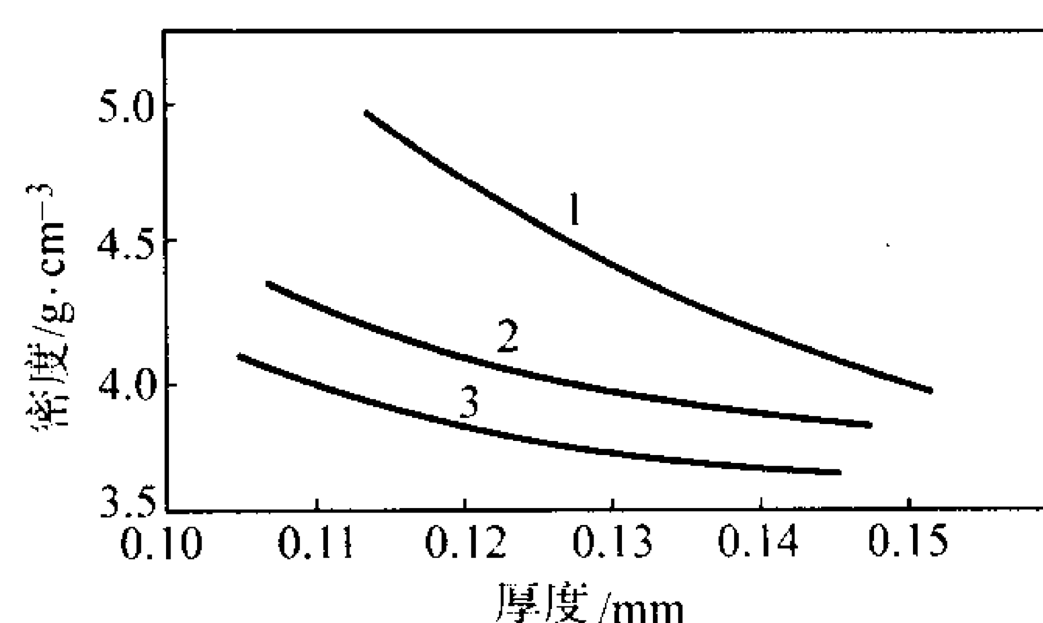


图 4.2-24　不同松装密度的粉末轧制带材密度与厚度的关系
1—1.56 g/cm³；2—1.19 g/cm³；3—0.86 g/cm³

实验表明，为了获得高孔隙度和厚度薄的多孔性带材，在一定的轧制工艺条件下，应当采用松装密度较小和成形性能较好的金属粉末，并且粉末轧制最好在较小辊径的轧机上进行。相反，为了得到较厚的和密度较高的带材，则应当采用松装密度大和压实性能好的金属粉末和选用大辊径轧机。

（2）粉末流动性对带材性能的影响

粉末流动性的好坏，对轧制过程能否实现起着决定性的作用，因为它直接影响粉末向变形区的流动和轧制速度的合理选择。如果粉末的流动性能不好，或者是轧制速度选择得不适当，那么粉末轧制就不能正常进行。例如，平均粒度为 13 μm 的电解镍粉末，50 g 粉末通过直径 4 mm 的漏斗所需时间为 1.5~2 min，在轧制速度（辊径 14 mm，辊面粗糙度 R_a0.2 μm）大于 10 m/min 的情况下，就不能轧制出连续的成形完整的带材。而只有当轧制速度低于 10 m/min 时，才能实现正常的粉末轧制。这是因为当辊面的线速度大于粉末流向变形区的速度时，由于压实区内的粉末将得不到及时的连续的补充，不能获得连续的成形完整的带材。

对流动性能较好的粉末，则必须选择较高的粉末轧制速度。例如，采用 600 mm 辊径轧辊轧制流动性能较好的不锈钢粉末时，以 4.15 m/min 的轧制速度进行轧制时，粉末不能成形；轧制速度提高到 6.4 m/min 时，带材边部成形也不好。而只有当轧制速度提高到 8.8 m/min 时，才能得到成形完整的性能均匀的带材。

表 4.2-9　粉末流动性对带材性能的影响

粉末类别	粉末流动性 /s·(50 g)⁻¹	粉末松装密度 /g·cm⁻³	带材性能	
			厚度/mm	密度/g·cm⁻³
A	30	1.9	0.120	3.60
B	90	1.38	0.110	3.10

粉末流动性不仅影响到轧制过程能否实现，而且对带材性能也有较大的影响。表 4.2-9 为两种流动性不同的电解镍粉，在相同轧制工艺（辊径 25 mm，辊面粗糙度 R_a0.2 μm和轧制速度 1.0 m/min）条件下所得到的带材性能。从表中可清楚地看出，带材厚度和密度，在其它轧制条件不变的情况下，都随粉末流动性的变好而增加。

（3）粉末的压实性和成形性对带材性能的影响

粉末的压实性是指带材密度与轧制压力间的关系，即在一定的轧制压力下，粉末体被压实的程度。粉末的成形性是指在去掉轧制压力后，带材保持其形状的能力。如果以较低的轧制压力就可以得到成形完整的，并具有一定力学强度的多孔性生带材，那么，可以说这种粉末具有较好的成形性。掌握好这些关系，不仅可以确定各种不同粉末得到一定密度的带材所必需的轧制压力和设备，而且对如何制取高孔隙度和高透过性的多孔性材料，也有很重要的指导意义。

金属粉末的压实性和成形性主要取决于粉末材料的物理和化学以及力学特性，如粉末的塑性、粒度及其分布、颗粒

形状和加工硬化以及颗粒表面氧化的程度等。

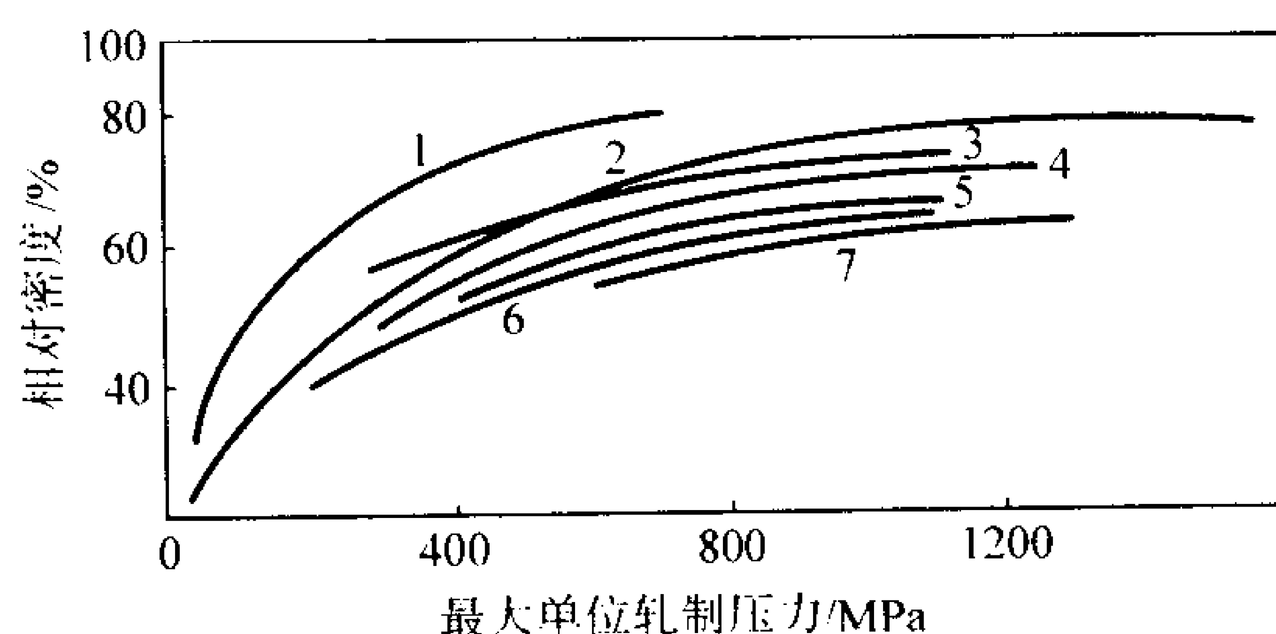


图 4.2-25 带材相对密度与最大单位轧制压力的关系
1—铜粉；2—铁粉；3—混合粉№1；4—混合粉№2；
5—混合粉№3；6—混合粉№4；7—混合粉№5

图 4.2-25 是轧制铁粉、铜粉和混合粉末（为制取电工钢常用的粉末）的压实曲线。从图中可以看出，铜粉的压实性和成形性能最好。当最大轧制单位压力为 612 MPa 时，所得铜粉带材的相对密度为 0.98，而铁粉带材的相对密度只有 0.85。由此可见，为制取相同密度的粉末带材，轧制铜粉比轧制铁粉或其它混合粉需要较小的轧制压力。实验表明，电解法制取的粉末，因为颗粒形状不规则和比表面大，与球形的或形状较规则的粉末颗粒相比，有较好的成形性能。但这种粉末的压实性并不太好，因为粉末颗粒间的内摩擦系数大，所以成形后的带材密度较低。此外，易加工硬化和表面氧化或吸附有大量气体的粉末，在同样轧制条件下，其压实性和成形性就不如退火处理后的粉末的压实性和成形性。

8.2 粉末轧制工艺因素的影响

粉末轧制中的主要工艺因素包括辊缝、辊径、轧制速度、辊面状态和带材宽度以及供料厚度等。

（1）辊缝

辊缝系指两个工作辊之间的距离。原始辊缝是指轧制前工作辊之间的距离。在轧制过程中，由于轧辊的弹跳作用，使出辊后的带材厚度大于原始辊缝值，实际上应等于原始辊缝再加上轧辊的弹跳值，即

$$h = S_0 + S_t \tag{4.2-1}$$

轧辊在水平方向移动的弹跳值主要是由于辊颈与轴承、轴承本身与轴承座、压下螺丝与螺母之间的缝隙，以及这些部件本身的弹性变形所引起的，其值大小与轧制总压力有直接关系。轧制压力愈大，轧辊的弹跳值愈大。

当轧制厚度较薄（如厚度为 0.04～0.10 mm）的多孔性带材时，通常轧制都是在两个轧辊处于预压紧状态下进行的（有时称做负辊缝），并用直流电机负荷来表示辊缝的相对值和轧辊的预压紧程度。轧辊的预压紧程度愈大，直流电机的负荷就愈大，辊缝也就相对愈小。反之，轧辊的预压紧程度愈小，直流电机的负荷愈低，辊缝相对也就愈大。

图 4.2-26 为以直流电机负荷来表示的轧辊辊缝变化对带材厚度和密度的影响。实验条件是：原料为电解镍粉，平均粒度为 25 μm，粉末松装密度为 1.4 g/cm³，工作辊径为 27 mm，轧制速度为 1.5 m/min。

实验结果表明，随着辊缝的增大，带材厚度增加，并且由于压实系数的减小（轧制中供料厚度保持不变），带材密度下降。很明显，当辊缝增大到一定程度时，轧制压力就可能减小到以至于使粉末不能被轧制成形的程度。根据实验得知，当采用常规轧制工艺条件轧制一般金属粉末时，粉末轧制带材的最大可能厚度通常不超过工作辊直径的 1%～1.5%。相反，随着辊缝的减小，带材厚度变薄，压实系数提高，带材密度增大。当辊缝减小到一定程度时，由于轧制压力的急剧增长，带材的不均匀变形程度更加显著，以致使轧制过程也不能正常进行下去。总之，在一定的轧制工艺条件下，对每一种特定的金属粉末，都存在有一个最大和最小的成形辊缝范围，如果超过这个范围，就不能实现正常的粉末轧制过程。

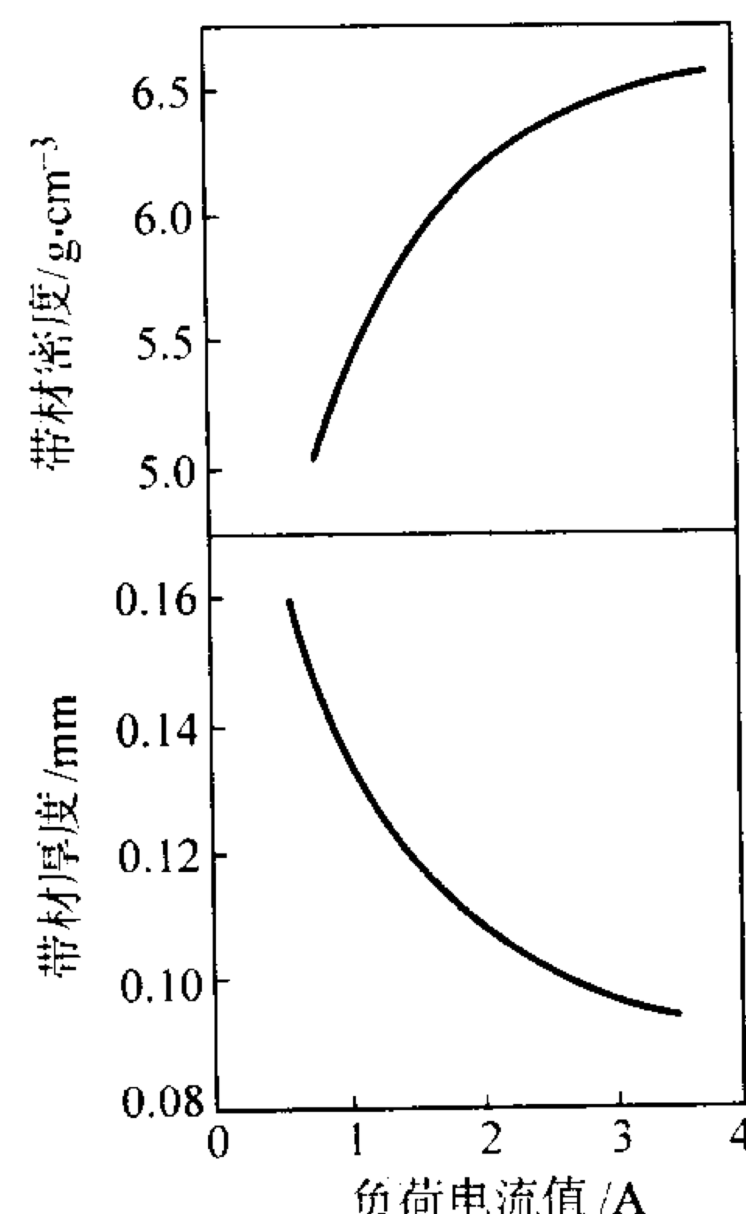


图 4.2-26 辊缝对带材厚度和密度的影响

（2）辊径

在粉末原料给定的情况下，工作辊辊径的大小成为决定粉末轧制带材厚度和密度的主要因素。实验表明，随着辊径的增大，带材厚度几乎成比例地增加。例如，轧制铁粉时采用分别为 70、200 和 900 mm 的 3 种辊径，在其它轧制工艺条件保持不变的情况下，所得带材的厚度相应为 0.5、1.0 和 0.9 mm。由此可见，这种增加带材厚度的办法，与强制喂料、磁化轧辊（轧制磁性粉末时）、真空轧制（排除变形区反向气流的影响）或增加辊面粗糙度等方法相比，更为行之有效。但其缺点是必须具备可以容纳较大轧辊辊径的轧机。

在金属粉末轧制中，轧辊辊径增大，不仅能使带材厚度显著增加，而且带材密度也随之增加。这是因为，在供料厚度不变的情况下，增大辊径，实际上相当于增加了粉末与辊面间的接触面积。随着粉末与辊面接触面积的增大，可能有更多的粉末在单位时间内被轧辊咬入，从而提高了粉末体的压实系数和增加带材密度。在采用不同辊径轧制电解镍粉的实验中，我们获得了带材厚度和密度随轧辊直径的增大而同时增加的关系曲线（图 4.2-27）。实验中采用分别为 12、16、20 和 27 mm 的 4 种不同工作辊直径，支撑辊直径均为 70 mm，辊面粗糙度 R_a0.2～0.1 μm，轧制速度为 1.5 m/min。电解镍粉的平均粒度为 13 μm，松装密度为1.2 g/cm³。

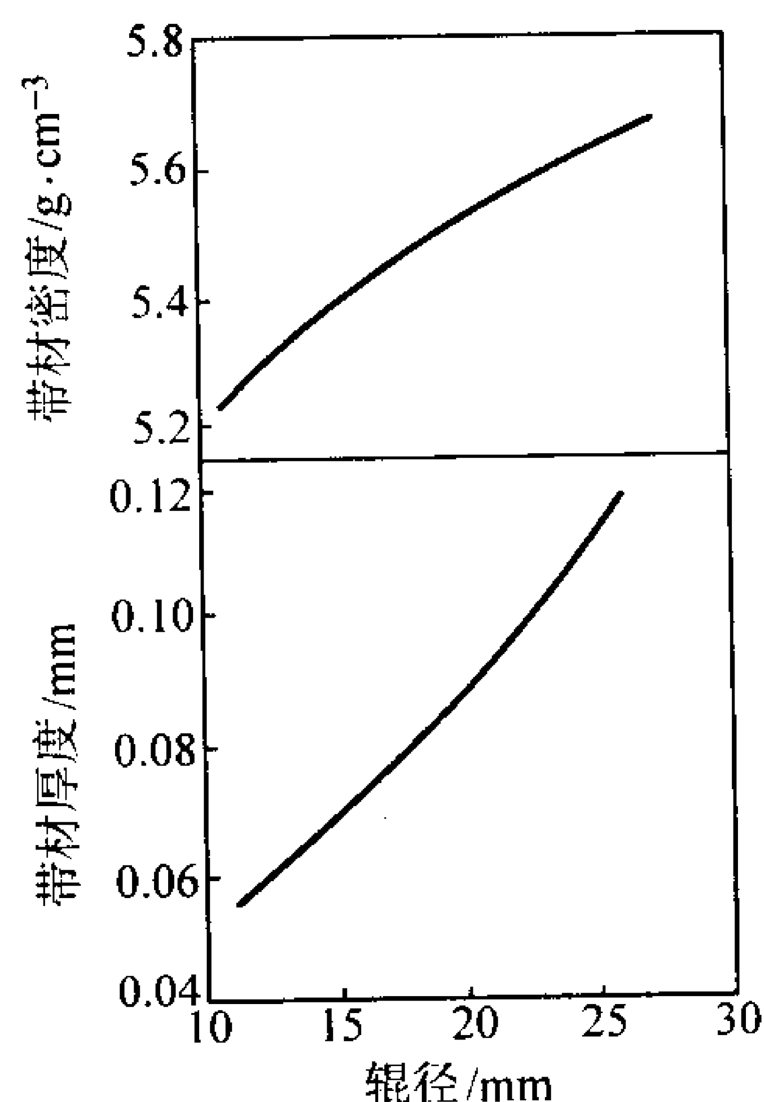


图 4.2-27 带材厚度和密度与工作辊径的关系（电解镍粉）

实验结果还表明，采用干式直接轧制粉末方法，为了获得大厚度、低孔隙度或相对密度较高的带材，必须采用较大辊径的轧辊，并配合其它增加粉末咬入的办法；而要想制取较薄的高孔隙度的多孔性带材，则需要采用辊面粗糙度较高的小辊径轧辊进行轧制。

(3) 轧制速度

由于金属粉末是由许多具有流动性的颗粒或团粒所组成的松散体，而且又由于其内部和外部都存在着摩擦，这就使粉末颗粒或团粒在相互移动时受到了很大阻力。因此，在金属粉末轧制中，轧制速度受粉末能否及时地和连续不断地流入变形区所制约。

在粉末轧制过程中，通常要求单位时间通过咬入截面并进入变形区的粉末量等于或略多于（考虑到轧辊端部的粉末流失）出辊成形带材的重量。

实验表明，在一定的轧制工艺条件下，对任何一种粉末都存在一个最低和最高的轧制成形速度。在此成形速度范围内，粉末轧制可以正常进行。并且还应当指出，轧制速度的变化有时对带材性能也产生一定的影响。

为得到一条成形完整的和性能稳定的粉末轧制带材，根据轧制前后粉末重量相等原理，可以求出粉末轧制的最低轧制速度：

$$V_{最小} \geqslant V_1 \times \eta \frac{1}{Z} \tag{4.2-2}$$

式中，Z 为粉末的压坯实系数，带坯密度与粉末的松装密度或振实密度之比。

而粉末轧制的最高轧制速度则应为：

$$V_{最大} \leqslant \frac{Ar^{0.68}}{600} \times \frac{\eta}{Z-1} \times \frac{k_1}{d_1} \tag{4.2-3}$$

式中，A 为压制压力与轧制力间的比例常数。

图4.2-28是在粉末轧制正常成形条件下，轧制速度对带材厚度和密度的影响曲线。实验采用的是电解镍粉，平均粒度为25 μm，松装密度为1.4 g/cm³。轧制是在工作辊径为25 mm的四辊垂直粉末轧机上进行的。从图中可以看出，在粉末轧制正常成形的范围内，随着轧制速度的提高，带材厚度变薄和密度降低；反之，随着轧制速度的降低，带材增厚，密度增加。

改变轧制速度而引起带材厚度和密度的这种变化，主要是由于粉末与辊面间摩擦系数的改变和变形区内反向气流影响的结果。提高轧制速度会降低粉末与辊面间的摩擦系数和增大反向气流的影响，使轧辊咬入的粉末量显著减少。所以，带材厚度和密度都随着轧制速度的提高而下降。反之，降低轧制速度则会增加粉末与辊面间的摩擦系数和减弱变形区内反向气流的影响，使轧辊在单位时间内咬入更多的粉末量。这样，带材厚度和密度也就随着轧制速度的降低而同时增加。

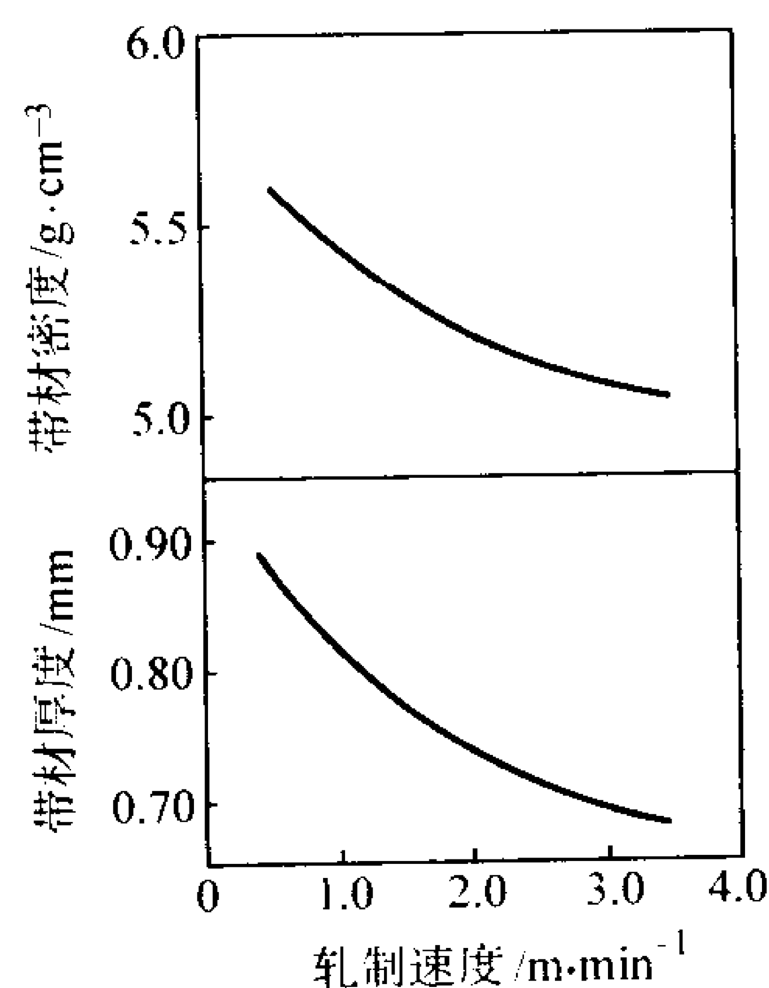


图4.2-28 轧制速度对带材厚度和密度的影响

(4) 辊面状态

在轧制金属粉末时，松散的粉末被两个旋转轧辊咬入到辊缝内主要是借助于粉末与轧辊表面间的摩擦。而摩擦力的大小，则主要又取决于粉末材料的性质和轧辊表面状态。粉末与辊面间的摩擦力愈大，轧辊咬入的粉末量也就愈多，因此带材厚度和密度值也就愈大。

通常，表面呈扩展状，形状又极不规则的粉末颗粒易于被轧辊咬入，并且这种粉末又具有较好的成形性能。形状较规则，表面光滑的球形或类似球形的粉末颗粒，在轧制过程中被轧辊咬入就比较困难。此外，像粉末颗粒表面硬度的大小、含杂质成分的多少等，对粉末与轧辊表面间的摩擦及其能否被轧辊所咬入也都有一定的影响。

对于轧辊表面来说，粗糙的辊面有较大的摩擦系数，因而与光滑的辊面相比较具有较大的咬入粉末的能力。由此可见，对于同一种粉末在相同的轧制工艺条件下，若采用粗糙的辊面就可以轧制出较大厚度和密度的带材。由表4.2-10可以看出辊面粗糙度对带材性能的影响。表中实验用的原料为平均粒度27 μm的电解镍粉，松装密度为2.25 g/cm³，工作辊辊径为16 mm，轧制速度为1.5 m/min。

表4.2-10 辊面粗糙度对带材性能的影响

工作辊面粗糙度 R_a/μm	粉末量 /g	带材长度 /mm	带材厚度 /mm	带材密度 /g·cm⁻³
1.6	30	630～550	0.102～0.111	5.18～5.45
0.1～0.05	30	870～774	0.078～0.085	4.90～5.06

随着辊面粗糙度的增加，带材厚度和密度也增加。但是在辊面的粗糙度达到一定程度时，带材厚度和密度的增长速度则开始变得比较缓慢（图4.2-29）。当辊面的粗糙度数值大于7 μm时，辊面粗糙度对带材性能几乎毫无影响。

在粉末轧制过程中，粉末粘辊是一个非常普遍的现象，尤其是在采用辊面粗糙度低的小四辊轧机轧制比较细的粉末时更加明显。粉末粘辊后会直接影响到轧辊表面状态和在单位时间内轧辊咬入的粉末量。因此，辊面粘粉程度如何，必将影响到轧制带材的性能。

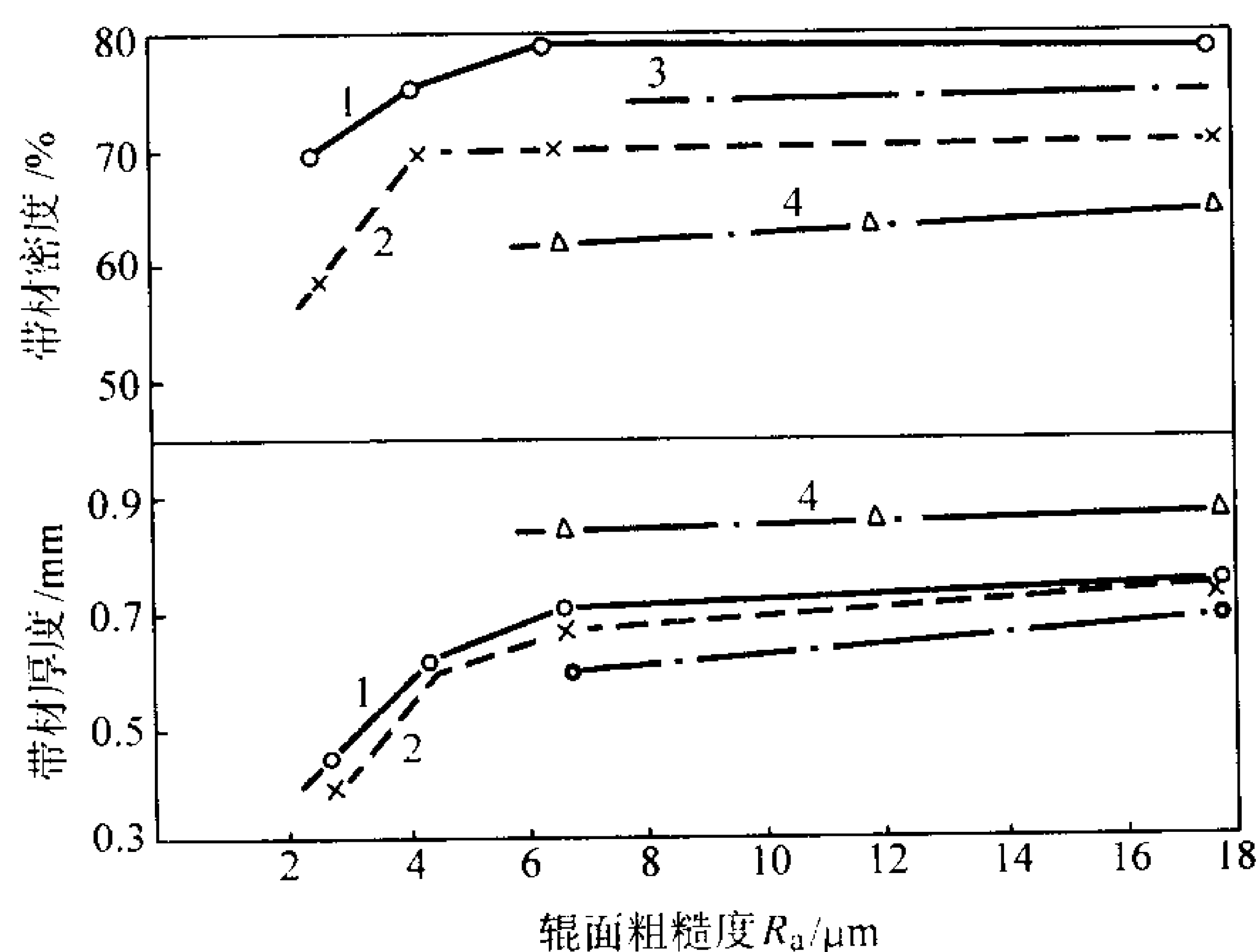


图4.2-29 辊面粗糙度对带材厚度和密度的影响

1—粗铜粉；2—铁粉；3—细铜粉；4—铁粉；
辊缝：1～3为0.1 mm，4为0.25 mm

轧制较厚和较致密的带材时，粉末粘辊对带材性能的影响可能比较小。但是对于轧制厚度较薄和密度较低（或孔隙度较高）的多孔性带材时，粉末粘辊现象对轧制带材性能的影响就比较突出。例如，将电解镍粉（平均粒度为15～25 μm，松装密度为1.2～1.6 g/cm³）轧制成的厚度为0.04～

0.12 mm、孔隙度为55%～60%的多孔性镍薄带，由于辊面粘粉而引起带材厚度和密度沿带材长度方向不断增加（图4.2-30）。如长约1 m的粉末带材，其尾部厚度比头部厚度约增加15%（非稳定区除外），密度大约增加18%～19%。长度约为14 m的粉末带材，其厚度和密度大约分别相应增长48%和35%。实践表明，由于辊面粘粉而引起的带材首尾性能的差别，也只能发生在一定带材长度的范围内，并非是无止境的。然而，就是在这个有一定限度的范围内，辊面粘粉对带材性能却有着非常明显的影响。这种影响对采用小辊径四辊轧机轧制高孔隙度的粉末薄带材来说是不可忽略的。

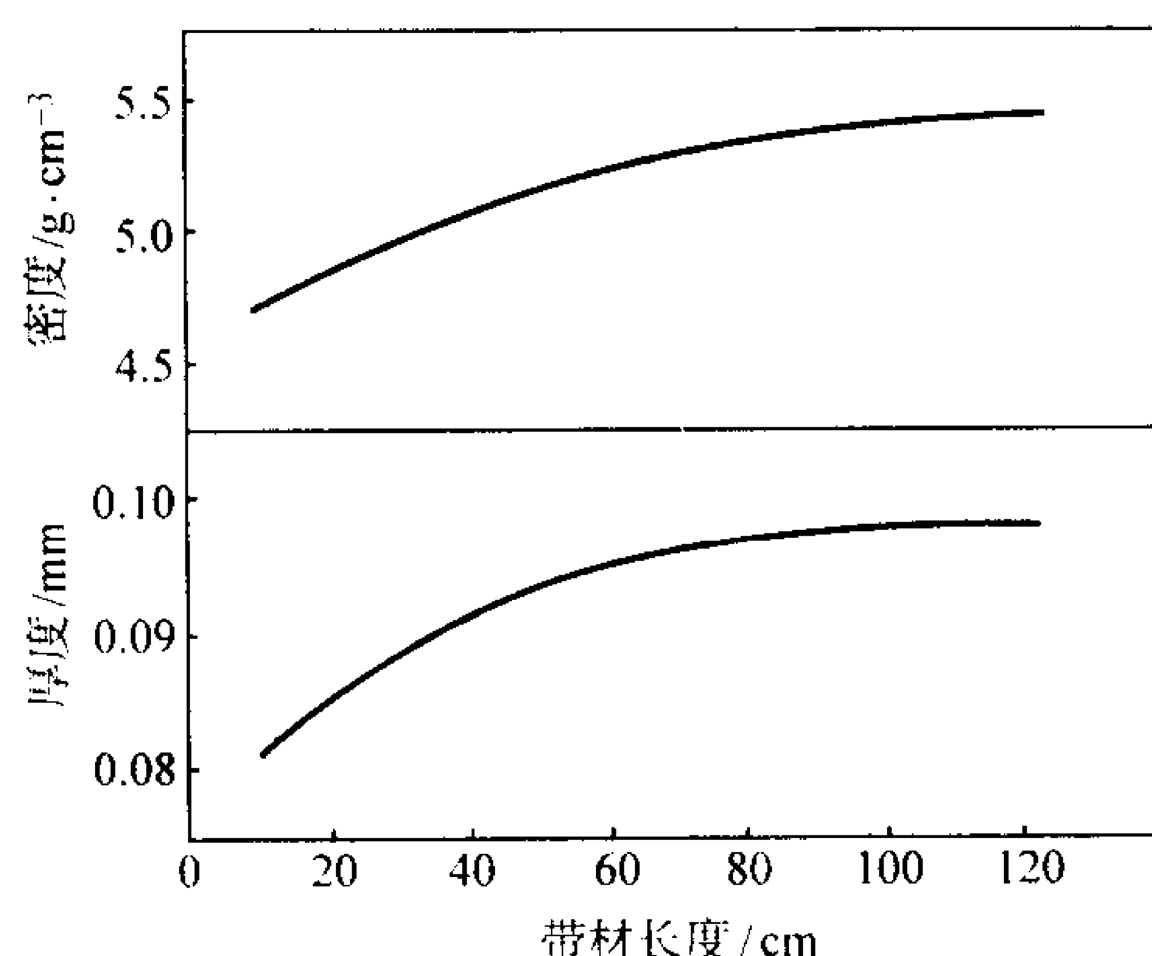


图4.2-30 沿带材长度方向带材密度和厚度的变化
辊径16 mm，轧制速度166 m/min

由图4.2-31可看出，在粉末轧制过程中，由于辊面粘粉，使粉末与辊面间的摩擦系数不断增加，因而也就相应地使供料角和轧制角及其所对应的截面厚度扩大。而随着这些角度的增加，压实系数也要不断增加。后者增加说明，供料角或轧制角所对应截面厚度的增加速率大于带材厚度的增加速率。因此，在原始辊缝不变的情况下，因辊面粘粉而增加的粉末量一方面将增大粉末对轧辊的反作用力，从而增加轧辊的弹跳值和带材厚度，另一方面也将增大轧辊对粉末的径向压力，从而提高带材的密度。

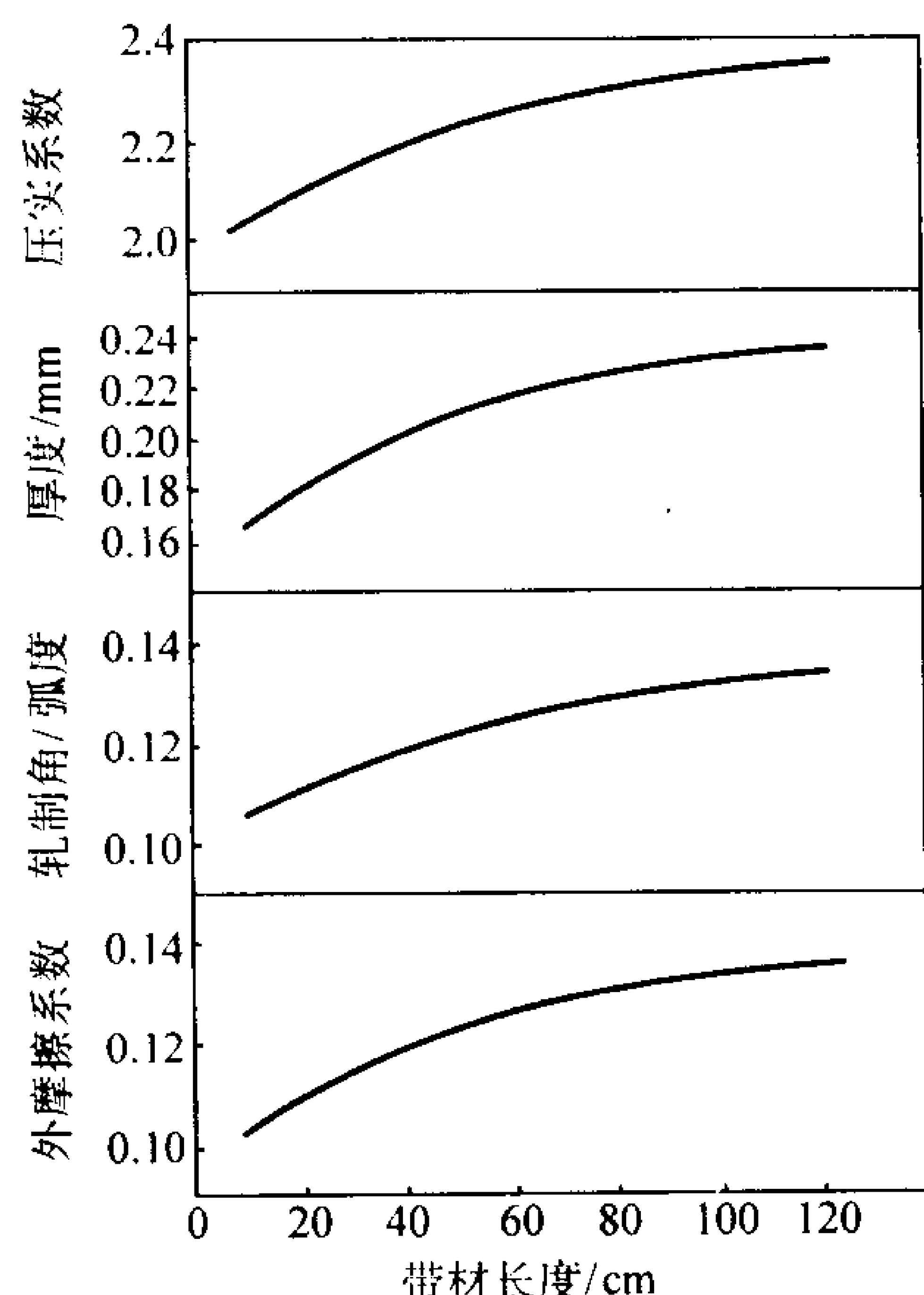


图4.2-31 变形区参量沿带材长度方向的变化

在轧制最初阶段，辊面粘粉较多，因此轧制压力和带材厚度以及带材密度在带材长度方向上的增加速率也较快（图4.2-30）。例如，长约14 m的粉末轧制镍薄带，在带材的前部5～6 m处，厚度的增长值已占总增长的60%～70%。其后，随着轧制过程的进行，沿带材长度方向的厚度增长速率已开始变为缓慢。图4.2-32表示的就是沿带材长度方向上的粉末增量的变化情况。虽然，随着带材长度的增长，辊面粘粉量（图中A_2和B_2）逐渐减少，但其增量的累积值（图中A_1和B_1）却逐渐增加。正因如此，在带材长度方向上必然引起带材厚度和密度的逐渐增加。

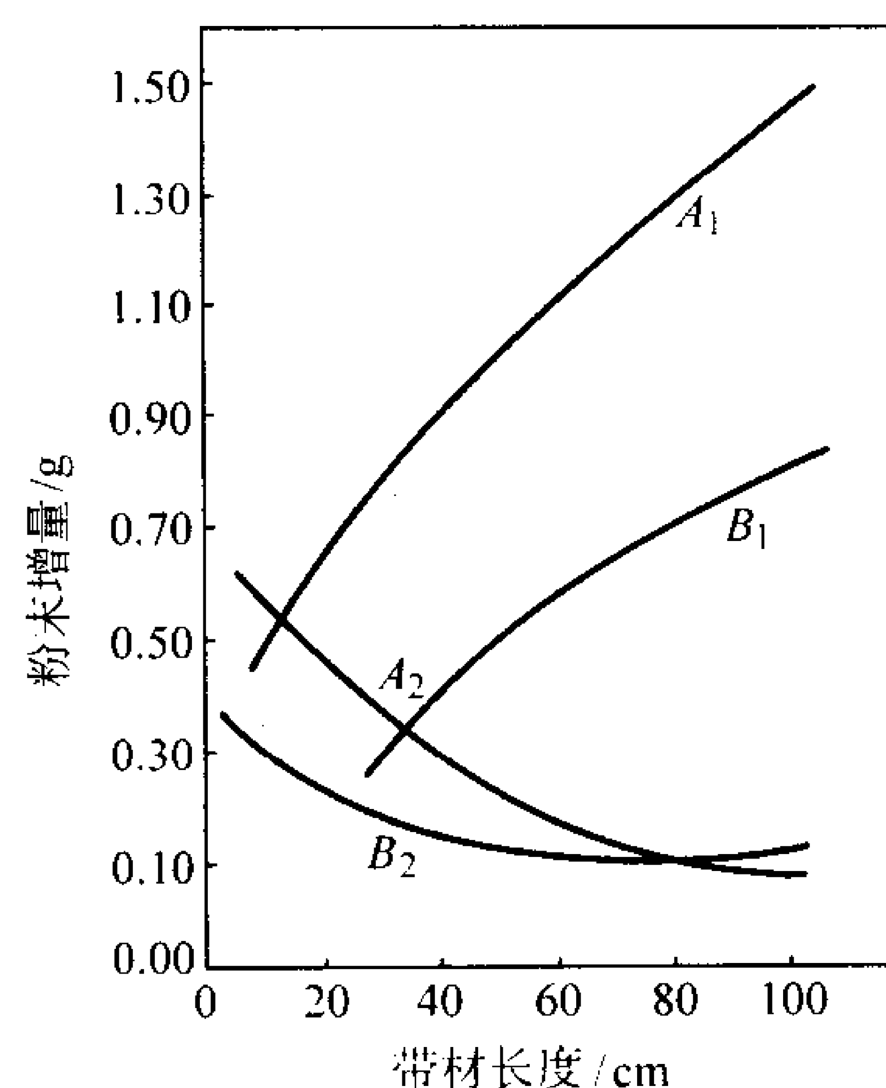


图4.2-32 沿带材长度方向上的粉末增量

实践证明，为获得性能均匀的极薄多孔性镍带，必须在比较清洁的辊面状态下进行轧制。为此，采用一种特殊的擦辊装置，以便在轧制过程中及时去掉粘浮在辊面上的粉末，使辊面状态保持相对稳定。这样就可以轧制出厚度和密度沿长度方向相当均匀的多孔性带材。

(5) 带材宽度

实验表明，在辊缝和其它轧制工艺条件不变的情况下，带材厚度随着带材宽度的增加而增加，而带材密度将随着宽度的增加而下降。这是因为随着带材宽度的增加，轧制总压力也增加。轧制总压力的增加势必增大轧辊弹跳值和增大辊缝，从而就增加了带材厚度。但由于供料厚度不变，所以带材厚度增加使压实系数减小，因此带材密度随宽度的增加而下降。图4.2-33为轧制铁粉和不锈钢粉时所得带材厚度和密度与带材宽度的关系。实验所采用的辊径为186 mm，轧辊转速为10 r/min。

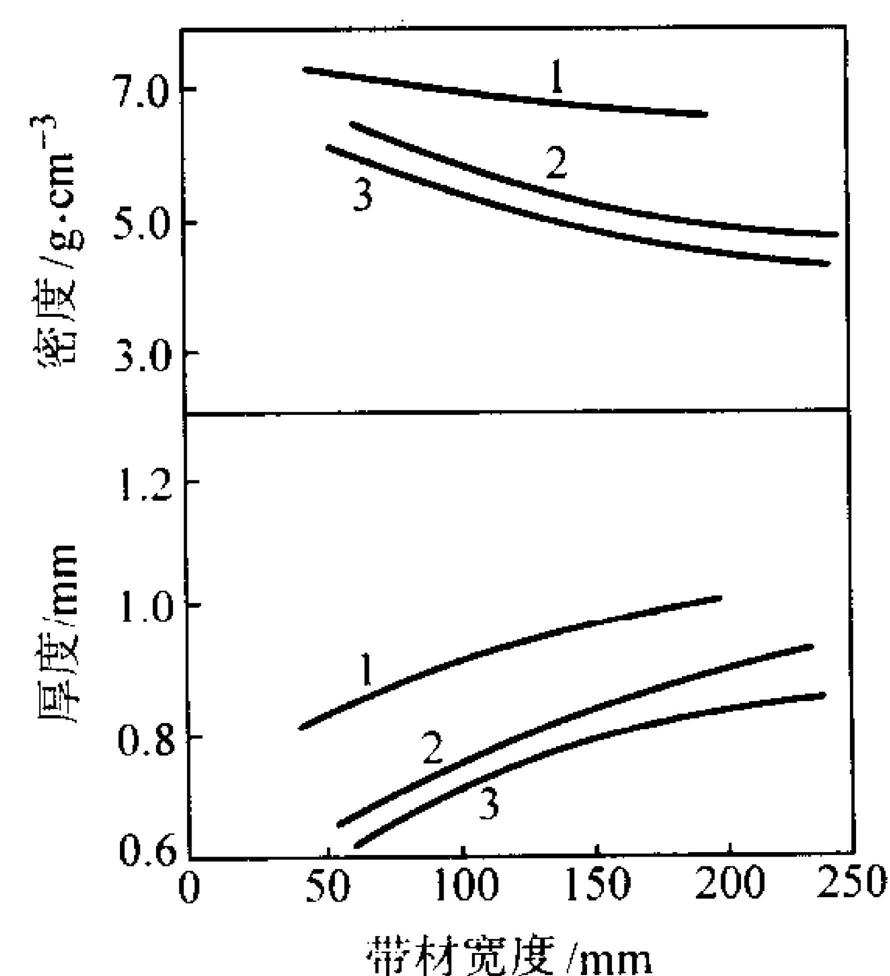


图4.2-33 带材宽度对带材厚度和密度的影响
1—АПЖМ铁粉；2—铁粉（－140＋90 μm）；3—不锈钢粉

(6) 供料厚度

供料厚度指的是在小于临界供料厚度而大于轧制角的范围内某任意轧辊中心角所对应的截面厚度。因为转动的辊面

对所接触的粉末有向变形区连续搬运的作用，所以在小于临界供料角和大于轧制角的范围内，供料角愈大，即粉末与辊面接触角愈大，它所对应的截面厚度值也愈大。因此，单位时间内通过该咬入截面而进入变形区的粉末量也就愈多。在原始辊缝不变的情况下，由于单位时间内轧辊咬入粉末量的增加，势必将增大粉末对轧辊的反作用力和使辊缝扩大，从而使带材厚度增加。同时又因为压制系数也随供料厚度的增加而增加，所以带材密度与厚度一样，随着供料厚度的增加而提高。

表 4.2-11 为轧制铁粉时供料厚度的变化对带材厚度和密度的影响。带材宽度为 100 mm，辊径为 158 mm，轧辊转速为 10 r/min。

表 4.2-11　供料厚度对带材厚度和密度的影响

供料厚度/mm	供料角 α	带材厚度/mm	带材密度/$g \cdot cm^{-3}$
5.0	13°45′	0.510	5.67
15.0	24°40′	0.645	5.74～5.83
30.0	35°25′	0.700	5.89～5.79
53.0	47°55′	0.840	6.17～6.22

9　粉末轧制材料及其应用

粉末轧制法除轧制单一种粉末材质外，它还可以利用各种粉末（金属或非金属）之间及与液态物质之间的可掺混性进行改性预处理，能将塑性金属粉末（或纤维），甚至脆性粉末轧制成材；粉末轧制不仅能制造金属和合金材料，还能创造各种金属－非金属及金属化合物组合材料；利用轧制成形时粉末原料供给方式的不同，不仅能制造单层板、带和箔材，还能制造多层复合结构的板带材。

此外，适当地选择和调节成形参数（如辊径、辊缝、辊速、供粉量和湿度等）及不同性能的粉末（形状、粒度及其组成，物理、化学性能等），不仅能制造致密板、带和箔材的坯料，而且还能直接制造多孔性板、带、箔材；并能在相当大的范围内调节和控制板、带和箔材的厚度和多孔性结构参数（孔隙度、孔的形状、孔径及其分布等）。

采用粉末轧制法研制和生产的各种不同性能的致密的和多孔性的板、带和箔材，已日益广泛地应用于石油化工、机械制造、电子、原子能和宇航等工业部门。

9.1　粉末轧制多孔性材料

（1）粉末轧制多孔性材料的特点

粉末轧制法生产多孔性材料的最大特点是它可以制造大面积、厚度薄、孔隙度及孔径分布非常均匀的板、带状材料，而且还具有较高的生产率。粉末轧制多孔性材料的这一特点与轧制粉末工艺本身的特点有密切关系。因为粉末轧制法是借助两旋转轧辊所形成的狭小滑动变形区将金属粉末压制成形的，所以只要调整好两轧辊间的缝隙，就能很容易地获得各种不同厚度的多孔性材料，并且孔隙度和孔径分布也比较均匀。采用粉末轧制法生产多孔性薄带时，其厚度的最低极限只取决于生带坯能否从两轧辊中引出，并确保具有足够的力学强度，以使其进入烧结炉前不致损坏。

采用常规粉末压制和粉末松装烧结法也可以获得粉末多孔性板、带状材料，但其缺点是，材料厚度不均匀，并且厚度通常都不能低于 0.4 mm。要制取较大面积的粉末压制板坯，必须具备数千吨位的大油压机，而且对有些粉末还不宜采用粉末松装烧结法。粉末轧制法不但可以获得无限长度的板、带材，而且多孔性板、带材的宽度也很容易进行调整。实际上，粉末轧制材料的最大宽度只取决于工作辊辊面宽度。

粉末轧制多孔性材料与常规粉末冶金多孔性材料一样，不仅具有金属材料的优良性能，如强度大，耐高温，抗热震，一定的导热、导电性能；并且它还可能在很宽的范围内对材料的孔隙度、孔径和孔径分布加以控制，从而使多孔性材料具有一般金属材料所没有的一系列宝贵性能和用途。这些材料常用于制取过滤、气体分离、节流等制品，多孔性电极，催化剂，热交换器，各种吸音、减震、声阻、缓冲以及密封材料等等。

例如，把粉末轧制法生产的多孔性金属板材直接用于过滤氢氧化铝矿浆，当浆液的固体物含量为 450～480 g/L，液体压强在 3.5 at（1 at = 98.0665 kPa）时，粉末轧制多孔性板材的过滤效率要比通常的帆布过滤效率高 2 倍。同时，粉末轧制多孔性板材中，又很少残留有被过滤的固体物质；而鼓状真空过滤器，则总是不同程度残留有固体物质，有时这种残留物多达 13 g/L。采用粉末轧制多孔性板、带材的实践还证实，它不仅简化了制作过滤器的工艺，而且也简化了过滤器的操作。

关于粉末轧制多孔材料用作过滤元件时，材料的过滤精度与粉末粒度组成间的关系，大致如表 4.2-12 所示。

表 4.2-12　粉末粒度组成与多孔性膜的过滤精度

粉末粒度范围/mm	<0.020	0.020～0.040	0.040～0.063	0.063～0.100 0
可拦阻固体粒子的大小/μm	3	4	5	6

（2）粉末轧制多孔性镍、钛、不锈钢及其应用

1）镍及其合金的多孔性材料　镍及其合金具有优良的耐腐蚀性能，因此，它常应用于各种腐蚀性介质中。采用平均粒度为 1.5～8 μm 的镍、镍－铁、镍－铜等合金粉末，在辊径为 20～60 mm/120 mm 的四辊轧机上，轧制压力大约为 $0.6 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ N/m^2，可以获得厚度为 50～150 μm、孔隙度 20%～50%的多孔性薄带。应用这些烧结带材过滤空气时，当气体压差为 4.0×10^6 N/m^2 时，其透过性范围为 1～50 $m^3/m^2 \cdot min$；对平均孔径为 1～2 μm 的材料，可过滤掉小于 1 μm 的各种固体粒子。如果采用这种材料过滤尘埃含量为 3～10 g/m^3 的气体介质时，通常过滤效率可高达 97%～100%。

粉末轧制多孔性镍板、带材，广泛应用于碱性镉－镍电池的电极。采用平均粒度 3～3.6 μm 的羰基镍粉末，再加入 40%（体积分数）的各种造孔剂，就可获得孔隙度高达 70%的多孔性镍带，而带材的厚度可依据轧制工艺条件的改变在较宽的范围内进行调整。

改变轧制辊辊径时所得带材的厚度与轧制辊辊径间大致有如下的对应关系：

轧辊辊径/mm	多孔性镍带材的厚度/mm
60	0.4～1.3
100	1.0～2.0
200	～3.0

为提高多孔性带材的强度和导电性，在轧制粉末时，还可在粉末供料的中间部位加入金属网进行强化。强化用金属网可采用纯镍网或镀镍铁网等。

美国研制的用于燃料电池中的双层多孔性镍电极，是采用先轧制出细孔层镍带材，然后再用气相喷涂法在细孔层带材上沉积高孔隙度粗孔层的方法。在喷涂前，还可在两层间加入一个过渡孔径的中间层，或一个催化剂层，可使粗、细两层间的结合更加牢固，电极活性增大。

这种双层多孔镍电极细孔层的孔隙度约为 40%～50%，

厚度为0.28 mm。它是由123型和287型两种粒度的羰基镍粉末混合后（质量比为1:1），在不加任何造孔剂情况下，在50 mm辊径的轧机上制得的。高孔隙度的粗孔层，只采用287型羰基镍粉，喷涂厚度约为0.74 mm，孔隙度为70%，双层多孔性镍电极的总厚度约为1.0～1.1 mm。

多孔性镍带材除用于过滤气体或液体外，还常用于电子工业半导体材料的焊接等方面。例如，把孔径分布为1.5～10 μm、厚度140 μm、孔隙度32%～35%的多孔性镍带，在密闭的容器内于340～550℃下熔渗金属铅后，就可用于半导体材料的焊接。在焊接时，只要将多孔性镍带材加热到350～380℃，外加10～20 MPa压力，便会在带材表面显露出一层熔融的金属铅。这种熔融的金属铅使焊接件间具有相当牢固的结合强度。

电子工业中的氧化物多孔性镍阴极材料也是采用轧制镍粉制成的。厚度70～100 μm的多孔性镍带材，可以取代光刻法制取的多孔性镍网，而成本费用只相当于光刻镍网的1/10。

2）钛粉多孔性材料　金属多孔性钛材质轻并且具有良好的耐腐蚀性能，常用于石油、化工、电真空和宇航等部门。

工业上应用的多孔性钛板，是由粒度组成为160～450 μm、松装密度0.88～1.33 g/cm³的钠还原法所得的钛粉轧制而成的。钛粉的化学纯度如表4.2-13所示。

表4.2-13　钠还原钛粉的化学纯度（杂质含量）%

O	N	H	C	Cl^-	Fe
0.04～0.13	0.005	0.003 4	0.003	0.17	0.07～0.08

在200 mm辊径的水平轧机上，以4 200 MPa的单位压力轧制这种钛粉时，可获得1.0 mm厚的多孔性带坯；带坯在真空中，于1 200℃烧结60 min后，可直接制作各种形状的过滤元件。

在75 mm辊径的轧机上，轧制粒度为40～63 μm的还原钛粉可获得厚度为0.25～0.8 mm、孔隙度20%～50%的多孔性钛带。当辊径增到300 mm，轧制ПТЭР－2或ПТЭР－3型电解钛粉末时，可获得1.5～3.5 mm厚，孔隙度为15%～35%的生带坯，生带坯要在950～970℃氩气中或真空中进行烧结。

为提高带材的强度和防止烧结时生带坯间发生粘结，也可采用两次烧结工艺，即先把生带坯在800℃预烧后，再在990～1 010℃下进行二次烧结。这种多孔性钛的力学强度，当孔隙度为17%～33%时，沿带材的纵向为273～123 MPa，横向为183～92 MPa。

关于孔隙度为18.7%～32.8%的多孔性钛带材，当卷成直径为20.8 mm的管材后，在不同压差下过滤氩气时的渗透性如下：

压差（单位厚度压差降）/MPa：　2.4　　4.8

透过性/L·$(cm^2 \cdot min)^{-1}$：　0.64～2.10　1.55～5.92

如果在轧制时采用料斗隔板两侧分别喂入钛和不锈钢粉末的方法，还可获得钛与不锈钢双层复合多孔性板、带材。例如，厚度大约0.65～1.0 mm的Ti－X18H15双层多孔性、带材，就是用粉末轧制法生产的，其中钛粉末的细孔层厚度为0.15～0.20 mm，不锈钢粉末的粗孔层厚为0.45～0.85 mm，平均孔隙度为32%～37%，轧制时的单位压力为0.15～0.40 MPa。

多孔性钛粉末板、带材具有良好的可塑性。厚度为0.26～1.0 mm的带材，还能很容易地卷焊成直径φ57 mm、长700～900 mm的管材，常用于过滤各种气体或液体介质。

3）粉末轧制不锈钢多孔性材料　粉末轧制法可以获得厚度为0.15～6.4 mm的不锈钢板、带材。工业上常用的多孔性不锈钢过滤元件的性能如表4.2-14所示。

表4.2-14　多孔性不锈钢过滤器的性能

材料性能	型号						
	C	D	E	F	G	H	X①
平均孔径/μm	165	65	35	20	10	5	15
抗拉强度（最低值）/MPa	42	63	105	105	105	105	175
弹性模量/MPa	0.7	0.7	1.0	1.7	1.9	2.1	10.5
孔隙度近似值/%	55	50	50	50	50	45	20
压差降为0.007 MPa时通过3 mm厚板材洁净空气的最低流量/m³·$(m^2 \cdot min)^{-1}$	301.5	144.6	67.0	24.9	12.4	8.4	0.97

① 经压制强化后的材料性能。

平均孔径为65 μm的不锈钢过滤元件可过滤掉98%悬浮于水中的大于1 μm的各种固体粒子，而平均孔径为35 μm的不锈钢多孔性材料还能过滤掉气体介质中所有大于0.5 μm的固体微粒。

粉末轧制不锈钢多孔性板、带材，在实际应用中常被冲制成各种片状、圆盘状材料，有时也卷曲或焊接成不同直径的管状或其它形状的多孔性元件。飞机上应用于抗冰冻的护壁板就是由这种多孔性板材制成的，因为它能允许加热的气体或液体自由流经板材的孔隙，而起到防护壁板的作用。

9.2　金属及合金粉末板、带材

如果说粉末冶金方法是制取多孔性板、带材的必要工艺手段，那么用粉末轧制法生产致密金属板、带材时，就必须着重考虑粉末轧制工艺本身所能获得的经济效果和材料性能的优劣。

由熔铸金属生产板、带材，尽管有百年以上的历史，但是采用熔融金属铸锭，再用热轧和冷轧等方法生产金属板、带材时，其工艺繁杂，能量消耗大，成本较高，特别是制取金属极薄板、带材时，更是如此。由此看来，采用粉末轧制法生产板、带材，因其工艺流程短，原材料消耗少，成材率高等特点，或许在大多数情况下，甚至在原始粉末价格略高于铸造金属本身价格时，仍能收到一定的经济效果。特别是对有些金属和合金，其冶金提炼过程的最终产品就是粉末，那么采用粉末轧制法生产这些金属的板、带材，从材料制取工艺的角度考虑，较传统工艺就更为合理。国际镍公司向世界市场销售的大量镍板、带材就是采用由湿法冶金从矿石中直接用物理、化学方法提取的钴、镍及其合金粉末，然后用粉末轧制法生产的。粉末轧制法在生产镍板、带材时的价格只相当于传统铸造金属轧制镍板、带材的1/2。

（1）铁及铁基合金粉末带材

1）铁粉末带材　在粉末轧制工艺实验中，铁粉因其制取工艺简单、用量大、造价低廉，是应用较多的一种金属粉末。但作为致密纯铁粉末轧制带材在工业上的应用并不广泛。

国内研制的低碳电工钢带是采用铁鳞还原法生产的海绵铁粉，其总铁含量大于98.5%，经机械破碎和过80目筛后，具有2.9～3.2 g/cm³的松装密度。轧制铁粉末带材的工艺流程包括：先把铁粉末在氢中于700～750℃下退火半小时，然后向粉末中添加0.3%（质量分数）的蒸馏水，以改变粉末

的流动性，在辊径为250 mm的两辊轧机上可获得厚度1.3～1.5 mm、宽270 mm（未切边）密度6.3～6.6 g/cm³ 的生带坯。

生带坯在氢气保护下，于1 150～1 200℃烧结2 h后，在四辊轧机上冷轧到0.5 mm。成品带材性能可达密度7.7 g/cm³，抗拉强度260 MPa，伸长率50%。由这种带材冲制的，用于制取交流电机定子和转子的材料，除铁损略高，效率吃盈（仍合格）外，其它指标均符合JB742—66国家标准。它适合于J02－41－4型三相异步电机所用材料的要求，但铁粉本身造价较高。

由不同种类铁粉轧制成的铁粉带材的性能见表4.2-15。从表中可以看到，由氮化法制取的铁粉、电解铁粉和轧钢铁鳞还原铁粉所制得的带材密度均较高，氮化铁粉带材具有较高的力学强度，但含Mn较高，还含约0.02% N_2，所以电阻率较大。轧钢铁鳞还原铁粉带材性能与氮化铁粉相近似。从综合性能考虑目前日本海绵铁粉和瑞典Häganäs MH100·24型铁粉带材性能较佳。

表4.2-15 不同类型铁粉末轧制带材的物理、力学性能

铁粉类型	密度 /g·cm⁻³	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	延伸率 /%	电阻率 /μΩ·cm
电解铁粉	7.86	253	186	38.9	10.5
氮化铁粉	7.82	305	262	44.0	11.6
轧钢铁鳞还原铁粉	7.84	265	212	31.0	11.2
Höganäs MH－100·24铁粉	7.66	256	181	39.3	11.3
海绵铁粉(日本产)	7.54	290	208	16.0	12.2

2）粉末电焊极带材 用粉末冶金方法制取金属或合金材料时，可以克服传统冶金方法制造某些合金时所遇到的诸如合金切削加工性较差和合金元素偏析等方面的缺点，近年来国内外已开始应用粉末轧制法生产含钴、铬、钨、钼等的铁基合金，以及铁－石墨、不锈钢、镍－铝、铜－铝等电焊极带材。例如，化学组成为（%质量分数）20Mo、30Co、50Fe的铁－钴－钼合金就可以直接用粉末轧制法生产。其原始粉末为AHДKM型铁粉，ГОСТ 9721－61型钴粉，钼是以含Mo70%的钼－铁合金粉末的形式加入到混合料中。轧制出的粉末生带坯先在950℃ ± 50℃氢中保温1 h，然后以600～2 400℃/h的速率进行冷却。这种铁－钴－钼合金带材的力学性能为抗弯强度500～680 MPa，抗拉强度145～254 MPa，厚度公差±0.02 mm。如果用这种带材堆焊被磨损的冲模，可以使模具钢的使用寿命提高近10倍。

粉末轧制法生产的电焊极带材，厚度大约都在0.5～1.4 mm，宽度最大可达1 m。如果采用连续式烧结炉烧结这种带材，生产率大约为12～15 kg/h。应用厚度为0.8～1.0 mm的ЛM70X3M，ЛM5X4B3Φ，ЛM3X2B8和ЛM2X2B8粉末合金电焊极带进行堆焊，要比手工单体焊接速度高8～14倍。把ЛM70X3M型粉末轧制带材单层熔焊在45钢表面，其硬度可达HRC55～58，比45钢的抗磨损性高10～15倍。此外，ЛM5X4B3Φ，ЛM3X2B8和ЛM2X2B8合金，常用于堆焊轧辊、热切削刀具和热冲模。如果在55钢表面堆焊一层ЛM5X4B3Φ粉末轧制带，不用进行任何补充热处理，其硬度就可达HRC 38～44，这比直接堆焊ЛM3X2B8合金粉末涂层的性能优良得多。上述四种合金带材的化学成分如表4.2-16所示。

表4.2-16 粉末轧制电焊极带材的化学成分

合金牌号	各元素含量（质量分数）/%			
	C	Mn	Si	Cr
ЛM70X3M	0.9～1.3	0.6～1.1	0.5～0.9	4.2～5.0
ЛM5X4B3Φ	0.6～0.9	1.2～1.6	0.5	4.5～5.5
ЛM3X2B8	0.65～0.7	1.4～1.6	0.3～0.4	3.2～3.55
ЛM2X2B8	0.48～0.5	1.5～1.7	0.3～0.4	3.35～3.8

合金牌号	各元素含量(质量分数)/%		S	P	Fe
	V	W	不大于		
ЛM70X3M	—	—	0.03	0.03	余量
ЛM5X4B3Φ	0.6～0.9	3.5～4.5	0.03	0.03	
ЛM3X2B8	0.35～0.45	10～11	0.03	0.03	
ЛM2X2B8	0.35～0.45	10～11	0.03	0.03	

注：密度不低于5～6 g/cm³，抗拉强度不低于62 MPa，带材厚度0.8～1.0 mm；带材宽度25～100 mm。

用于制取粉末轧制工具钢电极带材的粉末原料，其粒度大约在250 μm左右，含硫量应低于0.02%。通常采用铁合金粉末要比纯金属混合粉末造价低，并且也比较容易合金化。为提高混合粉料的轧制成形性能，可向每公斤粉料中填加1～2 ml工业用机油。苏联布鲁瓦尔斯基（Бровapcкий）冶金厂生产的15～35 kg的电焊极带卷，其材料中间部位与边部密度差不超过±0.15 g/cm³。

3）粉末轧制高速钢带材 M－2型高速钢是最早用粉末轧制法研制出的一种高速钢带。从冶金方面考虑，粉末高速钢在退火组织中具有典型的球化珠光体组织，碳化物细微、分布均匀，因此在加工和使用性能等方面，都不低于熔炼高速钢。

轧制所用的高速钢粉末，多为液态金属雾化法制成的，其化学成分（%质量分数）是：C0.82，W6.00，Mo5.06，Cr4.20，V1.84，Mn0.26，Si0.24，P0.008，S0.006，其余Fe粉末松装密度为2.86 g/cm³，流动性为29.1 s/50 g。粒度组成为：

目数	+100	－100＋200	－200＋325	－325
组成/%（质量分数）	0.2	41.4	24.8	33.6

M2型熔融钢水在雾化过程中，因金属液滴冷却速率较快，粉末硬度较高，因而不适合直接用来轧制。并且粉末表面又包覆一层薄的氧化膜，如不除掉这层氧化膜，在带材烧结过程中，颗粒表面层的氧就要与粉末本身含有的碳起反应使成品钢带的碳含量降低。为保证M－2钢中的碳含量不致有较大的波动，可直接向混合粉料中添加炭黑，其加入量可依据图4.2-34查出。通常轧制前需将粉末在还原气氛下进行退火。在200 mm辊径的轧机上可获得厚1.5～2.0 mm，长25 m和密度约为70%理论密度的钢带卷。

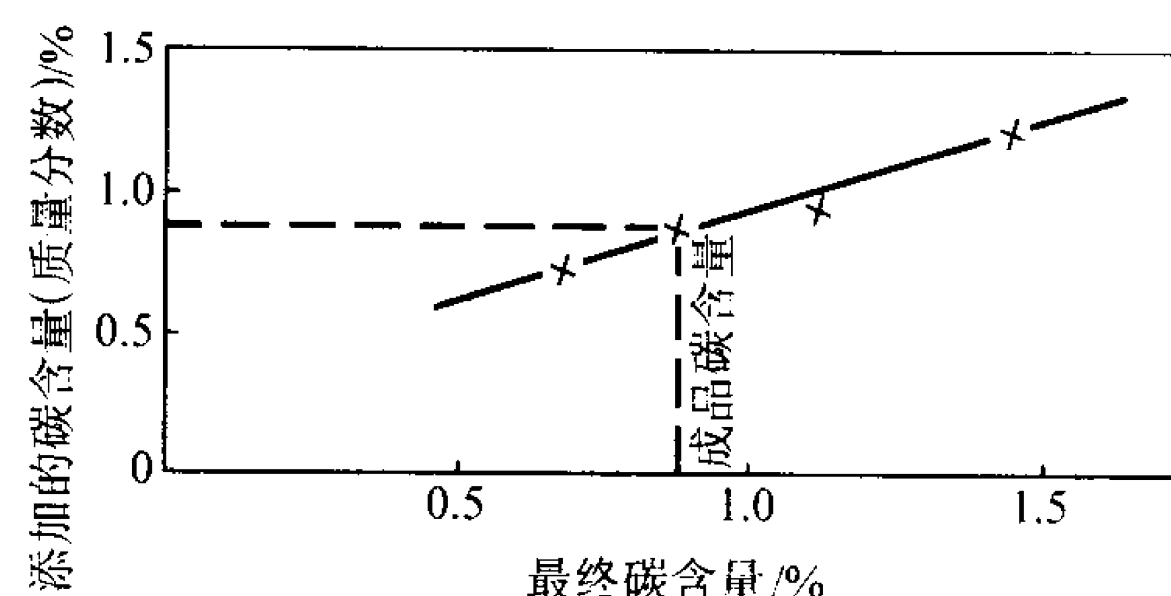


图4.2-34 添加于M－2合金粉末中的碳含量与成品带材碳含量间的关系

粉末轧制的M－2型高速钢带，要在1 100～1 180℃下，

于干氢中烧结时，保温 30 min。烧结后的钢带可进行各种冷加工。钢带退火时，需再次把钢带加热到烧结温度，冷却到 760℃时，保温 6 h，然后随炉冷却到室温。

粉末轧制高速钢带在致密化轧制过程中，每次冷轧总压下量不超过 25%，并且每道轧制后，还需要将开裂的边部切除，最终可得厚度 0.8～1.0 mm 的高速工具钢带材。这种带钢经过处理后，与同牌号的由铸造金属轧制成的带钢硬度的比较，如表 4.2-17 所示。表中试样的热处理制度：炉温 870℃，保温 3 min，空冷；试样尺寸为 0.9 mm × 25 mm × 51 mm。

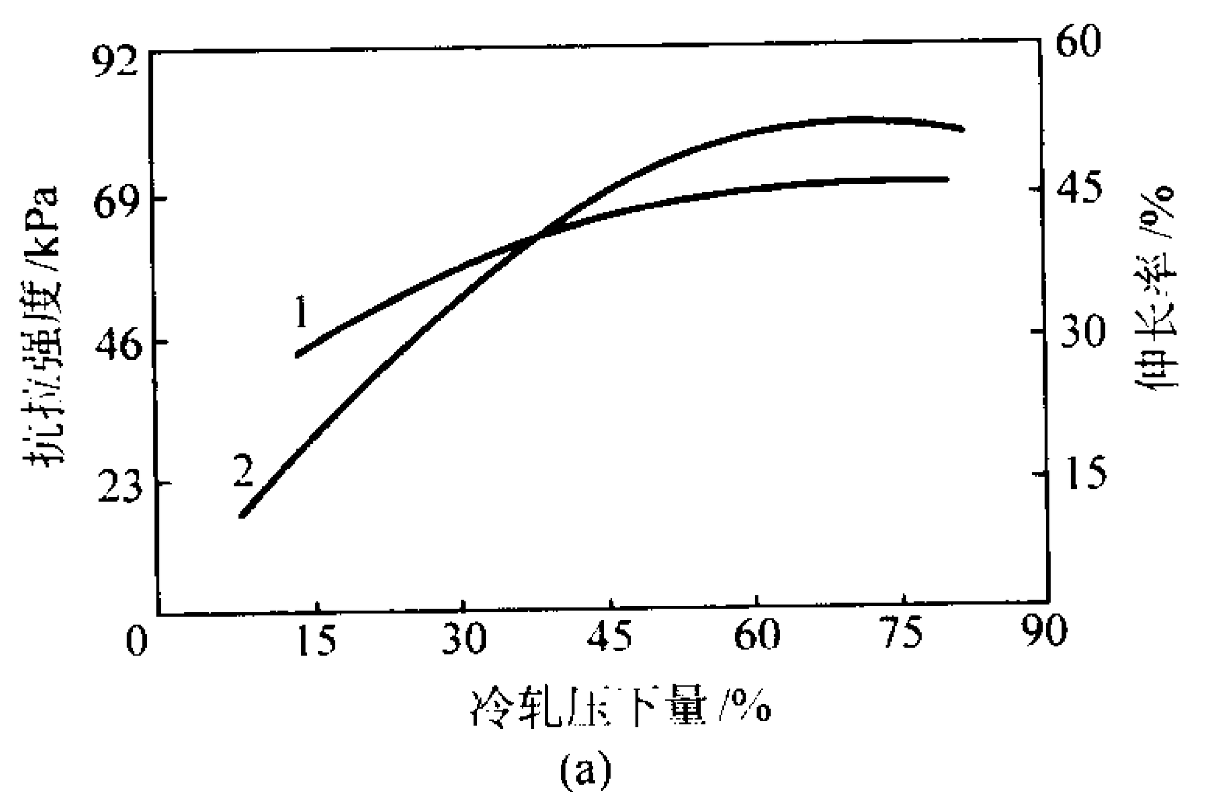
表 4.2-17　粉末高速钢带与铸造轧制钢带的硬度

材料种类	硬度	
	HRA	HRC
粉末轧制高速钢	76.3	50.5
铸造轧制高速钢	72.0	43.0

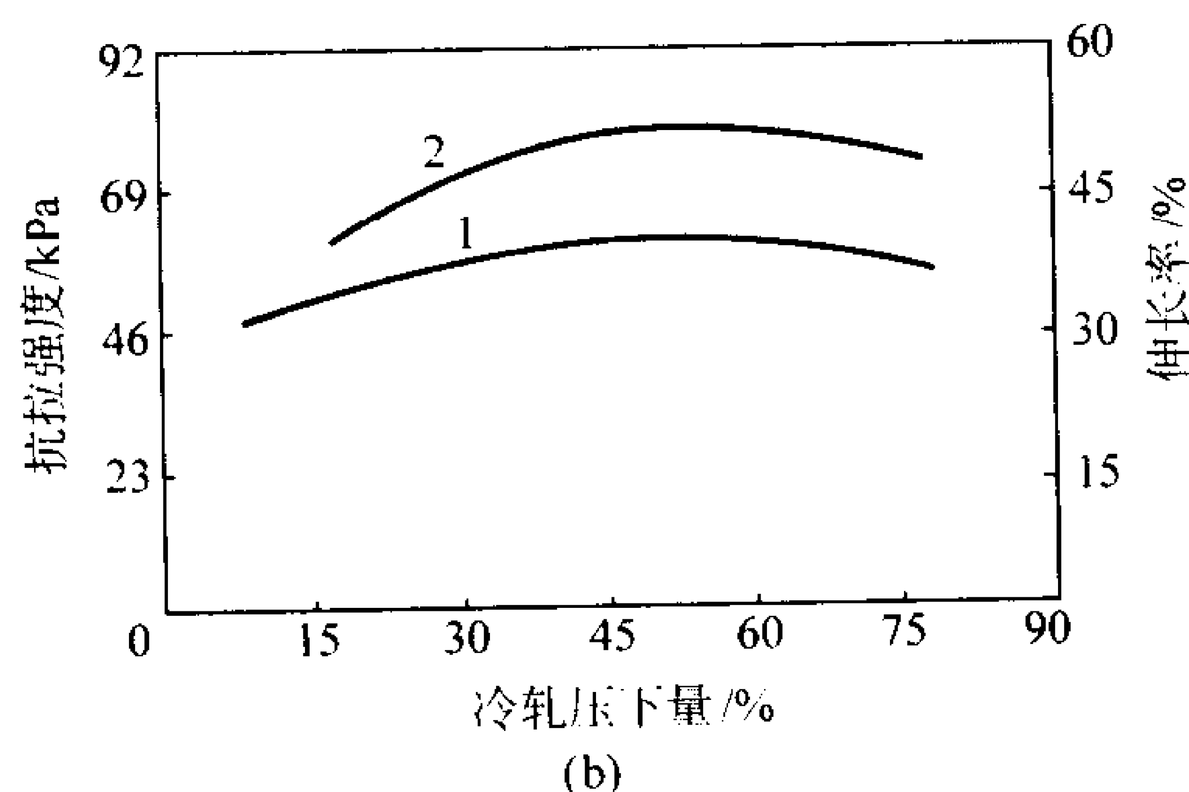
注：表中数据均为五个试样的平均值。

4）粉末不锈钢带材　由高压水雾化法生产的不锈钢粉末，粒度大约 80% 都集中在 10～75 μm 之间，流动性为 30 s/50 g，这种粉末具有良好的轧制成形性能。

由这种粉末轧制成的不锈钢带材，需要在 1 200～1 400℃下，于干氢中进行烧结，烧结后再进行冷轧。烧结不锈钢带材的冷轧制度对带材性能的影响如图 4.2-35 所示。从图中可以看出，当烧结带材的密度一定时，带材的抗拉强度随带材压下量的增加而增加，当力学强度增加到某一最大值时，进一步增加压下量时，抗拉强度保持不变。不锈钢带的韧性也随压下量的增加而增加，当延伸率达到某一临界值后，若继续增加压下量，延伸值有下降的趋势。若提高烧结带材的密度和烧结温度，则材料的延展性增加。在材料相对密度为 80%，冷轧压下量大约在 50% 时，其最大伸长率可达 55%；当带材密度为 90%，压下量为 40% 时，其伸长率可增加到 60%。对相对密度为 84%～90% 的带材，当烧结温度由 1 200℃提高到 1 400℃时，其伸长率达到最大值时，所需压下量要低于 40%。



(a)
1200°C烧结 5min，1060°C退火 5min，相对烧结密度：84%
1－抗拉强度；2－伸长率



(b)
1400°C烧结 5min，1060°C退火 5min，相对烧结密度：84%
1－抗拉强度；2－伸长率

图 4.2-35　冷轧压下量对退火后不锈钢带材性能的影响

相对密度为 70%～90% 带材的最终退火时间和温度对冷轧带材性能的影响如图 4.2-36 所示。从图中可看出，如采用高温退火，可获得较大硬度，但在 1 350℃退火时，开始带材出现迅速软化，然后随时间的延长，硬度开始缓慢增加，其原因是基体中出现了铁素体相。

这种粉末轧制不锈钢带材的力学性能，近似于常规铸造金属生产的钢带，不但表面质量良好，而且也具有优良的耐腐蚀性能。这种钢带常用于制造各种医疗器材。

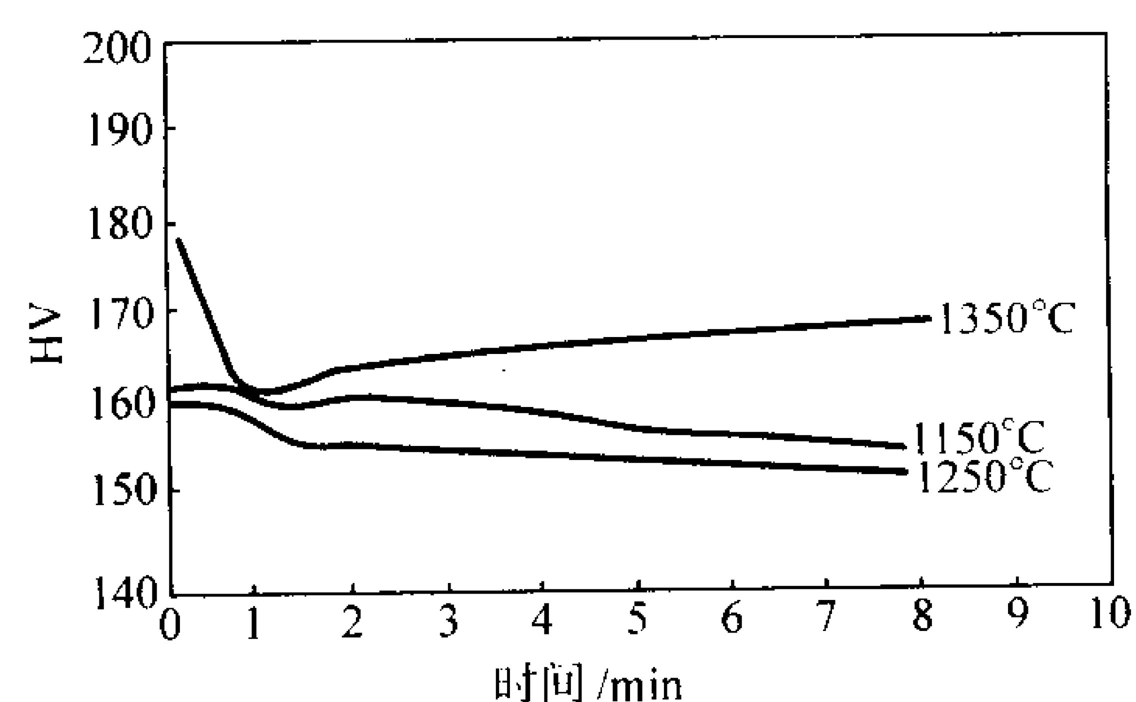


图 4.2-36　退火温度和时间对带材硬度的影响
烧结带材的相对密度：84%，在 1 350℃烧结 5 min，
冷轧压下量为 50%

采用粉浆法生产的粉末轧制铁素体 430 型不锈钢带材，当带材的密度接近 8.3 g/cm³ 时，在宏观上已近似于致密带材。把厚度为 0.05 mm 的 430 型不锈钢带与常规轧制的带材同样在 850℃下进行 100 h 的抗热性试验，结果粉末轧制带材与常规轧制带材的重量损失，分别为 0.13 mg/cm² 和 0.19 mg/cm²。按 ASTM A4262－68 试验法，把两种带钢同样在浓度为 65% 的沸腾的硝酸中进行腐蚀，接连进行 3 次，每次持续48 h，所得试验结果如表 4.2-18 所示。

表 4.2-18　常规轧制的 430 合金与同牌号的粉末轧制合金带材的腐蚀失重　mg·cm⁻²

材料类别	试验次数		
	1	2	3
粉末轧制带材	2.5	3.0	3.7
常规轧制带材	4.4	8.5	破裂

此外，由粉末轧制法也可获得 316 型雾化粉末奥氏体不锈钢带材，最终成品带材的晶粒度不大于 20 mm。

在 150 mm 辊径的轧机上生产的厚度为 0.4 μm。SUS 309L 型粉末不锈钢带材已用作堆焊电极。SUS 309L 型不锈钢原始粉末的化学成分如表 4.2-19 所示。

表 4.1-19　SUS 309L 合金粉末的化学成分

元素名称	C	Si	Mn	Ni	Cr	O	Fe
含量(质量分数)/%	0.012	0.69	0.08	13.4	22.8	0.43	余量

为了保证成品带材的锰含量不低于 2.10%～2.19%，需要向混合料中加入一定量的 Fe－Mn 合金粉末。实际应用表明：粉末轧制钢带具有由常规铸造金属生产的钢带相同的熔化焊接性能，熔焊条件和熔焊结果如表 4.2-20 和表 4.2-21 所示。

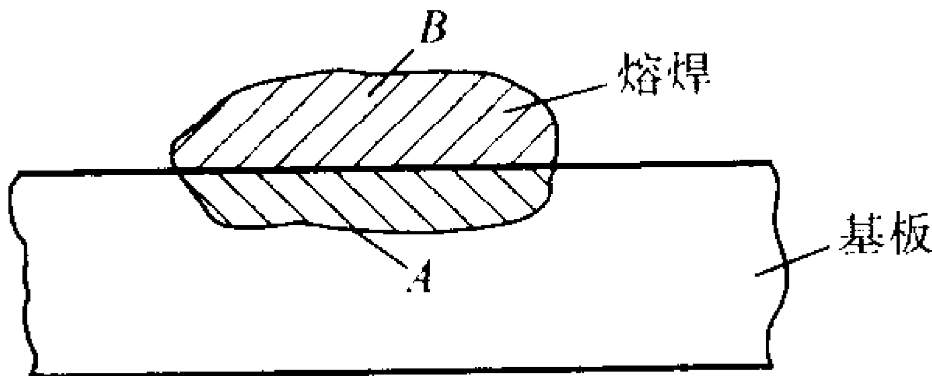
表 4.1-20　不锈钢电焊极带材的熔焊条件

材料性能及熔焊条件	Ⅰ	Ⅱ
带材尺寸规格（厚×宽）/mm	0.4×50	0.4×50
熔焊电流/A	800	1 000
电弧电压/V	28	28
电极移动速度/cm·min⁻¹	15	15
熔焊扩展长度/mm	35	35
焊接钢厚度/mm	25	25
焊接钢的化学成分(质量分数)/%	0.17C～0.85Mn	0.17C～0.85Mn

表 4.2-21　电极带材的熔焊结果

材料类别	熔焊电流/A	熔焊率①/%	堆焊速度/g·min⁻¹
粉末轧制带材	800 1 000	18 19	364 442
常规轧制带材	800 1 000	16 18	380 438

① 熔焊率% $= \dfrac{A}{A+B}$



应当指出，用熔铸和随后轧制等方法生产超低碳不锈钢和高合金钢时，不但在冶炼和冷热加工等方面需要克服许多困难，并且它还有金属原材料消耗高和成材率低等缺点。然而，采用粉末轧制法生产这些合金时，不但工艺流程短、操作简单，而且原材料消耗也少、成材率也高。

(2) 铝、镍、钴、铜及其合金粉末带材

1) 铝及其合金粉末带材　铝具有良好的冷、热加工性能，并且由雾化法生产的铝及其合金粉末价格也较低廉，所以应用粉末轧制法生产铝合金板、带材已引起了人们的极大兴趣。国外研究较多的粉末轧制铝基合金材料有：Al—Mn、Al—Mg、Al—Si、Al—Pb、Al—Cu 和 Al—Fe 等。

2) 镍粉带材　将镍粉轧成带材与板材的 Sherritt Gordon 工艺是这些努力的一项成果。加拿大造币厂在用这种带材作为制造货币的毛坯。表 4.2-22 中列出了辊压的镍带各个制造阶段的典型力学性能。

表 4.2-22　由水法冶金制造的粉末轧制镍带的典型力学性能

带材	带材厚度/mm	带材密度/%	极限拉伸强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%
生带坯	4.0	79	4	4	0
烧结的带材	4.1	79	140	135	0
热轧的带材	2.1	100	360	165	38
冷轧的带材	1.3	100	580	570	5
退火的带材	1.3	100	360	83	48

注：压制轧辊直径 560 mm，轧辊速度 2.2 r/min，辊缝（生带坯）3.5 mm。

在将镍粉轧制成生带坯后，在马弗炉中，于 1 000～1 200℃的温度下，烧结带坯。适用的气氛有氢、分解氨，乃至还原性较差的气体。带坯是在一网带或滚子上传送过炉子的。

可用热或冷轧密实辊压的镍带。镍带是在 800℃以上的温度下进行热轧的，厚度的压下量约为 50%。鉴于带材的多孔性性质，在进行热轧而加热时，应防止烧结的带材氧化。可用惰性或放热性气氛来防止烧结的带材氧化。

也可采用多次冷轧和退火工艺来使烧结的带材进一步密实。为了获得成功，必须在 1 100℃或更高的温度下进行烧结。第一道冷轧时，压下量有限。然后，必须将带材直接送入炉内，而不卷成带卷，在炉内将之进行退火，冷轧到全密度。要达到全密度，压下量需大于 35%。

用辊压生产高纯度镍带有几个好处。电阻率可能较小 (73×10^{-6}～79×10^{-6} Ω·m)。整个带卷和各炉的稳定性可保持在 ±2%。锻轧镍的漂移公差为 ±6%。辊压镍带的加工硬化速率比锻轧的镍带低 25%。

较低的软化（退火）温度和高纯度相结合，使这种镍带可用于包覆金属复合材料。在这些应用中，为将相互扩散减小到最小限度，防止发生初熔反应，需要采用低的严格控制的退火温度。

经最终加工的粉末轧制的镍带材，实质上，和由锭坯生产的带材没有区别。物理性能的差异是由于成分波动，而不是制造方法所致。由镍粉制造的带材的典型物理性能如下：

性能	数值
密度	8.90 g/cm³
线胀系数（于 20～100℃）	14 μm（m·℃）
线胀系数（于 20～500℃）	15 μm（m·℃）
热导率	86.23 W/（m·K）
冷加工性	良好
热成形性	良好
热加工温度	800～900
退火温度	700～900
磁性能	
居里温度	353℃
起始磁导率	130
最大磁导率	1 240
饱和磁感应	6.05 T
剩磁	3.25 T
矫顽力	23.87 A/m
磁致伸缩（软）(1 590 A/m)	0.000 032 mm/mm

3) 钴粉带材　利用和轧制镍粉相似的方法，也可辊压其它金属粉末。然而，粉末特性和材料性能都会使工艺参数与工艺条件有所改变。钴具有密排六方结晶结构，因此，钴粉的表面几何形状就有所不同。由辊压钴粉生产的生带坯，比类似的镍的生带坯强度高且密实。粉末轧制的钴带材在生产过程的每一阶段的典型力学性能列于表 4.2-23。

在 1 100～1 150℃下烧结后，可用热轧或冷轧使钴带材进一步密实。纯钴由于具有密排六方结晶结构，其结晶结构会产生快速加工硬化，不能进行冷轧，从而将退火之间的冷压下量限制在 25%左右。

表 4.2-23　由水法冶金制造的粉末轧制的钴带材的典型力学性能

带材	带材厚度/mm	带材密度/%	极限拉伸强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%
生带坯	2.1	86	22	22	0
烧结带材	2.1	86	201	195	5
热轧带材	1.2	100	758	413	15
冷轧带材	0.9	100	1 103	1 100	1
退火带材	0.9	100	793	345	20

注：轧辊直径 254 mm 轧辊速度 6.0 r/min 辊缝（生带坯）1.5 mm。

用高纯钴粉进行粉末轧制时，制成的带材延性较高。若退火时对条件进行控制，则可获得数量较多的立方体相（通常，这和在高于 445℃温度下的钴相关），并且，这种立方体相在室温下仍保持不变。保留下来的立方体相是稳定的，并且，于室温下转变成六方结晶结构的倾向很小。

钴的快速加工硬化特性使之是粉末轧制的一种理想的选择对象。这使着可将起始带坯的厚度轧制到很接近于所要求的最终厚度。因为起始带坯的厚度薄（1.5～2.0 mm），所以冷轧的量极小。粉末轧制的钴带材的典型物理性能如下：

密度	8.85 g/cm³
线胀系数（于 20～100℃）	13 μm（m·℃）
线胀系数（于 20～500℃）	14 μm（m·℃）
热导率（于 70℃）	115.9 W（m·K）
冷加工性	差
热成形性	良好
热加工温度	600～800℃
退火温度	800～1 000℃
磁性能（未加工的高纯钴粉轧制的钴带材）	
居里温度	1 121℃
起始磁导率	11.6
最大磁导率	29.2
饱和磁感应	1.9 T
饱和磁场强度	31 000 A/m
剩磁	0.3 T
矫顽力	36 000 A/m
于 70℃下钴/钴的摩擦系数	0.3

用轧制工艺也可生产多相合金。例如，在钴－铁材料中，铁的存在可抑制钴中的立方体相转变成六方相。随着铁含量的增高，钴－铁混合物的延性增高。

(3) 复合材料轴承

可用辊压生产复合材料或“多层”材料。这类辊压的复合材料的一个例子，是用于制造主轴承与连杆轴承的双金属带材。汽车排放标准的改变导致需采用这些新材料来取代传统的铜－铅轴套－轴承材料。轧制的带材是由夹在纯铝层之间的 Al－8.5Pb－4.0Si－1.5Sn－1.0Cu 预合金粉末层所组成。

图 4.2-37 示出辊压这种复合结构所用的生产装置。需有 3 个粉末料斗和 1 个计量粉末流动的刀形开关，用这个刀形开关来控制粉末流入辊缝中。然后，将复合带材的带卷进行烧结，最后，将纯铝层轧制连接在钢背材料上，这在轴承工业中是一种很普通的作业。

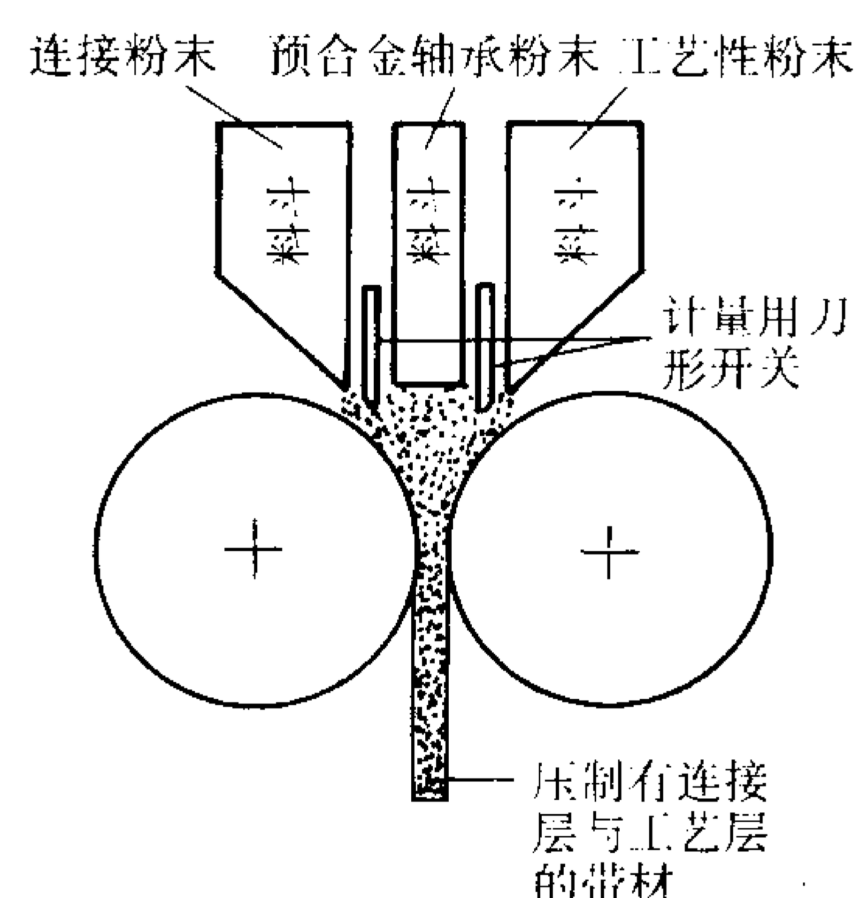


图 4.2-37　制造轴承用带材的轧制使用了连接粉末和预合金轴承粉末

1）合金熔炼　将元素铝、铜及硅装于一感应熔炼炉中。在一中等温度下，将铅与锡加入到金属熔液中。将炉温升高到单相温度（925℃），并过热 38℃，以提供一安全系数。炉子的感应电流产生一种搅拌作用，可保证铅与锡完全溶解，并形成一种真正的单相溶液。

从感应炉，通过一流槽，将熔融合金注入一煤气加热的中间包中。在中间包坩埚底部有一延伸部，其中装有一陶瓷漏嘴，用它可以测量以可控速率流出的熔融合金。

2）雾化　细的金属流垂直流入雾化室中，被粉碎成一个个颗粒并迅速凝固。粉末落于一高 6 m × 直径 1 m 的集粉器中。然后，使之通过一旋风分离器，将细粉除去，同时一粉末筛将超过尺寸的颗粒筛出。

使细小的铅－锡合金颗粒分散于－亚共晶铝－硅－铜基体中。由于考虑到溶解度，在整个后续加工中，铅－锡轴承组分依然丝毫未变。铅→锡组分的可控分布保证了形成所要求的力学性能。

3）固结　为制造出最终能轧制连接于低碳钢钢背带材上的预合金铝－铅合金带材，要选择固结工艺。

过去由锻轧的铝基轴承材料得到的经验证明，它们不适于直接和钢背连接。轴承材料的极限疲劳强度取决于合金固有的强度和合金层与钢背间连接的完整性和强度。

当含有诸如铅与锡之类软相的铝合金直接与钢连接时，在连接面上必然存在有微观间断处，这些间断处就发生在铅或锡的沉锭直接与钢接触处。这些缺陷使界面变得脆弱，起到加速疲劳裂纹扩展点的作用，在严酷的工况下还会发生连接分裂。因此，含有相当大量软轴承相的锻轧铝合金几乎常常在钢背之上都有一纯铝或纯镍的连接层。粉末轧制为固结铝→铅预合金粉时附加一纯铝连接层提供了一种简便方法。

为保证带材能清洁地离开粉末轧机的轧辊，在预合金连接层的对面需要有一第 3 层。这种工艺层是由铝与铅－锡颗粒的混合物制成的，在后续的轴承精加工作业中要将这一工艺层切削加工掉。

将 3 种截然不同的组成同时供给压制的轧机，如图 4.2-37所示。工作轧辊将这些粉末压制成 3 层带材，当带材离开辊缝时，其密度已接近 100%理论密度，图 4.3-38 示出制造粉末轧制的轴套－轴承的流程图。图 4.3-39 示出未烧结的铝－铅合金带材的结构的横断面图。

4）烧结　将生带坯进行烧结，这可改进一种相（硅）的形态，并可使着横过颗粒界产生必要的扩散，以获得优异的强度与延性。对于细的分散的铅相没有影响。进一步加工是使铝带包覆以钢背，随后是下料，成形及半圆轴瓦切削加工。

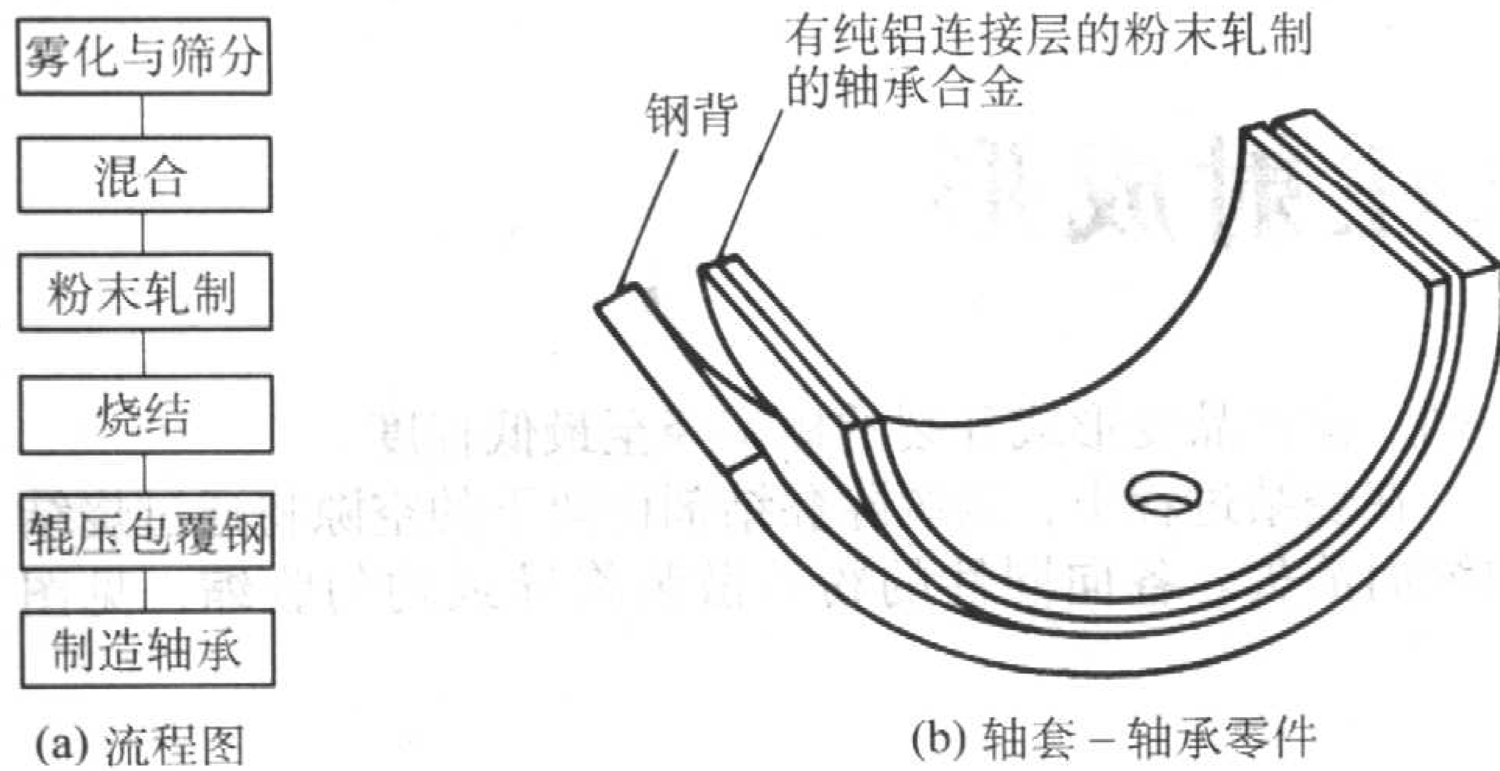


图 4.2-38　粉末轧制的轴套 – 轴承的制造

轴承材料必须具有优异的综合性能，其中包括疲劳强度、抗咬合强度、耐磨性及耐蚀性。表 4.2-24 中列出了几种轴承合金的使用性能。

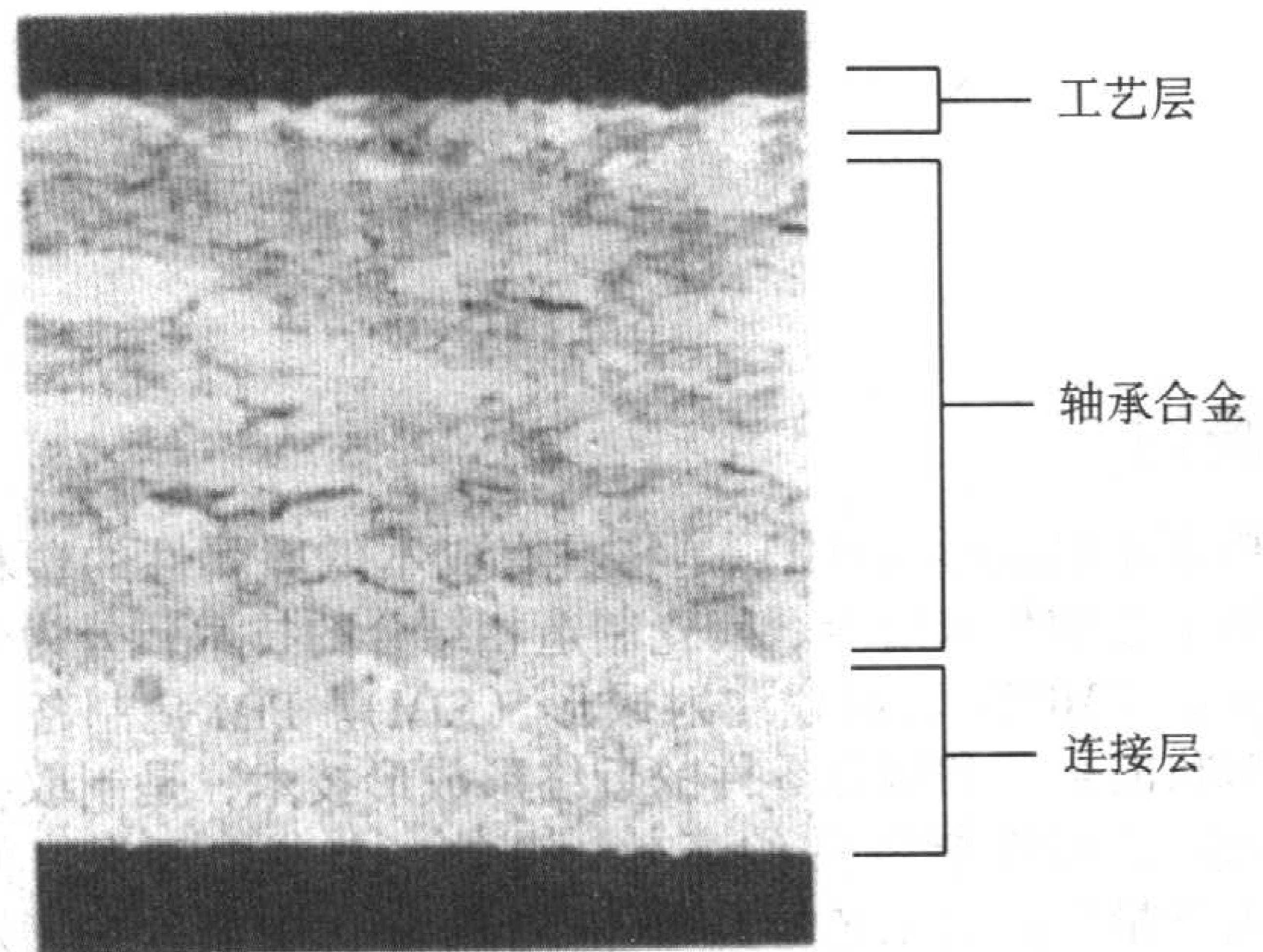


图 4.2-39　未烧结的粉末轧制的铝 – 铅带材的横断面粉末颗粒初始界面 25×

表 4.2-24　普通双金属轴承合金的典型性能

合金组成	疲劳（Underwood 寿命）	于 150℃下的表面性能	
		摩擦系数	磨痕宽度/mm
Al – 8Pb – 5Si – 1.5Sn – 2Cu（Clevite36）	于 49 MPa 下 200 h	0.21	4.52
Cu – 10Pb – 10Sn（SAE 792）	于 69 MPa 下 200 h	0.22	5.15
Cu – 23Pb – 3Sn – 2Zn（SAE 794）	于 49 MPa 下 200 h	0.17	5.08

注：Underwood 试验模拟了由内燃机动力冲程所造成的连杆轴承的周期负载。压力是基于单位载荷。磨痕和摩擦系数都是用 Favrle Levally 公司的标准的 LFW – 1 试验机测定的。

将金属粉末辊压成带材是一种较新的工艺。现在，正在研究和发展多种不同的材料，以制造高级材料和获得用一般铸锭冶金不可能得到的性能。这些材料之一是 7019 合金，这是一种高强度铝板材，其性能和锻轧材料类似。还制造出了性能和锻轧材料相似的钛合金板材（Ti – 6Al – 4V）。

一直在由高纯铁粉制造的铁带材生产低碳钢板材，其性能与制造消费品容器用的普通低碳钢板相同。厚度薄的辊压低碳铁粉带材的典型性能如下：

厚度	0.30 mm
屈服强度	290 MPa
抗拉强度	330 MPa
伸长率	34%
ASTM 晶粒度	11 ~ 12
极限拉拔比	2.10
应变比	1.3 ~ 1.6
形成花边	3%
加工硬化指数	0.220

编写：韩凤麟（中国机械通用零部件工业协会粉末冶金分会）

第3章　粉末注射成形

1　概述

粉末注射成形（PIM）是将具有成本低廉属性的塑料注射成形工艺和粉末冶金、陶瓷制造相结合的技术，分为金属注射成形（MIM）和陶瓷注射成形（CIM）。PIM是制备三维复杂形状的金属和陶瓷零件的近终形成形技术，是制取各种金属和陶瓷高性能零件的高效、节能、节材、环保、低成本、大批量生产的工艺。自20世纪80年代中期以来，发展十分迅速，产品应用范围日益扩大，有着很好的发展机遇和前景。

1.1　粉末注射成形的基本概念

PIM通常采用小于20 μm的细粉与高分子聚合物为基的黏结剂，将其加热混合均匀成混合料，经制粒成注射料。注射料在注射成形机内加热塑化状态下，具有良好的流变性，能在压力下注入形状十分复杂的模腔。注射料在模腔中固化成生坯，从模腔中脱除生坯，采用化学和加热分解等方法将生坯的黏结剂脱除。而后高温烧结致密化成零件，达到对形状、尺寸、物理、化学、力学和使用性能等的要求。一般不需要或只需进行少量的后续切削加工。

PIM基本上由3个步骤组成：

1）由所需用的粉末与黏结剂制备注射料；

2）按最终零件形状和一定比例尺寸设计的模具中注射成形生坯；

3）从粉末成形生坯中脱除聚合物和烧结致密化成零件。

PIM制造产品的步骤和设备图解示于图4.3-1。

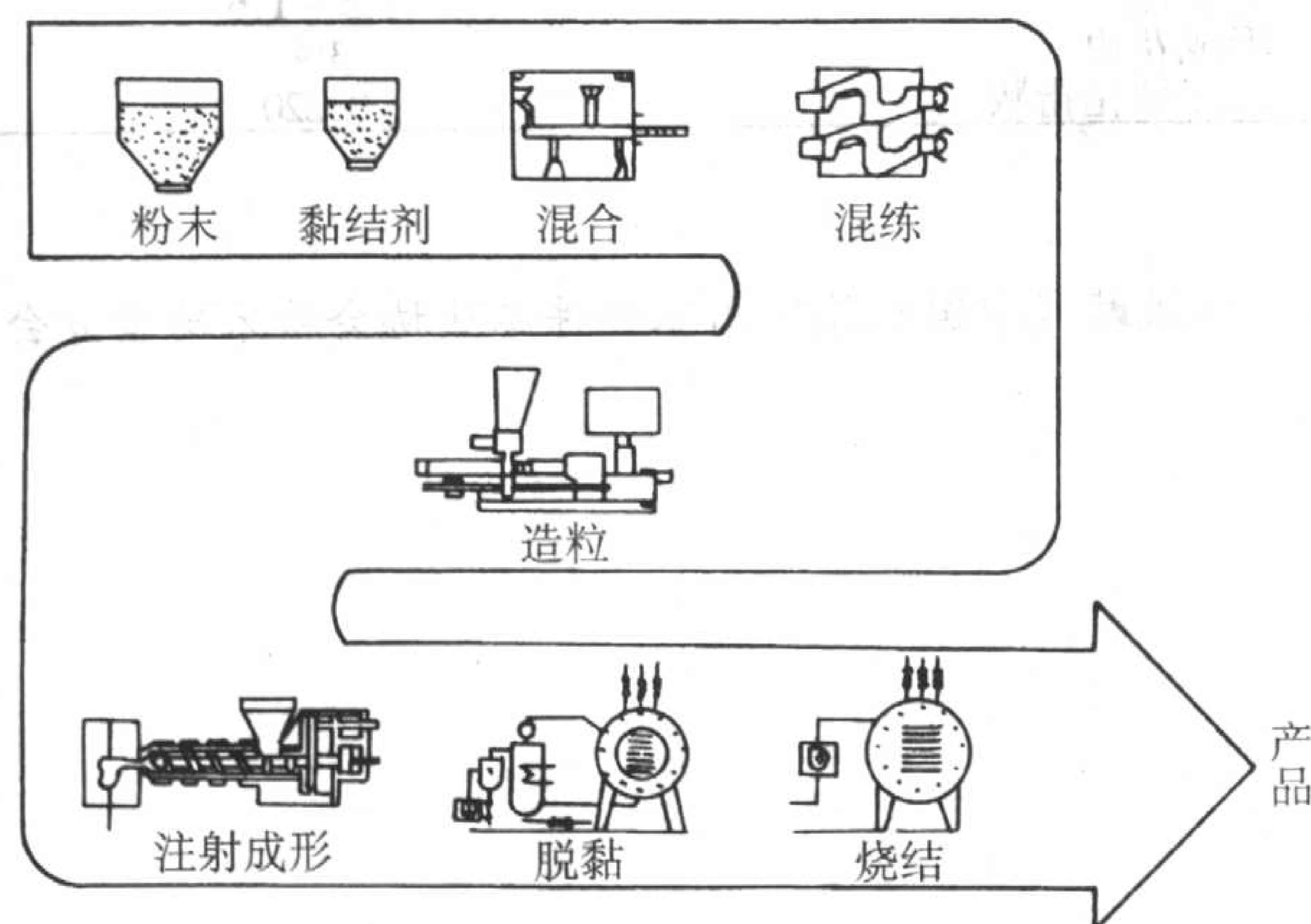


图4.3-1　粉末注射成形流程

以此基本工艺流程为基础，在实践中有多种类型。黏结剂通常是热塑性聚合物材料，但水和各种无机物质也得到了成功应用。黏结剂在混合料中占15%～50%（体积分数）。尽管细粉价格较高，但细粉有助于烧结致密化至95%～98%相对密度，得到高性能零件。注射成形过程类似于聚合物材料的注射成形，都是将注射料同步加热和加压。由于注射料在充填模腔时，处于一种流体静力学状态，所用的黏结剂促使粉末均匀散装，所以生坯的密度梯度降至最低，且是各向同性的。考虑到内应力的存在，从生坯中排除黏结剂是较缓慢的过程，否则将使脱黏坯产生各种缺陷，甚至塌散。使用各种热力学溶剂萃取和毛细管作用（虹吸）的方法可排除黏结剂，使产品变形或开裂的概率降至最低程度。

在烧结过程中，因脱除黏结剂而留下的空隙将通过烧结收缩而消失。各向同性的粉末散装将导致均匀收缩，见图4.3-2。

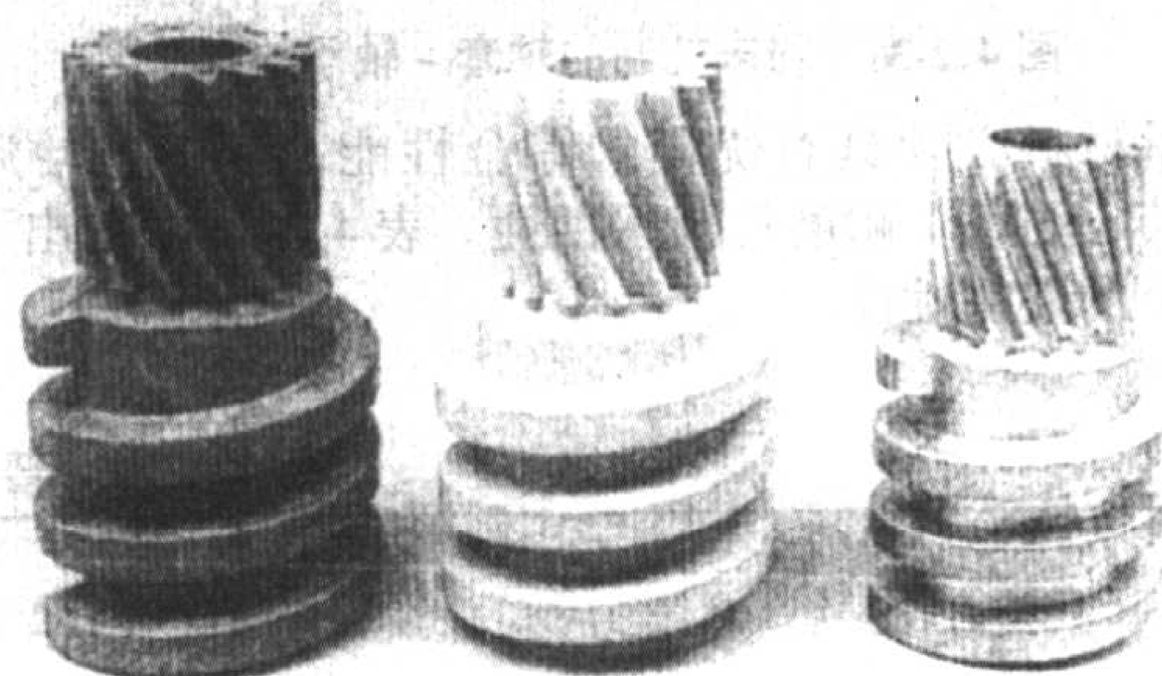


图4.3-2　PIM汽车座椅齿轮成形后（左）、热脱黏后（中）和烧结后（右）的形状和尺寸

因此，相对最终产品的尺寸，模具的尺寸要按收缩比设计得大一些。粉末注射成形产品的显微结构均匀精细，性能各向同性，其密度又接近理论密度，所以性能一般优于其他工艺制得的产品。

PIM适用于只要能制得细粉的各种金属和陶瓷材料。现在工业生产的PIM材料有：铁、低合金钢、不锈钢、工具钢、非铁金属、高温合金、钛合金、难熔合金、低膨胀系数合金、磁性材料、硬质合金、金属陶瓷、金属化合物、氧化铝、氮化铝、氮化硅、氧化锆等。

PIM制品已批量用于钟表、医疗器械、通用器械、电动工具、五金工具、生物医疗工程、计算机工程、电子通信、枪械武器、办公机械、仪器仪表、纺织机械、食品饮料机械、体育娱乐玩具器械等领域，特别是正在竭力进入汽车制造业，其应用市场迅速扩大。

1.2　粉末注射成形的优点

粉末注射成形是集塑料成形工艺学、高分子化学、粉末冶金工艺学、陶瓷工艺学、金属和陶瓷材料学、自动控制学等多学科渗透与交叉的零件成形技术，是大批量生产高性能、复杂形状零件的技术。由于使用的粉末颗粒细小，烧结后得到高密度，其产品性能通常高于其他近终形方法的产品。

如图4.3-3所示，PIM的基本优点是正处于这三个要素，即：复杂形状、低成本和高性能的交叉区，其它优点还有设备的高生产率、高材料利用率、好的表面粗糙度和尺寸公差。

1.2.1　从PIM的工艺本质分析，PIM技术的优势归纳为以下几个方面

1）可以生产三维形状十分复杂的各种金属材料零件（只要这种材料能被经济地制得细粉）。

2）PIM制品的各部位的致密化程度高，即使是固相烧结，相对密度也可达95%以上，性能可与锻造材料相媲美，且密度和性能一致，即各向同性，为零件设计提供了较大自由度。

3）尺寸精度高，可最大限度地制得最终形状的零件而一般不需后续机加工和磨削，因此降低了成本。

4）PIM可以制取微观复合或宏观复合材料的零件，例

如复合耐腐蚀层、耐磨面、导电内联接、韧性结构等，以充分发挥不同材料的优异性能。还可以制造微米级尺寸的零件。

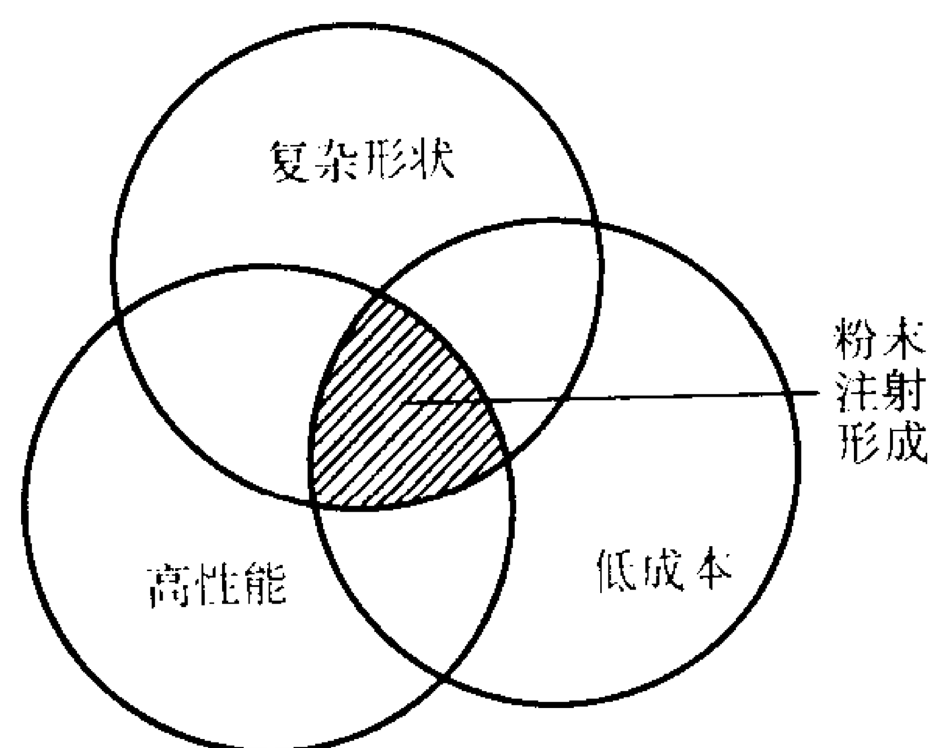


图 4.3-3 粉末注射成形的最理想应用：高性能、低成本和复杂形状的最佳组合

5）设备投资较小，并能自动控制整个工艺，生产效率高，有达到日产 20 万件的实例，PIM 可方便地采用一模多腔模具，成形效率高，模具使用寿命长（磨损小），更换调整模具方便快捷。

6）产品转向快，生产灵活性大，新产品从设计到投产时间短，少到每年 5 千件的小批量也是可行的。

7）注射料可反复使用，材料利用率高，达 98% 以上，对生产贵重材料如难熔金属、特种陶瓷和贵金属尤其重要。

8）适合大批量生产，产品性能一致性好，只要零件设计合理，PIM 生产可取得良好的经济效益。

1.2.2 选择何种工艺成形金属，零件的复杂程度和生产量是两个主要决定因素

图 4.3-4 示意出各种金属成形工艺零件适用的范围。

由图 4.3-4 可见，MIM 在零件生产量大和高度复杂程度时独占优势。对于中等数量的精密铸造复杂零件和需要后续机加工的粉末冶金小零件，MIM 都有竞争力。零件设计者的注意力，应侧重设计三维形状复杂的生产量大的零件，以充分发挥 MIM 的特点，取得生产成本的降低。

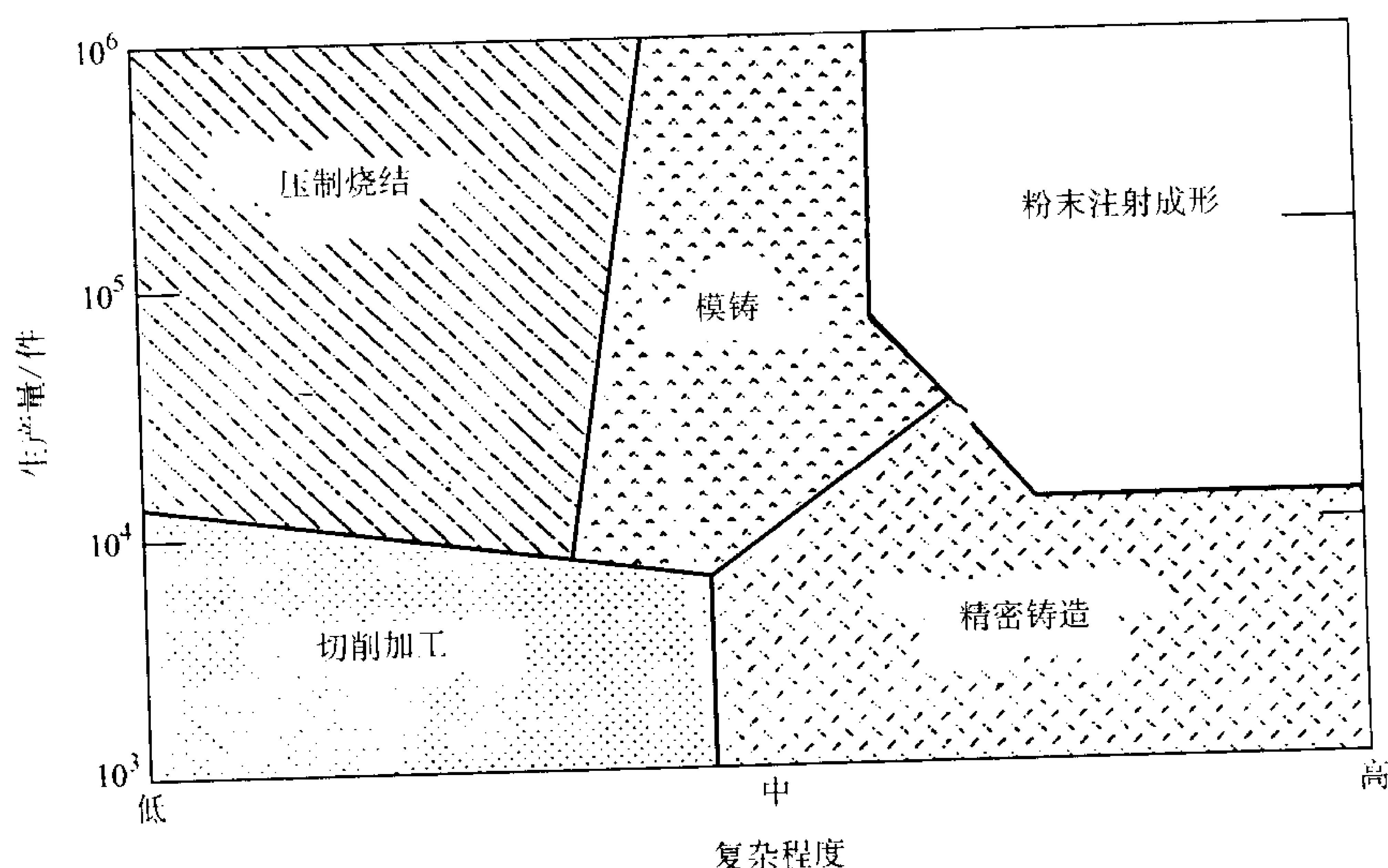


图 4.3-4 MIM 的适用范围和对其他金属加工工艺的竞争

为了表明粉末注射成形可形成的复杂程度，图 4.3-5 列出了 PIM 可以设计生产的一些零件形状及特征的立体示意图。各种几何体可以组合在一起成为一个复杂的整体，展示了孔、销、翅、切槽、坡口、臂等的可能情况。各种各样的复杂形状，广泛地与材料性能结合，充分展示出种类繁多的粉末注射成形产品的特色。

1.2.3 MIM 与粉末冶金（PM）模压－烧结之比较

MIM 属于粉末冶金范畴。PM 已经发展成为成熟的产业，而 MIM 对于 PM 是一种突破，存在着工艺优化的很大空间。MIM 和 PM 并不是取代关系，因为两者产品在性能、形状和成本等方面有相当差异。试将 MIM 与传统的 PM 的模压－烧结生产结构零件进行比较，见表 4.3-1。

PM 领域内发展了粉末热锻、温压等以提高产品密度；改进压机和模具结构以增加零件的复杂程度，但远不及 MIM 的水平。凡是压模－烧结能达到用户要求的零件，其成本低，不宜考虑采用 MIM。

在大量生产中，零件尺寸分散度应尽量减少，MIM 的优势对于大长径比的零件更为突出。采用铜粉，分别用粉末注射成形和模压法成形长径比为 4 的柱状坯件，图 4.3-6 给出了坯件在成形和烧结后直径的标准偏差。在未烧结时，模压试样的直径标准偏差最小，不到粉末注射成形法试样的一半。然而在烧结以后，模压试样的不均匀收缩导致更大的标准偏差，而用粉末注射成形的坯件的收缩则更为均匀。在许多情况下，如果零件中有长或薄的部分，那么模压法所得的最终尺寸的不均匀将是令人无法接受的。因此，为了避免烧结收缩和零件翘曲，经常使用低的烧结温度，但这样做也同时牺牲了零件的最终密度和性能。

1.2.4 MIM 与精密铸造之比较

在金属成形工艺中，模铸和精密铸造是可以成形三维复杂形状零件的工艺。但是，模铸还仅限于低熔点金属。精密铸造（IC）对于可以熔炼成“熔体”和“浇注”的金属，如合金钢、不锈钢、高温合金等高熔点合金，又如铝合金、锌、黄铜、青铜、银、金等非铁金属和合金，是一种较好的金属成形工艺。但是，对于诸如难熔合金、硬质合金、高比重合金、假合金、金属陶瓷等却无能为力了。这是 IC 的本质局限性。而且 IC 对于很小、很薄、很大批量的零件生产是十分困难或不可行的。表 4.3-2 对 IC 和 MIM 进行了比较。

IC 是一种近终形金属成形工艺，产业化已成熟，发展的潜力有限。MIM 作为一种新兴的工艺，将入侵 IC 大批量小零件的市场。

1.2.5 工艺的比较

每一种成形工艺都有其生存发展的特点，占领着适用其产品的市场。PIM 的出现和迅速发展，也有其特定的优点。对于一种具体的零件对象，用户主要根据材料、性能、成本、形状、精度、生产率等要素来选择成形工艺。表 4.3-3 列出了 PIM 与粉末冶金、铸造、机加工等近终性工艺进行半定量的综合比较。

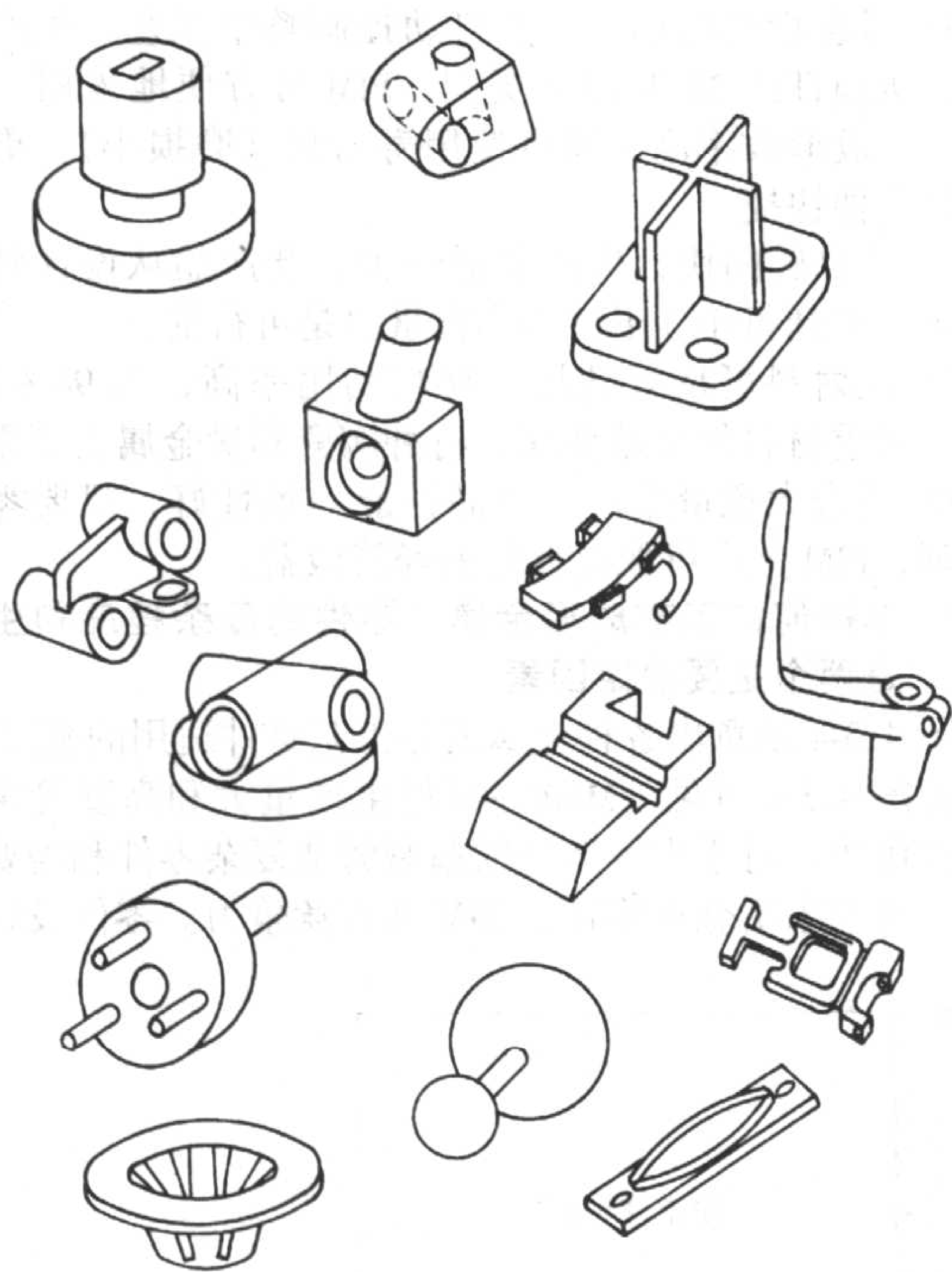


图 4.3-5 可用 PIM 制造的各种几何形状和特征的集合体示意图

表 4.3-1 PM 和 MIM 的比较

项目	PM	MIM
粉末原料		
粒度	< 150 μm	< 20 μm
工艺	成熟	改进合适工艺
数量	大批量	批量试用
规格	专用牌号	无标准牌号
成本	低	高
混料		
工序重要性	一般	很重要
混料设备	有，通用	有
混料时间	短，室温	长，加热
加入黏结剂	润滑剂量少	量很多，组成复杂
成形		
设备投资	高	较低
模具	复杂，磨损	简单，磨损小
生产率	较低	高
生坯形状	受限制	不受限制
生坯重量	范围广	小，受限制
成本	较高	低
脱黏结剂		
工艺	简单，费用低	复杂，费用高
工序重要性	一般	极重要
成本	极低	高
烧结		
收缩	不均匀	均匀

续表 4.3-1

项目	PM	MIM
收缩率	固相烧结时不大	大
尺寸控制	好	较难
碳含量控制度	容易	较难
达到高密度	困难	容易
力学性能	低	高
最大优势	成本低	形状复杂
产品最大缺点	孔隙度高	尺寸受限制

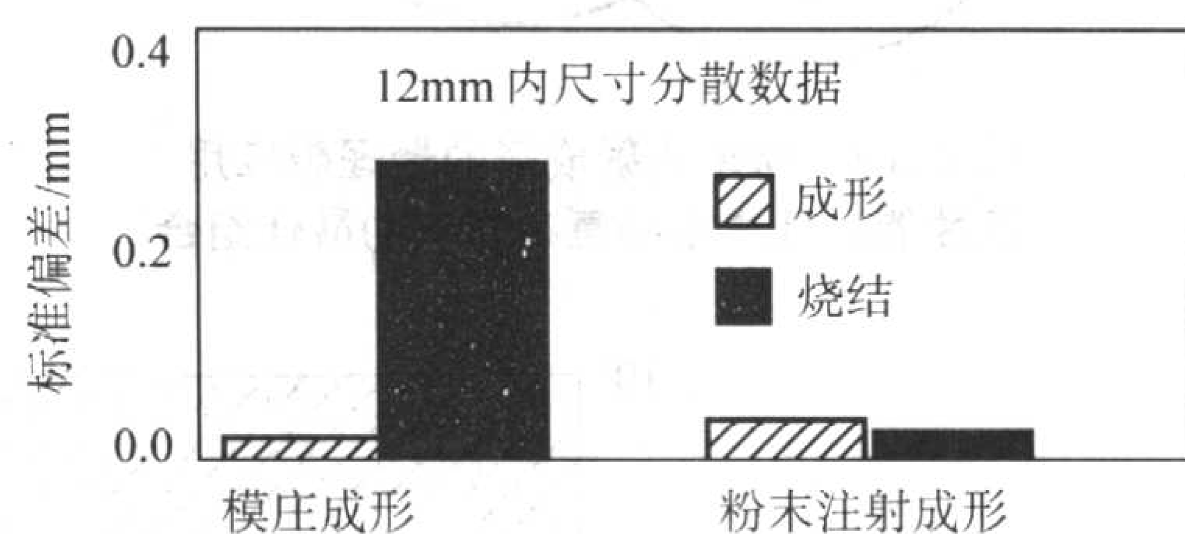


图 4.3-6 用粉末注射成形法和模压法成形铜粉在成形和烧结阶段的直径标准偏差

表 4.3-2 IC 和 MIM 的比较

项目	IC	MIM
金属	可熔融	不限
零件尺寸	长几百毫米以下，重几千克	< 50 mm， < 200 g
形状		
最小孔径	2 mm	0.4 mm
2 mm 盲孔最大深度	2 mm	20 mm
最大壁厚	数 10 mm	10 mm
最小壁厚	2 mm	< 1 mm
锐边	受限制	可以
小尺寸内外螺纹	困难	可以
尺寸精度		
10 mm	± 0.12 mm	± 0.05 mm
50 mm	± 0.5 mm	± 0.25 mm
表面粗糙度 R_a	3.2 ~ 5 μm	1 ~ 1.6 μm
密度	近 100%	95% ~ 98%
显微组织	粗晶，偏析	细晶，组织均一
性能	好	好
零件数量	受限制	不受限制
原料成本	很低	高
劳动力成本	高，劳动密集型	低，科技含量高

传统切削加工法近来靠自动化而提高了其加工能力，在效率和精度上有极大的进步，但是基本的程序上仍脱不开逐步加工（车削、刨、铣、磨、钻孔、抛光等）完成零件形状的方式。切削加工方法的加工精度远优于其他加工方法，但是因为材料的有效利用率低，且其形状的完成受限于设备与刀具，使得有些零件无法用切削加工完成。相反，PIM 可以有效利用材料，形状自由度不受限制。对于小型、高复杂形状的精密零件的制造，PIM 工艺比较切削加工而言，其成本较低且效率高，具有很强的竞争力。表 4.3-4 从另一方面解

释了 PIM 与其他成形工艺的区别和优势。

表 4.3-3 PIM 与其他近终形成形工艺的半定量比较

特性	PIM	粉末冶金	铸造	切削加工
密度	98%	90%	95%～99%	100%
强度	100%	70%	98%	100%
磁性	100%	70%	95%	98%
表面粗糙度	0.4～0.8 μm	2 μm	3 μm	0.4～2 μm
壁厚	10～0.1 mm	2 mm	5 mm	2 mm
复杂程度	高	低	中	高
设计灵活性	高	中	中	低
适合的生产率	大量	大量	少量	少量
材料范围	广	中	中	中
大小范围	0.003 g～17 kg	0.1 g～10 kg	1 g以上	0.1 g以上

表 4.3-4 粉末注射成形相对于其他金属成形工艺的优点

方法	典型部件	限制	PIM 优点
熔模精密铸造	枪支 医用器械	速度慢/劳动密集 公差难于控制 需二次切削加工 高成本	低成本 生产周期短 可重复性高 表面精度高 无需二次切削加工
压铸	枪支 工具 家电部件	力学性能差 粗加工 不能加工不锈钢	力学性能优良 可加工的材料范围宽 生产可重复性高
切削加工	采用常用方法加工各种金属部件	材料浪费大 高的切削加工成本 设计的限制	无材料浪费 交货期短 复杂部件有高的可重复行
普通粉末冶金（压制和烧结）	齿轮 凸轮轴 链轮齿 机械部件	密度低 不能生产复杂形状的部件 需二次切削加工	适合非常复杂的部件 高密度 成本效益

对于过硬且过脆难以切削的材料或几何形状复杂采用铸造有偏析或污染的零件，采用 PIM 工艺可大幅度节约成本。当材料成本/制造成本的比率增加时，潜在的成本更能降低。因此零件越小越复杂，PIM 的成本效益越显著，一般成本降低达 25%～70%。以波音 707 和波音 727 飞机机翼传动机构的螺纹部分所用镍圈为例，这种镍圈结构复杂且有内部螺纹，过去锻坯和机械加工方法需经 14 道工序方可完成，而采用粉末注射成形法，则可制造出几乎无加工余量的镍圈，而且只需少量磨削和校准，大大缩短了生产周期，极大提高了生产率，降低了成本。同时粉末注射法制成的镍圈完全满足了其服役条件下所要求的高强度、高耐腐蚀等性能。

图 4.3-7 示出了 PIM 与其他工艺制造不同复杂程度零件的成本比较，显示了 PIM 生产的复杂形状零件的成本优势。

铸造工艺在形状复杂程度上占有优势，但表面粗糙度和尺寸精度较差。而机加工则造成大量材料浪费，工序多，生产成本高。粉末冶金是少、无切削工艺，但对于复杂形状零件和性能上则不及 PIM。

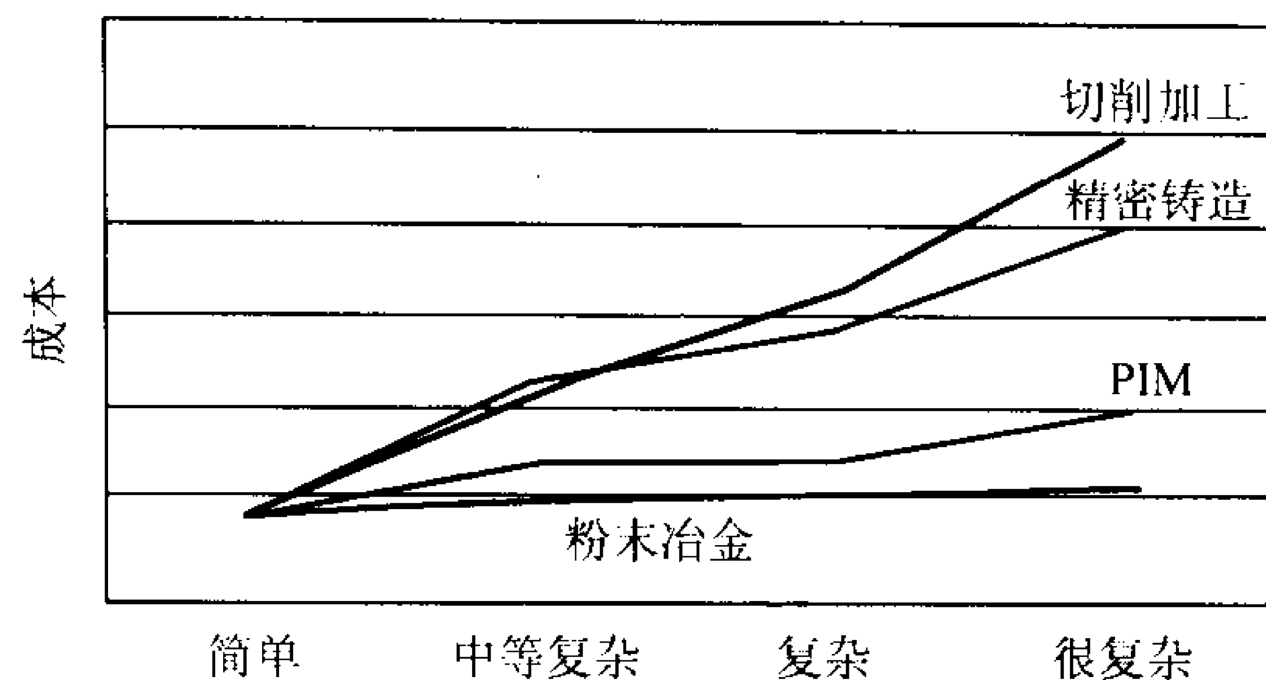


图 4.3-7 PIM 与其他工艺的成本比较

1.2.6 粉末注射成形的发展简史

粉末注射成形技术产生于 20 世纪 20 年代后期，Schwartzwalder 曾发表了几张由 PIM 技术制取的陶瓷零件的早期照片。据报道，二战期间，用于气相扩散工艺浓缩铀过滤管就是用镍粉和有机黏结剂成形的。20 世纪 40 年代首次应用了 PIM 成形的陶瓷火花塞。最初，PIM 集中在陶瓷材料，因为细小且能烧结的陶瓷粉末广泛存在。工业生产陶瓷铸芯是 20 世纪 60 年代 PIM 的主要发展。70 年代许多研究致力于 PIM 氮化硅和碳化硅用于航空和航天领域。

称得上真正的金属注射成形始于 20 世纪 70 年代末，Raymond Wiech 和 Donald Revers 发明了 Wiech 工艺。它将金属粉末与石蜡基黏结剂的混料注射成形，然后通过烧结去除石蜡，得到高密度的金属零件。一些公司取得了这项专利。在此基础上发展的石蜡加聚合物的黏结剂，现今仍广泛应用。

1979 年粉末注射成形产品获得国际粉末冶金大会两项产品设计奖。第一项为用于波音商用喷气式客机中的螺纹密封垫，第二项为液体推进火箭发动机铌合金推进室和喷射器。从此 PIM 引起了粉末冶金工业界的注意。至此，采用 PIM 技术成形高性能材料零件成为制造技术的前沿领域。

但由于这一阶段的研究工作都是在几家公司中进行，彼此技术保密，此外由于粉末原料成本高、脱黏工艺时间长、产品易变形等问题没有解决，其发展一度处于停滞。80 年代初期，美国伦赛尔理工学院开始 PIM 技术基础理论和应用基础的研究工作。又在宾州大学建立了 PIM 专业实验基地，并成立了 PIM 协会，定期举办专门的国际研讨会。80 年代中期，粉末注射成形技术得到了迅速的发展。这一方面归于在流体力学和气体动力学研究成果基础上开发出的超高压水雾化和高压惰性气体雾化技术，使细粉产出率大大提高，原材料生成成本大大下降。另一方面，在黏结剂设计理论和脱黏机理等研究成果的指导下，不仅使原来的脱黏时间从数十小时缩短到几个小时，而且其保形性得到明显的改善。进入 90 年代，PIM 工艺进一步得到改进，新材料、新工艺不断涌现，逐渐形成 PIM 产业。虽然规模不大，但开始批量生产发挥 PIM 特色的产品，进入各种应用领域，如：畸正牙托、手表壳、表链、枪械零件、铸造芯、军工火箭弹尾翼、触针打印机头、切削刀具、办公机械零件等。

1986 年世界 PIM 销售额近 1 000 万美元，雇员 300 人。1988 年销售额近 3 000 万美元，1989 年增至 5 000 万美元，逐年迅速增长，到 2002 年已近 8 亿美元。图 4.3-8 示出了从 1986 年至 2000 年的 PIM 年销售额的增长。

按 5 年为一段时期统计的 PIM 销售额绝对增长和增长率统计数据列于图 4.3-9。由图可见，销售额持续增长，到 2010 年将超过 20 亿美元。由于基数的加大，增长率将下降，但预测 2005 年至 2010 年仍将保持高的增长率。

现在世界上超过 500 家公司和机构以某种形式从事 PIM 技术的研究、开发、生产和咨询服务。但这些公司和机构的业务在不断调整变化，大约其中 20% 为正常生产厂，各家年销售额在 100 万到 3 000 万美元。按工业标准，这些厂都

不大。大多数只是针对某些材料、用户和应用。

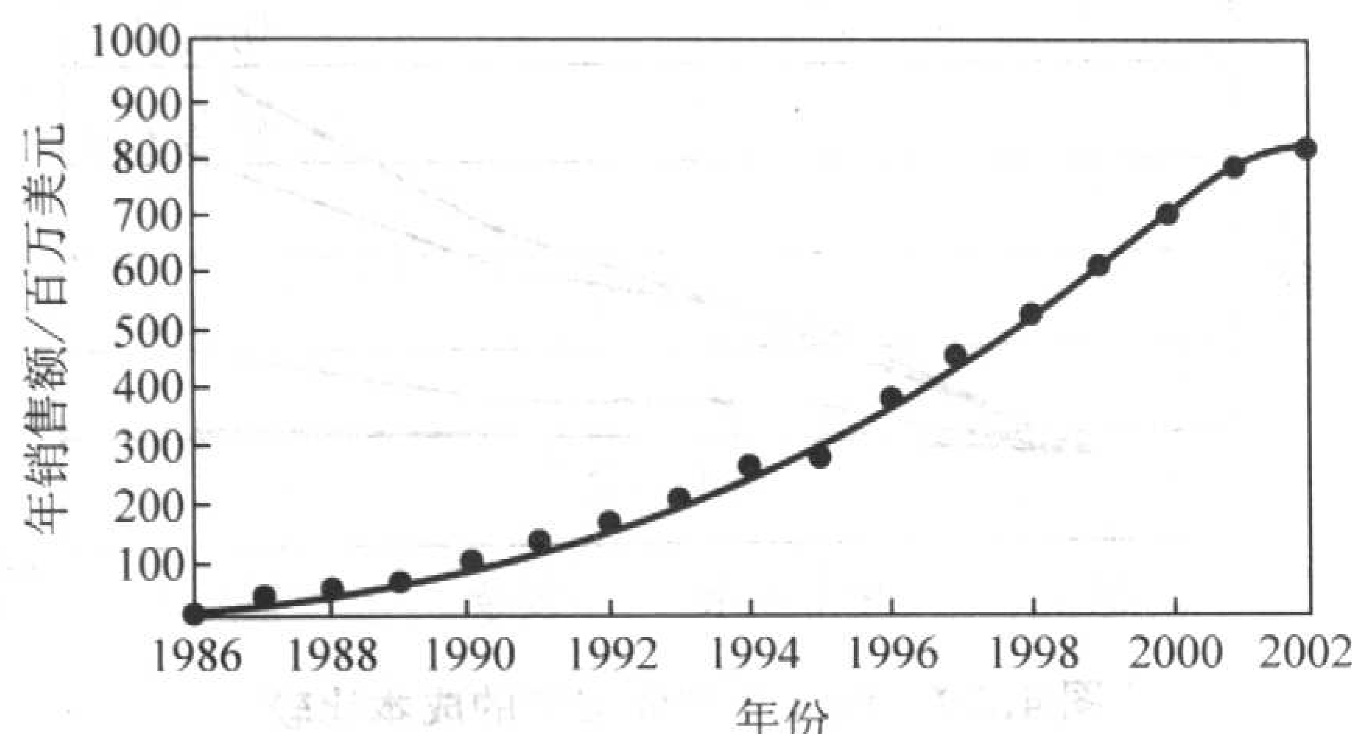


图 4.3-8　1986～2002年PIM世界销售额的增长

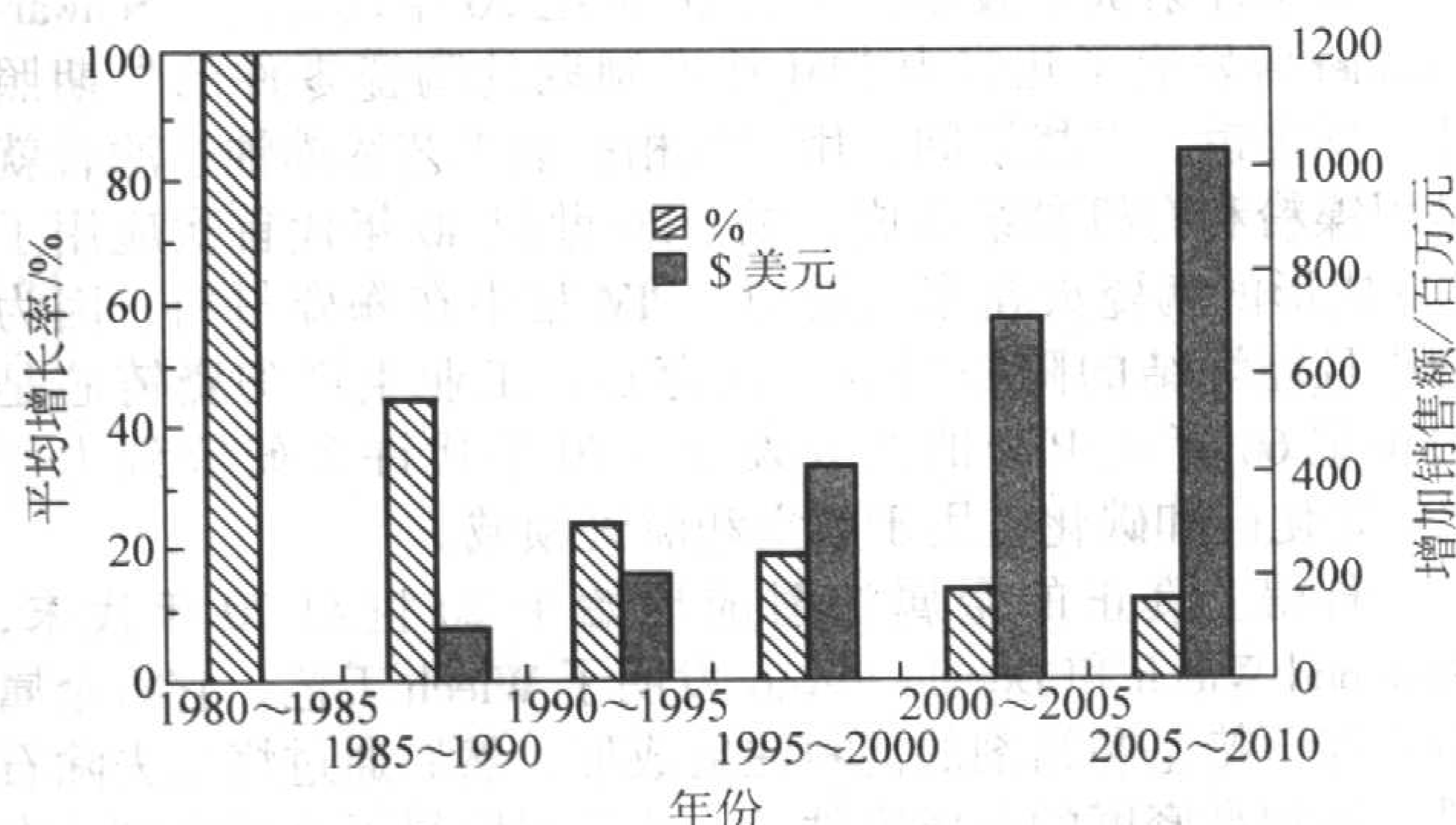


图 4.3-9　PIM工业增加销售额及增长率

按PIM的生产量，美洲约占50%，主要是美国。欧洲约占30%。亚洲约占20%。实际上，PIM已遍及全世界。包括奥地利、比利时、巴西、加拿大、中国、捷克、法国、德国、匈牙利、印度、爱尔兰、以色列、意大利、日本、韩国、马来西亚、墨西哥、荷兰、新加坡、南非、西班牙、瑞典、瑞士、美国等国家及中国台湾地区。

我国从20世纪80年代末期开始涉及PIM，先后有钢铁研究总院、北京科技大学、中南大学、北京有色金属研究总院、广州有色金属研究院、北京粉末冶金研究所等单位开展了PIM的研究开发工作。突破了PIM的一些技术关键，自主掌握了PIM工艺，研制的小批量产品已成功应用于国防军工和民用领域。到90年代末期，真正形成批量生产规模的PIM企业有：安泰科技股份有限公司（钢铁研究总院，北京）、英捷高科技有限责任公司（中南大学，长沙）、金珠粉末注射制造有限公司（山东）和富驰高科技有限公司（上海）等。

1.2.7　PIM产业化面临的挑战

PIM产品的一系列优点对市场需求有很大的吸引力，已大批量生产了许多产品。但PIM产业化及生产规模面临挑战，可归纳为以下几方面。

1）粉末价格偏高。PIM产业规模还不大，对粉末的需求量低，没有形成标准牌号，生产规模不大。对粉末的形状、粒度（例如：平均粒度＜20 μm）要求较高，所以PIM用的微细粉末的价格较高。现PIM常用的铁、镍、低合金钢、不锈钢及其它合金粉末的成本比普通粉末冶金用粉末（例如平均粒度＜150 μm）要高许多倍。但钨、钼、碳化钨等例外，因PIM要求这几种粉末性能与通常工业生产的很相近，粉末成本与粉末冶金用的基本相等。

2）黏结剂脱除过程缓慢。虽然黏结工艺近年来有了许多进展，但尚未形成黏结剂的标准系列和稳定的脱黏控制。不但时间过长，而且易产生各种缺陷，增加了成本。

3）产品从设计到投产的时间还较长，特别是模具的设计、制造、试模、修整需要的周期较长，影响对市场需求的快速反应。

4）由于粉末生产和脱黏工序存在的技术和成本问题，PIM还局限于生产复杂形状＜200 g的小零件（尽管研究开发了数公斤重的PIM零件），否则无价格竞争力，影响市场的扩大。

5）由于PIM工艺的稳定精确控制较难，在大批量生产中，限制零件尺寸公差（±0.1～±0.5%）和分散度的改善。而复杂形状零件又难于用诸如精整或机加工等后续工序予以补救，所以生产高精度的零件仍受限制。

6）缺乏PIM专用的定型设备。

7）PIM涉及众多科学知识的交叉，培养高素质的技术、营销人员队伍尚待时日，零件设计、使用的用户又缺乏对PIM的基本知识的了解。

8）缺乏PIM的工业标准。美国虽已制定了一些MIM材料标准，但内容很少。这影响了用户的信赖度，也不利于克服零件设计者的“保守主义”倾向。

9）PIM还没有达到稳定的成熟期。投资的回收期和回报率的相对不确定性，有一定的投资风险，影响了投资的积极性。

上述制约因素，也常是其他新工艺在发展产业初创期所共有的，是不可避免的。PIM正勇对挑战，迎来光辉的发展前景。

2　粉末注射成形工艺

PIM的工艺流程如下：

1）首先选择和配置所需的粉末；

2）将粉末与适量的黏结剂混合混练；

3）将粉末与黏结剂混练均匀的混合料制成均质的颗粒注射料；

4）将注射料注射到封闭模腔中形成坯件；

5）脱除成形坯中的黏结剂；

6）通过高温烧结使坯件致密化；

7）后续处理（包括热处理）进一步致密化，必要时进行切削加工，镀层，抛光等。

2.1　PIM用粉末原料

2.1.1　PIM用粉末的特性

PIM工艺要求粉末粒径在20 μm以下，相对松装密度为理论密度的0.3～0.8，一般在0.6左右。粒度分布宽有助于颗粒更好地填充空隙，提高振实密度。这能提高注射料中的固体粉末装载量。

粉末颗粒形状应接近球形，这有利于注射料的流动。但是不规则形状的颗粒有利于成形坯脱黏后保持其形状，即保形较好。为取两者的优点，有时球形和不规则形状的粉末按照适当比例混合使用是可取的。

随着表面积的增加，粉末颗粒间的摩擦增大，从而使流动性和松装密度均下降，使注射成形时充模性能降低。而低的颗粒间摩擦则易产生脱黏过程中坯件的崩塌和形状难以保持，测定自然坡度角是表征粉末摩擦系数的方法。大多数PIM粉末和自然坡度角应大于55°。

PIM对原料粉末要求较高，粉末的选择要有利于混炼、注射成形、脱黏和烧结，而这往往是相互矛盾的。PIM使用原料粉末对粉末的表面活性、松装密度、堆积体自然坡度角、粒度分布等都有一定要求。表4.3-5中列出了最适合于PIM用的原料粉末的性质。

2.1.2　PIM用金属粉末的制备

粉末的制造方法影响粉末的粒度、颗粒形状、显微结构、化学成分和成本。PIM粉末的制造方法主要有机械破碎法、化学法和雾化法。

表 4.3-5 PIM最佳粉末原料性质

粒度/μm	粒度组成	松装密度/%	摇实密度/%	粉末形状	粉末长径比	堆集自然坡度角
2~8	较宽或较窄	40~45	50以上	近球形	1.2~1.5	50°~60°

(1) 机械破碎法

通过各种机械破碎机制的联合作用可以将脆性材料制成粉末，所得到的粉末颗粒形状一般是不规则或角状。球磨是一种传统破碎方法。其它方法有气流破碎、搅拌球磨和高能振动球磨等方法。机械破碎法很难得到一定的颗粒形状。研磨过程中往往增加化学杂质。为了将粉末在研磨时的氧化降至最小程度，应在惰性气体（如氮、氩）的气氛中进行；或在防止氧化的液体中（如酒精、乙烷）中进行湿磨，再在低温或真空中干燥。

PIM粉末要求粒度很细，因此球磨时间长，生产率较低。通常只适用于较脆的材料。例如为调整碳化钨的粒度和使碳化钨与钴的粉末更均匀分布，采用球磨法制取合适粒度的硬质合金粉末。

(2) 化学法

几乎所有的材料都可通过化学法制成粉末。颗粒粒度和形状能在较宽的范围内调整。

1) 还原法　金属粉末的氧化物还原法是生产钨、钼、钴、镍、铁及其合金粉末的重要方法。首先将已提纯的氧化物粉碎成细粉末，再通过还原气体，如一氧化碳或氢气热化学反应还原成金属粉。通过气体组成、温度和反应层厚度等还原参数改变粉末的粒径和形状。

PIM重合金的钨、钼粉，就是在干燥氢气气氛中还原氧化钨、氧化钼来生产的。通常工业用的钨粉粒度范围是0.5~15 μm，钼粉是1~6 μm。PIM硬质合金和为合金化使用的大部分钴粉，一般是在低于800°C用氢还原钴氧化物生产的。

2) 羰基法　羰基法是一种较为成熟的制备PIM用粉末的方法。PIM最早使用的金属铁、镍粉末是羰基法生产的。采用较粗的海绵铁粉作原料，制粒后在350°C氢气中退火活化，然后置于反应器中，铁粒暴露在循环的CO中，其压力为60 MPa，温度160℃。铁与CO发生反应，得到气态的$Fe(CO)_5$，并加以冷凝成液态收集。接下来，使$Fe(CO)_5$通过一个垂直的反应塔，反应塔加热到300℃，在催化剂NH_3作用下，$Fe(CO)_5$在塔顶部分分解为Fe和CO气体。将沉淀的铁粉聚集体球磨，得到符合要求的成品铁粉。粉中一般含0.8%碳、0.7%氮和0.3%氧。

此种方法制得的粉末纯度高、形状稳定，而且粒度细(2~5 μm)。从粉末特征来说它是最适合PIM的原料。但受到制作方法的制约，现在仅限于纯镍和纯铁，不能满足PIM对品种的要求。德国BASF和美国ISP公司是世界上两个主要的羰基粉末供应商。

(3) 气雾化法

雾化法就是将熔体喷射成小液滴而制得粉末的方法。尽管雾化法一般用于制造金属粉末，它也被发展到用于制造陶瓷粉末，特别是使用等离子体熔化技术。图4.3-10所示的是一种气体雾化法的示意图。熔融材料进入气体膨胀喷嘴而形成小液滴，这些小液滴在碰到雾化室壁之前已凝固。可用来破碎熔体流线的流体有空气、氮气、氦气、氩气、水和油。在喷嘴处，流体的迅速膨胀可将熔体流线击碎。这是一种用于制取高合金材料粉末的理想方法。该方法的灵活性使它在制造粉末注射成形细粉末方面很有吸引力。

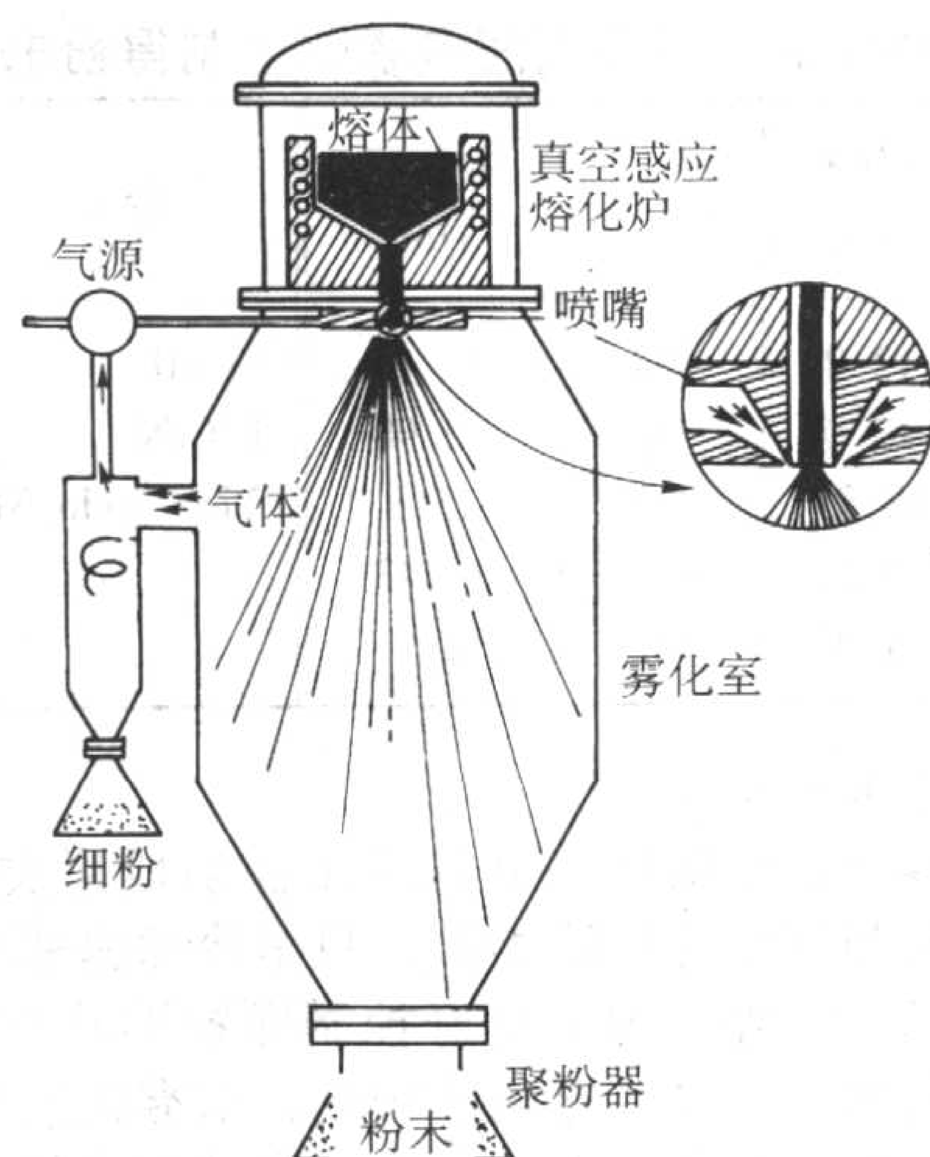


图 4.3-10 一种惰性气体雾化工艺概图

气体雾化可在完全的惰性条件下进行。气体雾化的主要优点就是产品均匀性好和由于最终粉末是球形而使其堆积性能良好。可使用高压气体（4~10 MPa）来制造粉末注射成形所需的细粉末，但这增加了粉末的成本，因为雾化中要消耗大量的能量和气体。图4.3-11是用于粉末注射成形工艺的气体雾化不锈钢粉的扫描电镜照片，平均粒径15 μm。

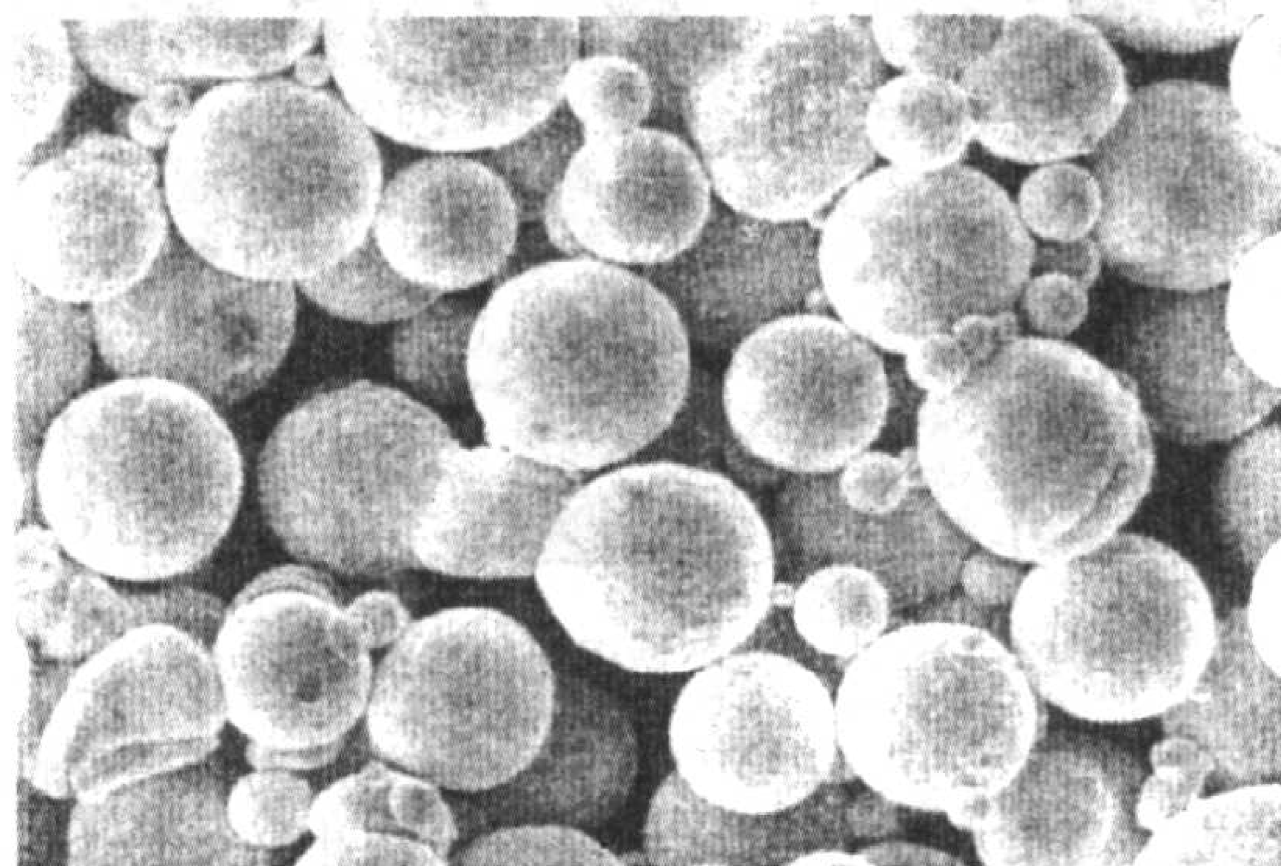


图 4.3-11 PIM用气雾化不锈钢粉扫描电镜照片

气体雾化法生产的粉末摇实密度高，流动性好，所需添加剂量少，且用惰性气体，所得粉末的残留气体含量比水雾化粉至少低一个数量级。但是一般气体雾化粉颗粒较粗，约为40~50 μm，能适应PIM要求的细粉量很少。英国Osprey公司和PSI公司为此对喷嘴进行改进，采用高压气体雾化，使得适合MIM用的细粉产出率大大提高。Osprey公司用高压氩气和氮气（压力为5 MPa）生产的不锈钢粉末中有75%的粉末粒度小于20 μm，大大高于常规气雾化法的20%，其平均粒度为14 μm。该公司还用该法生产了高速钢粉、工具钢粉以及磁性合金粉等，见表4.3-6。据Osprey公司称，这种高压气雾化粉价格主要取决于生产规模大小。在大规模生产的情况下，该法生产的粉末价格甚至可以与高压水雾化法抗衡。气体雾化法使用的气体主要有氮气和氩气，所得粉末形状为球形，粉末表面的氧化程度也比水雾化法粉末低（只有1/10左右）；注射料使用的黏结剂量少，成形性能优越。气体雾化法的极细粉末收得率较低，加之惰性气体价格高得多，使得气体雾化法粉末的价格较高。另外，由于粉末是球状，所以完全脱黏后保形性差，烧结前易产生变形和破损。为了弥补这一点，在脱黏时特意保留少量黏结剂来维持形状。

表 4.3-6 Osprayey 公司高压气雾化法制得粉末颗粒尺寸

合金	中位径/μm	合金	中位径/μm	合金	中位径/μm
304L	13.9	434	16.14	FeSiB	14.21
316L	13.0	D2	12.90	FeCrNi	10.45
317L	13.85	M2	15.8	$Ni_{21}Cr_9Mo_4Nb$	10.49
17－4PH	13.59	T16	10.43		
B10S	14.95	T42	12.57		

(4) 高压水雾化法

高压水雾化法已被用来制造粉末注射成形类球形粉末。该方法的原理与气体雾化法类似，只是冷却速率更快和流体性质不同而已。另外，为了更好控制颗粒形状和防止氧化，可用油来代替水。与气体雾化法相比，水雾化法所得粉末的球形度要低一些，如图4.3-12所示。水的压力越高，则水流速度越大，所得粉末就越细。水雾化法已广泛地用于制造粉末注射成形细粉末。当雾化压力近100 MPa时，所得合金粉末的平均粒径在5～20 μm范围内。雾化之后，用氢气还原法消除因熔体与水相互反应而引起的氧化。

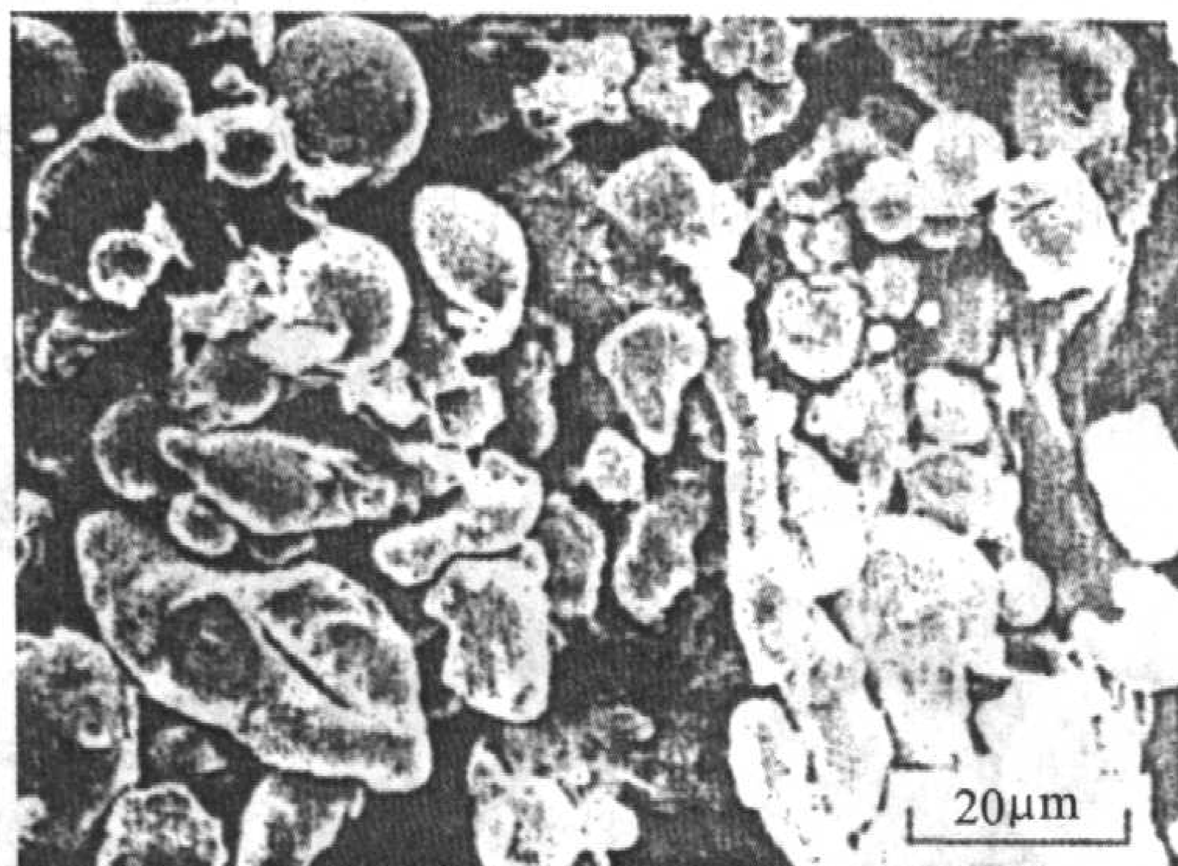


图 4.3-12 水雾化不锈钢粉的扫描电镜照片

日本太平洋公司（PAMCO）为满足PIM对细粉的性能要求，建立了高压水雾化连续生产系统，以生产低氧含量、高振实密度的微细近球形粉末。水雾化压力150 MPa。PAMCO生产的不锈钢粉末按粗细分为5级，平均粒径由4～18 μm。级别PF－5的平均粒径4 μm，PF－10为6 μm，PF－15为8 μm，PF－20为10 μm，PF－40为18 μm。调整雾化工艺参数可控制粉末颗粒形状，以得到标准振实密度（SD）和高振实密度（HD）两类粉末。采用高振实密度粉末能降低黏结剂的加入量20%左右。例如PAMCO水雾化的不锈钢粉（304L、316L、317L）的PF－15粒度类的振实密度SD类是3.70 g/cm^3，HD类是4.35 g/cm^3，PF－20粒度类的SD是3.80 g/cm^3，HD是4.50 g/cm^3；氧含量SD类为4 000～4 200 $\times 10^{-6}$，HD粉末较细，氧含量较高，为4 400 $\times 10^{-6}$～4 600 $\times 10^{-6}$。

表4.3-7列出了一些PIM用合金的水雾化粉末的特性。

表 4.3-7 几种 PIM 用水雾化粉末的特性

钢种	型号	平均粒径/μm	振实密度/g·cm^{-3}	含氧量/10^{-6}
不锈钢	316L	9.95	3.8	3 800
	17－4PH	30.08	3.7	3 500
铁镍合金	PB－47	30.06	4.3	3 600
铁钴合金	Premendure	9.96	4.4	3 500
铁镍钴合金	Kovar	10.00	4.4	3 000
低合金钢	SM－415	10.01	4.2	4 300
高速钢	SKH－57	9.90	3.5	3 400

(5) 其他制粉方法

人们对控制粒度的期望，以及活性金属制取粉末时存在着困难导致了离心雾化技术的发展。离心雾化技术根据其熔炼方式和离心力不同而有多种形式。在各种情况下，都是熔体以液滴的形式从一旋转的锭、盘、杯、网或轮上被甩出，然后凝固成粉末。离心雾化技术最适于制造高合金或活性材料粉末，如锆粉、钛粉和超合金粉。离心雾化法的优点是粉末清洁、散装密度高、流动性好、粒径均匀和不存在坩埚的污染。其缺点是生产效率低、设备和加工成本高及粉末粗大。一些难熔和活性金属更适合于用等离子雾化法。

除上面所介绍的方法以外，能量还能通过其他几种机制传递给熔体。这包括振动金属丝、滚筒、旋转坩埚和爆炸雾化器。已证实，各种金属爆炸技术可用来制取细粒径粉末注射成形粉。

等离子体合成雾化法可用于制取难熔金属、陶瓷、复合材料和传统金属材料的球形粉，为了制得所需要的细粒度注射成形粉末，将团聚块状材料送入一等离子体焰中，材料熔化并被迅速加速，得到的熔融液滴再撞向一基板而破碎成许多细颗粒。等离子弧的高速和高温导致粉末粒度细和颗粒形状呈球形，图4.3-13所示的是用等离子体雾化法制得的球形钨合金粉末的扫描电子显微照片。

另外还有几种技术可用来制造粉末注射成形细粒度粉末，一些正在开发的技术包括高温反应、熔盐反应、共沉淀盐的热分解、金属有机树脂的热解、溶胶－凝胶法、冷冻干燥以及无机聚合物的热解。

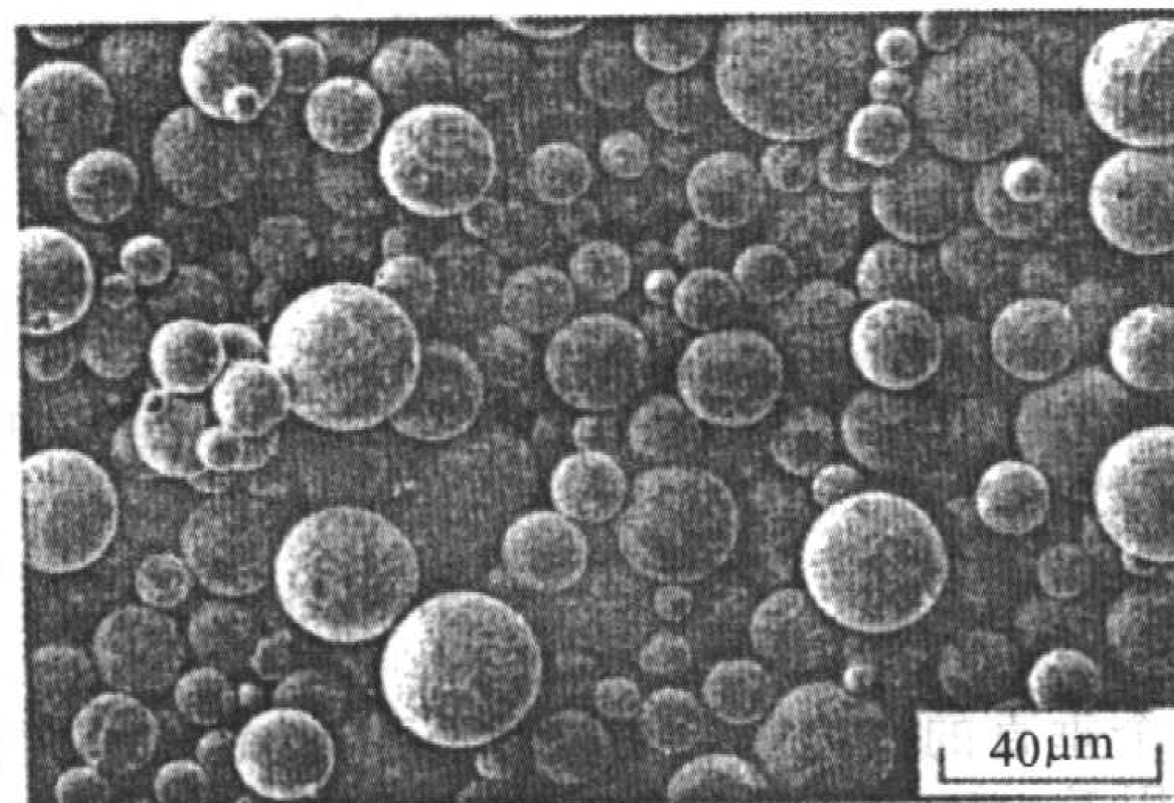


图 4.3-13 用等离子体雾化法制得的球形钨合金粉

(6) 各种方法生产的PIM用粉末的比较

PIM用粉制造技术领域发展迅速，随着细粉末需求量的增加，许多新技术不断被商业化。表4.3-8说明当前实践中使用的一些方法。表中在粒度分布、平均粒径、颗粒形状、材料的适用性和粉末相对制造成本等方面对几种技术作了比较。

表 4.3-8 各种细粉末生产技术的比较

技术	粒度/μm	形状	材料	成本
气体雾化法	20～40	球形	合金	高
水雾化法	10～40	类球形	合金	中等
离心雾化法	25～40	球形	合金	高
等离子体法	10～40	球形	所有材料	高
羰基法	1～10	球形	单元素	中等
氧化物还原法	1～10	多角形	单元素	中等
沉淀法	0.01～3	多角形	化合物	低
球磨法	0.1～40	不规则	脆性材料	中等

根据各种报道，将理想粉末的特性总结如下：

1）特定的粒度分布，散装密度高，成本低（低成本的粗粉与高成本的细粉相混）；

2）无团聚；

3）颗粒形状主要是球形（或等轴状）；

4）有足够的颗粒间摩擦以避免注射坯脱黏后的变形，自然坡度角可超过55°；

5）为了快速烧结，平均粒径要小，应小于20 μm；

6）颗粒全致密，无内孔；

7）爆炸和有毒危害最小；

8）颗粒表面清洁，以使其与黏结剂之间的相互作用可以预见。

2.2 黏结剂

2.2.1 黏结剂的作用

黏结剂是一种暂时存在的载体，它使粉末均匀装填成所需形状的注射坯，并且使这种形状一直保持到烧结开始。因而，尽管黏结剂不决定最终的化学成分，但是它会直接影响工艺能否成功。不同的粉末注射成形工艺，主要是黏结剂成分以及脱黏技术不同。有关粉末注射成形的专利中，多数都把重点放在这两个方面。

黏结剂须与粉末混合成供注射成形用的均匀注射料。黏结剂会影响颗粒装填、团聚、混料、流变特性、和注射坯成形、脱黏、尺寸精度、缺陷以及成形坯的最终化学性能。其中有些方面的要求是相互矛盾的，于是黏结剂成为各要求因素的协调剂。不可能存在完美无缺的黏结剂，而且黏结剂的选择还依赖特定的条件。大多数黏结剂是多组分体系，包含一种主要相和几种添加相。主要相决定其基本性质，添加相用以适应特定的粉末要求。

2.2.2 对黏结剂的要求

表4.3-9列出了理想黏结剂的各种属性，即流动特性、与粉末的相互作用、脱脂特性以及工业生产要求（制造工艺性）。对黏结剂的基本要求是能湿润粉末表面有助于混合和成形，可使粉末流动并填充模腔。广泛使用能改善湿润性的各种化学物质。各种结构的界面耦联剂（包括金属有机化合物），在粉末注射成形中很有效。这些介质包括钛酸盐、硅烷、磷酸盐以及硬脂酸盐。有效的表面活性物质通过在粉末与黏结剂之间建立界面桥来降低混合料的黏度并增加混合料中的固体粉末含量。很重要的一点是，混合料应满足各种流变学数据，满足这些判据条件可以在混合和成形时不产生缺陷。流变学特性则决定于黏结剂类型、成形温度、剪切速率、固体粉末含量、颗粒特性以及有无表面活性物质。在一定黏度范围内可保持粉末分散而又不影响成形过程。在给定粉末含量下，黏结剂的黏度低则混合料的黏度也低，这就需要黏结剂分子量小，较典型的物质是石蜡。除了要求黏结剂在粉末含量高时黏度要低外，还要求黏结剂能防止粉末团聚和偏析。通常，纯石蜡不能完全满足这一要求，需添加聚合物加以改善其性能。所以，大多数黏结剂体系由至少两种化学结构不同的组分组成。

在流动特性方面，为了在冷却过程中保持成形坯形状，增大黏度是必需的，但是在成形温度下，黏度随温度的显著变化将不利于过程控制并且可能成为缺陷源。若黏度太低，成形过程中黏结剂与粉末就会分离，这会导致成形坯中存在梯度变化；而高黏度却会阻碍混合和成形。分子链长度较短的热塑性聚合物往往可以满足良好成形的需要。这些较短分子还将成形组分中的链方向性降至最低，对获得各向同性能很重要。在黏结剂与粉末相互作用方面，黏结剂应能湿润粉末以防止成形偏析。接触角小的黏结剂会增加固体粉末含量和均匀性。粉末与黏结剂还不应发生化学反应，不应与黏结剂聚合，也不应降低黏结剂性能；而黏结剂则不应腐蚀粉末。

表4.3-9 黏结剂的属性

流动特性	制造工艺性
成形温度下黏度低于10 Pa·s	价格低，易获取
成形过程中黏度随温度变化小	安全，无环境污染
冷却后坚固且稳定	贮藏寿命长，不吸潮且无挥发组分
分子小可填充颗粒间隙	循环加热不变质（可重复使用）
与粉末的相互作用	润滑性好
接触角小且与粉末黏附良好	强度高，硬度高
对颗粒具有毛细吸力	热传导性高
与粉末不发生化学反应	线胀系数低
脱黏特性	可溶于普通溶剂
特性不同的多组分	链长度短，无方向性
分解产物无腐蚀性，无毒	
灰分量低，金属含量低	
分解温度高于混合和成形温度	

配制黏结剂时，还应做到黏结剂能将产生缺陷的可能性降到最小，并尽量缩短脱黏时间。通常黏结剂体系应由只部分互溶的几种组分组成，这些多组分在脱黏过程中可以进一步分解。一种组分应可迁移至部分开孔隙处。剩余黏结剂抓住颗粒而使脱黏第一阶段保持成形坯的形状。剩余黏结剂通过湿润颗粒在颗粒上施加一毛细吸力，从而有助于保持成形坯的形状。然后，剩余黏结剂可通过开孔隙挥发而不产生能引起成形坯断裂的内部蒸气压。这种阶段性脱除比单组分黏结剂更能迅速地脱黏。还可采用化学添加剂使所需的熔化范围加宽。实际脱黏过程必须与黏结剂相适应。黏结剂排除的速率应较慢，以防止成形坯应力断裂。粉末与黏结剂间的接触角较小可以保证颗粒受毛细湿润力作用，因而可避免变形、颗粒移动以及成形坯强度下降。

黏结剂的最终排除是在烧结过程中进行的，黏结剂分解产物不应腐蚀烧结炉。而且很明显，分解产物必须无毒。使用黏结剂的结果会使成形坯中含有杂质，这要求黏结剂灰分量低以使杂质量降至最少，对于陶瓷材料尤其如此。最后，黏结剂分解温度应高于成形及混练温度，以保证成形过程中不会引起缺陷。

制造工艺方面，要求黏结剂成本低，获取容易，贮藏寿命长。为避免黏结剂性能随时间变化，黏结剂不应与周围环境发生作用。若光、热、氧气或细菌能使黏结剂变质，那么应加入添加剂来阻止由于长时间贮存而引起的性能改变。粉末注射成形成本中有利的方面是流道及浇口可重复使用，这样，黏结剂不会随循环加热而变质。许多黏结剂含有润滑剂（如硬脂酸盐），用来最大程度地降低模具磨损和帮助注射。黏结剂还应可溶于普通无害溶剂而易排除。黏结剂还要导热性好，以帮助大部件散热从而避免由于热应力而造成的缺陷。同时，还要求黏结剂线胀系数低，以助于减少缺陷。黏结剂中各组元应有不同的熔化温度，否则会使过程控制非常困难，特别是在脱黏过程中，需添加多种熔剂及塑化剂改善熔化行为。实际上，一些黏结剂体系中含有油类物质，冷却时不硬化，可调节成形压力。

2.2.3 基本特性

通常，用于粉末注射成形的黏结剂分为五类，其中多数是聚合物：

1）热塑性化合物；

2）热固性化合物；

3）水基体系；

4）凝胶体系；

5）无机物。

它们可以有多种组分。聚合物包括热塑性的、热固性的聚合物以及凝胶体系。无机物用于少数几种体系中，如结晶盐类及硅酸钠反应，水（或苯胺）用于粉末浆料和水在模具中冻结的冷冻注射过程。此外，还开发出了一些新的黏结剂体系，在亚微米颗粒上含有极化了的表面涂层。排斥性极化表面使颗粒相互滑动形成部件形状，然后通过外部作用消除表面负载。这些极化分子包括氯化烷、乙二醇和乙胺。尽管黏结剂种类很多，但应用最广、且为人们所熟知的是热塑性物质，包括聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯及蜡基黏结剂。黏结剂中除主要的热塑性成分外，还含有添加剂用来润滑、黏度控制、湿润及脱黏，它们必须满足表4.3-9所列要求。聚合物是以碳原子为主链，含多种支链的长链分子，通常有热塑性和热固性两种。热固性聚合物在加热时发生交联而变为永久刚性，重新加热时不软化，但高温下会分解。相反，热塑性物质的黏度仅取决于温度。这种物质是由小的单体通过沿链长方向无交联而重复组成的。

对于长链聚合物，方向性显著影响聚合物性能，所以PIM要求使用链长较短的聚合物，避免成形坯各向异性。即便如此，聚合物的细微差别也会引起性能的显著差异。表4.3-10列出了一些黏结剂常用组分的室温性能。但聚合物性能除受分子量及温度影响外，还对应变速率敏感，应变速度越大，强度越高，延性越低。例如，聚乙烯的密度在0.90～0.96 g/cm³范围内变化，其值取决于晶化程度；而且软化温度也有变化范围85～120℃，其抗拉强度随链长变化而相差3倍。

聚合物黏度及脱黏时间随链长而增加，因此粉末注射成形通常使用短链分子。蜡由于分子小、具有热塑特性及熔化温度低，故而很理想。它不同于简单重复单体的聚合物，是由羧酸及长链醇天然形成的酯类化合物。

表4.2-10 黏结剂常用组分的室温性能

性 能	PP	PE	PS	PVC	PW
密度/g·cm^{-3}	0.90	0.91	1.04	1.35	0.91
热导率/W·m^{-1}·K^{-1}	0.2	0.3	0.1	0.2	—
线胀系数/10^{-6}K^{-1}	100	200	70	140	400
抗拉强度/MPa	35	10	50	20	4
伸长率/%	200	400	2	300	—
弹性模量/GPa	1.3	0.2	3.3	0.1	—

注：PF为聚丙烯；PE为聚乙烯；PS为聚苯乙烯；PVC为聚氯乙烯；PW为石蜡。

2.2.4 黏结剂的组成

黏结剂化学组分有固定的形式，典型黏结剂是含有至少两种主要组分：仅部分互溶的聚合物或蜡，和分子量、熔化温度、分解温度、蒸发速率或溶解度都不同的聚合物或蜡，从而在脱黏过程中一种组分可选择排出，由于黏结剂有效的排除，使得内应力减少到最小。第二种组分常常在加热升温至烧结温度过程中通过热分解排除。可通过热分析技术如示差扫描量热法或热重量分析法准确估计组分间的化学作用。

黏结剂中这两种组分比例常常差不多相等，这使每一组分在颗粒间孔隙结构中维持相互连接。即使两组分的体积分数都小至30%，黏结剂连续性也很容易维持。因此成功的黏结剂配方中含有体积分数为70%～30%的一种主要组分。

为改善粉末湿润、模具润滑、混合料黏度、减少残留应力或优化脱黏行为，在混合料中须添加其他组分。添加剂有多种名称，如过程助剂、模具防黏剂、配合剂、塑化剂、溶剂、润滑剂、湿润剂以及增强剂。这些名称与添加剂带来的性能变化有关。所获得的特殊效果取决于分子大小和极性，以及改善后的混合料性质。可添加分子量小的溶剂来降低黏度。添加剂常被择优涂在粉末表面，从而在粉末与黏结剂主要组分间建立一种化学联系而可降低黏度或增加黏结剂中的固体粉末含量。最有效的添加剂含具有高介电性的极性固定组织，强烈附着在粉末表面。添加剂分子应可溶于黏结剂。

在低浓度的情况下，硬脂酸或其衍生物包括各种硬脂酸盐起重要作用。它们都是低成本的极性分子添加剂，广泛应用于粉末冶金。硬脂酸的密度0.85 g/cm³，熔点73℃，分子结构式 $CH_3(CH_2)_{16}COOH$。通过硬脂酸减少接触角，降低黏结剂与粉末的界面能。颗粒表面积增加，则这种作用随之增大而使混合更容易。这是因为流动黏度下降，所需的能量减少，获得更好的均匀分布。硬脂酸还可以用作模壁润滑剂。

值得注意的是，既使从文献报道中已知黏结剂的基本化学成分，但鲜有提到组分的分子量，同时，黏结剂配方及其性能仍有显著差别。

PIM所使用的黏结剂包括热塑性体系（石蜡基、油基和热塑性聚合物基）、热固性体系、水溶性体系、凝胶体系及特殊体系，它们各有其优缺点，如表4.3-11所示。目前黏结剂的研究和开发缺乏系统性和理论深入，其设计多数是凭经验。

表4.3-11 各种黏结剂体系的优缺点

体 系		优 点	缺 点
热塑性体系	蜡基系	黏度低，成形坯强度高，注射范围宽，成本低，装载量高，适合生产厚度小于8 mm和粗糙度好的零件	混料时易发生挥发，易产生相分离，注射料性能不稳定、保形性差
	油基系	黏度低，注射范围宽	易产生相分离，成形坯强度低
	塑基系	成形坯强度高，保形性好	装载量稍低，脱黏慢
热固性体系		温度稳定性好，尺寸精度高	混合困难，反应副产物导致产品多孔，脱黏困难
水溶性体系		不需要有机溶剂，适合于生产截面小的零件	装载量低，注射范围窄，易变形，对于烧结密度很高时不适合
凝胶体系		水易于蒸发，脱黏速率快，无需特殊设备，可生产厚的产品	成形坯强度低，易变形，注射范围窄
特殊体系	聚烯醛基	成形坯强度高，保形性好，脱黏速率快，可生产截面小于40 mm的零件	黏度高，需专门设备，存在酸处理问题
	丙烯醛基	注射范围宽，脱黏速率快，可生产厚的产品	属反应型黏结剂

典型的黏结剂由多组分构成，并含多种添加剂。尽管黏结剂的作用是过渡性的，但都是粉末注射成形中最重要的环节之一。多组分黏结剂有利于黏结剂的进一步干燥、分解、虹吸、气化或熔剂萃取过程。黏结剂必须润湿粉末，而且在粉末含量高时，黏度较低。所以黏结剂常使用分子量小的聚合物和蜡。这些短链分子更容易混合和由溶剂或加热排除，黏结剂添加剂大多用来改善润湿性、黏度以及粉末与黏结剂的相容性。一些新型黏结剂含有更好的颗粒表面的耦联剂。

2.2.5　黏结剂体系

（1）热塑性体系

热塑性体系是以具有热塑性的有机化合物为主的黏结剂。在注射过程中，注射料被加热塑化，注射到冷模中后又凝固成具有一定强度的生坯。美国 Wiech 工艺便是使用热塑性黏结剂。主要由热塑性树脂及石蜡组成，最初采用两步法脱黏。先在三氯乙烯中浸除石蜡，再将聚乙烯加热排除。脱黏过程一般需要 3～5 天。经改进后的工艺全部采用热脱黏，首先在 1 75℃左右的空气中加热 24～28 h 脱除石蜡，然后将其移至封闭容器中，在氨气或氢气气氛下进一步脱除树脂并进行烧结。热塑性黏结剂体系是 PIM 黏结剂的主流与先导，围绕改善注射料流变性能、减少脱黏变形及缩短脱黏时间进行了大量研究，使热塑性体系有了很大的发展。例如 BASF 公司开发以聚缩醛为主要组分的新型黏结剂，不仅注射生坯强度高，而且脱黏时间可缩短至 2.5 h，与传统的蜡基、琼脂凝胶和 PEG 黏结剂比较，在注射料流变性能、维持产品形状、脱黏烧结及产品性能等方面均显示出良好的优越性。

1）石蜡基黏结剂　石蜡基（PW）黏结剂是最早使用，应用最广泛，而且至今仍有竞争力的黏结剂体系，常用的黏结剂配方见表 4.3-12。这类黏结剂一般由石蜡、聚合物和少量表面活性剂组成。石蜡作为低熔点组元，所用的石蜡种类很多，如普通石蜡、蜂蜡、巴西棕榈蜡、蒙坦蜡、液体石蜡、微晶蜡、聚乙二醇蜡和聚烯烃蜡等。常用聚合物有聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚苯乙烯（PS），乙烯－醋酸乙烯酯共聚物（EVA），聚甲醛（POM）、聚异丁烯（PIB）、聚乙烯醇缩丁醛（PVB）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）和聚丁基丙烯酸甲酯（PBMA）等。表面活性剂有硬脂酸（盐）和油酸等。石蜡中 PW，PEW 无极性，而 CW、BW 有弱极性，相互配合可改善黏结剂与粉末的黏合程度。

表 4.3-12　常用黏结剂的配方

1	69%PW + 10%CW + 20%PP + 1%SA
2	65%PW + 30%PP + 5%SA
3	55%PW + 40%LDPE + 5%SA
4	79%PW + 20%HDPE + 1%SA
5	79%PW + 20%EVA + 1%SA
6	75%PW + 24%PS + 1%SA

注：PW：石蜡，CW：巴西棕榈蜡；PP：聚丙烯；PS：聚苯乙烯；HDPE：高密度聚乙烯；LDPE：低密度聚乙烯；EVA：聚乙烯醋酸乙烯酯；SA：硬脂酸。

石蜡熔化温度低且黏度随剪切速率提高而迅速降低，即高温黏度低，流动性好，因而可填充各种复杂的边角和凹凸处，粉末装载量高，压坯强度较高，注射工艺宽，成本低，适合于生产小于 3 mm 的制品和光泽度高的零件。但石蜡熔化温度低，在热脱黏时热变形温度低，变形率高，保形性较差。石蜡在注射成形冷却过程中，相变收缩大（11%～20%），注射后产生较大的热应力，易出现缩孔，不宜注射厚的试样，且常用热脱黏的方法脱黏。石蜡的黏度低，不能与金属粉末产生很好的混合，易于产生相分离以及在注射成形时容易发生喷射和出现焊纹。

2）油基黏结剂　油/聚烯烃黏结剂利用了油在常温下呈液态或半固态的特性，在注射冷却过程中收缩甚微，且可以用溶剂溶解而没有相变。油基系黏结剂黏度低、注射范围宽。但易产生相分离，且生坯强度低，一般在 2 MPa 以下。与石蜡基黏结剂相比，减少了内应力，另外采用溶剂脱黏速率快。若采用溶剂脱黏，应采用氢化植物油或椰子油。然而许多文献报道可用其它多种油，如日本用花生油、Sasamw 油与 PE、PP 配成黏结剂。美国用 Hunt Weseen 油与 PE 构成黏结剂，石脑油与 PMMA 配合。使用油基黏结剂的难点在于增加油含量的同时要保持生坯强度，防止两相分离的产生，以及快速溶剂脱黏时解决溶胀和应力开裂的问题。

3）聚醛基黏结剂　20 世纪 90 年代初，德国 BASF 公司开发了 BASF 黏结剂和称为 Metamold 的催化脱黏技术，并逐渐完善，已在 PIM 生产中应用。BASF 黏结剂以聚醛树脂为基，约占 90%，其余 10%左右为聚乙烯或聚丙烯等，聚醛树脂在 250℃以上热解成甲醛，在低于聚醛树脂软化温度时，可用酸催化热解聚过程。在脱黏气氛中导入酸（如硝酸或草酸）的气体，催化解聚形成甲醛而被排出。催化脱黏在 100℃以上是直接的固－气态转化过程，不产生液相。催化脱黏后，剩余的黏结剂组分再经热脱黏除去。

一般商用聚醛树脂不能使用，因为它对剪切应力敏感，在混练时趋向裂解析出甲醛，而且在模中冷却时显著收缩。BASF 研究成功改性聚醛树脂，能满足 PIM 需求。BASF 向 PIM 用户提供专利保密的各种材料的注射料。

（2）热固性体系

热固性体系采用热固性有机化合物作为黏结剂的主要组分。注射料注入热模中发生缩合反应而固化。

热固性黏结剂体系最大的优点是生坯强度高，在脱黏过程中能够减少生坯的变形，能以较快的加热速率进行热脱黏，但其成形性与流动性较差。热固性树脂黏度低且对温度敏感，注射工艺不易确定，而且与粉末特别是大比重的金属粉末混合困难；在固化时，缩合反应的副产物常为小分子气体，导致零件中出现气孔，有效地完全脱除其残留物较难；干燥时坯块易裂、成品率低。因而，该工艺不太经济。

一般认为热固性树脂不适合于 PIM。不过，Braasel 等人研究了以糠醇和呋喃族树脂为主要黏结剂组成的热固性体系，通过控制 pH 值、调整工艺参数等手段取得了很好的效果，其脱黏过程缩短到 4 h，且可与烧结过程结合在一起。

Brasel 通过对多种热固性树脂的选择，确定了呋喃族树脂可用于 PIM，Petzoldt 应用端羰基的聚酰胺树脂，以多功能团环氧树脂为硬化交联剂，在 150～250℃时发生交联，交联温度高于注射和混炼温度。热固性黏结剂有些缺陷是难以解决的，如脱黏时不产生小分子，有残留，废、次品不能重复使用等，因此限制了它在实际工业中的应用。

（3）水溶性黏结剂

水溶性黏结剂是 20 世纪 90 年代初开发出的一种新型的固体聚合物溶液（SPS）黏结剂。是从“固态聚合物溶液”（SPS）体系中发展起来的，水溶性黏结剂体系是由水溶性成分和水不溶性成分组成。使用水作为溶剂而不用有机溶剂去

溶解成形坯中的部分黏结剂。该黏结剂中水溶性成分包括纤维素类、聚乙烯醇类和聚乙二醇类等。而水不溶性成分主要是聚烯烃和聚缩醛等热塑性组分。用水溶性聚乙二醇(PEG)作主要成分，加部分聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或苯氧树脂作黏结剂，在脱氧蒸馏水中浸泡脱黏。Amwar对水溶性黏结剂作了改进，采用悬浮聚合得到的超高分子量的PMMA（分子量 $>10^6$），配合以特定的混合方式，解决了变形问题，使水脱黏温度可以从室温升至60~80℃，脱黏时间从16 h降至3 h，而且制备出了较高尺寸精度的产品。

黏结剂由低分子量可溶于水的固态结晶化学物质构成，再加入少量高分子聚合物。结晶的化学物质在受热时熔化，并将聚合物溶解，在其重结晶温度下溶液变为固态，黏度与强度可以通过高聚物的含量来调节。可用作水溶性成分的固体结晶物质有聚乙二醇（PEG)、聚氧化乙烯（PEO)、乙酰苯胺（溶于热水）等。典型配方有70%乙酰苯胺+20%聚苯乙烯+10%硬脂酸；70%聚乙二醇+30%苯氧基树脂；70% PEG+25%PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）+5%OPEW（氧化乙烯蜡)；76%聚氧乙烯+23%聚乙烯蜡+1%硬脂酸。

水溶性体系由于采用水脱黏，不需要有机溶剂，价格便宜，无毒，有利于环保。缺点是黏结剂存在吸水问题，混合较难，混合时间长，脱黏慢，易出现溶胀等缺陷。同时粉末装载量低、注射范围窄、易变形、产品尺寸精度不高，对于烧结密度很高时不适合。所以，该体系到目前为止，仍处于实验室阶段。但该体系无疑极具潜力，是发展方向。在以上各种水溶性成分中，PEG由于具有温和、润滑、低毒、稳定、易互溶、不腐蚀金属、分子量可调、分解产物挥发、高温时流动性好等优良性能而备受青睐。

(4) 凝胶型黏结剂

1978年美国的R.D.Rivers发明了凝胶体系，由甲基纤维素、少量水、甘油和硼酸组成。该体系的典型配方为：在注射料中含2%（质量分数）甲基纤维素、1%甘油、0.5%硼酸和4.5%水。成形坯于124℃干燥，热脱黏甲基纤维素与水在受热时形成凝胶以提高生坯强度，特点是使用有机物少，脱黏快。不足之处是生坯强度低，脱模困难，不能连续生产。类似的体系还有琼脂与水。1994年法国Impac和Metals Process System公司宣称开发了Quickset无黏结剂工艺，只需传统PIM黏结剂含量的5%。实际上也是用极少量的有机物加液体载体以形成特殊的结构来获得生坯强度。据称，该黏结剂体系已可用来生产厚至20 mm，重达800 g的零件。

(5) 热塑-热固性黏结剂体系

黏结剂由热塑性成分和热固性成分组成。热塑性聚合物具有优良的流变性和成形性。热固性树脂在高温下发生加聚反应，形成三维网络而得以固化。固化物具有不溶、不熔、强度高的特点。因而在脱黏过程中，成形坯不会软化变形，提高了制品的尺寸精度和保形性。石蜡-高密度聚乙烯-环氧树脂-双氰胺即为一例。应用于硬质合金注射成形，混练温度为90℃，注射温度为100℃，固化前成形坯强度为5.8 MPa，固化后强度为17.6 MPa。此种黏结剂系有可能成为发展方向。

2.2.6 典型黏结剂举例

典型的黏结剂是含有至少两种主要组分，第1组分是仅部分互溶的聚合物或蜡；第2组分是分子量、熔化强度、分解温度、蒸发速率或溶解度都不同的聚合物或蜡。在脱黏过程中第1种组分可选择排出，第2种组分常常在加热升温至烧结温度的过程中通过热分解排除。成功的黏结剂配方中主要组分约占体积分数的70%~30%。

为改善粉末湿润、模具润滑、混合料黏度和减少残留应力，并改善脱黏行为，在混合料中须添加诸如过程助剂、模具防黏剂、配合剂、塑化剂、溶剂、润滑剂、湿润剂以及增强剂等。

表4.3-13列举了粉末注射成形用的黏结剂体系配方的例子。黏结剂配方不同，脱黏方法与步骤也多种多样。

表4.3-13 粉末注射成形黏结剂配方举例

黏结剂1	70%石蜡	20%微精蜡	10%甲基乙基酮	
黏结剂2	67%聚丙烯	22%微精蜡	11%硬脂酸	
黏结剂3	33%石蜡	33%聚乙烯	33%蜂蜡	
黏结剂4	69%石蜡	20%聚丙烯	10%棕榈蜡	1%硬脂酸
黏结剂5	45%聚苯乙烯	45%植物油	5%聚乙烯	5%硬脂酸
黏结剂6	65%环氧树脂	25%蜡	10%丁基硬脂酸酯	
黏结剂7	25%聚丙烯	75%花生油		
黏结剂8	50%聚乙烯	50%棕榈蜡		
黏结剂9	35%聚乙烯	55%石蜡	10%硬脂酸	
黏结剂10	58%聚苯乙烯	30%矿物油	12%植物油	
黏结剂11	98%苯胺	2%石蜡		
黏结剂12	56%水	25%甲基纤维素	13%甘油	6%硼酸
黏结剂13	72%聚苯乙烯	15%聚丙烯	10%聚乙烯	3%硬脂酸
黏结剂14	4%琼脂	3%甘油	93%水	

据统计，用于粉末注射成形的注射料按应用的黏结剂体系分类所占的比例大致是：蜡-聚合物黏结剂占78%，聚醛树脂-聚合物黏结剂（催化脱黏）占11 %，水溶性黏结剂占3 %，热固性黏结剂占1%，其他黏结剂占7%。

2.3 注射料的制备与性能

2.3.1 粉末的混合

粉末注射成形的固体粉末或是元素混合粉、或是预合金粉末。按材料成分设计配比的两种或多种元素粉末应进行混合，而预合金粉化学成分均匀不需混合。注射成形所用的粉末有时需用不同方法生产的粉末按比例配制，也需要进行混合。

混合的目的是得到均匀的混合粉。混合过程分为对流混合、剪断混合、扩散混合3种机制。实际混合时，此3种机制可同时发生，常用的粉末混合机有：圆筒型旋转混合机、V型混合机、双锥型混合机、直立式螺旋桨叶型混合机等。粉末的装入率通常为30%~50%以下。应确定一个混合机最佳转速，否则太小或太大均会发生粉末按密度差异而分离偏析。微细粉末混合时，须用搅拌翼等具有剪断效果之混合机，防止颗粒之聚合。粉末注射成形之固体粉末与黏结剂还必须进行混练，所以固体粉末预先混合并不一定刻意追求高均匀度。

2.3.2 混练

当粉末的组分混合均匀和黏结剂组分选定后，按设计的配比称重。随后将固体粉末和黏结剂在加热流态下进行混练，使粉和黏结剂成为均匀的混合料。混合料中产生的缺陷不能通过后面的步骤的调整来消除，会影响成形坯直至烧结后产品的质量，因此混合料的质量很关键。

混合料需要各处的粉末和黏结剂含量均匀一致。需要充分混合来使粉末之间的空隙均匀填充黏结剂。

混合料的不均匀性有两种情形，其一是黏结剂与粉末分离，其二是由颗粒粒径不同（或粉末形状、密度）造成的粉末在黏结剂中的偏析。后者会使最终产品散装密度不稳定和产生变形，产品整体密度下降。颗粒粒径引起的偏析是由于松散粉末的搅拌作用引起的。在搅拌过程中，大颗粒之间的空隙使小颗粒处于重量较小的状态。

细粉末或不规则形状的粉末需要长时间的混练来获得均匀的混合料。有团聚现象存在时，均匀混合则很困难。加入合适的表面活性剂，混合效果得到改善。改善的程度决定于粉末、黏结剂、添加剂的特性、包覆层、粉末表面状态、粉末粒度和混合温度。

理想的注射料是各个部分都有相同含量的粉末，而且各部分的粉末都有同样的粒度分布。表征混合料均匀性的参数很多，其中包括测量混合过程的扭矩和功率、切变模量、黏度、密度、成分和粉末粒度。

对于热塑性黏结剂，剪切起主导作用。混合的温度太高，可能会使黏结剂失效或由于黏度太低使粉末分离出来。在空气中混合会导致黏结剂氧化裂变，使平均分子量降低，混合料黏度也降低。

混练最好是在真空中进行，以充分去除混合料中的气体。超过均匀化所需时间的长时间搅拌和加热会使聚合物分子链破坏，对低熔点的黏结剂组分也有害。

在生产中，为了确保重复性，注射料的相对密度偏差应控制在0.5%以内。需要施加剪切力使黏结剂的各组元分子团变薄而且分散到颗粒之间。好的混合要求各区域同等地得到剪切。为了达到这个目标，许多高剪切速率的混合装置用于粉末注射成形注射料的制备。其中包括双行星混料器、单螺杆剂出机、活塞挤压机、双螺杆挤出机、双偏心轮混料器、或Z型叶片混料器。图4.3-14画出了这些混料器的几何结构，当然在这些结构的基础上还有许多种变形装置。每个装置都有一个使混合料经过后并达到均匀化的高剪切速率的区域。这些装置最适于混合黏度在1~1 000 Pa·s之间的混合料。双螺杆挤压机的设计是最成功的。这是由于在其中混合料既能得到高的剪切速率，又在高温下停留时间短。它是由两根相互啮合而且旋转方向相反的锥形螺杆组成，可使混合料沿加热了的挤压管形成均匀的薄的圆筒状产品。可惜的是这种设计制造费用高。因此双行星混料器则经常使用。这是出于费用、生产能力和混合质量综合考虑的结果。

混练方式一般有以下3种。

① 熔态混练：将热塑性黏结剂放入有温度控制的混合器内，加热至熔融状态，然后按比例将经过合批的粉末原料放入熔融的黏结剂中充分地搅拌混合，直到获得非常均匀的类似牙膏状的混合料。

② 溶剂混练：在室温下先将热塑性树脂和石蜡组成的黏结剂溶解在挥发性溶剂中，形成一种树脂溶胶物。然后加入粉末，用搅拌器混合，使黏结剂随着溶剂的蒸发均匀地沉积在金属粉末颗粒上。

③ 挤压连续混合：使用双螺旋挤压式切向混料器，它可以连续搅拌和混合。经混合后，其混合料具有理想的流变特性，适合于中批量的生产。

混练阶段的各工艺参数应严格控制，包括温度控制、加料顺序、精确称量和使用高剪切速率的混练机。

2.3.3 制粒

制粒有两个目的，其一是制得易于运输的粉末和黏结剂粒子，以便能自动装入到注射成形机中，另一个目的是将回收料返回到注射成形机。回收料包括：浇口料、流道料和成形时的废品（在脱黏前）。将这些回收料采用塑料破碎机，由高速旋转的切割刀破碎。制造小零件时，粉末注射成形能够循环利用回收料是其经济上的主要优点，因为零件的大小只有注射量的10%左右。

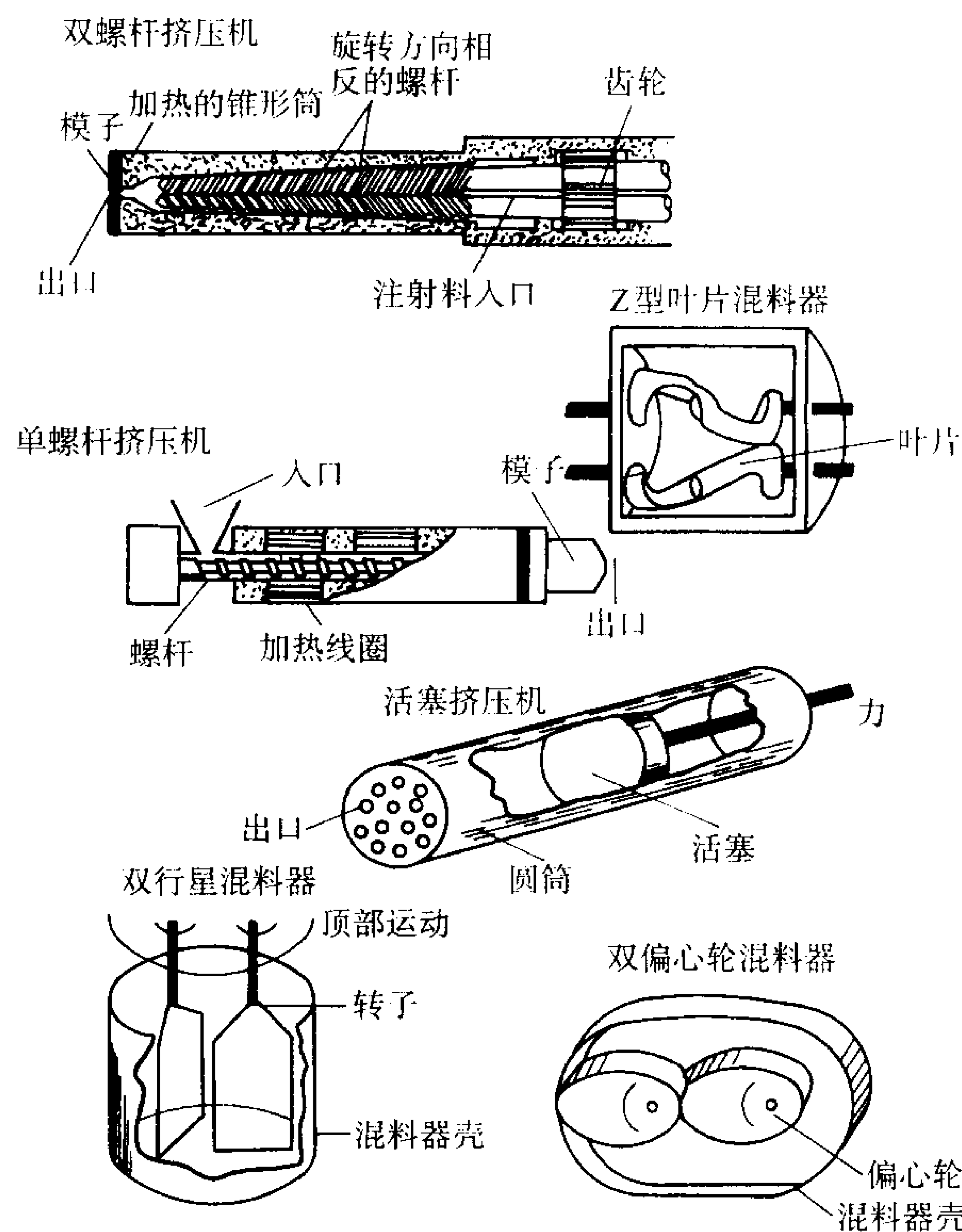


图4.3-14 双行星混料器、单螺杆挤压机、活塞挤压机、双螺杆挤压机、双偏心轮混料器和Z型叶片混料器的结构示意图

回收料首先制粒成容易混合的料，随后初始混合料和回收料组合到一起，经安装有制粒机的单螺杆挤压机制成新的粒子，并装到注射成形机料斗中，这些粒子应该有一致的形状，没有气孔和其他缺陷。

2.3.4 注射料的性能

(1) 注射料的密度

选择粉末注射成形最佳黏结剂含量的首要依据是黏结剂必须填满粉末颗粒间的所有空隙，同时保持适当低的黏度。理想状态是粉末颗粒间呈点接触，黏结剂中无空隙。粉末粒度分布及颗粒形状将影响黏结剂的最佳含量。

计算注射料的理论密度 ρ_t 可按固体粉末含量 Φ 用下式计算：

$$\rho_t = \rho_b + \Phi(\rho_P - \rho_b)$$

式中，ρ_P 为粉末理论密度（实际上是比重瓶密度）；ρ_b 为黏结剂理论密度。

固体粉末含量曲线表示粉末－黏结剂混合料组成所测密度的关系。图4.3-15为某种粉末－黏结剂体系的典型固体粉末含量曲线。混合料密度是混合料中粉末体积分数的函数。黏结剂含量高时，混合料密度走向沿着理论密度线。对于纯粉末，密度不能超出振实密度，在某一中等含量时混合料密度开始偏离理论密度线，这一中等含量对应着临界固体粉末含量，此时颗粒处于最紧密堆积状态而且黏结剂恰好充满颗粒间的空隙。这样，通过固体粉末含量曲线可把实验的混合料密度与理想密度相比较，偏离于理想密度的行为可表明混料过程中因形成空隙而引起的“缺陷”。

临界固体粉末含量往往比由振实密度预测的高出10%

~20%。这是由于在存在黏结剂的情况下，黏结剂有利于颗粒重排。

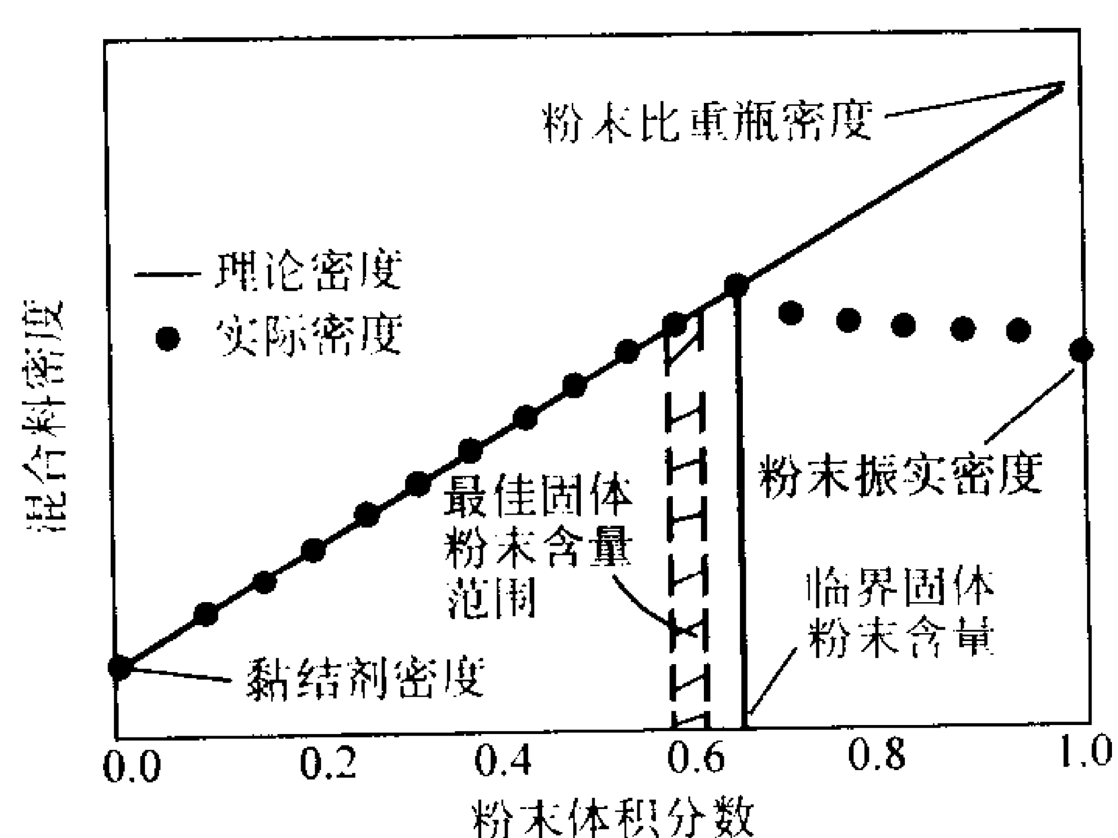


图 4.3-15 表示混合料密度与组成关系的固体粉末含量曲线
（开始偏离理论密度的实际密度对应着临界固体粉末含量）

绝大多数无机粉末与有机黏结剂的热膨胀系数差别很大。例如，蜡的热膨胀系数约为铁的20倍。聚合物热膨胀系数在注射料的混练和成形时所处典型温度区域内发生巨大的变化。粉末颗粒影响着随温度而变化的基体的膨胀性。固体粉末含量高时，界面应力将阻碍总的热膨胀性。由于加热过程中黏结剂膨胀程度较大，黏结剂体积相对增加，这不仅影响黏度，而且还影响粉末注射成形的混练、成形和缺陷控制。实际上，由于温度升高，黏结剂黏度降低且含量相对提高，使得更易于成形。

临界固体粉末含量随平均粒度及颗粒形状而变化。粉末粒度分布宽，则振实密度增加，临界固体粉末含量也随之增加。颗粒形状不规则会使临界固体粉末含量减少。

实践中，细粉所特有的颗粒特性变化，使得注射料所设计的固体粉末应低于临界固体粉末含量，以适应粉末粒度、粒度分布、颗粒形状和混合均匀性的正常波动。

黏结剂湿润性好，则临界固体粉末含量增加。

允许粉末含量变动有利于纠正烧结产品的最终尺寸。在低于临界固体粉末含量水平下设计注射料，在模具制成后，微小尺寸可通过粉末含量变化来修正。这比重新加工模具成本要低得多，也节省了时间。所以，为适应成分上的固有变化、混合料不均匀性影响以及需要灵活调整最终尺寸，最佳固体粉末含量可低于临界固体粉末含量。据估计约低2%~5%。

(2) 注射料的流变学特征

注射料同时具有黏性和弹性，称为黏弹性。注射料是靠黏性流动流入和充填模腔的。这需要特殊的流变学特性。最重要的性能是黏度，它与剪切应力、剪切应变速率相关。

纯黏结剂液体黏度随温度升高而下降，而随压力升高而增加。温度变化1K引起的黏度变化，压力需变化约2 MPa才能达到与之相同的黏度变化。

注射料在注射成形机加热管中经受相当大剪切力，温度升高、黏度下降（绝大多数注射料为非牛顿体）。黏结剂黏度在成形温度时应低于10 Pa·s。当加入粉末量增加，聚合物的黏度增大。表面活性物质使注射料黏度降低。

混合和成形过程中，温度对黏度的影响很大。高温下由于黏度低，混合转矩小。从实用角度看，注射料中使用高粉末含量的途径之一就是采用较高的成形温度。但是，尽管高温时黏度降低，却会延长冷却过程，增长成形周期时间，消耗更多能量。而且在由高成形温度冷却过程中，体积收缩很大，导致成形坯中存在更多残余应力，会使成形部件中产生收缩裂纹及其它缺陷。

注射料黏度与颗粒粒径成反比，在给定粉末体积分数时，颗粒粒径大则混合料黏度下降。不同粒径混合的粉末为获得有利于成形的黏度所需的黏结剂较少。非球形颗粒形状对混合料黏度不利。

粉末注射成形过程中，在混练阶段消除团粒十分重要，否则将导致流动黏度不均匀、成形不均匀及烧结中相当多的困难。粉末表面添加物质时改变团聚行为十分有效。最有效的是粉末表面应被极化分子覆盖，极化分子一端附着在颗粒表面上，另一端溶于黏结剂中。黏结剂中使用硬脂酸稳定化处理时，黏度大幅度下降。

(3) 注射料的热-力学性能

粉末-黏结剂混合料是由弹性和黏性特性叠加而成的具有黏弹性特性的材料，与聚合物和金属或陶瓷的主要不同在于其黏弹性特性。在混合和成形的温度下，粉末注射成形注射料是黏性的。冷却时，其性能变成弹性特性了。残余应力与冷却速率有关，存在于成形坯中，在脱黏时使其产生扭曲。

理想的粉末-黏结剂混合料在屈服强度下表现出假塑性流动的现象。假塑性流动在成形时能减少喷射及熔焊痕和其他缺陷的形成。高的屈服强度有助于脱黏时保持成形坯形状。但不幸的是高的屈服强度在成形温度下有碍窄小空间的充满。加有粉末的聚合物比不加的具有高的强度和低的延性。这些性能的变化依赖于粉末和黏结剂间黏结和颗粒粒径。颗粒粒径小，固体粉末含量高时的高强度有利于保持成形坯的形状，希望成形坯具有高的蠕变抗力以避免脱黏时因为应力松弛而导致的扭曲变形。因此，需要注射料在冷却时黏度有大的增加，有高的屈服点、低的热膨胀系数和高的蠕变抗力。希望有高的热导率以减少收缩裂纹。小的颗粒一般能更好地满足这些要求。粉末和黏结剂间的良好黏结也能使强度增加。最低的强度发生在黏结不良、大颗粒及高的固体粉末含量的情况下，而最高的强度发生在小颗粒、合适的固体粉末含量及良好的界面黏结的情况下。

在成形阶段希望有较短的松弛时间以减少残余应力和避免注射成形后的扭曲变形。当成形坯冷却时，需要相反的特性以减少因处理或重力而造成的扭曲变形。一个典型的粉末注射成形注射应具有室温时1 W/（K·m）左右的热导率、800 J/（K，kg）左右的热容、10~30 MPa的断裂强度、1 J/cm^{2}的冲击韧度、约为2 GPa弹性模量和小于2%的伸长率。

(4) 注射料实例及市售注射料

目前粉末注射成形所用的注射料大部分仍以热塑性体系黏结剂为基，表4.3-14列出了一些常用注射料组成及性能等。

表 4.3-14 粉末注射成形的注射料举例

粉末	黏结剂（质量分数）/%	固体装载量（体积分数）/%	密度 /g·cm^{-3}	成形温度 /℃	黏度 /Pa·s	强度 /MPa
4 μm Fe	60PW-40PE	58	4.90	120	35	5
4 μm Fe	55PW-45PP-5SA	61	5.12	150	19	22
4 μm Fe-2Ni	90PA-10PE	58	4.52	180	190	20
2.5 μm Mo	60PW-35PP-5SA	58	5.97	113	200	7
10 μm 不锈钢	55PW-45PP-5SA	67	5.60	130	100	15
15 μm 不锈钢	90PA-10PE	62	5.33	190	80	20
12 μm 工具钢	90PA-10PE	62	5.33	190	180	20
8 μm W	65PW-30PP-5SA	56	11.22	142	…	5
1 μm W-10Cu	60PW-35PP-5SA	64	11.41	135	55	6

注：PA聚酰树脂，PE聚乙烯，PP聚丙烯，PW石蜡，SA硬脂酸。

目前世界上出售粉末注射成形注射料的厂家日益增多。一般都基于有专利权的黏结剂，与各种材料的粉末经混合、混练制粒后以粒状出售。商家提供注射料的性能、注射成形参数、脱黏方法及参数、烧结条件和达到的材料性能。粉末注射成形用户选购后即可进行产品的生产，也可要求供应厂家提供用户特殊需要的注射料。下面介绍几个厂家及其供应的注射料。

1）Advanced Metalworking Practices Inc 公司生产的 AMP 商标注射料。材料有 316L、17－4PH、400/420 等不锈钢、4650/4140 钢、工具钢等。注射料用最通用的蜡－聚合物－表面活性剂型黏结剂，其缺点是脱黏时间较长。第 1 步在正压空气炉内加热或在真空中低温或在溶剂中脱除蜡。第 2 步在惰性气体或氢中热分解脱除聚合物（PP/PE）。需要捕集器以收集残留物，以不使污物堵塞真空泵。该公司是最早的注射料生产厂，目前还是世界上最大的注射料供应者。德国 Inmatec GmbH 负责欧洲的生产销售。

2）Honeywell 公司的 Powderflo™ 注射料。材料有 17－4PH，410L/316L 不锈钢，In 718 和 Ni 基高温合金，94%～99%氧化铝，莫来石，氧化锆，SiC，Si_3N_4，骨瓷等。黏结剂是基于聚糖的水基黏结剂。与热水混合后是热固性的。采用低压低温（85℃）注射成形。第 1 步在室温下长时间蒸发脱水。也可 300℃在湿空气中较快脱黏。第 2 步将生成热解“焦”，在流动氢分压下 600～800℃烧掉。第 1 步后坯强度很低，不能移动，所以应在一个炉内完成脱黏过程。从 300℃至 1 350℃氢气流中预烧结和烧结。因水在室温下蒸发，所以不易裂纹。目标是用于厚截面的零件。

3）BASF Corp 的 BASF Catamold 注射料，材料有 316L/420A，17－4PH 等不锈钢，合金钢，4140 钢，氧化铝，氧化锆，钛，AlN，Si_3N_4，SiC，羰基铁等。用聚醛树脂为基加 PP/PE 的黏结剂。

第 1 步采用在氮气氛正压下通入硝酸蒸气，进行化学催化脱黏，能很快脱除聚醛树脂（脱除速率 1～2 mm/h）。第 1 步能脱除 90%以上的黏结剂。脱黏时具有很好的生坯运转强度、小的尺寸变化和畸变（因在低于软化点的低温下脱黏）。第 2 步是通常的热脱除，在惰性气体或氢中热解脱除 PP/PE。可在连续炉内完成脱黏和烧结。

4）Planet Polymer Technologies Inc 的 Aquamim 水脱黏结剂。材料有不锈钢、工具钢、高比重合金、W－Cu、Ti、WC 等合金。第 1 步是黏结剂中的聚乙烯醇在 20～25℃水中溶解，脱除速率为 4～6 h 脱除 8～10 mm 厚。而后在 80～100℃的空气中干燥。剩下的 PE/PP 在第 2 步于惰性气体或氢中以 3℃/min 由室温升至 900℃的预烧结时热分解脱除。

2.4　注射成形

2.4.1　注射成形过程

最简单的注射成形过程包括：首先将注射料粒子加热到熔化温度，然后加压使熔体进入模腔，在模腔中冷却并成形。目的是得到所需形状的成形坯，并没有孔隙或其他缺陷，粉末均匀分布于其中。因此熔体黏度必须足够低以便能方便地流入模腔而残留应力小。同时要求成形花费的成本最少，成形时间最短。为了对注射成形步骤有所认识，图 4.3-16 示意地画出典型模腔及关键部件的名称。

在注射过程中，温度和压力是变化的。为了将注射料送入模中，通常是首先使注射料在加热的成形机注射枪管内熔化，使用一个往复运动的螺杆来集聚、均匀化和加压混合料。螺杆向前冲进使一股熔融注射料注入模具中去，如图 4.3-17 所示。在充填模腔之前，熔体从喷嘴流经浇道、流道、浇口。由于模具比注射料冷，成形时注射料散热并且伴随黏度增大。为了抵偿沿路径不断增大的阻力，压力一直变大直到模腔被填满。

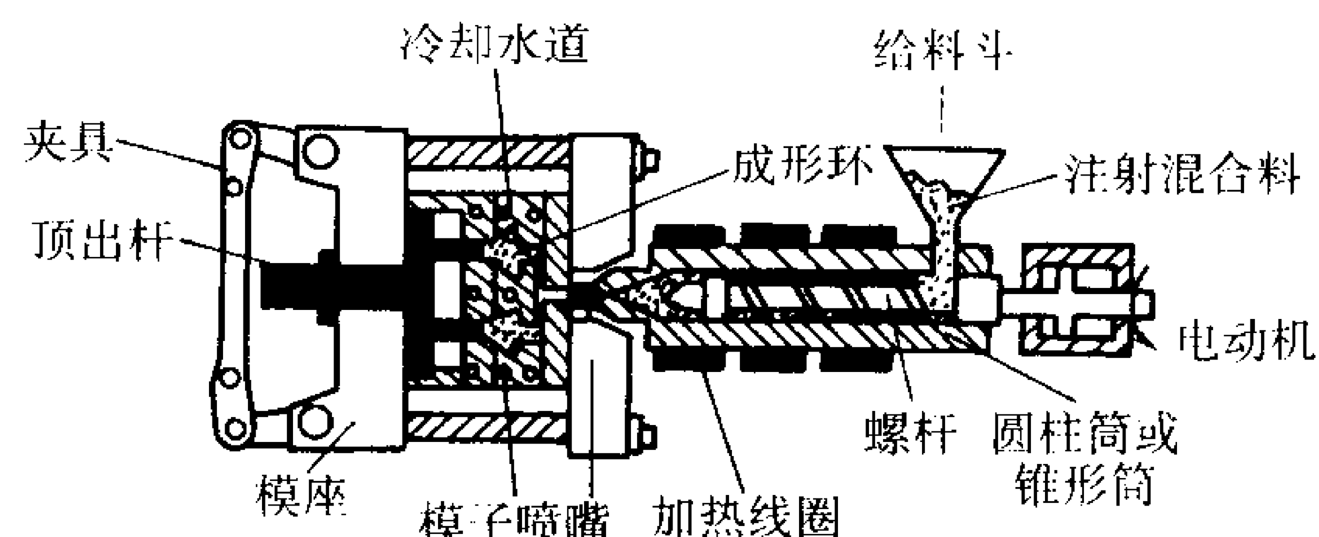


图 4.3-16　带曲柄夹紧机构的往复式螺杆注射成形机粉末注射成形充填模腔的工作示意图

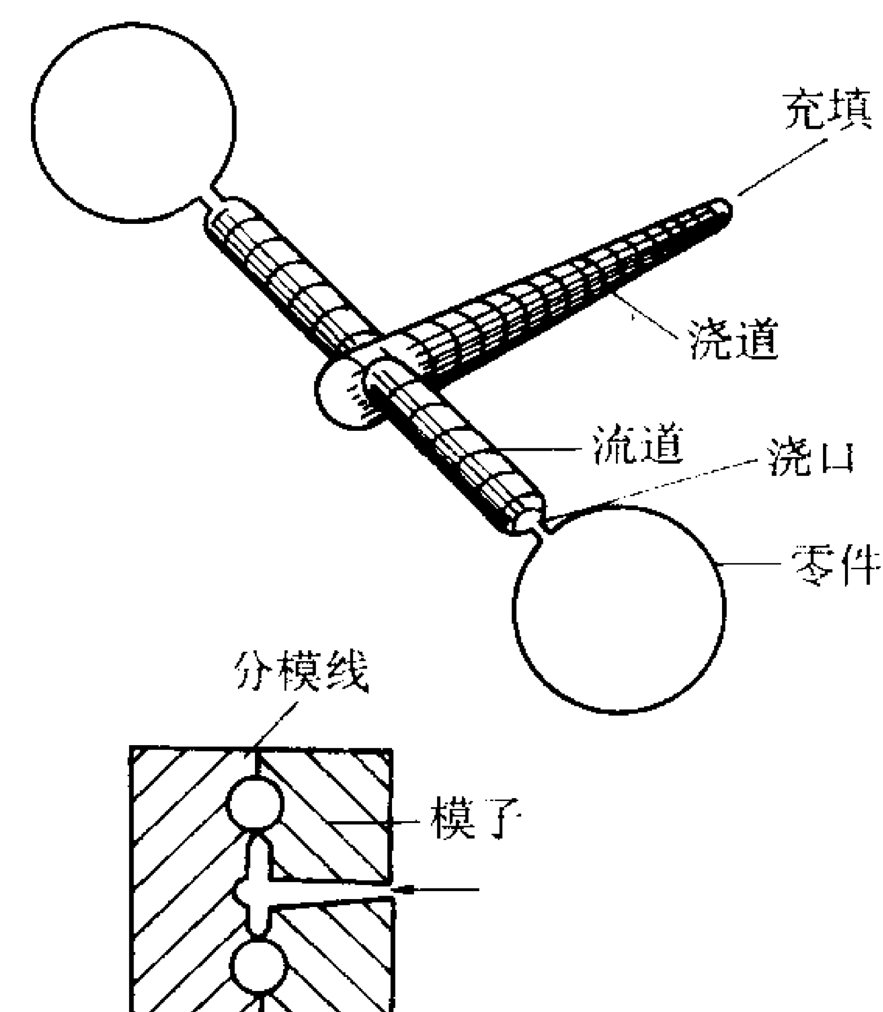


图 4.3-17　注射料流动路径及其路径在模具中的相对位置示意图

模腔充填之后，注射料中的热量通过模具散发出去。最后打开模具，取出已硬化的成形坯，此时成形坯必须坚硬才能维持形状。也就是说这时的温度应低于混合料流动的临界温度。固体粉末含量高的注射料黏度高，注射成形时需要较高的压力。压力会改变黏度，而且使黏结剂与粉末分离。液压成形压力一般在 15～30 MPa 之间。

注射成形的工艺参数依赖于粉末的特性、黏结剂的组成、注射料的黏度、模具设计和成形机的工作状况。形成一个成形坯所需时间大约为 5～60 s 不等，典型的约 20 s。充模速率约为 15 cm^3/s，压力高达 60 MPa，注射成形温度在 130～180℃之间。注射料在流道中流动时最高的剪切速率高达 $10^7\ s^{-1}$。

密实阶段是从模腔被填满开始，当注射料在模具中冷却下来时充填过程结束。为了避免出现低密度区和为弥补冷却时收缩，应供给更多的料。在开始冷却时，保持注射料处于高压力下。如密实压力低，成形坯表面会出现缩孔。在成形后，在模腔中存在一个压力梯度，这会造成密度梯度。为了减少压力梯度，应当适当控制注射压力、螺杆速度、浇道大小、喷嘴温度、注射枪管的温度分布、模具温度、冷却时间、注射速度和开模时间等参数。成形时间与模腔大小、充模时间和冷却时间有关，短则 5 s，长则 1 min。

上面对注射成形过程的描述，着重于热塑性黏结剂。

2.4.2　注射成形的模具和设备

注射成形所使用的模具和设备都是以塑料成形技术为基础的。

较好的成形温度通常与使注射料黏度在 100 MPa·s 以下的温度相当，而且会随注射料变化。注射料在喷管中得到连续塑化，以确保其均匀性，而且热传导也很迅速。通常需要加热模具来减少填充时的残余应力和收缩。模具的心脏就是具有成形坯形状的模腔。模腔大小要根据烧结收缩率放大。放大的量则由固体粉末含量和烧结收缩率决定。以含有 60%固体粉末、40%黏结剂典型注射料为例：为了得到所要

求的最佳部件性能、成形坯在烧结中的线收缩率可能为15%。当固体粉末含量低于40%时，烧结收缩率放大，但角度不变，可直接设计。如果最终产品的尺寸为6 mm，相对密度为0.95，注射料的固体粉末含量为60%，这样烧结收缩率将为14.2%，膨胀系数将为1.17，原始成形坯尺寸为6.99 mm。模腔周围的其它辅助部件用来开合模、脱出成形坯、移动镶块、冷却成形坯和布置浇口和流道定位。

在模具中，注射料流动路径是从喷嘴流入浇道，沿流道流经浇口进入模腔。流动路径周围有锁模平台、同心和定位销以及顶出装置。

一套模具中模腔的数目决定于要生产成形坯的数量、注射成形机的一次注射量、模具加工成本和可用的锁模力。当模腔数增多时，模具成本增加，但平均每个成形坯的生产成本降低。实践中，有些模具一套有十数个模腔。

流道应该短，圆形的截面是最好的，因为在一定的流速下压力降最小，流道的典型直径为6 mm。

对于浇口应注意它的形状和位置。浇口通常设计成圆形截面。浇口的大小比浇口的形状对充模影响大，浇口尺寸为模腔厚度的10%～50%之间通常是合适的，浇口的长度略等于厚度。

模具设计中还应注意的是排气孔、顶出杆、接缝的位置和角的半径。排气孔是为了避免气体聚集。一般排气孔应位于模腔的最高位置或最后被填充的地方。如果在模具的接合处和分模处有0.1 mm的槽，便可起到排气的作用。模具的角一般是半径为0.2 mm的圆角。顶出杆的位置和数目由成形坯大小、黏结剂强度和模具的复杂程度决定。

粉末注射成形的一个普遍问题是最终产品的尺寸与拟定的尺寸不符合。模具一旦制好，对其模腔进行修改来使成形坯变大或变小是很困难的，费时费工，且费用也很高。过去许多模具设计采用试行错误法。即使成形坯尺寸故意稍小，通过初型来决定最终模腔的尺寸。这样就需要多次加工来开模从而得到最终的尺寸。另一种方式是通过改变注射料中的固体粉末含量（相对改变了黏结剂的含量），调节烧结收缩率，改变烧结后产品的尺寸，但这只在小范围内变化情况下才有用，不能弥补模具设计的大失误。

计算机辅助设计能减少模具设计错误和缩短设计时间。随着成形零件的形状复杂程度，现在的模具相当复杂。使用专门的注射成形过程建立的计算机软件进行模具零件的设计和制造。

由于粉末注射成形过程固有的磨损，模具最大使用寿命大约为30万次。

图4.3-18是典型的成形过程的简单示意图。过程开始是合模，然后成形机的喷嘴进入浇道中，注射料被压入模腔中，这种状态一直保持到浇口冷却和成形坯被顶出。为了形成切口或垂直于注射方向的孔，模具必须具有从动的芯杆或型芯。

注射成形机种类很多，最普通的是往复螺杆式、液压柱塞式和气压式，最普遍采用的是卧式往复螺杆注射成形机，由于其优越的控制功能，已成功地应用于粉末注射成形。图4.3-19画出了典型的示意图。粒状的注射料装在料斗中，计量后进入喷管中，螺杆的尖端有一个起阀门作用的阻挡环，可使注射料在塑化时流进喷管的前端。阻挡环在充填时紧贴在螺杆上，并驱使注射料经喷嘴进入模腔中。螺杆有螺距，其设计目的是为了调整注射料的黏度，通常包括有测量、混合和塑化几段，各段的螺距不同。螺杆的旋转借助于液压马达调节扭矩来实现，这样可避免机器过载或剪断螺杆。当螺杆旋转时，加热注射料填进前端的喷管。注射料的注入量，由螺杆的横截面积和注射的长度决定。典型螺杆的长度为115 mm，直径为22～30 mm之间，与机器的规格有关。

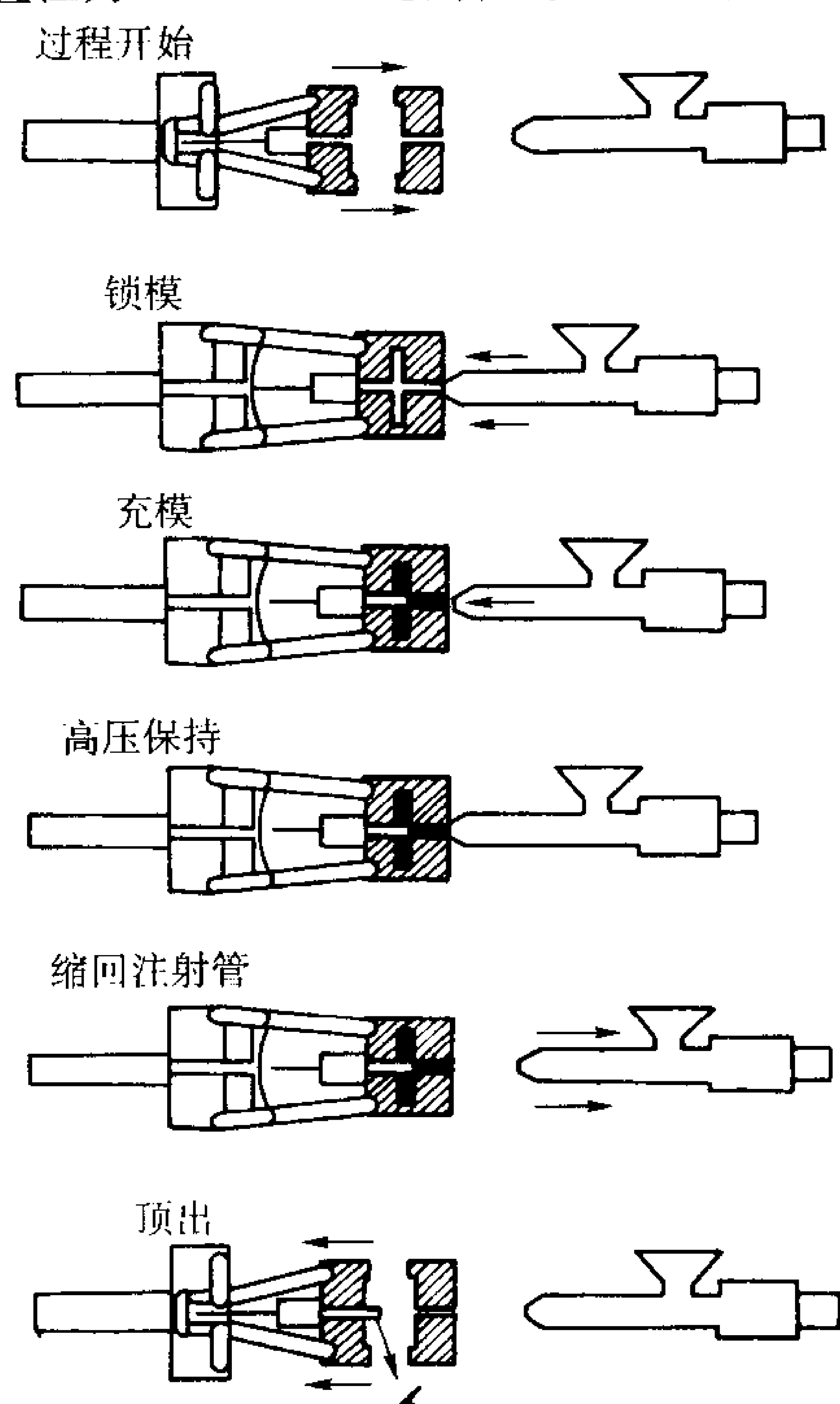


图4.3-18　成形过程的几个步骤
图中画出了模具和注射成形机锁模装置的动作

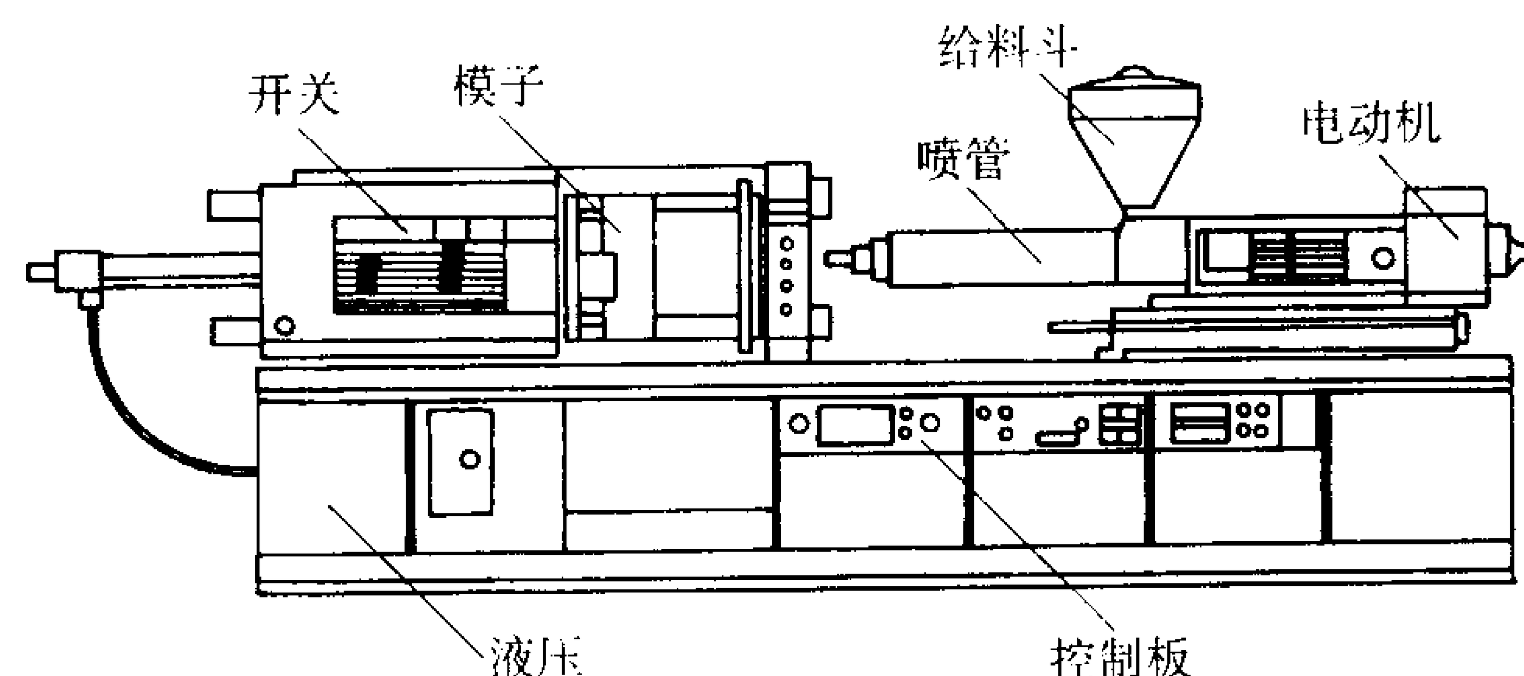


图4.3-19　卧式注射成形机示意图

喷管中有旋转的塑化用的螺杆，喷管和螺杆应该相当耐磨，而且都应该进行表面硬化处理；另一种方式是采用金属陶瓷涂层（氧化物、氮化物、硼化物）来保护喷管和螺杆的表面。注射时要加热注射料来降低黏度，一部分热量是由塑化时的机械能转化的。另外，喷管通过几个带有热电偶控制的加热片加热。

液压系统提供运动动力和成形压力。一般地，液压系统的响应时间是成形过程中最难控制的。为了使响应问题减至

最小，将阀门和控制器靠近模具安装。成形时模具被夹紧。在成形过程中，既可通过机械装置也可通过液压活塞来开模和合模。曲柄机构比液压系统便宜，但压力不好控制。锁模力 F 必须大于最大注射压强 P 与流道系统和模腔的横截面积 A 的乘积，通常锁模力至少应达 40 N/mm²。

注射成形机的注射能力由下列参数决定：

① 注入模具中注射料的量；

② 锁模力和开模力的大小；

③ 注射压力；

④ 以单位时间内注射的次数或料的体积表示的注射成形速率；

⑤ 注射的最大距离；

⑥ 开模的行程；

⑦ 沿分模线注射还是垂直分模线注射；

⑧ 控制系统是开路还是闭路。

注射成形机标定的规格一般为前两个参数中的一个。实际上零件的体积不足注射量的 70%，以提供继续加压的缓冲。成形速度应该使注射料有充足的时间受热。成形中的所有步骤既可由计算机也可由一系列的控制器来控制。成形时控制器监控各参数的变化并做出相应的调整，被控制参数有螺杆的转速、喷管温度分布等方面。

采用先进控制器是注射成形机的一个重要的进展，它可以控制和支配机器的各种动作、位置、压力、温度、速度、扭矩和时间，甚至零件的数量和动力的利用。还有，控制元件可与用来去除浇口并将成形坯放上传输带的辅助机器人联接起来。

下一代控制系统会转向与过程平行进行的，从而加快计算和修正的速率。未来计划采用人工智能控制，这样注射成形机能自动地调节来补偿各次成形的差异。

表 4.3-15 列出了粉末注射成形典型的条件范围。

表 4.3-15 粉末注射成形的典型参数

参数	典型范围	参数	典型范围
喷管温度	100 ~ 200℃	密实压力	0 ~ 10 MPa
喷嘴温度	80 ~ 200℃	注射时间	0.2 ~ 3 s
模具温度	20 ~ 100℃	密实时间	2 ~ 60 s
螺杆转速	35 ~ 70 r/min	冷却时间	18 ~ 45 s
注射压力	0.1 ~ 130 MPa	注射周期	8 ~ 360 s

新近出现的电动注射机具有较快的控制反馈电路，由于在注射和保压阶段较精确的速度控制，在临界条件下使用时显现出一些优点，但价格较贵。

注射成形机有许多种类、型号和规格，为适应粉末注射成形的发展，也在进行改进。表 4.3-16 列出了粉末注射成形普遍采用的注射机的主要特性，供参考。

表 4.3-16 粉末注射成形机的特性

特性	低压	小吨位	中吨位	高吨位
型号	气压式	往复螺杆式	往复螺杆式	往复螺杆式
锁模力/kN	7	250	750	2 000
锁模方式	气压式	液压式	肘杆式	液压式
模板尺寸/mm	480	260	530	900
驱动电机/kW	2	5.5	15	30
螺杆直径/mm	无	18	28	50
注射量/cm³	3 000	35	70	350

续表 4.3-16

特性	低压	小吨位	中吨位	高吨位
充填速率/cm³·s⁻¹	0.5	46	66	100
注射行程/cm	…	9	11	14
塑化能力/kg·h⁻¹	…	12	20	40
螺杆速度/mm·s⁻¹	…	110	300	110
成形压力/MPa	0.5	190	230	200
最短周期/s	4.8	2	1.2	3.6
最高温度/℃	150	200	200	200
控制	开路	自动适应	闭路反馈	自动适应

2.5 黏结剂的脱除

2.5.1 脱黏原理

注射成形坯由固体粉末和黏结剂组成，具有最终成品零件的雏形。先要将成形坯中的黏结剂完全脱除，脱黏过程中必须保持成形坯复杂的形状。因此需要一个内部颗粒间的摩擦来维持成形坯形状。黏结剂必须以流体（液体或蒸气）的形式从孔隙中排除而不破坏或污染成形坯。

黏结剂一般占成形坯体积的 40% 以上。脱黏是粉末注射成形最关键的工序，也是最难控制、费时最多的工序。在脱黏过程中成形坯极易出现各种宏观和微观缺陷，而随后的烧结基本上无法消除这些缺陷。对于不同性能的粉末和不同组成黏结剂经注射成形不同形状尺寸的成形坯，原则上要通过不同的脱黏技术和参数来达到脱黏的目的。

通常采用的脱黏技术归为两大类，即溶剂法脱黏和加热法脱黏。溶剂萃取就是把成形坯浸没在溶剂流体中，以溶解黏结剂体系中的一些组元，从而为以后进一步蒸发、脱黏留下开孔结构。若给溶剂加压，则有可能达到液体与蒸气不可区分这一临界条件。溶剂萃取的另一种形式是在萃取过程中或反应蒸气存在的情况下加热成形坯，这类似于蒸气脱黏。替代溶剂脱黏的方法是通过热运动，或裂解、蒸发，可使用一种接触的虹吸材料进行虹吸萃取来脱除黏结剂。虹吸萃取是在一定温度下进行的，温度必须足够高，以便黏结剂有足够低的黏度从成形坯中流出，进入虹吸层的孔隙。黏结剂可以气态形式或通过扩散，或通过伴随着热分解的断链或解聚的渗透来脱除。低分子量的物质在加热时容易运动。扩散和渗透的差别取决于气体的平均自由路程。通常低压时扩散占主导地位，而孔隙尺寸较大和高压时渗透占主导地位。

成形坯的孔隙结构，黏结剂的化学性质，脱黏条件和过程周期之间复杂的相互作用决定了黏结剂脱除速率和脱黏后成形坯的状况。脱黏的一个关键是利用多组元的黏结剂体系，这样可以经许多步骤来逐步脱黏，从而在脱除黏结剂的一个组元后，剩下足够多的另一个组元来保持粉粒在其适当的位置。

脱黏依靠黏结剂从表面连通孔隙脱除。成形坯中黏结剂的连通性对脱黏过程中孔隙的逐步开放很重要。在脱黏过程中，散装粉粒间黏结剂的流动也很重要。利用虹吸法时会产生液体流动，而用蒸气法时会产生蒸气流动。

成形坯的形状通过粉末颗粒间的结合来维持，部分黏结剂脱除后，剩余的黏结剂在粉粒间起桥梁作用，它提供一个毛细吸引力，一旦黏结剂完全脱除，此时粉末坯就很容易破碎。脱黏后，烧结使粉粒间产生强的结合。一些黏剂体系有意识地结合了化学反应、氧化反应、热固性聚合物、晶化盐或胶结性黏结剂来提高脱黏与烧结之间的中间阶段的搬运强度。

为加快脱黏，必须满足下列条件：选取薄小的零件、粉粒粗、孔隙度高、压力梯度大（表面压力小）、温度高等。要通过虹吸法快速脱黏的最好条件是吸收物粉粒小、成形坯粉粒大、成形坯孔隙度大、吸收物孔隙度大、流体黏度小且表面能高、而成形坯薄。

2.5.2　脱黏方法

常用的脱黏方法有热脱黏、溶剂脱黏、催化脱黏、干燥脱黏、虹吸脱黏及超临界流体萃取等。后几种脱黏工艺都是用来先快速脱除一部分黏结剂，使坯块产生大量的连通孔，以有利于以后的进一步热脱黏。每种脱黏方法各有其优缺点，如表4.3-17所示。具体选用何种脱黏方法要根据黏结剂组成和粉料的化学性质而定。脱黏方法虽然较多，但各有不足，需要开发更加先进的脱黏工艺，使脱黏时间进一步缩短并减少脱黏缺陷，以降低成本。

表4.3-17　各种脱黏方法的比较

脱黏方式	优点	缺点
热脱黏	工艺简单、成本低、投资少、无环境污染	脱黏速率慢、易产生缺陷、只适合于小件
溶剂脱黏	脱黏速率较快、脱黏时间缩短	工艺复杂、对环境和人体有害、存在变形
催化脱黏	脱黏速率快、无变形、可生产较厚的零件	需要专门设备、分解气体有毒、存在酸处理问题
虹吸脱黏	脱黏时间短	有变形、虹吸粉污染样品

（1）热脱黏

热脱黏是指将PIM成形坯加热到一定温度，使黏结剂蒸发或者热分解生成气体小分子，气体小分子通过扩散或渗透方式传输到成形坯表面，然后黏结剂分解气体脱离成形坯表面进入外部气氛。蜡基黏结剂的热裂解和蒸发产生大都是甲烷，也有其它小分子物质如乙烯、乙烷、丙烯。假定黏结剂分解气体在成形坯内的传输为控制步骤，则热脱黏机制可以分为扩散控制和渗透控制两种方式。如图4.3-20模型所示。假设黏结剂为单一物质，且黏结剂外部气氛界面呈平直面向成形坯内部推进，当气体分子的平均自由程远大于孔的半径时，则黏结剂分解气体分子的传输速度取决于其与孔壁间的碰撞频率，这是扩散控制方式。当孔径较大时，黏结剂分解气体分子的传输速度取决于其分子间的碰撞频率，这是渗透控制方式。

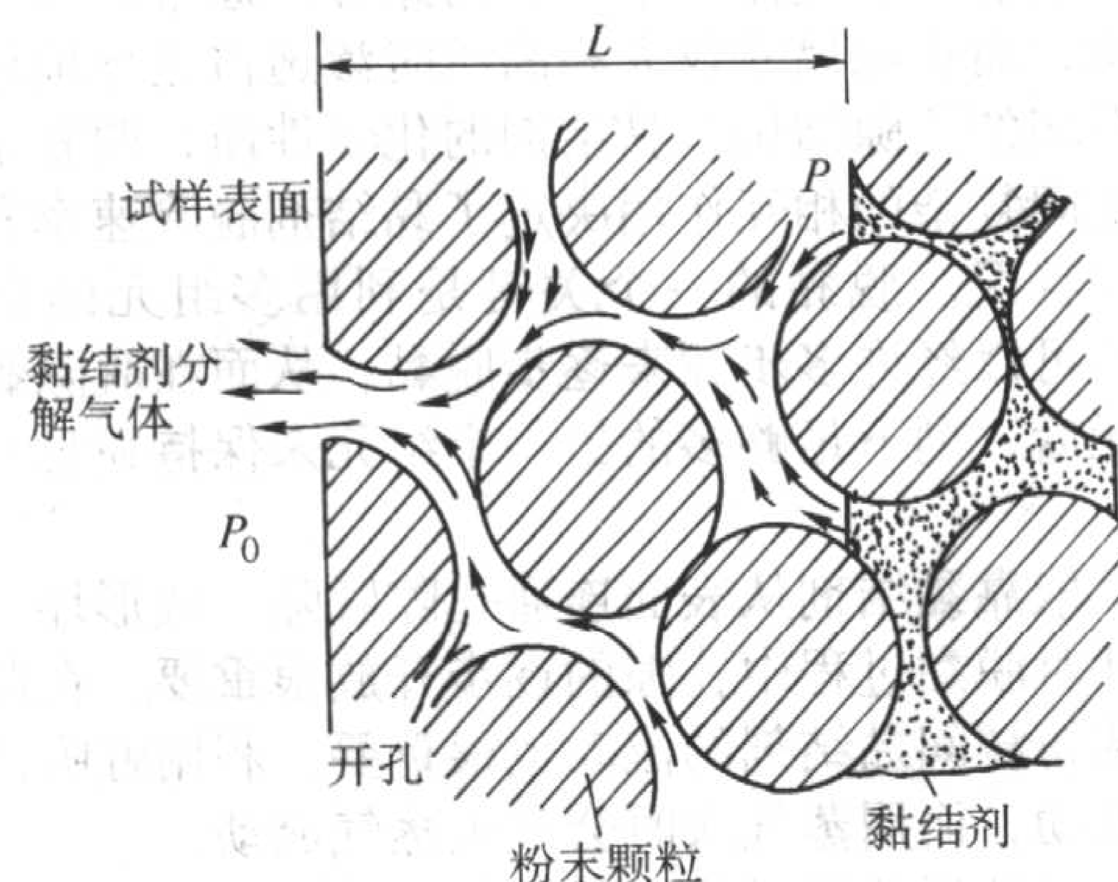


图4.3-20　热脱黏孔洞模型

热脱黏速率正比于样品厚度的平方，与黏结剂黏度、粉末直径的平方和孔隙压力降成反比，并与粉末填充密度有关。要缩短脱黏时间，其主要途径是采用小厚度、大颗粒直径、真空或低压气氛、高孔隙率和高脱黏温度等脱黏条件。在真空中蒸发黏结剂是可以的。真空脱黏的优点是：黏结剂从成形坯中脱除出来没有渗透阻碍，也不会产生内部气压。由于低温时几乎没有辐射热传递，且真空中不会产生对流，因此真空脱黏时很难控制温度。此外，真空中没有物质来破开黏结剂分子，因此要求升温速率很慢（低于4 k/h）。真空脱黏最好在有部分压力的气氛中进行。

热脱黏工艺最为简单，固定投资少，被广泛采用。缺点是热脱黏工艺时间长，并且脱黏时产品易变形，降低了成品率。热脱黏今后的发展应该是加速脱黏，减少变形，这仍是很有潜力的方向。

图4.3-21是一个间歇式加热脱黏系统，它包括成形坯和气体的蒸馏室，各种调节时间、温度压力和气体的控制器。在成形坯的支座上安有加热元件，它可正确控制温度；较高级的系统是气体出口处带有许多检测反应产物气压用的传感器，据来自传感器的信息升高温度或调整气体来保持最佳的脱黏速率。系统内部安装有一台风扇来搅动气体。气体入口和出口的位置应当保证成形坯均匀地暴露在气体中以防止出现冷部位。由于加热脱黏的一些产物是重分子，最好将出口安在成形坯下面。当脱黏炉中工作负载变化时，应该调整加热程序和气体流动速率以保证均匀脱黏。因此，闭路反馈控制脱黏是一种很合适的控制方法。连续式脱黏系统通过一系列位置不是分步骤来传送成形坯，具有时间、温度和气体（或溶剂）的相同的组合，总的脱黏近似相等。连续脱黏系统的优点是生产率高。

图4.3-22示出了一台间歇式热脱黏炉的实物图片。

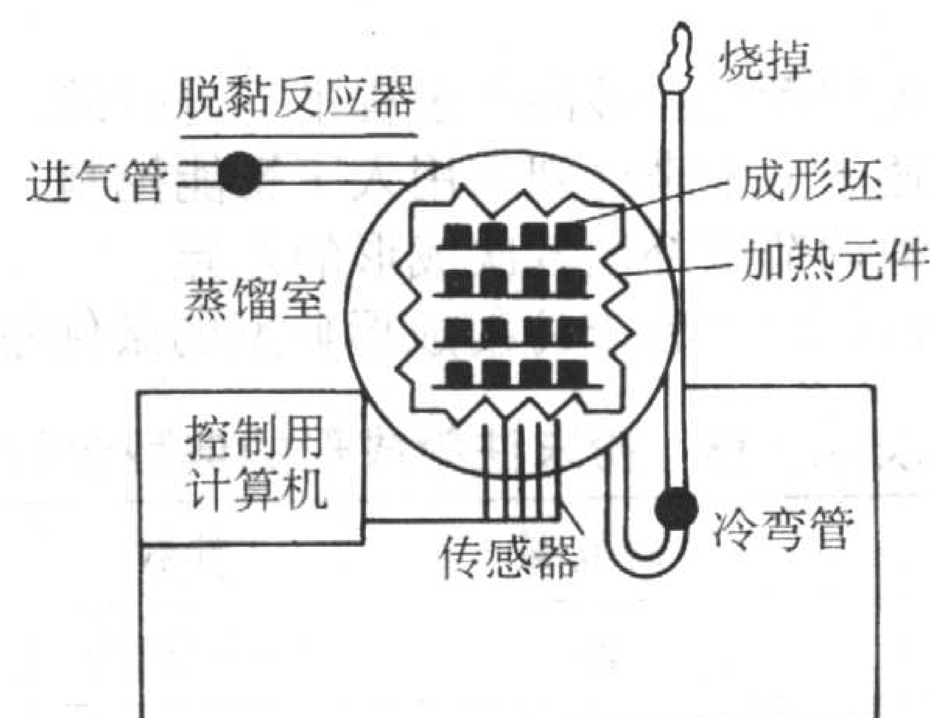


图4.3-21　间隙式脱黏系统示意图

由蒸馏室、加热元件、优化脱脂的各种控制器和传感器组成

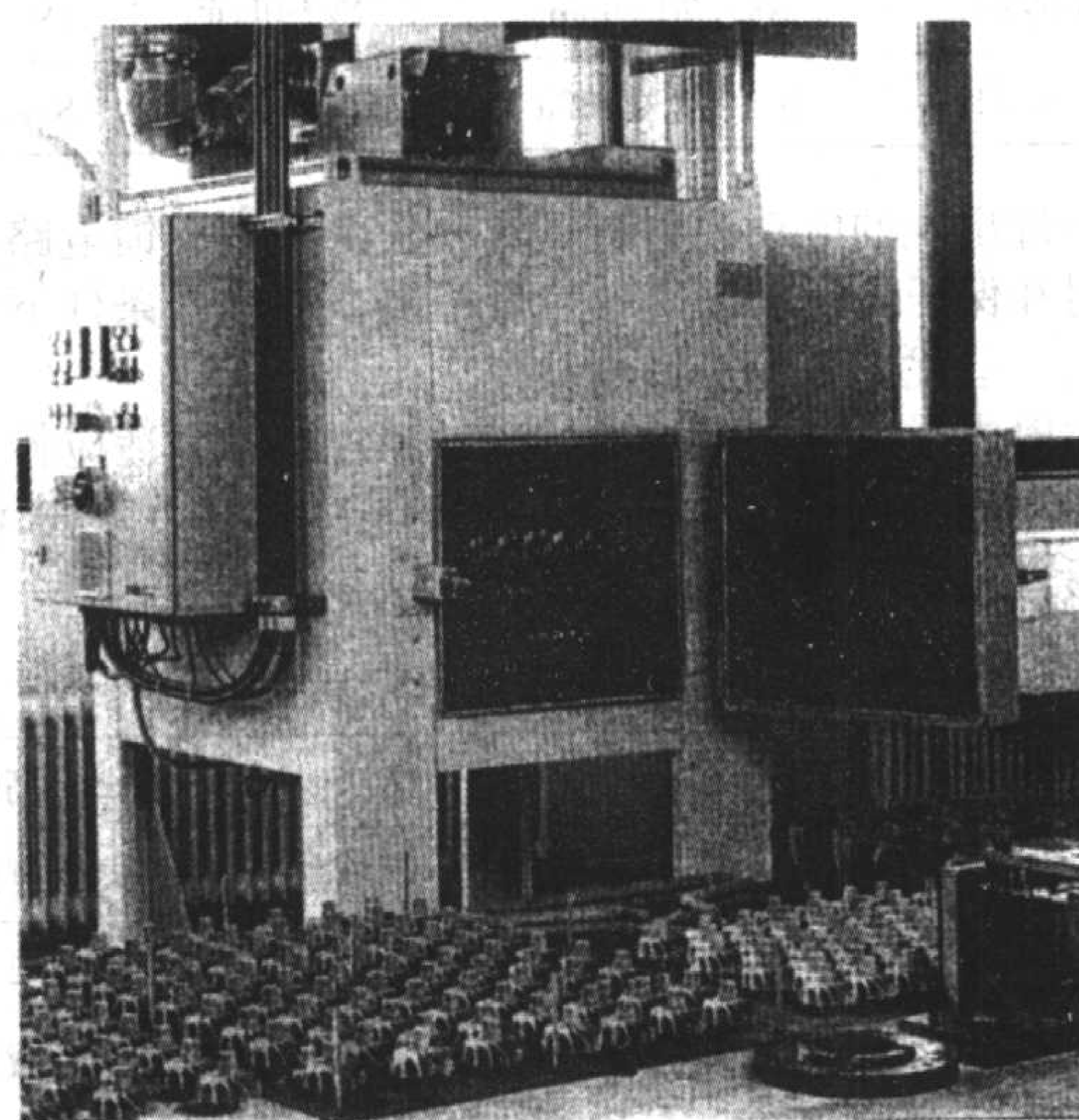


图4.3-22　间歇式热脱黏炉

（2）有机溶剂脱黏

有机溶剂脱黏是溶剂不断渗透到成形坯的内部，将坯内

黏结剂中可溶组分溶解脱除的方法。根据脱黏方式的不同可分为萃取脱黏、超临界脱黏和冷凝蒸气脱黏。溶剂脱黏只是脱除大部分黏结剂，剩余的少部分不溶解的黏结剂用于维持坯的形状，形成多孔的网络，以便在随后的热脱黏过程中有助于剩余黏结剂的分解和挥发，减少总的脱黏时间。溶剂脱黏的速率决定于溶剂类型、温度、坯层厚度、溶解速度、脱黏活化能等因素。

溶剂脱黏过程大致是：溶剂分子从表面向PIM成形坯块内部扩散，可溶性黏结剂成分溶解，形成黏结剂－溶剂溶体。黏结剂溶解于溶剂中，黏结剂分子在成形坯通过黏结剂－溶剂溶体扩散至成形坯表面（黏结剂溶液向坯块表面扩散），最后成形坯表面的黏结剂分子脱离成形坯进入溶剂溶液中。提高温度可使溶剂和被溶性组分扩散加快，从而使脱黏速率提高。但溶剂的温度不应超过高聚物的软化点温度，否则会导致坯块的变形，产生裂纹，影响产品的最终质量。

最早尝试这种方法的Wiech工艺的配方为50%石蜡 + 50%低密度聚乙烯，以三氯乙烯作为有机溶剂浸溶石蜡。可用高闪点有机溶剂来进行快速脱黏。其黏结剂体系由聚丙烯(PP)、PW、氨基甲酸乙酯组成，溶剂为萘烷（闪点54.9℃）和萘满（闪点80.2℃）。相比较二甲苯（闪点29.4℃）和二氯甲烷（闪点40℃），萘烷和萘满在50℃表现出二甲苯20℃的萃取能力。相比较二甲苯在闪点温度以上50℃时的萃取速率，混合溶剂（二氯甲烷:萘烷＝5:5，4:6，3:7）在50℃的萃取速率更大。然而，具有高闪点的有机溶剂蒸发性不好，萃取脱黏后的坯块要在真空或惰性气氛中干燥很长时间。

有的研究者倾向于选择低沸点的有机溶剂在低温下萃取脱黏。因为低温脱黏后，坯块可快速干燥，蒸馏回收溶剂的温度也低，有利于节省能源。这种黏结剂体系的典型代表是石蜡－油－聚烯烃体系或是油基－聚烯烃体系，溶剂为三氯甲烷或二氯甲烷（闪点39～41℃）。油基黏结剂主要利用油在室温下为液态或半固态，内应力小，溶剂脱黏速率快。可用的油有氢化植物油、椰子油、花生油、Sasame油、Hunt Weseen油、石脑油等。与之相匹配的聚合物有PE、PP、EVA、PMMA等。使用油基黏结剂的难点在于增加油含量的同时要保持生坯强度，防止两相分离，以及快速溶剂脱黏时解决溶胀和应力开裂的问题。

为了加快脱黏速率，可提高溶剂的温度或用溶剂蒸汽脱黏。采用浓缩的溶剂萃取脱黏，有液体溶剂和蒸汽溶剂脱黏的优势而无其弊端。该方法的特征是：选取的溶剂沸点范围较宽，在沸点范围内存在可溶性黏结剂成分的熔点，在一个最佳的萃取脱黏温度下，用一种多孔性物质或粉末吸收流出的黏结剂－溶剂溶液。

用于萃取的普通溶剂包括乙醇、乙烯、氯化物、三氯乙烯、戊烷、甲基化氯化物、氟利昂、丙酮和庚烷。萃取温度一般低于50℃。溶剂萃取后，取出成形坯，进行干燥，以排除孔隙中的溶剂。

溶剂脱黏要求黏结剂至少由两种互不相溶的组元组成，一种被溶剂萃取，而另一种在萃取过程中和萃取之后保持粉粒在其适当位置。被溶剂萃取的黏结剂组元必须与成形坯表面相连。可溶相的充分互连性一般要求它在黏结剂中至少占30%。

成形坯放入溶剂或暴露在溶剂蒸汽中时，黏结剂的可溶组元以扩散方式经黏结剂－溶剂溶液从成形坯中流出。黏结剂扩散系数取决于分子的能动性。一般温度越高，溶剂分子越小，分子运动就越快，加快脱黏速率。但是，温度太高时，由于黏结剂软化，可引起成形坯塌崩或畸变。这里存在一个维持成形坯完整性的温度范围。为了保持溶剂脱黏时成形坯形状和强度，黏结剂应含有1种不溶组元。另外，由于溶剂被黏结剂的第2组元吸收，浸出过程中会出现溶胀现象。也有可能导致成形坯开裂。

对脱黏时间的计算表明，在所有这些过程中，时间都与零件厚度的平方成反比。

图4.3-23为设计的溶剂蒸汽脱黏装置的示意图。装置由两部分组成，溶剂在控温的水浴中加热蒸发，溶解出成形坯中的黏结剂，蒸汽流入压力容器中经加热蒸馏，溶剂再返回溶剂箱中。

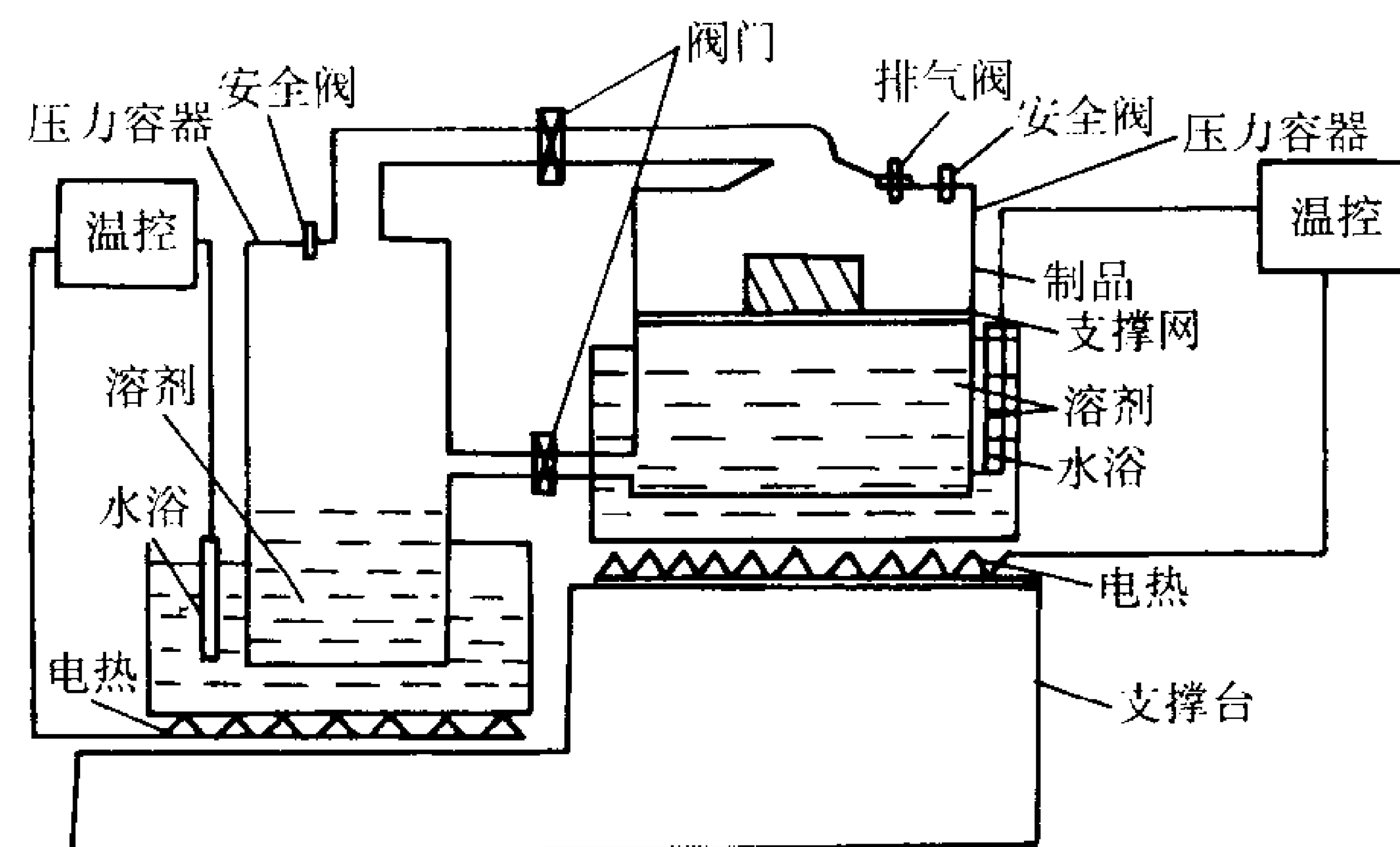


图4.3-23 溶剂脱黏装置示意图

相对于热脱黏，溶剂脱黏具有速率高、脱黏变形小、碳含量易于控制、成品率高、节约能源的特点，因而受到重视。但是，由于大部分溶剂都有毒，在操作和环保方面需采取措施。而且需要增加溶剂回收装置，导致工艺成本增加。

(3) 水溶解脱黏

黏结剂由低分子量可溶于水的固态结晶化学物质构成，再加入少量高分子聚合物。可用作水溶性成分的固体结晶物质有聚乙二醇（PEG），聚氧化乙烯（PEO），乙酰苯胺（溶于热水）等。在以上各种水溶性成分中，将高分子的粉状PMMA（分子量 > 10^6）配成稳定的悬浮液后与金属粉末混合，再加入PEG的热水溶液，在50～60℃搅拌脱除水分后将干燥的混料于140℃热挤造粒。用PEG基黏结剂体系，成功注射了平均粒径24.9 μm的金属不锈钢气雾化316L粉末，其配方为：83% PEG + 15% PMMA + 2% SA，在PEG成分中含10% PEG 600、60% PEG 1 000、30% PEG 1 500。坯块干燥后在60℃的脱氧蒸馏水中脱黏，3 h内可基本浸出PEG。此法粉末装载量可达68%（体积分数），成形温度145℃。

水溶性脱黏无环境污染，无毒，不影响操作者健康，适合于截面小的零件的大批量生产，应是一种经济的有良好应用前景的脱黏方法。

Polymer Technologies Inc开发了享有专利权的水溶剂聚合物，无毒，可降解。以此水溶性聚合物作黏结剂，推出了金属注射成形用的注射料。商品商标为AQUAMIM注射料（水脱黏），用作生产低合金钢、不锈钢、工具钢等金属注射成形产品。例如：AQUAMIM－316L注射料以粒状供货，粉末为气雾化球形粉，平均粒度 < 22 μm，粉末体积装载量58%～62 %，注射成形温度120～205℃。水脱黏温度25～80℃，脱黏时间6～24 h，脱黏后于65～85℃干燥2～3 h，而后预烧结、烧结。

(4) 虹吸脱黏

虹吸法是利用埋置粉末毛细管作用将成形坯中的液态黏结剂组分虹吸排出脱除的方法。

成形坯经加热，黏结剂熔化而成液态，使坯强度降低，在重力作用下，坯变形甚至瘫塌。如将成形坯置于埋置粉末中不断将液态黏结剂虹吸出并蒸发分解，会加速脱黏过程，并对成形坯起支撑保形作用，虹吸法经常与热塑性黏结剂体系热脱黏法合并采用。

如果成形坯的孔隙度高和孔径大，而相对的吸收物粒径小，则有利于毛细作用将液态黏结剂吸出排除。虹吸法脱黏时间随流体黏度呈线性变化。液体黏度随温度升高而下降。因此采用高温脱黏较好。表面能越高，吸收物的毛细压就越大，从而增大流量，加速脱黏。

虹吸脱黏时间与液态黏结剂的黏度、吸收颗粒直径及成形坯厚度的平方成反比，与黏结剂表面能、成形坯粉粒直径以及成形坯粉粒与吸料粉粒的直径差值成反比。要提高虹吸脱黏速率，应该采用细吸料颗粒和黏度较低，表面能较高的黏结剂。

粉末注射成形坯的脱黏有时可使用一个操作支座来帮助维持坯件形状。这个支座通常是为吸收物的有益作用服务的，埋置粉末通过毛细作用力帮助萃取黏结剂。图 4.3-24 给出了虹吸过程的示意图。滤纸和各种多孔物质都可以起到虹吸作用。埋置粉末使加热更均匀，并有助于防止弱结成形坯的畸变。许多物质包括氧化铝、石墨（尤其对碳化合物）、黏土、二氧化硅、二氧化锆和硅藻土都可用作吸收物。正确选择孔隙尺寸比成形坯孔隙小的吸收粉末有可能加快脱黏速率。例如，图 4.3-25 给出了钨重合金与聚乙烯黏结剂的蒸发脱黏与虹吸脱黏的成形坯失重与温度关系的比较。吸收粉末使总的脱黏时间缩短了 4/5。此外，低温时吸收物质就开始吸收黏结剂，这时畸变和热应力都小，因此，成形坯破坏的概率下降。为了帮助吸收，可以在吸收气氛或黏结剂体系中加入庚烷、甲酰胺等试剂，其主要作用是加快液体流动，使黏结剂更易流入吸收粉末孔隙。它们还有一个好处是减少成形坯开裂，然而，高温进行虹吸脱黏会引起成形坯塌崩和脱黏炉污染。此外，虹吸脱黏中还存在一些实际问题，如成形坯的搬动以及吸收粉末会增加脱黏步骤和操作费用。

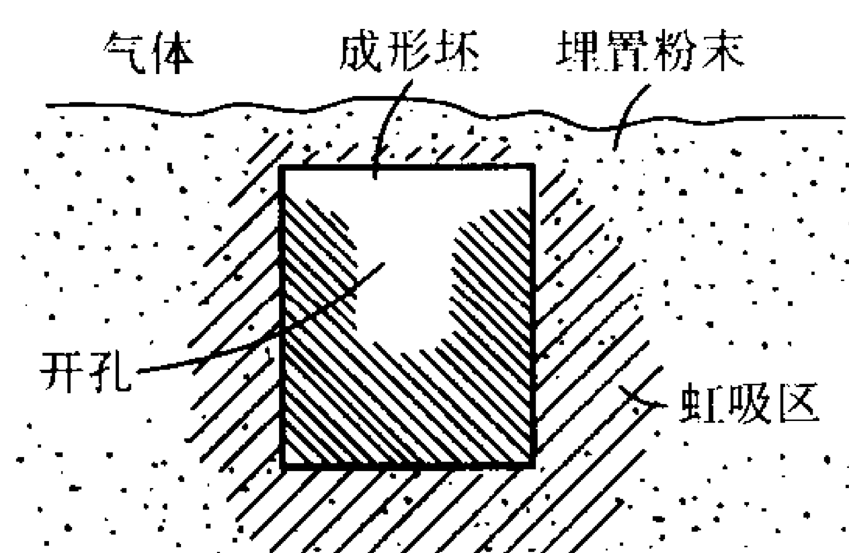


图 4.3-24 利用粉末注射成形坯中埋置在孔隙小的惰性粉末的毛细管作用脱除成形坯中软化了的黏结剂过程

由于虹吸脱黏不能脱除所有的黏结剂，当低于剩余饱和度时还需进行蒸发脱黏。图 4.3-26 用两种孔隙尺寸的吸收物对不锈钢的虹吸脱黏说明了这一事实。在脱黏过程中，经常采用两步脱黏，虹吸法或溶剂萃取法作为第一步，虹吸法可脱除 40%～60%的黏结剂，这为以后的蒸发脱黏提供了开孔结构。

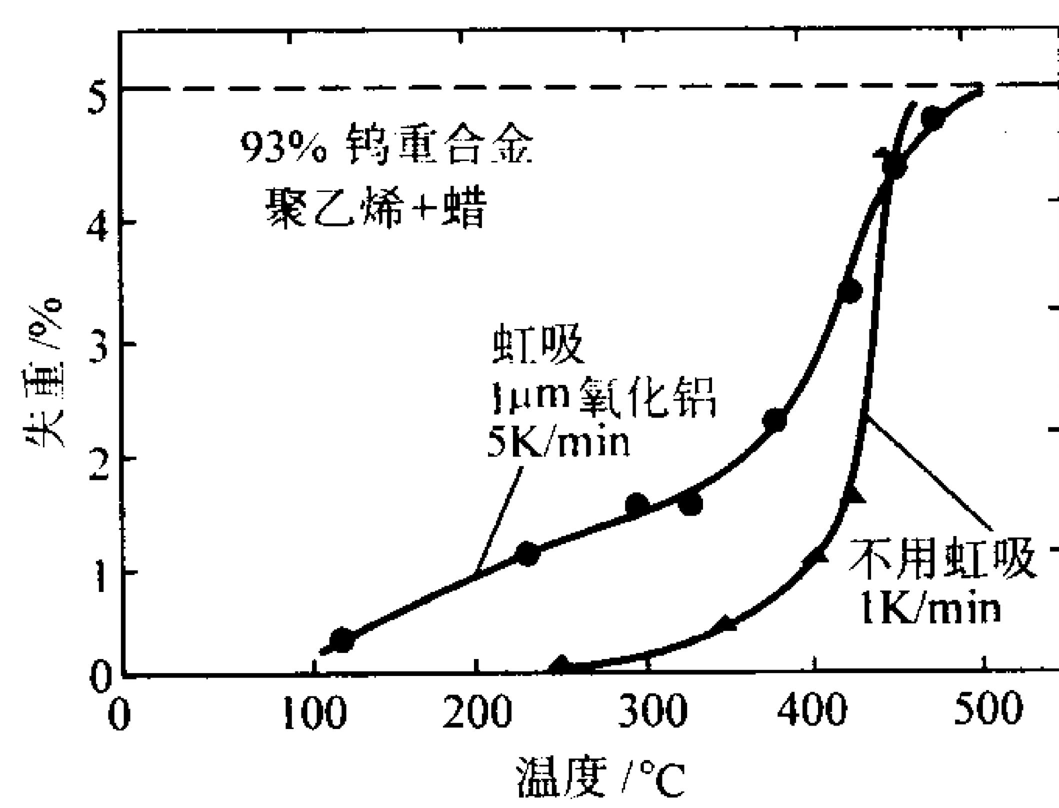


图 4.3-25 升温速度恒定时分别采用虹吸脱黏和蒸发脱黏的钨重合金的失重与温度的关系（虹吸脱黏需 90 min，蒸发需 450 min）

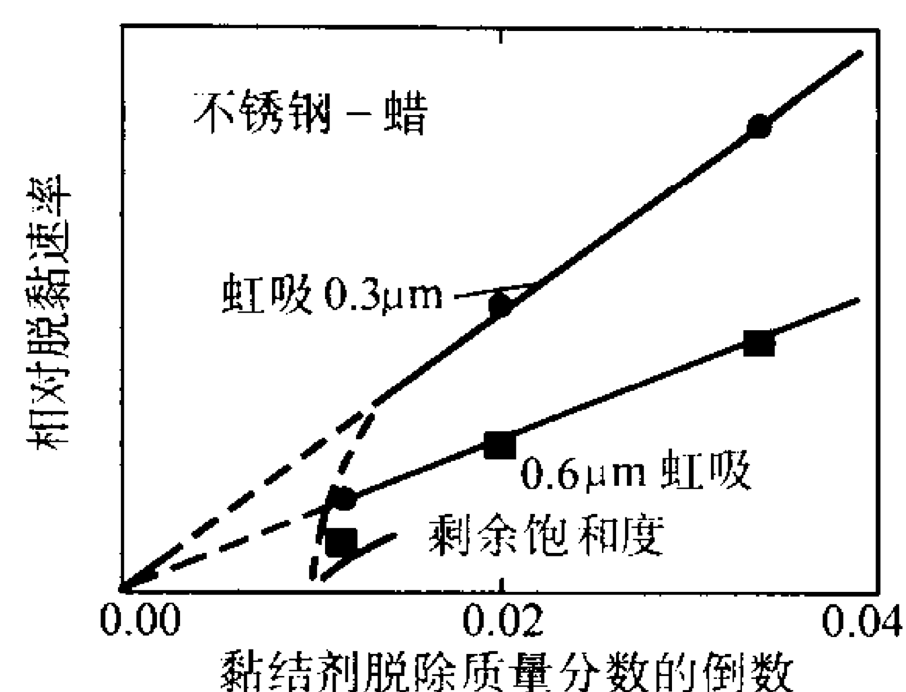


图 4.3-26 不锈钢与蜡混合料的脱黏速率与从成形坯中脱除出来的黏结剂质量分数倒数的关系，在到达剩余饱和度以前，它们呈线性关系

(5) 超临界萃取法

黏结剂超临界萃取是一个可防止成形坯开裂、畸变的方法。超临界萃取是指成形坯与溶剂（或黏结剂体系的一个组元）加热。加压到某一温度和压力，这时溶剂气体处于超临界状态。在这种超临界温度和压力时，气体和液体具有相同的密度且两者不可区分。超临界萃取过程中，黏结剂不发生体积变化，液体与气体之间没有表面能。超临界脱黏可避免高温，而温度太高时热应力会引起成形坯开裂。另外，超临界脱黏时成形坯处于一种压缩状态，它有助于防止开裂。最普通的溶剂是 CO_2 和 C_3H_8。在大多数超临界萃取应用中，工作压强低于 20 MPa，最高温度一般小于 100℃。尽管许多聚合物都可溶于这些溶剂，但超临界脱黏时的萃取速率还是较低。

瑞典 Goceram AB 公司推出了用二氧化碳作为溶剂在超临界状态下萃取石蜡的脱黏工艺和设备。在超临界状态下，CO_2 以气态扩散进入成形坯。非极性的 CO_2 可迅速溶解非极性的小和中分子的碳氢化合物，如石蜡。在压力 20 MPa 和 30 MPa 压力下，CO_2 相应可溶解 0.5%和 1.0%的石蜡。由于不存在毛细管力，坯中粉末颗粒位置不重排。由于不存在表面张力，极易渗透进坯的孔隙网络体系，以液态较快地将石蜡排出脱除，得以保持坯的形状和改善表面粗糙度，也适用于较厚断面坯的脱黏。

例如：采用 65%（体积分数）的 $-20\ \mu m$ 气雾不锈钢粉，35%（体积分数）的黏结剂制成注射料，黏结剂组成为 79%～89%（体积分数）石蜡、20%～10%（体积分数）聚合物和 1%（体积分数）硬脂酸。低压注射成形表壳坯，在 20～30 MPa 压力下于 40～70℃，经 5～6 h，CO_2 可脱除 90%～95%的石蜡。在该公司的体积 20 L 的萃取罐中，一个周期（6 h）可完成 650 个表壳坯的脱蜡。石蜡可重复使用。

(6) 催化脱黏法

聚醛树脂在合适的催化剂存在的情况下，在远低于其熔化温度便能变成气态单体组元。聚醛树脂作为注射料的黏结剂可以迅速催化脱除，这种注射料是 BASF 公司研发的，冠以 Catamold 商标出售。

Catamold 的黏结剂被催化气相分解的能力是完全独特的。这种能力是聚甲醛的化学结构所固有的。聚甲醛链的特点是重复的碳－氧键，聚合物链的氧原子对酸的作用很敏感，当暴露在合适的酸催化剂中时，化学反应将引起大分子分裂成 CH_2O（甲醛）。用于脱黏过程的催化剂是气态硝酸（硝酸含量高于 98.5%）。这种反应特别适合于粉末注射成形的脱黏。在 110℃下，脱黏的速率很高，该温度远低于聚甲醛的熔化区间（150～170℃），这样，聚合物直接由固体转化为气体。由于 Catamold 种类的不同，黏结剂－气态界面以 0.5～2 mm/h 的线速度向内继续进行。小的甲醛气体分子（沸点 −21℃）可以容易地通过零件的已是多孔的外部区域而逸出，而不破坏粉末颗粒堆集结构。此时，黏结剂仍是充

分坚固的，使零件在脱黏时具有延续的坚硬性，避免任何塑性变形，得到较好的公差。在聚甲醛完全去除后，还剩有一种抗酸黏结剂组元，一般为黏结剂含量的 10%（质量分数），它为预成形粉末提供一定的运送强度。这种有机组元在随后的烧结工序中脱除。

图 4.3-27 显示脱黏过程实际上是如何完成的。需脱黏的零件放在炉格的支撑板上。炉子装有风扇以保证气体的混合。通过定量泵将小量的催化剂定量地输入炉中，随后在陶瓷盘上气化。氮气作为载带气体。不能使脱黏中的金属零件腐蚀，否则将对气体气氛中发生的反应有反作用。

实验炉（50L）需要消耗约 40 g/h 硝酸和 500 L/h 氮气。一些炉子生产厂的较大型的间歇式脱黏炉的体积达 430 L。脱黏工艺也可用于连续式脱黏炉。在开始脱黏前 1 h 的清洗程序时，炉中通以惰性性气氛，同时可将炉子和生坯加热到 110℃。

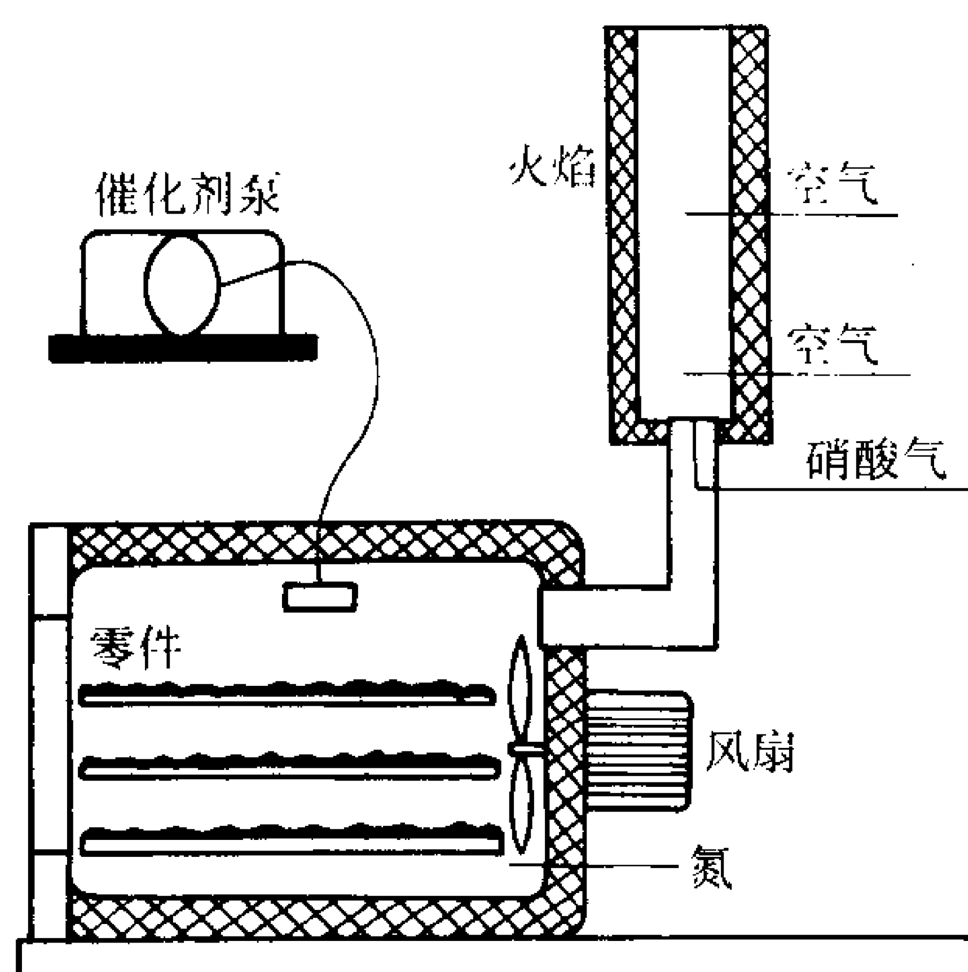


图 4.3-27　脱黏炉

过长的脱黏时间不损害零件，而太短的脱黏时间将产生废品。因此建议将脱黏时间按每 1 h 的档差大幅度地减少，直到失重开始下降，以确定合适的脱黏时间。

与试验批量，特别是小零件比较，满载炉的脱黏时间可能增加 50%，在按比例增加时，应再使用这些保护措施。

排出的气体经两级燃烧清除。在第一阶段，反应气体与缺氧的丙烷火焰一起燃烧。多余硝酸和由硝酸发生的 NO_x 化合物优先还原成 N_2。甲醛此时具有强烈的还原反应。第二阶段包括与加入的空气充分燃烧。燃烧后的烟气符合现存的排放法规。

零件的几何形状决定了脱黏炉内零件支撑的形式。在烧盘上注射件放置在最佳站立面上。零件间的距离应足够大，使不受阻碍的气体交换得以一直进行。把零件放在多孔板或丝网上，使气体交换也能从下方进行，这样能缩短脱黏时间。

最低实际限值是 100℃，以与硝酸露点保持安全的温差。原则上按黏结剂的软化点设定温度上限（150～170℃）。在实践中，温度不超过 135℃。按标准推荐 110～120℃。

原则上随酸流量的增加脱黏速率加快。但氮若超过 500 L/h 并且氮中硝酸 40 L/h（50 g/h）时，氧化气体加上脱黏产生的甲醛的浓度在极端条件下可引起自燃。在炉温 110℃ 时，脱黏前沿的典型速率在 1 mm/h 和 2 mm/h 之间。如果炉子装料量增加，脱黏时间也多少要增加一些。

零件留在炉中超过最少脱黏时间，一般对零件没有有害影响。

因 Catamold 注射件的脱黏时间短，使采用连续脱黏和烧结成为可能（图 4.3-28）。与间歇炉一样，连续炉也使用氮/催化剂混合物。

气体对着零件输送方向逆向流动，并抽至顶部燃烧。在炉子入口，零件通过可防止催化剂在零件表面凝结的预热区。

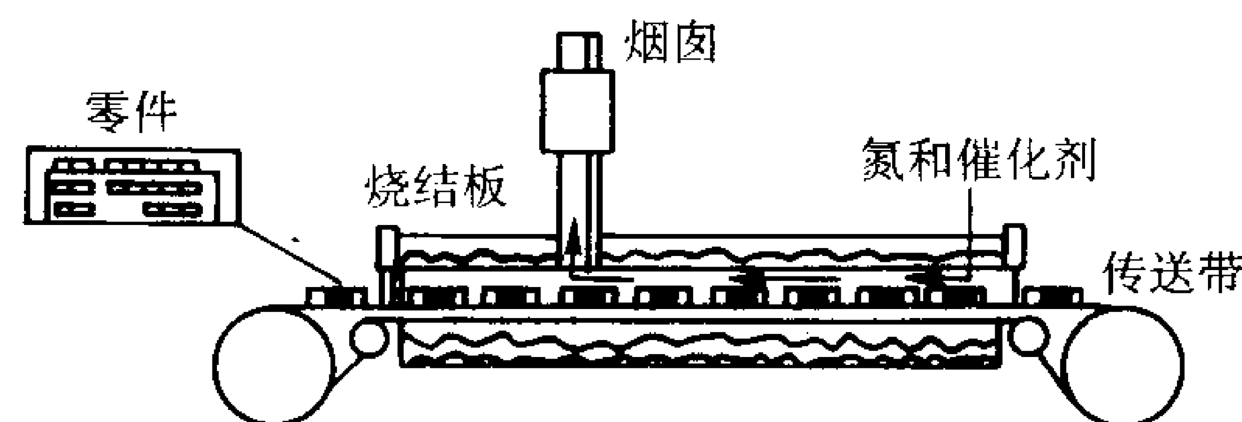


图 4.3-28　连续脱黏和烧结

2.5.3　脱黏方法选择

对不同特性的材料和不同性能的粉末，不同的部件及脱黏过程，可以采用不同的脱黏方法，并可设计脱黏方法的多样组合。

脱黏是几种过程的复杂结合。若正确使用，脱黏就不会破坏粉粒的堆积排列或使成形坯畸变。现在已有多种黏结剂体系和可能的脱黏工艺。脱黏速率取决于许多因素，包括成形坯大小、粉末散装密度、粉末粒度、孔隙度、黏结剂化学性质、脱黏机制、升温速率、溶剂或气氛的成分、流动速率以及脱黏装置中的位置等，脱黏工艺必须与黏结剂相适应，要特别注意黏结剂组元软化时的临界温度。虽然第一步打开孔隙有多种方式可供选择，但大多数工艺都采取某些加热脱黏。

现在正在发展新的脱黏方法，即用闭路反馈控制来优化脱黏速率，反馈得到的信息用于校正温度、反应器的压力、溶剂或气氛组成、升温速率等。脱黏早期阶段设计的基础是对成形坯失重和气氛组成的分析。这些方法对于提高黏结剂脱除所固有的低生产率很有意义。将来的脱黏方法涉及到复合处理，如虹吸和溶剂萃取被认为是重要的步骤，它们可以为以后的蒸发造成开孔。一种脱黏技术可以同时使用这两种效应来减小畸变，并获得快速的脱黏速率。

表 4.3-18 列出了一些脱黏方法的比较，表中列有多种方案。此表是基于 5 μm 直径的钢粉和样品截面厚 10 mm。最通常的方案是将零件浸在溶剂中溶解掉一些黏结剂，剩余一些聚合物保持颗粒位置及强度以利运输，在烧结前再排除。较新的黏结剂体系是水溶性的，溶剂是水。发展较快的是催化脱黏，由于脱黏速度快，可与烧结组成连续过程，在连续脱黏－烧结炉内完成。溶剂和催化脱黏保证了最佳的尺寸控制，因为黏结剂在排除过程中保持坚硬。这些方法的渗透速率通常为 1～2 mm/h。

表 4.3-18　脱黏方式和时间的比较

黏结剂体系	脱黏方式	条件	时间
蜡－聚丙烯	氧化	缓慢加热至 150℃，保温，空气中加热至 600℃	60 h
蜡－聚乙烯	虹吸	缓慢加热至 250℃，保温，氢中加热至 750℃	4 h
蜡－聚合物	超临界	在 10 MPa 压力下在氟利昂蒸气中以 10 ℃/mm 加热至 600℃	6 h
蜡－聚乙烯	真空抽取	当低压气体在坯上通过时缓慢加热，而后加热至烧结温度	36 h
水－凝胶	真空升华或冷冻干燥	在真空中保持以从冰中抽取水蒸气	8 h
油－聚合物	溶剂萃取	在二氯乙烯中 50℃ 保持	6 h

续表 4.3-18

黏结剂体系	脱黏方式	条件	时间
水－凝胶	空气干燥	保持在60℃	10 h
聚醛树脂－聚乙烯	催化脱黏	在硝酸蒸汽中加热到135℃	4 h

注：坯件料截面厚 10 mm，粉末粒径 5 μm，固体装载量 60%（体积分数）

现在，PIM 技术各种方式的区别大多在于脱黏工艺之不同，而脱黏决定于黏结剂的设计。图 4.3-29 示出了现今生产中使用脱黏工艺的相对占有份额。大多数热和溶剂脱黏基于蜡－聚合物黏结剂。催化脱黏基于聚醛树脂的解聚。干燥脱黏是凝胶或冷冻型高含水量的黏结剂。

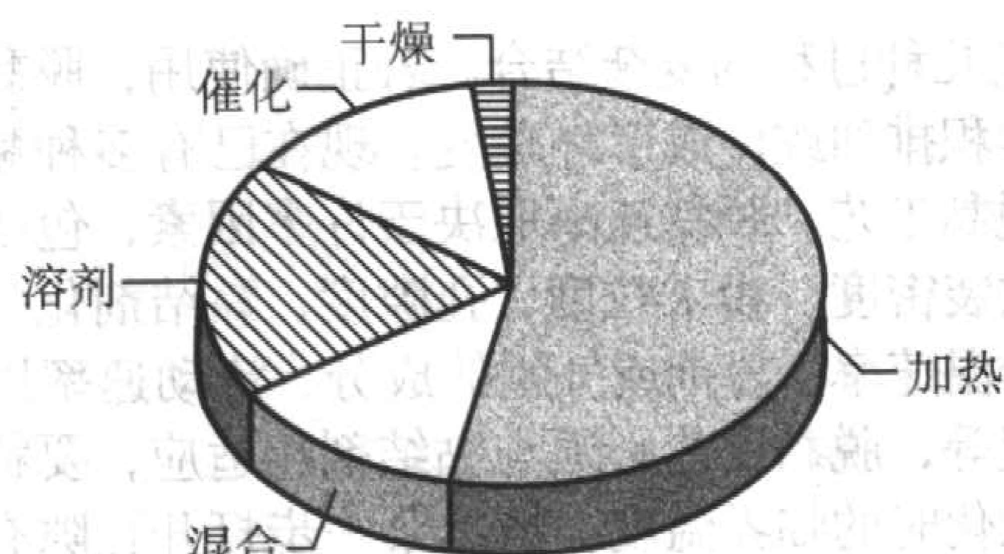


图 4.3-29 脱黏工艺相对份额图

2.5.4 脱黏时的缺陷

脱黏时形成的潜在缺陷包括：由畸变、塌崩或翘曲造成的成形坯形状变化，表面凹穴和褪色斑点，以及内部开裂。图 4.3-30 是成形坯的一个横截面上几种缺陷的理想化示意图。有一些缺陷并不是由于脱黏造成的，而是由于混合不均匀或注射成形工艺的不当所致。实践证明，对简单的黏结剂体系，在不破坏成形坯的情况下从成形坯中脱除黏结剂是最困难的。单组元的蜡或聚合物黏结剂必须在一小段温度范围内经一步就被脱除，成形坯极易遭到破坏。多组元黏结剂是分步脱除的，在每一个阶段，剩余的黏结剂组元都可以维持成形坯的完整性。实践证明，脱除黏结剂的第一组元是最难的，也是造成许多问题的根源。通常，若体积几乎没有发生变化就脱除了黏结剂第一组元，则成形坯遭到的破坏最小。因此，实际证明虹吸、升华和溶剂萃取等方法都很有用。

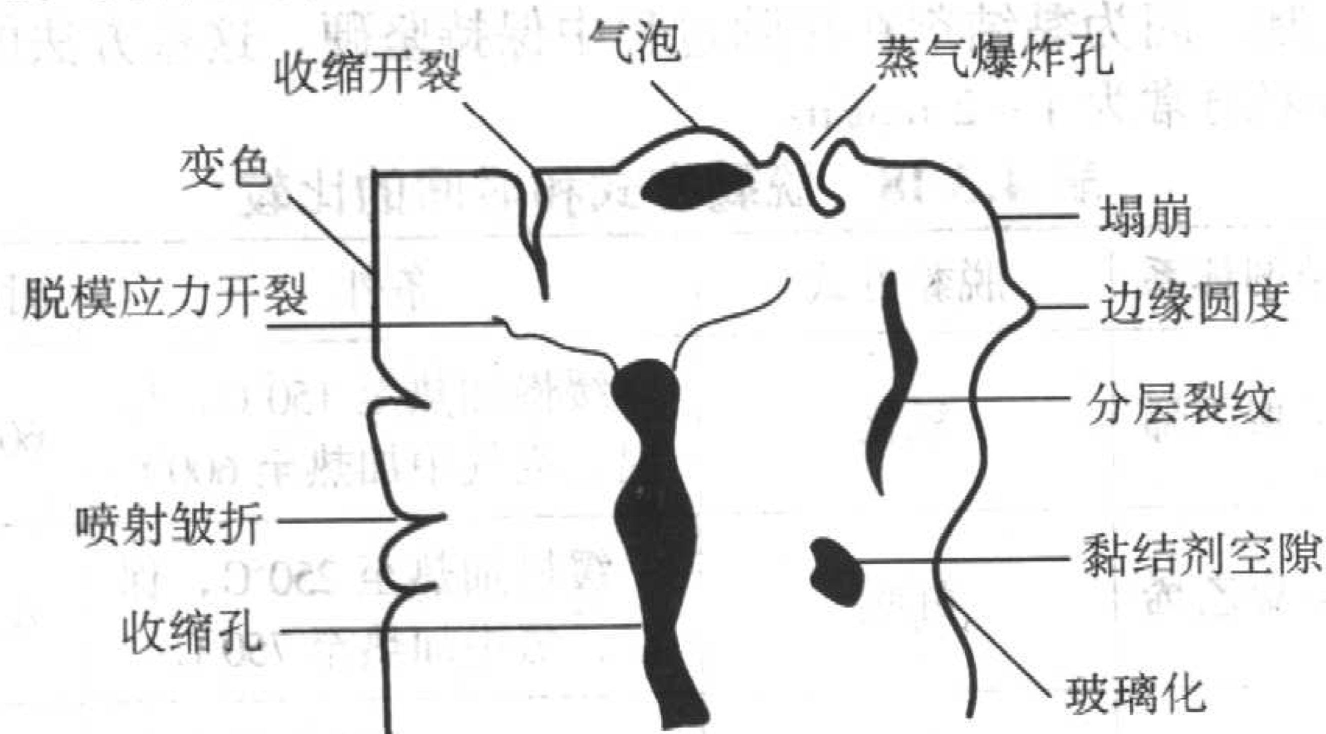


图 4.3-30 粉末注射成形坯脱黏后可能发现的缺陷

加热时，热塑性黏结剂软化，并失去其屈服强度，由重力和成形坯重量引起的黏滞流动会使成形坯畸变。温度升高时，因黏结剂的热膨胀率变大，黏结剂黏度和固体粉末含量都将下降，这两个因素都会导致成形坯畸变。

正确设计脱除黏结剂组元的顺序可以保证当稳定性较低的组元被脱除时，剩下的组元使粉粒处于其适当位置。脱除第一组元时所产生的开孔，消除了脱除第二组元时所产生的应力。

球形的粗粉没有足够大的粉粒间摩擦来抵制脱黏时的变形。脱黏后，经常可以发现表面沉陷，脱黏时利用埋置粉末或多孔支座可以从坯表面吸收渗出黏结剂，使粉粒处于其适当位置。

控制脱黏速率可以防止开裂和畸变。脱黏中存在热梯度会造成开裂和畸变，畸变是凹向热表面的。加速加热过程中黏结剂蒸发所产生的内部压力将导致表面气泡或坑的形成。

脱黏时黏结剂流动，区域间的散装密度差别将导致开裂。只能降低温度或加热速率来减慢脱黏速度，避免开裂。开裂易在厚断面和薄断面的接合处发生。黏结剂先从薄断面脱除，由于黏结剂含量不同的断面的热膨胀系数不同，在接合面会产生应力，导致开裂，这可通过等温脱黏来减少。

如何控制碳含量是脱黏实践中的一个重要问题。这要通过选择脱黏气氛和升温速率来控制。由于控制碳比较困难，典型的工艺是脱黏时全部脱除黏结剂。为了得到低碳含量，脱黏过程往往都是升温速率慢、温度低、露点高、气体流动速率高。

2.6 烧结

注射成形坯经脱黏后是一个多孔体，通过高温烧结达到致密化和化学成分均匀性的目的。烧结后得到生产零件的最终形状和尺寸以及要求的力学、物理化学和使用性能。烧结时发生致密化和颗粒间结合的驱动力是物质的传输。传输机制由导致颗粒间结合的表面传输和导致致密化的体内传输组成。表面传输包括蒸发－冷凝、表面扩散、扩散黏结。体内传输包括晶格扩散、晶界扩散、塑性流动。金属注射成形坯与粉末冶金压坯的烧结机制是相似的。不再赘述。

2.6.1 致密化

烧结的主要目的是改善成形坯的性能，如硬度、强度、疲劳寿命、韧性、延性、电导率、热膨胀、磁饱和、耐蚀性等。这些性能对烧结程度的灵敏度各不相同。但总的来讲，它们都随致密程度增加而改善。孔隙度对性能的定量关系列于表 4.3-19 中。在该表中，每种性能都表示为致密材料性能（下标“0”）、相对密度 f 和各种校正参数的函数。其中各种校正参数取决于孔隙尺寸、形状和间距。

表 4.3-19 性能随相对密度变化

性能	关系式
电导率（Ω）	$\Omega = \Omega_0 A f^2$
磁饱和（B）	$B = B_0 (A_1 + A_2 f)$
强度（σ）	$\sigma = \sigma_0 A_1 [1 - A_2 (1-f)^{2/3}]$
弹性模量（E）	$E = E_0 f^{3.4}$
切变模量（G）	$G = G_0 f^3$
泊松比（γ）	$\gamma = 0.068\exp(1.37f)$
断裂韧性（ε）	$\varepsilon = \varepsilon_0 (1-f)^{3/2} / (1+Af^2)^{1/2}$

注：f 为相对密度；A 为校正参数。

作为粉末注射成形的最后工序，烧结是一个不可逆转的过程。它不能修复像在混合－混练、成形、脱黏时所产生的成形坯的缺陷，许多成形坯中显示的缺陷在烧结后更严重。

许多变化因素影响致密化速率，这些变化因素包括初始密度、材料、粉末粒度、烧结气氛、温度、时间和加热速率。气氛对成形坯的性能有较大的影响。烧结炉的作用是使成形坯经过理想的温度和气氛的各个阶段。与传统的粉末冶金相比，粉末注射成形的烧结在更高的温度下进行，以得到更高的相对密度。

粉末注射成形所用的粉末的粒径小，黏结剂在成形坯中所占的体积大，脱黏后还可能有剩余的黏结剂组分，脱黏后坯的孔隙度高，烧结时产生大的收缩。

脱黏以后，注射成形坯一般只有 60% 左右的相对密度，

而最终产品将达到 95%～100% 的相对密度，烧结条件应能满足致密化的要求，即产生很大的收缩。线收缩率一般达到 13%～25%，如图 4.3-31 所示，一些液相烧结的材料如钨基高比重合金、硬质合金等，烧结到完全致密是比较易于达到的。而不锈钢、低合金钢、高温合金、钛合金等一般是固相烧结，为达到高的相对密度，消除孔隙，就要求在更高的温度下烧结。

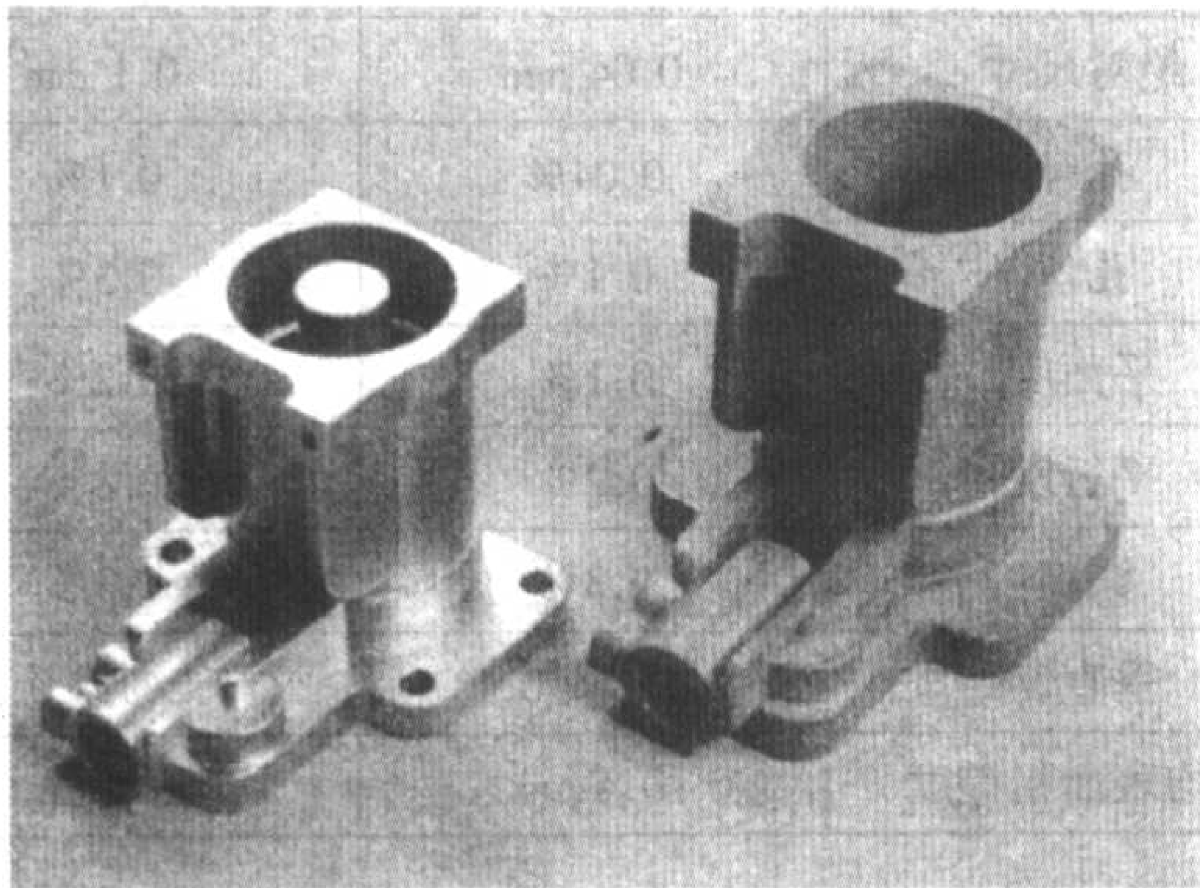


图 4.3-31 50%钛和 50%镍合金 PIM 电磁阀体成形后（右）和烧结后（左）显示了显著的烧结收缩

粉末注射成形一般采用的粉末的平均粒径为 20 μm 以下，如水雾化不锈钢粉的平均粒径有 8 μm，10 μm，15 μm 等规格。用于金属注射成形的化学还原法制取的钨粉、钼粉等的平均粒径一般是 1～5 μm，通常为 3 μm 左右。羰基镍、铁粉则更细。粉末越细，相应颗粒间空隙越小，极有利于提高烧结致密化速率，达到致密平衡程度越高，所以注射成形坯固相烧结后的相对密度也可达到 95%～98%以上。

粉末颗粒的形状影响成形坯的烧结致密化进程。颗粒形状越不规则，比表面越大，即表面能大，有利于致密化。例如气雾化不锈钢粉颗粒形状近似球形，比不规则颗粒形状的水雾化粉末致密化速率低。而且不规则形状粉末的成形坯保形性及强度均较好，但球形粉末有利于改善注射料的流变性、黏度等。所以将水雾化和气雾化不锈钢粉按一定合适的比例混合使用，对于烧结致密化也是有利的。宽粒度分布的粉末得到高的散装密度。而细颗粒对烧结致密化、保持形状及化学成分均匀性有利。

活化烧结是粉末冶金提高致密度和性能的有效方法。活化烧结的方法很多。由于粉末注射成形工艺特点要求采用微细的粉末，而成形坯的密度均匀性好，可以在较高温度下烧结，以得到相对密度高的制品。活化烧结，特别是物理活化烧结，使烧结工艺及其控制复杂化，有的需要附加改变烧结状态的装置，所以在生产实践中应用不多。

2.6.2 变形和尺寸公差

粉末注射成形坯除了达到所要求的形状和尺寸外，还必须达到要求的尺寸公差。粉末注射成形坯一般都在较高的温度下烧结，烧结收缩是尺寸发生变化的最大起因。而散装密度梯度和成形的残余应力均会引起变形。在粉末注射成形的整个流程中都必须加以注意和控制，否则，在烧结工序中难以纠正。

注射料的不均匀性和注射成形时产生的黏结剂和粉末的分离、偏析使成形坯中产生密度不均，造成不均匀收缩。适当的浇口尺寸 、浇口位置、冷却方式、成形条件有助于减少散装密度梯度和残余应力，而避免变形并改善尺寸控制。

在脱黏过程中也可能产生畸变，这与成形坯的残余成形应力、黏结剂软化和重力诱导蠕变有关，可通过选择适当的成形条件、黏结剂成分、脱黏温度和升温速率、脱黏支架来解决。用粉末注射成形生产的大多是形状复杂的小零件，零件各部件的收缩理论上应是均匀的，但实际上并不完全一致。应根据实践积累数据，借助计算机辅助设计在模具设计时可对零件各部位收缩率予以修正。烧结后是很难用其它后续处理手段补救的。

在脱黏过程中把成形坯埋置在起虹吸作用的细氧化铝粉中，埋置粉末可起到支撑作用，减少变形。但由于在烧结过程中收缩率很大，埋置在粉末中将影响自由收缩，故一般不采用。对于尺寸精度要求高的零件，在烧结时可采用专门设计的支撑物。这种支撑物必须抗热破坏、热疲劳，并且在烧结过程中化学稳定，在生产的烧结条件下应具有好的强度和韧性。满足这些性能要求的材料很昂贵，例如氧化锆。支撑物应做成最终形状，并用金刚石工具磨削。将粉末注射成形坯放在支撑物内防止变形，并诱导形成最终形状。图 4.3-32 示出一个保形的支撑物。支撑物有时是简单的陶瓷支柱或凹槽，也可能非常复杂。有的支撑物还是用粉末注射成形来生产的，支撑物增加的成本有时很可观。另外一种选择是为成形坯预设计额外的部分增强或起准直、对中、找平作用，烧结后除去。但是垂直于支撑物的部位就难于控制，有些部位只能烧结后用磨削来保证尺寸公差。

零件设计时就应考虑到避免变形和控制尺寸。在不影响应用的前提下，对零件的部位和尺寸作出增减、改形和尺寸公差修正。这是零件用户设计者和粉末注射成形生产工程师设计、试制过程中共同的任务。

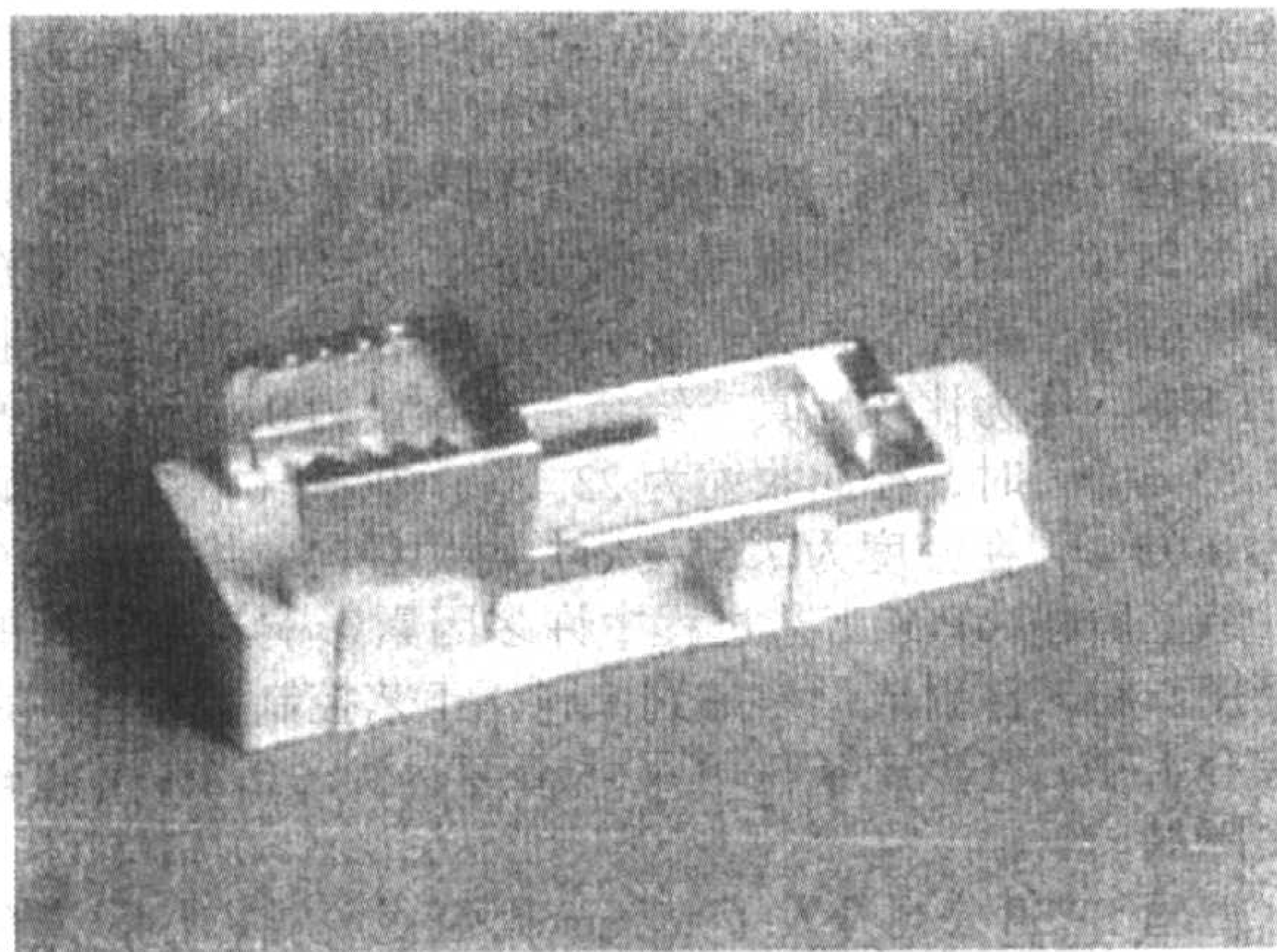


图 4.3-32 机加工的保形支撑物
烧结时支撑 PIM 零件以保证烧结后的最终尺寸和形状

在实际生产条件下，每个零件之间和各批零件之间的尺寸公差的分布控制，受到从粉末原料开始到烧结整个流程工序的影响。尺寸超差成为废品率增加和产品成本增加的重要原因。所谓生产条件是指用工业设备生产某个零件超过每批 5 万件的规模条件下统计的尺寸公差，而不是在实验室中得到的个例的某个尺寸的情况。

金属注射成形常用的羰基铁粉的颗粒尺寸相当均匀，但每批的 C、O、N 的含量不尽相同。根据 20 批羰基铁粉料的统计，波动范围为 1.95%～2.3%。水雾化粉的氧含量较高，约在 0.50%～1.0%间波动。化学反应将影响烧结后零件的重量和尺寸。粉末的真实密度是另一相关变数。据对 60 批粉末真实密度的测定，变化范围为 7.52～7.70 g/cm^3。粉末的真实密度、振实密度的波动影响加入的黏结剂量，这对零件尺寸有重要影响。

在选择了适宜的黏结剂和混炼均匀的情况下，由于各批粉末粒度分布的差异，使注射料密度波动。另外，注射浇道料的重复使用率相当高，也有影响。在生产批量达 500 kg 时，测量各批注射料之间的密度（比重瓶法）变化为 ±0.02～±0.03 g/cm^3。注射料的黏度对温度的微小波动很敏感。注

射料的密度均匀性若为 ±0.05 g/cm³ 时，粉末装载量的变化为0.1% ~ 0.5%，由此因收缩引起的零件尺寸变化为 ±0.1%到 ±0.4%。

粉末注射成形经常使用多模腔模具，各模腔之间尺寸的不一致，以及模腔在使用过程中的磨损，将导致零件尺寸的变化。通常模具的尺寸公差要小于零件尺寸公差的 20% ~ 30%。注射返回料的使用也会影响黏度和流变性，从而影响成形坯的重量波动。

热分解仍是现在普遍采用的脱黏工艺。注射料中粉末装载量大和缓慢的升温速率能减少脱黏坯的尺寸变化和变形。粉末的较细粒度和不规则形状能增加尺寸稳定性。在真空中比在氮气下脱黏的变形小得多。为控制尺寸精度，监控脱黏时的生坯失重及其恒定至关重要。即使溶剂萃取部分黏结剂后，也还要经过热脱黏除去剩余的黏结剂。脱黏时要控制坯中的碳含量和减少氧含量，因为任何化学反应和坯的重量变化均不利于尺寸的稳定。烧结过程中碳、氧、氮含量均发生显著变化。一些高蒸气压的金属如铬、铜等可能损失。这些化学成分和密度的变化对最终零件尺寸和尺寸精度影响很大。如果烧结炉内温度分布不均匀，不同部位放置的零件密度将有差异。如果按线收缩 16.63%设计模具，烧结件密度达到 7.52 g/cm³ 时，只要密度小 0.08 g/cm³，线收缩相应将减少 0.29%，为 16.34%，零件的尺寸将比设计的大。在烧结过程中，如果工艺参数都朝增大或缩小尺寸的单方向变化，例如生坯密度变化 0.03 g/cm³，总的重量损失 0.3%，最终密度变化 0.06 g/cm³，那么计算的最大线收缩变化是 0.48%。尺寸公差范围是模具尺寸的 ±0.48%。对于一种汽车用齿轮（Fe-2Ni），因截面厚度不同，真空烧结后，轴向收缩为 21% ~ 23%，而氢气中烧结后，为 22% ~ 24%。在氢气中烧结时，碳完全损失。在 7.56 g/cm³ 密度时，径向收缩为 22.8%。作为比较，真空烧结后碳含量为 0.69%，在密度为 7.53 g/cm³ 时，径向收缩为 22.1%。在氮气中烧结后碳含量为 0.75%，在密度为 7.55 g/cm³ 时，径向收缩为 22.4%。

综上所述，PIM 工艺过程中许多因素影响最终零件的尺寸精度。粉末注射成形考虑到原料、工艺控制、设备等在内的综合水平，在生产条件下尺寸精度达到 ±0.5%是比较切合实际的。

德国 BASF 公司开发了 Metamold 催化脱黏方法，避免了液相的生成，不但大大加快了脱黏速率，而且避免了成形坯脱黏时的变形和尺寸精度控制困难的弱点。美国 Thermal Precision Technology 公司开发了一种称为“精密金属粉末注射成形（PPIM）”工艺。其特点是采用水溶性黏结剂聚乙二醇（PEG）。先用水溶解聚乙二醇，再热脱除另一组元聚乙烯醇缩丁醛（PVB），提高了脱黏时的尺寸稳定性。同时采用粗、细粉的合理搭配，将不锈钢粉末在注射料中的体积比提高到 74%，减少了烧结时的收缩率。这两个特点使烧结后零件尺寸精度可达到 ±0.1%。

随着粉末注射成形整体工艺的改进和集成控制，特别是新脱黏体系的开发应用，生产设备的完善，生产经验的积累，使得工业生产零件的尺寸公差得到更好的控制。表 4.3-20 汇集了典型的尺寸波动范围和工业生产能达到的最佳结果（未进行后续加工）。这是一些生产厂提供的 35 种不同零件数据的分析，零件尺寸范围从 0.6 mm 到 33 mm 的尺寸偏差系数是 ±1.25% 到 ±0.08%，平均尺寸偏差系数是 ±0.22%。

2.6.3 烧结设备

（1）金属注射成形（MIM）烧结炉的特殊要求

金属注射成形坯烧结炉的工作原理、结构、化学反应气氛、类型、烧结工艺参数控制等和粉末冶金烧结炉基本上是相同的，但也有一些特殊的要求。

表 4.3-20 粉末注射零件尺寸波动

特征	最佳	一般
角度	0.1°	2°
相对密度	0.2%	1%
重量	0.1%	0.4%
尺寸	0.05%	0.3%
绝对尺寸	0.04 mm	0.1 mm
孔径	0.04%	0.1%
孔位	0.1%	0.3%
平面度	0.1%	0.2%
平行度	0.2%	0.3%
圆度	0.3%	0.3%
垂直度	0.1%或 0.1°	0.2%或 0.3°
平均表面粗糙度	0.4 μm	0.8 μm

1）MIM 坯脱黏后的孔隙度较高，为得到高密度产品需在相对较高的温度下烧结；

2）MIM 成形坯脱黏后，为了保持坯的形状和运输强度，通常还留有部分黏结剂，在烧结前应予以脱除；

3）MIM 成形坯脱黏后强度低，不宜挪动，一般需原位进行预烧结，而后在烧结炉中仅进行烧结；

4）MIM 成形坯脱黏时间长，如果采用连续脱黏-烧结炉，则脱黏段将很长，要配置黏结剂收集器（在生产实践中只有先脱除大部分黏结剂，否则连续炉的脱黏段与烧结段长度很不匹配）；

5）脱黏坯的强度低，在连续烧结炉中烧舟的移动不应有太大的振动，否则易使坯破裂而报废；

6）MIM 坯在烧结时发生很大的收缩，所以对垫板、支撑物要特别选择和设计，否则会妨碍收缩致密化和不均匀收缩而变形。

（2）间歇式烧结炉

间歇式烧结炉的主要优点是：烧结的温度-时间曲线可以自由选定；制造费用低；可达到连续炉不可能达到的高温；保护气体用量少；易应用真空等。它的主要缺点是，炉子容量大时烧结条件不容易均一，炉子热容量大时，温度升降速率受到限制。升降温对烧结制品质量易产生误差，热损失大，操作费事，所需电力中峰值大等。间歇式烧结炉不太适用于大量生产。

间歇式烧结炉的类型很多，金属注射成形采用较多的是半马弗炉、真空烧结炉和真空脱黏烧结炉。

1）半马弗炉　半马弗炉是一种最有用的高温烧结炉，如图 4.3-33 所示，实际上是一种半连续烧结炉，通常称之为“钼丝炉”。炉体中央为刚玉管，其外侧直接缠绕以钼丝作发热体，用纯刚玉粉作为保温材料，在运转中通氢气作保护气氛，零件放置在烧舟中，采用推杆运送烧舟和零件，烧结温度可达1 450℃。

2）真空烧结炉　在工业应用中一般将真空划分为 3 级：

低真空 1 333 ~ 1.33 Pa（$10 \sim 10^{-2}$ Torr）；

中等真空 1.33 ~ 0.013 3 Pa（$10^{-2} \sim 10^{-4}$ Torr）；

高真空 $1.33 \times 10^{-3} \sim 1.33 \times 10^{-5}$ Pa（$10^{-5} \sim 10^{-7}$ Torr）。

金属注射成形材料如不锈钢、低合金钢、工具钢、硬质合金、磁性合金、钛等可在 13.3 ~ 0.013 3 Pa（$10^{-1} \sim 10^{-4}$ mmHg）范围内进行烧结。加热元件材料有石墨或钼、钨、钽等高熔

点金属。用石墨作为加热元件，最高使用温度可达 3 000℃，但高于 1 800℃时碳的蒸气压明显增高，有时会对产品质量有影响。以高熔点金属作为加热元件的电阻炉使用温度多在 1 300℃以上，如钼：1 750℃、钽：2 500℃、钨：2 800℃。在真空烧结时，注意不要使炉内压力低于烧结合金中组分的蒸气压，以免合金组分贫化，例如烧结不锈钢应防止铬的蒸发，烧结硬质合金时防止钴的蒸发。真空系统炉体等必须保持良好的气密性，因此炉的功能复杂和设备费用较贵，并且实现真空烧结连续化比较困难。图 4.3-34 为一个间歇式真空烧结炉的示意图。粉末注射成形坯完全除去黏结剂后，或经过预烧结提高脱黏坯的强度，而后装入烧舟或托板上，一层层地装入真空炉内的托架上。按要求控制真空度和温度曲线。

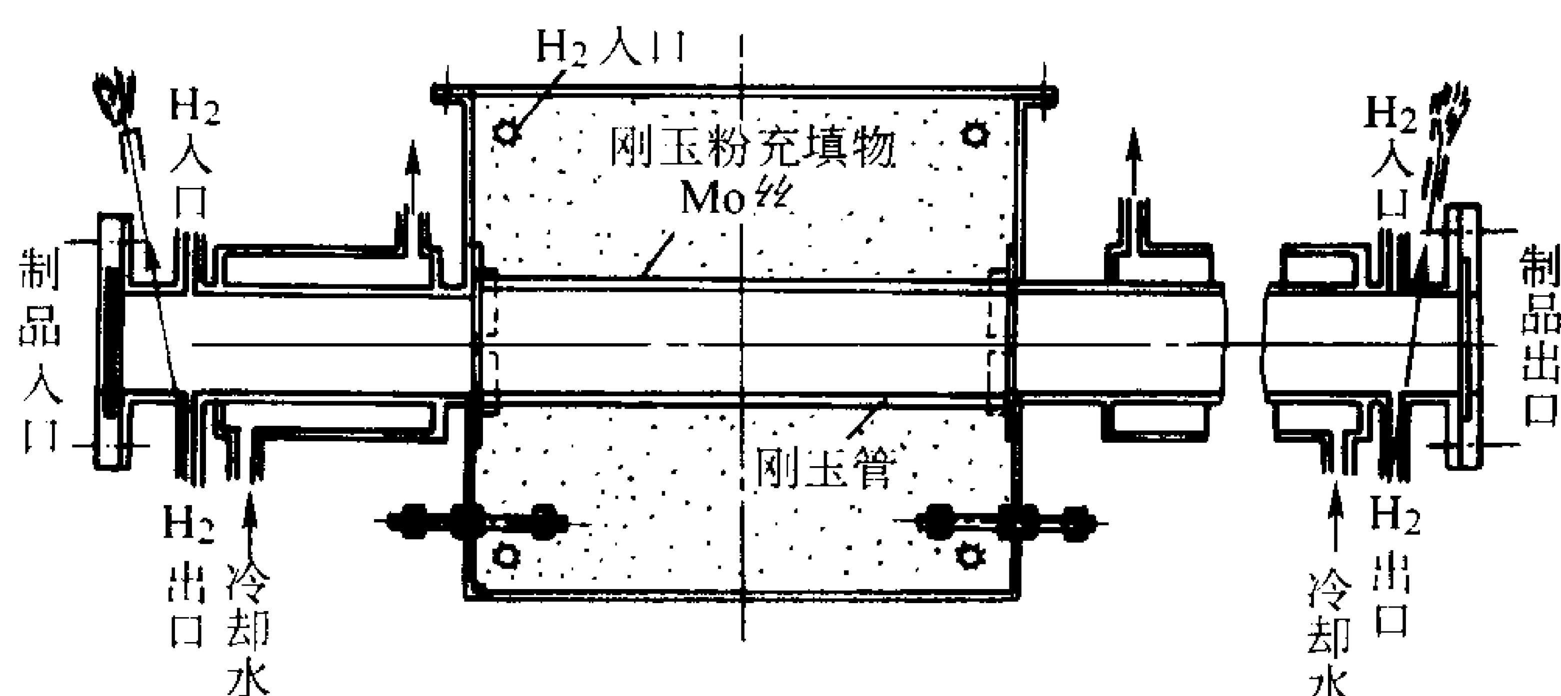


图 4.3-33　半马弗高温氢气炉

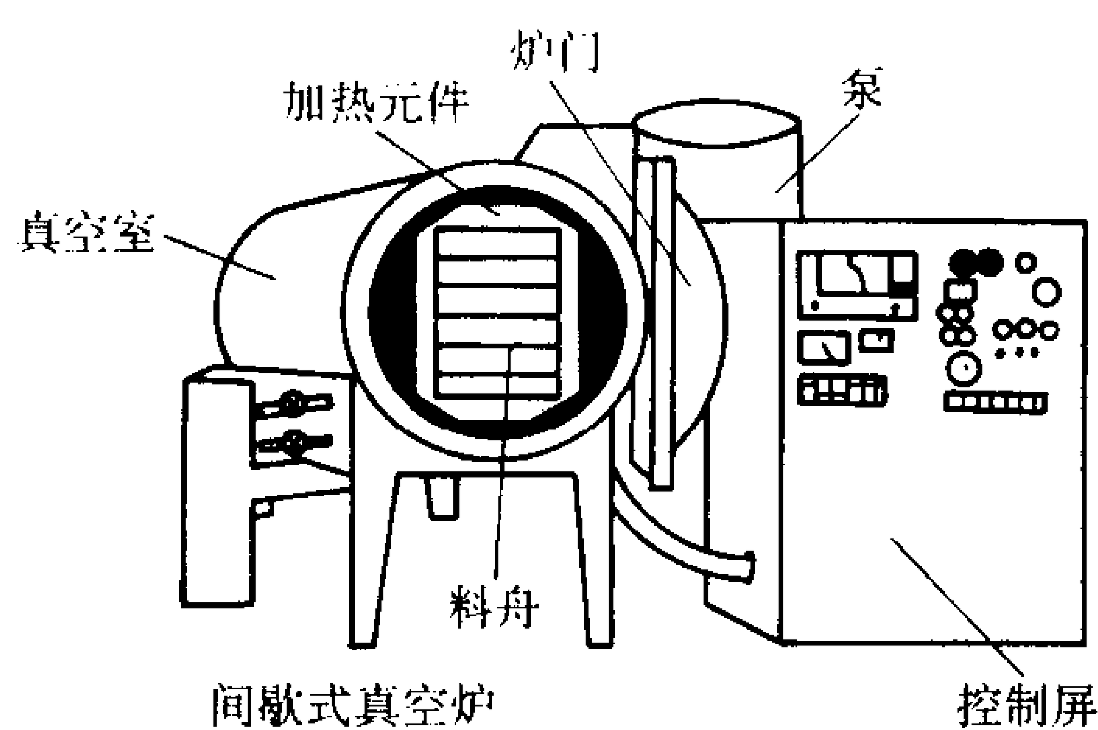


图 4.3-34　前门装卸的间歇式真空烧结炉示意图

3）真空脱黏烧结炉　粉末注射成形坯经完全脱除黏结剂或预烧结后，可移入真空烧结炉内烧结。对于没有脱黏和部分脱黏的粉末注射成形件，则要在真空脱黏烧结一体化的炉内进行。这时，真空炉先后完成脱黏和烧结两种功能，而零件坯不必挪动位置。

在 20 世纪 80 年代初 Centorr/Vacuum Industries（VI 公司）开发了真空脱蜡工艺（Vacuum Dewax Process）和清扫气体工艺（Sweepgas Process），以在真空烧结前脱除硬质合金中的成形润滑剂。硬质合金压坯中一般含有 2%～3%的石蜡，可以采用上述两种工艺予以脱除，而后进行烧结。石蜡经加热，利用 10^{-1}～10^{-2} Torr 真空（蜡的低蒸气压），迅速将蜡蒸气排除出真空炉腔，冷却后（60℃）流入蜡收集器。

为了提高生产率和减少维护费用，设计开发了清扫气体工艺，即向炉腔导入惰性气体，如氢气，而后扩散进石墨炉室内，将石蜡蒸气清扫出去。设计炉室内压力 8 Torr，炉腔内 10 Torr。这个 1～2 Torr 的压差使蜡蒸气扩散进炉腔的可能性减至最小。从炉体内将石蜡蒸气泵出，经清扫气体冷凝器冷却后流入收集器。

粉末注射成形坯中的黏结剂比压制硬质合金坯中的石蜡多得多，约含 10%（质量分数）或 40%（体积粉数）的黏结剂。通常的黏结剂组分有石蜡、聚合物和表面活性剂。随着 PIM 的发展，首先开发了 Injectavac BRS（Binder Removal System，黏结剂排除系统）工艺。脱黏第 1 阶段的石蜡量太大，需要经改进的气流动力学来清扫大量的黏结剂。脱黏第 2 阶段高分子量聚合物具有高的蒸气压，分解成 CO，CO_2 和低分子量碳氢化合物烟似的小直径颗粒，不能用通常的冷捕集器收集。因此开发了 Injectavac BRS，在炉体底部有根抽气管，穿过加热区能把黏结剂蒸气排到容器环形套筒而不通过热区绝缘或元件。石墨炉体与压力通气集成使脱黏时气流均匀通过。扩散泵和增强单向加油机械旋转叶片泵（OTO 泵）快速排除黏结剂。OTO 泵的油要经常更新，卸出被黏结剂污染的油。第二阶段聚合物的排除还利用清扫气体。惰性气体吹入气充压炉体，把气化的聚合物带出，经 BRS 系统排出。这样完全地排除黏结剂，使在石墨加热体的炉内可以烧结低碳的不锈钢，如 316L 和 17－4PH。Injectvac BRS 系统如图 4.3-35 所示。

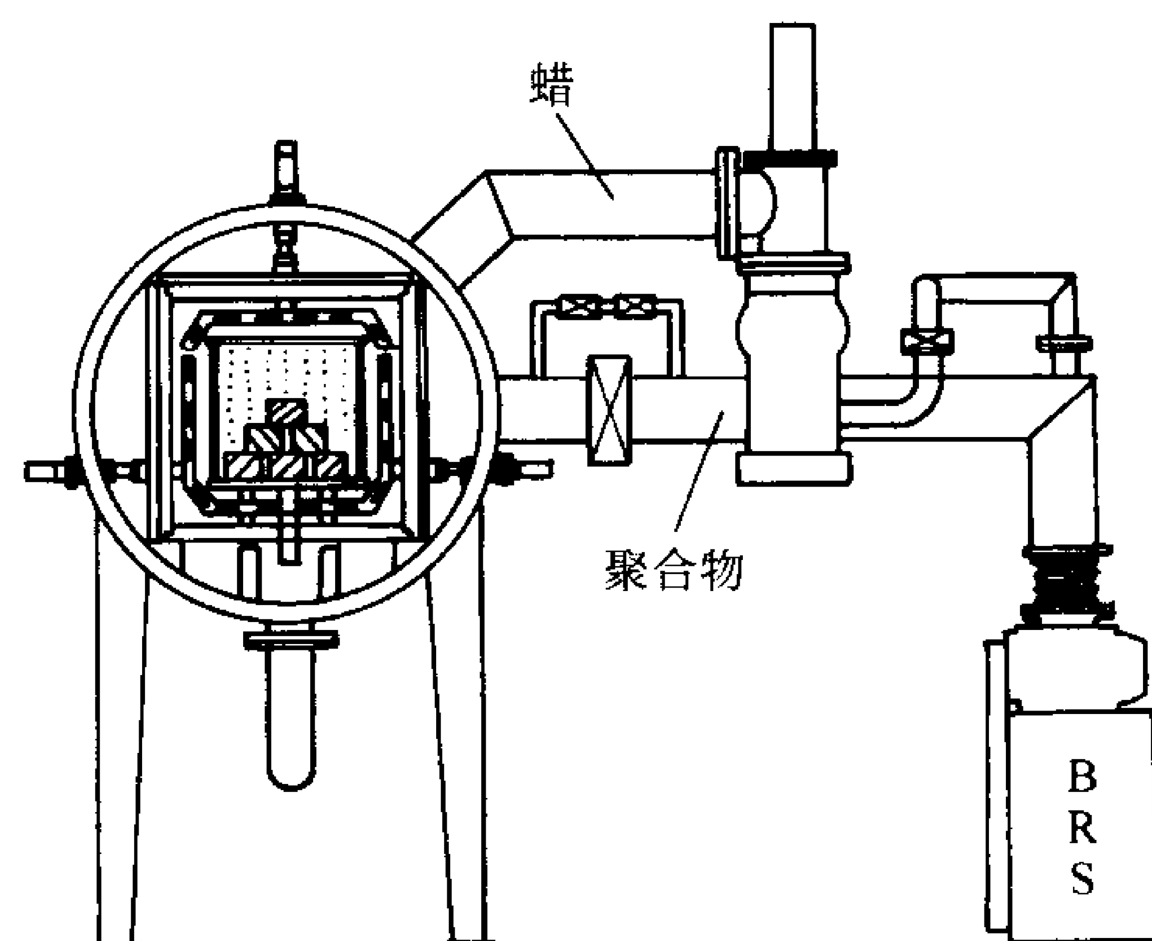


图 4.3-35　Injectvac BRS 系统

美国 Centorr VI 公司设计制造的 Injectavac 脱黏烧结一体化炉的实物照片见图 4.3-36。根据脱黏烧结材料的不同和用户的要求，可采用多种脱黏系统。也可通入正压惰性气体如氩气和氢气。为防止烧结时蒸气压高的金属蒸发损失，采用钼、钨、钽难熔金属加热元件时，应预先脱除大部分黏结剂（如溶剂萃取），剩余黏结剂脱除和坯件烧结可在脱黏烧结炉内连续完成。

图 4.3-37 示出了在脱黏烧结真空炉内的典型脱黏和烧结曲线，将设定的温度－压力－时间输入计算机。炉中的过程控制参数的传感器输出变量，通过闭路反馈控制系统自动控制完成整个工艺过程。

（3）连续式烧结炉

连续式烧结炉是为大批量生产而设计的，具有省事、质量均一、节省烧结费用、容易大量生产、热效率良好、炉材与发热体费用低且寿命长、峰值电力小等优点。其缺点是不适于小量生产，变更作业条件不便，只能进行单一烧结作业，保护气氛气体使用量大，难以应用真空。

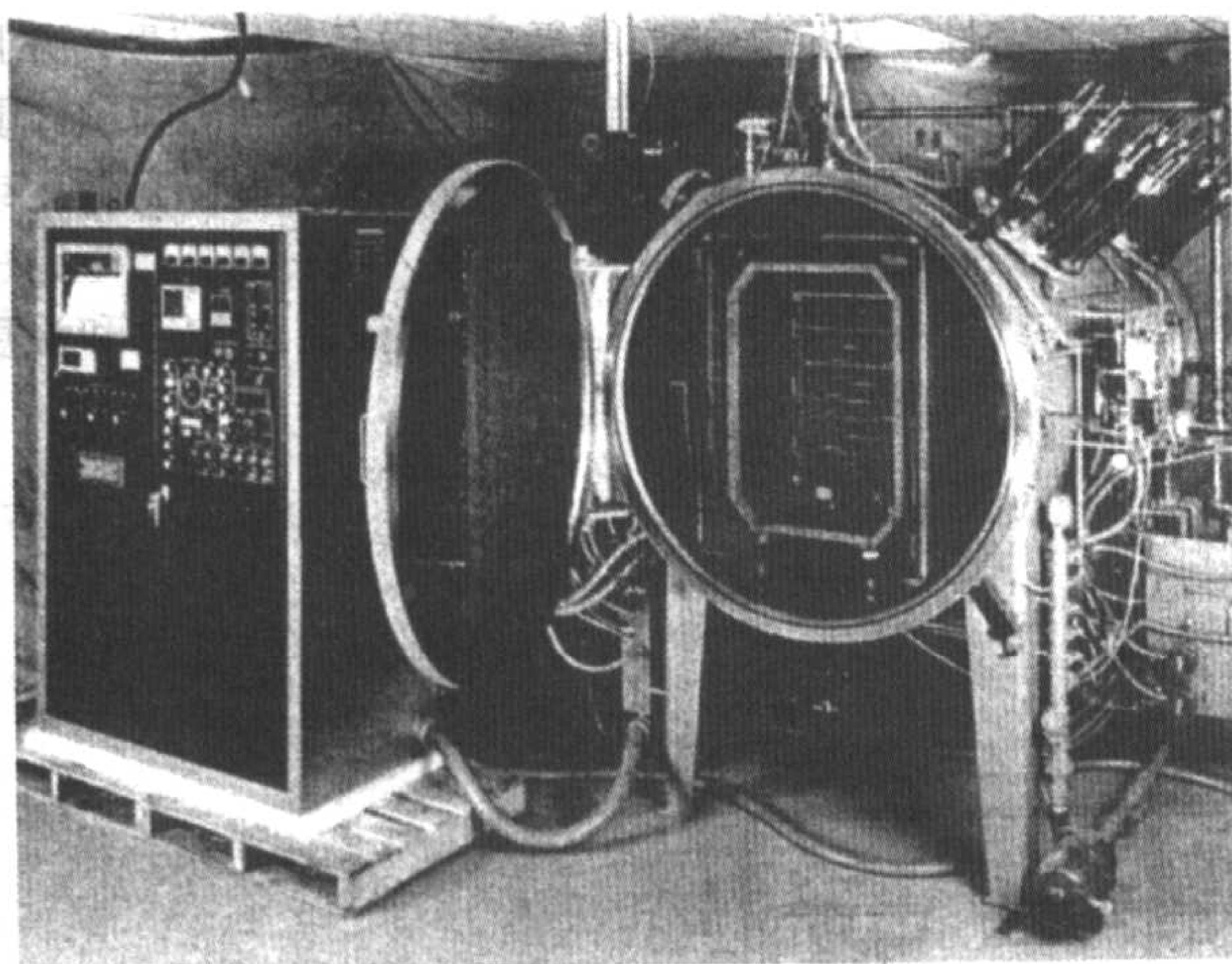


图 4.3-36 用于粉末注射成形零件脱黏烧结一体的 Injectavac 型炉

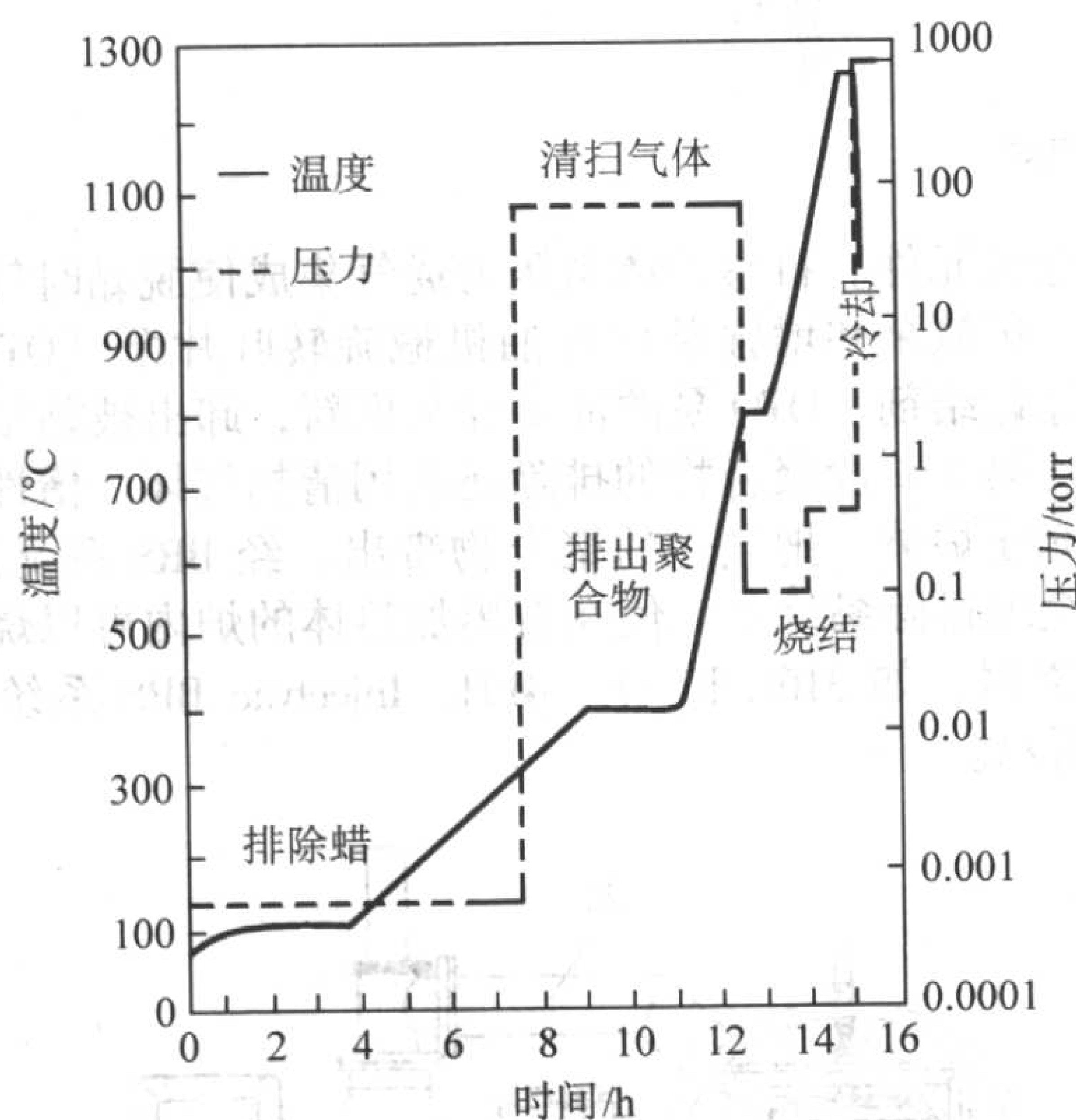


图 4.3-37 典型的脱黏和烧结周期

注：1 Torr = 133.3 Pa

连续式烧结炉通常由脱黏区、预烧区、烧结区、冷却区组成，如图4.3-38所示。烧结材料不同，采用氢气或分解氨或氮基等还原性气氛，并要控制炉内气氛的露点和碳势。

连续式烧结炉有网带传送式炉、推杆式炉、辊底式炉和步进梁式炉，如图4.3-39所示。这几种炉子只适用于已经脱除黏结剂的PIM零件的烧结。

PIM制造的一个关键是零件在脱除剩余黏结剂和烧结中，对震动非常敏感。因此，在零件或烧舟传送过程中必须尽量减少震动。较小的连续烧结炉可采用推杆式。在较大炉子中，由步进梁式来保证。网带在这方面是不合适的，因为金属网带的温度限制大约为1 150℃，陶瓷网带也不合适，由于缺乏对温度变化的抵抗能力，它们只在尺寸很小时才能工作。因此，就经济原因而言，推杆机构比陶瓷网带更有优势。此外，还应指出，陶瓷网带的自身升温需很大能量。同陶瓷网带一样，石墨网带也是非常昂贵，而且它不适于烧结金属零件，因为这些零件的碳含量无规律，会产生严重的变形。由于PIM零件在烧结时发生收缩，所以这一情况是很重要的。

综上所述，只有推杆和步进梁传送机构是可行的。特别是步进梁通过在脱除剩余黏结剂时的使用，已被证明是一种很好的传输机构，因为零件在本加热带的这部分对震动非常敏感。图4.3-40示的是德国Cremer公司设计制造的PIM用步进梁式连续烧结炉。

第一步步进梁由一个独立的马弗托起全部烧舟，第二步马弗驱动烧舟前进。前行一个位置后，步进梁落下，低于侧面的基座。然后，梁在不承载烧舟的情况下，向后运动，升起到梁座的高度，并等待下一次循环。

通常步进梁向前运动的距离略大于一个烧舟的长度。但对于PIM，这种运动被分为更小的步骤。它可以通过运动4步将烧舟前移一个舟长的位置，减少移动时的震动。而且烧舟前面的零件能够得到与后面的零件相同的升温速率。为了缩小占地面积和提高产量，还设计了双步进梁结构，称为Twin－runner。

脱剩余黏结剂带和烧结带在空间上是互相隔开的。保护气氛从烧结带的尾部，也可由冷却带的尾部引入。由于排气“烟囱”的作用，在出口的双封密室至炉子入口段的方向上存在一个压力降。因此气流与物料流动方向相反。

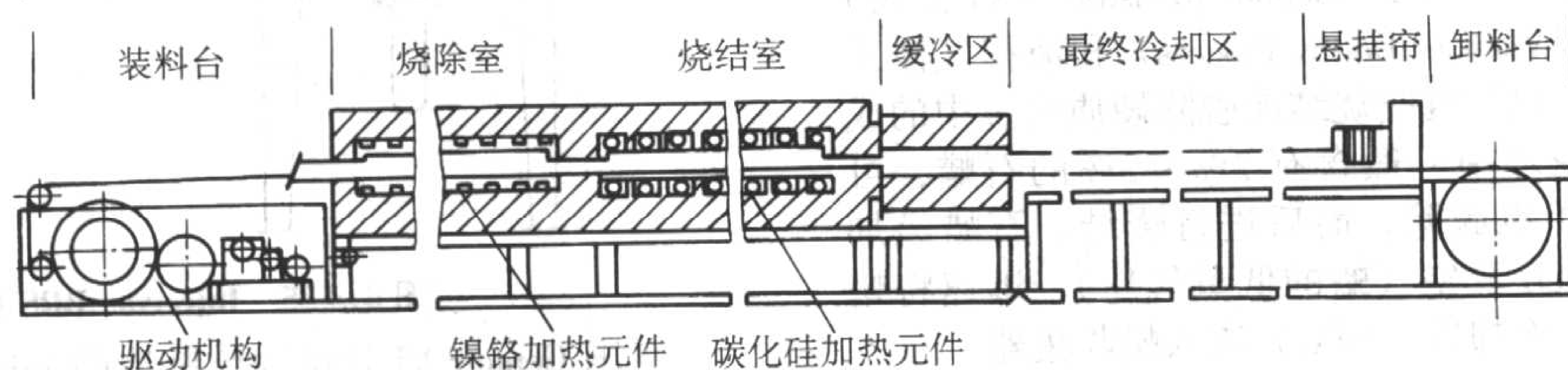


图 4.3-38 生产用连续式马弗烧结炉的纵向截面图

气体体积在烧结带膨胀约4倍。在脱剩余黏结剂带设有步进梁，因而形成了该带类似马弗的横截面。所以气体被大大加速后流向炉子入口方向。脱剩余黏结剂带的横截面尺寸必须慎重地确定，以尽可能防止烧结带受到来自脱剩余黏结剂带的污染。

该炉使用钼丝束作为加热元件。在烧结温度为1 280℃时，温度均匀性为±3℃。预热带最高温度800℃，烧结带最高温度1 450℃。

在20世纪90年代初，Cremer公司设计制造的MIM连续的脱黏－烧结炉投入使用，被称为“MIM－Master”，成为MIM工业的最先进热处理设备之一。图4.3-41显示是一套MIM－Master 6脱黏烧结系统。

MIM－Master 6的核心由高温烧结炉组成。步进梁传送系统被用来传送烧舟。为了用于MIM工艺，对步进梁炉作了特别的改进，例如：

1）用高纯 Al_2O_3 耐火材料，保证最高烧结温度达1 450℃；

2）减少步进梁的步进距离并使其可调，步进距可以小于1/4个烧舟长度；

3）变频控制的伺服驱动系统，保证烧舟的无振荡运动；

4）在热脱黏段增加有马弗的步进梁系统。

通过可控硅控制加热及一种特殊钼加热元件的构造，防止对零件的直接热辐射，可以将温度精度控制在±3℃。

与烧结炉平行安装有一台连续脱黏炉。其附属装置包括废气烧除、气体对流干燥装置、旁路运输带、注酸系统、电气控制柜与全过程控制系统。零件由脱黏炉自动运行到烧结炉，甚至可以在充满保护气体密封的横向传送带内完成。防止人工接触使脆弱的脱黏后零件破损。

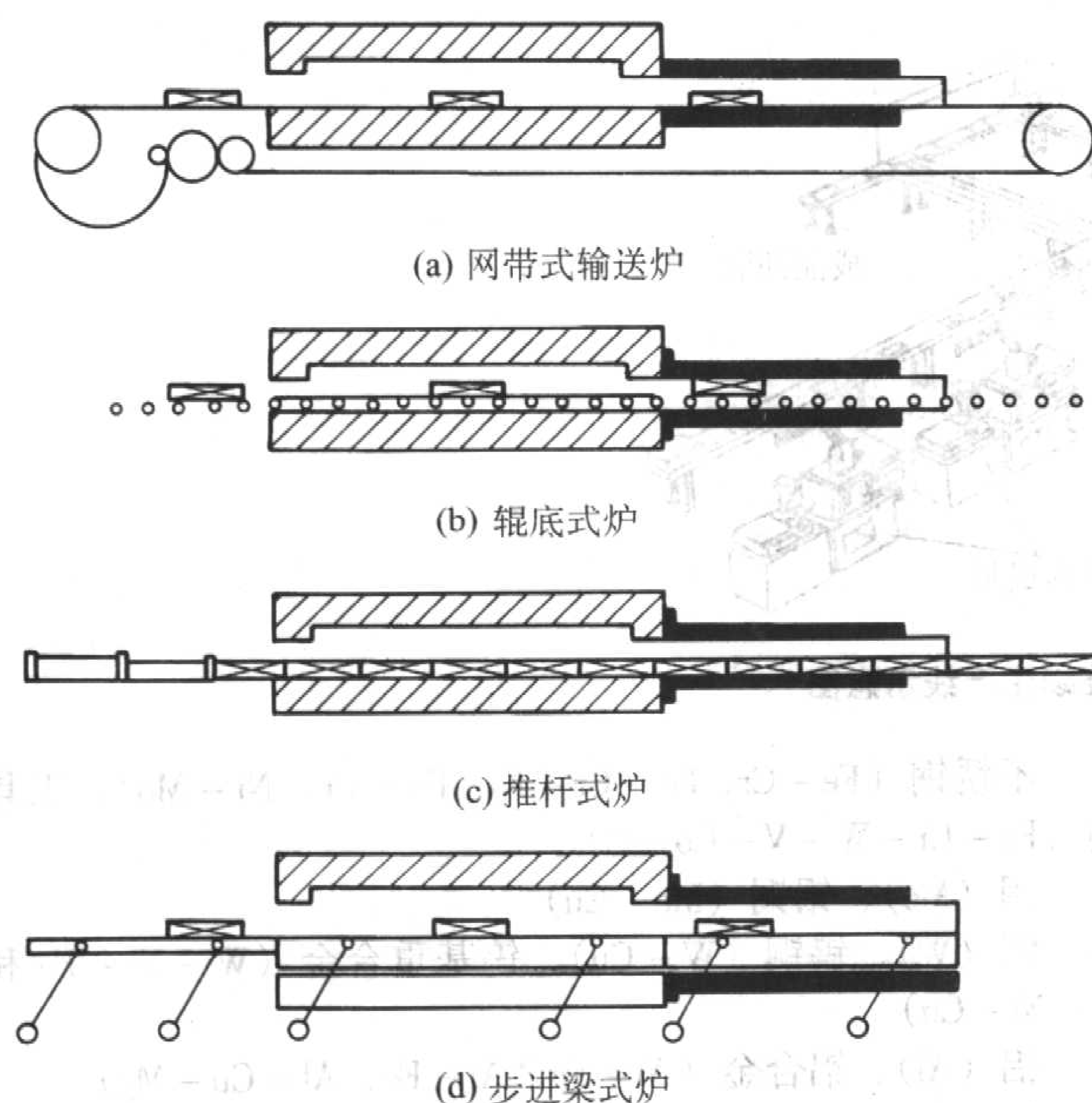


图 4.3-39 用于粉末冶金零件烧结的四种连续式炉的示意图

只有快速脱黏工艺才能和烧结工艺匹配而连续工作。最先适合连续脱黏的一种黏结剂是 BASF 公司的催化气相脱黏工艺。为此设计的脱黏炉采用网带炉的结构。工作温度 120~140℃。零件的成形坯缓慢通过氮气（载带气体）和硝酸气氛（催化剂）。为达到脱黏的最大速率，仅靠气体的反向流动还不够，为此开发出一种特殊循环系统保证催化气体的最大循环。为进一步提高工艺控制水平和产品质量，开发出的一种特殊的酸注入装置保证了最稳定的工艺状态。废气进入烧除装置燃烧后排出。

也可以将脱黏炉作为一个标准设备独立使用。脱黏后的零件可以通过一个双层排气密封室送到一个回送轨道，在此检查脱黏效果，并进行必要的工艺调整。而后零件可直接经同一回送轨道送入烧结炉。

在高温烧结段与常规冷却段之间集成一个快速冷却装置。烧舟被送上轴向安装的辊子，这些辊子的运动是独立于步进梁传送机构的。烧舟由辊子快速移入快速冷却装置，此处有一个大的循环冷却风机来循环炉内的工艺气体。这些气体通过水冷却的热交换器冷却。冷却后的气体直接作用于零件与烧舟，最大冷却速率为 1~4 K/s。由于冷却速率足够高，可以保持碳含量。最显著的一个用途是钢件的烧结－硬化。另一个用途是快速冷却装置使在含氮气氛下烧结不锈钢成为可能。例如在分解氨中烧结 316L 奥氏体不锈钢，可得到高密度和足够的耐腐蚀性，而且比在纯氢烧结的零件的硬度高 10%~20%。

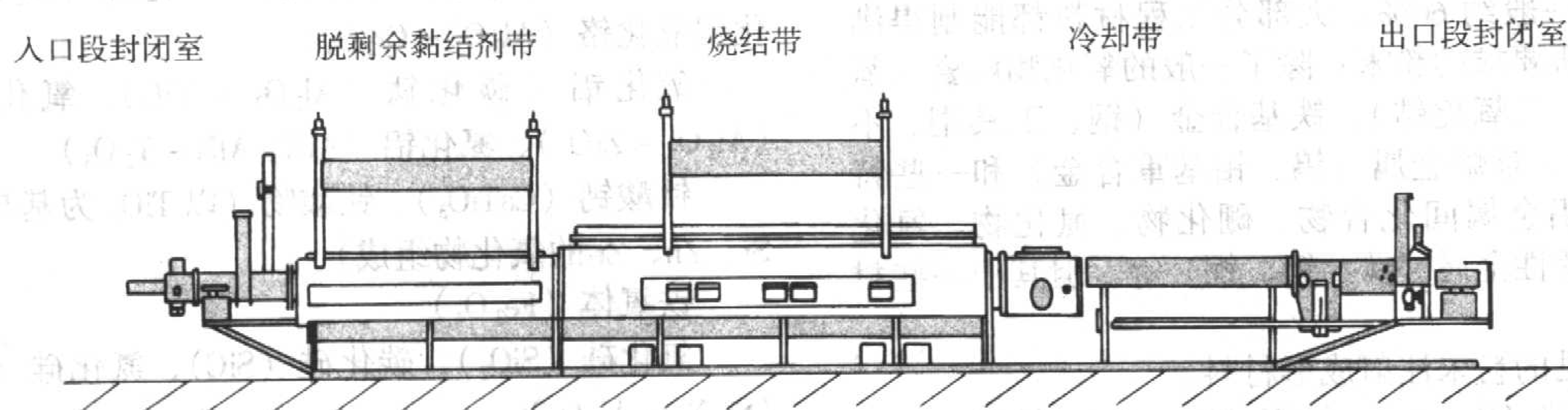


图 4.3-40 金属注射成形步进梁式烧结炉

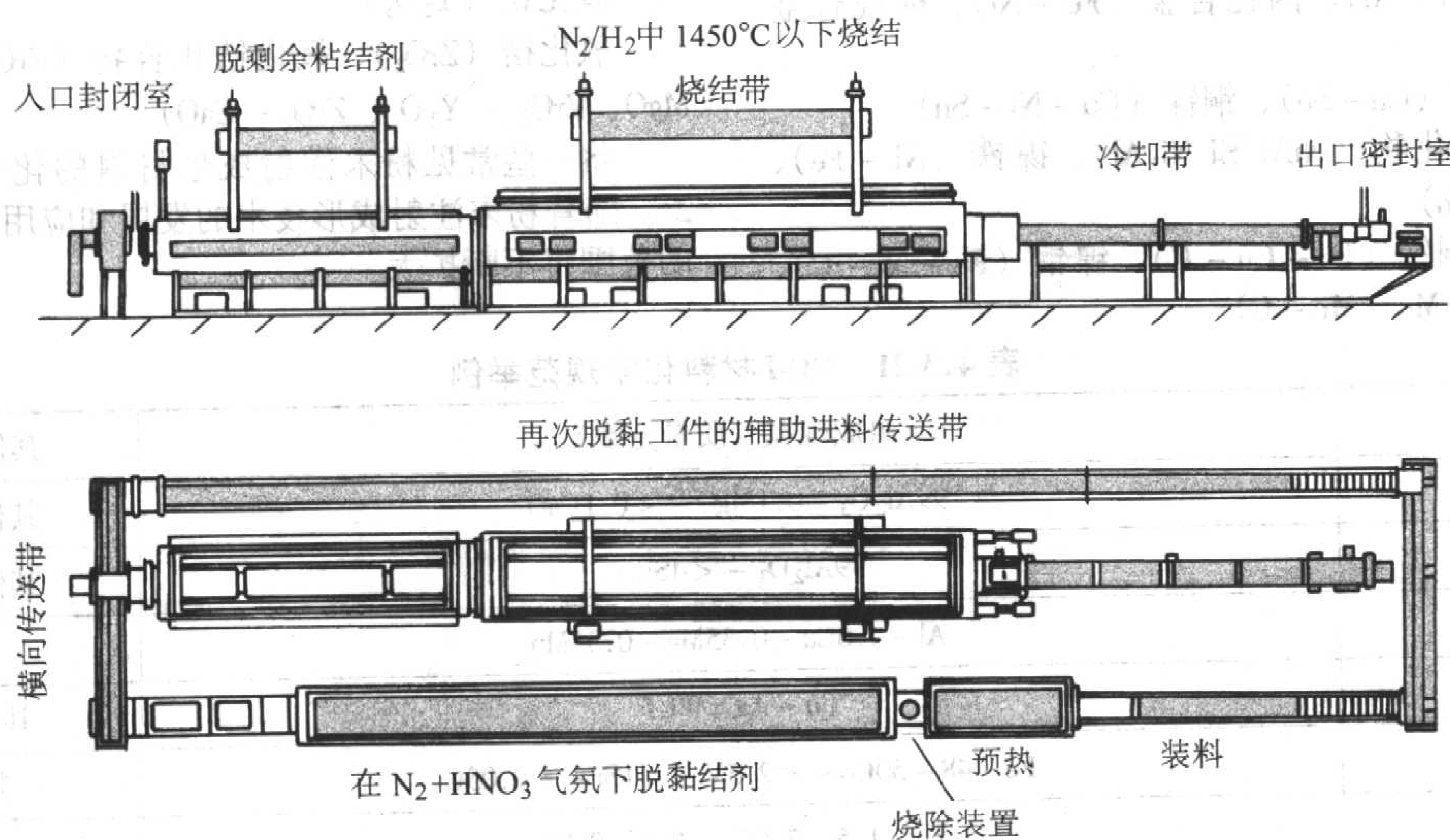


图 4.3-41 MIM－Master 6 脱黏烧结系统

(4) 连续生产线

粉末冶金生产的全自动化生产线已经实现。目前粉末注射成形单台设备的自动控制已没有困难。连续脱黏烧结也在大批量产品生产（如表壳）中应用。注射成形机上配置机械手，即可把成形坯放置在烧舟上，经输送带送入脱黏炉，而后进入烧结炉，得到烧结零件。关键是要解决快速脱黏的问题。在陶瓷注射成形茶杯的生产中已经实现，如图 4.3-42 所示。由两台注射机、一座连续脱黏装置、一台连续烧结炉组成。将来，完全自动化的粉末注射成形产品标准生产线的建立和投产是可以实现的。

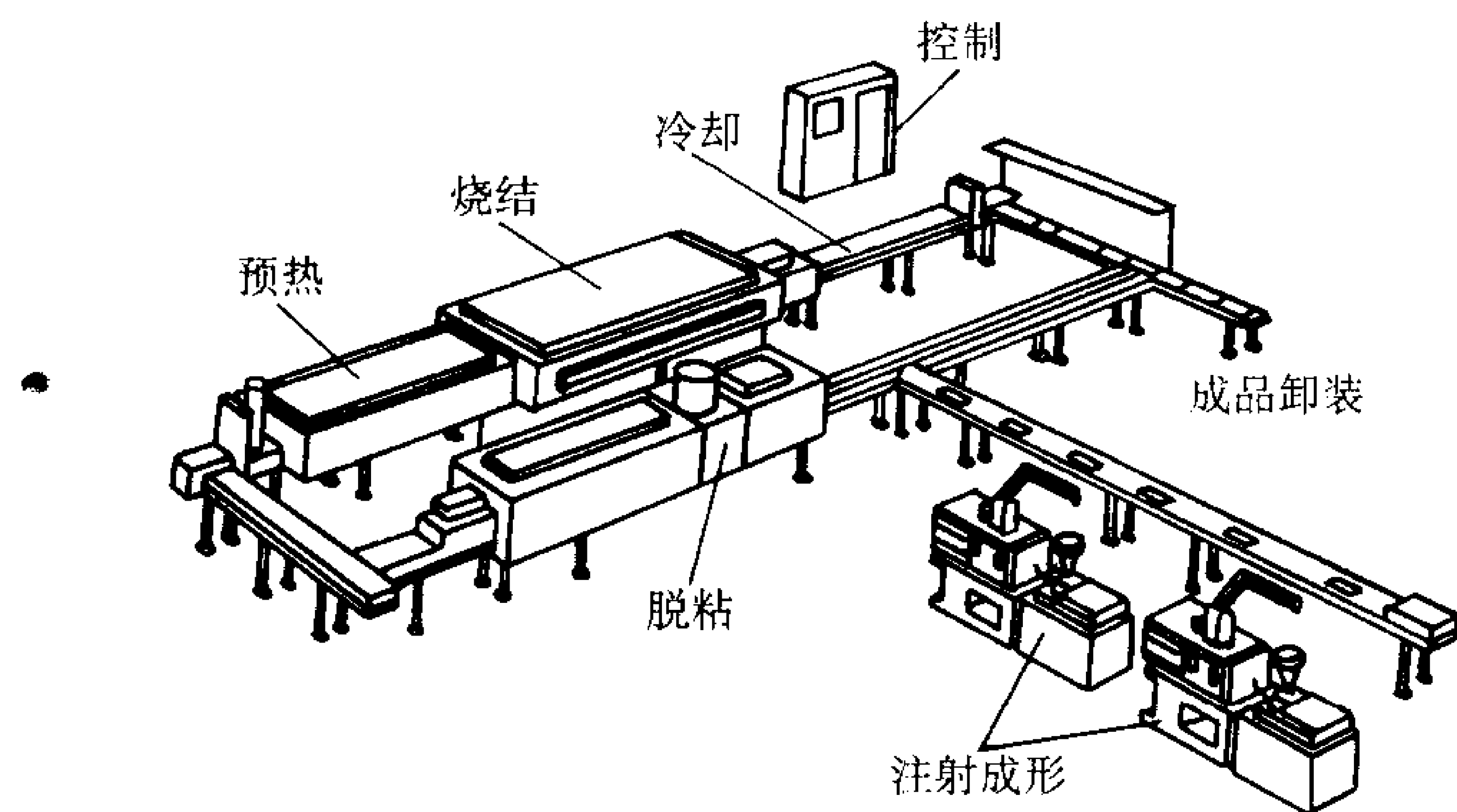


图 4.3-42 粉末注射成形连续生产线示意图

3 粉末注射成形材料及其性能

3.1 粉末注射成形材料

粉末注射成形（PIM）包括金属注射成形（MIM）和陶瓷注射成形（CIM）两部分。有些材料组分既有陶瓷组分又有金属组分，一般称为金属陶瓷材料，如硬质合金。采用粉末注射成形技术生产零件的前提条件是能制备粉末。粉末注射成形所用的粉末的尺寸和形状各种各样。但总的要求是等轴或球形的尺寸小于 20 μm 粉末，粉末的振实密度应超过理论密度的 45%，一般约 60%。大部分工程材料都能制得满足粉末注射成形所要求的粉末：除了一般的氧化物陶瓷（氧化铝、二氧化硅、二氧化锆）、铁基合金（钢、工具钢、不锈钢）、硬质合金、难熔金属（钨、钼基重合金）和一些特殊材料外，还有铝金属间化合物、硼化物、氮化物、氮化硅、钴铬合金、活性金属（钛、钽、铌）等。但其中一些材料的用量不大。

下面列出常见的粉末注射成形材料。

铁（Fe）、铁硅（Fe－Si）、铁镍（Fe－Ni）、铁磷（Fe－P）、铁镍钴（Fe－Ni－Co）

铁硅铝（Fe－Si－Al）、因瓦合金（Fe－Ni）、柯伐合金（Fe－Ni－Co）

铜（Cu）、青铜（Cu－Sn）、铜镍（Cu－Ni－Sn）

镍（Ni）、镍铝化物（NiAl 和 Ni_3Al）、镍铁（Ni－Fe）、镍铬钼（Ni－Cr－Mo）

钢（Fe－C）、铜钢（Fe－Cu－C）、镍钢（Fe－Ni－C）、低合金钢（Fe－Ni－Mo－Mn－C）

不锈钢（Fe－Cr，Fe－Cr－Ni，Fe－Cr－Ni－Mo）、工具钢（Fe－Cr－W－V－Co－C）

钼（Mo）、钼铜（Mo－Cu）

钨（W）、钨铜（W－Cu）、钨基重合金（W－Ni－Fe 和 W－Ni－Cu）

铝（Al）、铝合金（Al－Sn、Al－Fe、Al－Cu－Mg）

钴铬（Co－Cr－W－C 和 Co－Cr－Mo）

钛（Ti）、钛合金（Ti－Al－V）、钛铝（TiAl、Ti_3Al）

硬质合金（WC－Co、WC－TaC/TiC/VC－Co）

氧化铝（Al_2O_3）、氧化铝－氧化硅（$Al_2O_3-SiO_2$）、氧化铝氧化铬（$Al_2O_3-Cr_2O_3$）

氧化铝－碳化钛（Al_2O_3－TiC）、氧化铝－氧化锆（$Al_2O_3-ZrO_2$）、氮化铝（AlN、AlN－Y_2O_3）

钛酸钙（$CaTiO_3$）、钛酸物（以 TiO_2 为基与 Ca、Ba、Pb、Sr、Zn、Zr 的氧化物组成）

铁氧体（Fe_3O_4）

氧化硅（SiO_2）、碳化硅（SiC）、氮化硅（Si_3N_4）、赛隆（$Si_3N_4-Al_2O_3$）

尖晶石（MgO－Al_2O_2）

氧化钇（Y_2O_3）

氧化锆（ZrO_2）、氧化锆化合物（$ZrO_2-Al_2O_3$、ZrO_2－MgO、$ZrO_2-Y_2O_3$、ZrO_2－CaO）

将一些常见粉末注射成形材料的化学组成列于表 4.3-21。随着粉末注射成形技术的发展和应用的推广，标准材料的范围将不断扩大。

表 4.3-21 PIM 材料化学规范举例 %

名称	组成规范（质量分数）	其他（质量分数）
氧化铝 99	$99Al_2O_3$－0.1MgO－<0.1CaO	其他氧化物<0.1
氧化铝 96	$99Al_2O_3$－<$4SiO_2$	其他氧化物<0.1
铝 201	Al－4.6Cu－0.35Mg－0.35Mn	Ag+Ti=1
铜	Cu+Ag=99.5	其他总量<0.05
Fe－50Co	Fe－48～50Co－<2.5V－<1Si－<0.05C	其他总量<1
Fe－2Cu－0.8C	Fe－1.5～2.5Cu－0.6－0.9C	其他总量<1
Fe－2Ni	Fe－1.5～2.5Ni－<0.5Mo－<0.1C	其他总量<2
Fe－2Ni－0.6C	Fe－1.5～2.5Ni－<0.5Mo－<0.4～0.7C	其他总量<2
Fe－8Ni	Fe－6.5～8.5Ni－<0.5Mo－<0.1C	其他总量<2
Fe－8Ni－0.6C	Fe－6.5～8.5Ni－<0.5Mo－<0.4～0.7C	其他总量<2
Fe－50Ni	Fe－49.5～50.5Ni－<1Si－<0.05C	其他总量<1

28

续表 4.3-21

名称	组成规范（质量分数）	其他（质量分数）
铁硅（Fe-3Si）	Fe-2.5~3.5Si-<0.05C-<0.02O	其他总量<1
柯伐（F15）	Fe-28~31Ni-15~18Co-<0.5Mn-<0.2Cr，Mo，Cu，Si	Al+Mg+Zr+Ti<0.2
铜镍	Cu-14.5~15.5Ni-7.5-8.5Sn-0.05-0.3Mn	Nb，Pb．Zn<0.5
不锈钢 17-4 PH	Fe-15.5~17.5Cr-3~5Ni-3~5Cu-<1Mn-<1 Si-0.15~0.45（Ta+Nb）-<0.07C	其他总量<1
不锈钢 304L	Fe-18~20Cr-8~12Ni-<2Mn-<1Si-<0.03C	<0.045P，<0.03S
不锈钢 316L	Fe-16~18Cr-10~14Ni-2~3Mo-<2Mn-<1Si-<0.03C-<0.3 O-<0.01N	其他总量<1
不锈钢 410	Fe-11.5~13Cr-<1Mn-<1Si-<0.15C	其他总量<0.1
不锈钢 420	Fe-12~14Cr-1Mn-1Si->0.15C	<0.03S
不锈钢 430L	Fe-16~18Cr-<1.5Mn-<1Si-<0.05C	其他总量<1
不锈钢 440C	Fe-16~18Cr-1Mn-1Si-0.75Mo-1-1.2C	<0.03S，<0.04P
钢 2200	Fe-1.5~2.5Ni-<1Si-<0.5Mo-<0.1C	其他总量<1
钢 2700	Fe-6.5~8.5Ni-<1Si-<0.5Mo-<0.1C	其他总量<1
钢 4140	Fe-0.9~1.2Cr-<0.9Mn-<0.4Si-0.35-0.5C	其他总量<1
钢 4340	Fe-1.4~2Ni-0.7~1.4Cr-<0.8Mn-0.2~0.3Mo-<0.35Si-0.35~0.5C	其他总量<1
钢 4605	Fe-1.5~2.5Ni-<1Si-0.2-0.5Mo-0.4~0.6C	其他总量<1
钢 4620	Fe-1.65~2Ni-0.45~0.7Mn-0.2~0.3Mo-0.17~0.22C	其他总量<1
TiCP 级	Ti>99.0	$<2\,000\times10^{-6}$O
Ti-6-4	Ti-6Al-4V	$<2\,000\times10^{-6}$O

现在 PIM 工业生产的产品按材料所占百分比大致是：铁和钢 21%，不锈钢 21%，工具钢 3%，难熔金属 3%，硬质合金 10%，氧化铝和氧化硅 22%，共价陶瓷 7%，精美瓷器 2%，氧化锆 3%和其它特殊材料 9%。

3.2 粉末注射成形材料的性能

粉末注射成形材料的各种性能不但依赖于化学成分，还受材料致密度、粉末的特性和整个工艺的影响。正确选择粉末、黏结剂，严格控制正确的工艺参数，粉末注射成形材料便能够达到相同牌号熔铸材料的性能标准。

3.2.1 电学性能

陶瓷的许多应用是基于其电绝缘性能。氧化铝的电导率就很低，在微电子和计算机方面的应用有很长的历史。

残留孔隙和杂质降低 PIM 金属材料的电导率，高温烧结可去掉杂质。例如 PIM 柯伐合金的电阻率是 47~55 μΩ·cm，手册上是 49 μΩ·cm。从表 4.3-22 中可知，与其它生产方法比较，PIM 产品的电学性能是相当的。

3.2.2 环境特性——生物相容性、耐蚀性和抗氧化性

一些因素包括实验流体、透气、pH、卤化物离子浓度、氧含量以及与其它材料接触等使被环境破坏复杂化。对于任一种应用，最好是把 PIM 样品在具体作业环境下试验，以确信其真正的性能变化。

一个极端条件是 PIM 合金作为植入物取代膝盖骨和胯骨。对此应用，测试了钴-铬合金，但仍未投入使用。还进行了定量的抗细菌反应。一个重要的发现是在 PIM 304L 不锈钢中加 3% 的铜能抑制细菌生长。这是一种情况，即为了应用，PIM 可以通过化学改性以定制材料。同样，对其它生物相容性的材料，包括钽、钛、羟磷灰石、钛与羟磷灰石的复合材料曾进行了试验（后者在作动物试验）。通常选择不

表 4.3-22 一些 PIM 材料的电阻率

材　料	电阻率/Ω·cm
氧化铝（99Al_2O_3）	$>10^8$
硬质合金（WC-10Co）	16~28
柯伐合金或 F15（Fe-29Ni-17Co）	47~55
因瓦合金（Fe-36Ni）	75~85
铁（Fe）	10~20
铁-钴（Fe-50Co）	15
铁-镍（Fe-2Ni）	15~25
铁-镍（Fe-8Ni）	55
铁-镍（Fe-50Ni）	55~65
铁-磷（Fe-0.45P）	18
铁-硅（Fe-2.5Si）	46~53
铁-硅（Fe-6.5Si）	81
碳化硅（SiC）	$>10^5$
氮化硅（Si_3N_4）	$>10^{16}$
不锈钢 17-4PH(Fe-16Cr-4Ni-4Cu-0.3Nb-0.8Si)	80
钢 4600（Fe-2Ni-0.5Mo）	25~40
钨-铜（W-10Cu）	5
钨-铜（W-50Cu）	3
钨基重合金（W-7Ni-3Fe）	17
氧化锆（ZrO_2）	$>10^3$

4

锈钢和钛进行耐腐蚀试验。纯镍也有少量耐腐蚀的用途。PIM材料的腐蚀试验总的表明其性能与锻造材料相当。杂质降低耐腐蚀性，但烧结导致杂质气化，所以PIM材料的耐磨蚀性一般优于其它制取方法。

PIM不锈钢包括奥氏体、铁素体、马化体和沉淀硬化等类型，它们含有至少12%Cr。300型奥氏体不锈钢用于生活消费方面，因为它具有好的耐腐蚀、特佳的韧性和非磁特性。所有不锈钢中，沉淀硬化不锈钢17－4PH在PIM中用得最广泛。通过烧结后的热处理可以在一个广的范围内调整力学性能。这样，17－4PH零件在从磁性传感器到外科手术工具广泛领域内应用。400型不锈钢的合金含量低些，但可达到高强度水平，使其可制作包括汽车增压涡轮和刀片在内的各种零件。它的耐腐蚀性在PIM不锈钢中是最低的。

对PIM不锈钢进行耐腐蚀试验采用盐雾，和在人造汗液、人造唾液、沸水、硫酸铜、硝酸、盐酸、硫酸、氯气漂白剂、三氯化铁中浸泡。另外，采用电化学装置形成表征钝化膜、膜的破坏和开始点腐蚀等特性 。

当主要考虑耐腐蚀性时，PIM 316L是最通常选用的不锈钢。如果需要更高的强度，则选择PIM 17－4PH，它的耐腐蚀性和锻钢一样。试验表明，PIM 316L和PIM 17－4PH在氯气漂白剂和三氯化铁溶液中的耐腐蚀性优于同牌号锻造不锈钢。

排气试验时，PIM 316L不锈钢的腐蚀速率是锻钢的二分之一到二倍。在不同介质中的所有耐腐蚀试验结果综合评定，PIM不锈钢的耐腐蚀性优于锻造不锈钢。提高致密度和降低杂质含量更有利于提高PIM不锈钢的耐腐蚀性能。

PIM P.A.N.A.C.E.A是一种无镍非磁化奥氏体钢，其化学组成为：16.5%～17.5%Cr、3.0%～3.5%Mo、10%～12%Mn、0.8%～1.0%N、C≤0.15%、Ni≤0.05%。它在含氯化物离子的各种介质中用动电位电流密度－电位测量方法测定耐点腐蚀性的结果表明，其耐点腐蚀性要比PIM 316L和17－4PH好得多，PIM P.A.N.A.C.E.A不锈钢有高的缝隙腐蚀温度。由于高的铬、钼和氮含量，它具有非同寻常的耐腐蚀性。在现有PIM钢中，P.A.N.A.C.E.A是最佳的耐腐蚀不锈钢，可认为是17－4PH的替代钢，只是硬度处于中等水平。

当烧结后密度达到95%理论密度以上时，PIM材料的抗氧化性与锻材没有什么差别。PIM工艺并不影响大多数金属的基本的氧化和其它热动力学反应。贵金属（铂、铱、铑、金、锇及其合金）是很抗氧化的，但价格昂贵。比较合适价格的是沉淀硬化不锈钢。在氧化环境中可选择的PIM材料有铌合金、钛合金、钨合金和镍合金。镍基高温合金是被广泛公认的高温耐氧化材料，但用PIM工艺生产，价格很高。铁素体不锈钢价格较低，而抗氧化性中等。从性价比考虑，PIM不锈钢是较好的。

3.2.3 惯性、密度和弹性模量

PIM材料密度与弹性模量测定值汇总于表4.3-23，与手册上相同成分材料的数值比较，其差别大都在测量误差范围之内。

PIM钨基重合金（W－Ni－Cu，W－Ni－Fe和W－Cu）有一些要求高惯性的应用。如：军用弹、异形火药里衬、高尔夫杆配重、医用放射性同位素的运输和操作时的容器、猎枪子弹、手机振子、硬盘驱动平衡配重和爆炸装置。密度范围为17～19 g/cm^3。另一方面，铝、氧化铝和钛作要求质轻的用途，如跑车、蜂窝电话和运动设施。

PIM材料中铁基材料占大多数，密度在8 g/cm^{3}左右，弹性模量在200 GPa左右。而硬质合金的密度接近14 g/cm^{3}时弹性模量很高，超过了600 GPa。

表4.3-23 一些PIM材料的密度和弹性模量

材料	测定的密度/g·cm^{-3}	手册上的密度/g·cm^{-3}	PIM测定的弹性模量/GPa	手册上的弹性模量/GPa
氧化铝－氧化硅（Al_2O_3－$15SiO_2$）	3.42	3.42	221	221
氧化铝－氧化硅（Al_2O_3－$4SiO_2$）	3.72	3.73	303	282
氧化铝（99.9Al_2O_3）	3.9	4.0	390	405
氮化铝（AlN－6Y_2O_3）	4.0	—	340	308
硬质合金（WC－10Co）	14.2	14.6	—	640
钴－铬或F75（Co－28Cr－4W－3Ni－1C）	7.9	8.0	—	245
铜（Cu）	8.5	8.9	130	145
铜钢（Fe－2Cu－0.8C）	7.7	7.9	190	200
HastelloyX（Ni－Cr－Fe－Mo－Co）	8.3	8.3	—	210
因瓦（Fe－36Ni）	8.0	8.1	205	150
柯伐（F15）（Fe－29Ni－17Co）	8.0	8.4	—	207
Mo－15Cu	10.0	10.0	280	290
二氧化硅（SiO_2）	2.1	2.3	31	70
碳化硅（SiC）	3.1	3.2	410	410
碳化硅－硅（SiC－10Si）	3.0	3.0	380	390
氮化硅（Si_3N_4－6Al_2O_3）	3.3	3.3	290	290
不锈钢17－4PH（Fe－16Cr－4Ni－4Cu－0.3Nb－0.8Si）	7.8	7.8	195	197
不锈钢316L（Fe－17Cr－12Ni－2Mo－2Mn）	7.6	8.0	190	193
不锈钢430L（Fe－17Cr－1Mn－1Si－1Ni）	7.5	7.9	190	200
钢2200（Fe－2Ni－0.5Mo－<0.1C）	7.6	7.9	190	210
钢2700（Fe－7Ni－0.5Mo－<0.1C）	7.6	8.0	190	210
钢4605（Fe－2Ni－0.4Mo－0.5C）	7.5	7.9	200	210
钢4650（Fe－2Ni－0.4Mo－0.5C）	7.7	7.9	195	211
钛6－4（Ti－6Al－4V）	4.4	4.5	110	114
钨－铜（W－20Cu）	16.0	17.0	290	310
钨基重合金（W－5Ni－2Fe）	17.7	17.7	380	420
钨基重合金（W－6Ni－4Cu）	17.0	17.0	280	280
钨基重合金（W－7Ni－3Fe）	17.0	17.1	360	360
氧化锆（ZrO_2）	6.1	6.1	140	206
氧化锆（ZrO_2－3Y_2O_3）	5.7	5.8	205	205

3.2.4 磁学性能

PIM生产的软磁零件的性能比硬磁（永磁）的更通用。主要的是铁基系列，如Fe、Fe－2Ni、Fe－3Si、Fe－0.45P、Fe－0.6P和Fe－50Ni。其中Fe－50Ni合金很好地综合了高磁化强度和低矫顽力，并很适合于PIM制造。表4.3-24汇集

了 PIM 制得的一些产品的软磁性能。总的讲，PIM 产品性能优于手册所载的性能数据。因为工艺使得获得退火（无应力）显微组织，而且烧结使杂质挥发，而杂质降低了锻材产品的性能。PIM 的一个悬而未决的机会是利用新的快速凝固 Fe－Nd－B 粉末生产高性能永磁体。工艺显示，采用注射成形的黏结粉末磁体有许多用途。聚合物不去除，不必烧结。聚合物把磁性粉末黏结成固体。磁体虽然仅占 60% 的有效密度，但磁化后的性能却优于其它永磁材料。

表 4.3-24 PIM 产品的室温磁学性能范围

成分（质量分数）/%	最大磁化强度/T	剩余磁化强度/T	矫顽力/A·m^{-1}	最大磁导率 μ_{max}
柯伐或 F15（Fe－29Ni－17Co）	1.6	0.3	95	1 400
铁（Fe）	1.2～1.6	1.0～1.3	120～540	4 000
铁－钴（Fe－36Co）	1.8～2.3	0.9	200～320	1 700～1 900
铁－钴（Fe－50Co－2V）	1.5～2.2	1.3～1.4	120～140	3 300～9 000
铁－钼（Fe－5Mo）	1.6	1.3	145	2 900
铁－镍（Fe－2Ni）	1.1～1.5	0.8～1.2	80～220	3 700
铁－镍（Fe－8Ni）	0.9	0.5	200	—
铁－镍（Fe－50Ni）	0.6～1.6	0.8～3.0	8～120	17 000～47 500
铁－磷（Fe－0.45P）	1.4	1.2	80	—
铁－硅（Fe－3Si）	1.4～2.0	1.1～1.3	55～80	4 000～8 500
铁－硅（Fe－6.5Si）	1.3	1.2	24	4 000
坡莫合金（Ni－17Fe－2Mo）	1.5	0.5	85	77 000
铁硅铝（Fe－10Si－5Al）	1.0～1.4	—	105	15 800
不锈钢 17－4PH(Fe－16Cr－4Ni－4Cu－0.3Nb－0.8Si)	0.6～1.4	0.3～0.6	1 400～3 200	40～200
不锈钢 430L（Fe－17Cr－1Mn－1Si－1Ni）	1.1～2.2	0.6	140～155	1 000～1 500
钢 2200（Fe－2Ni－0.5Mo－<1Si）	1.4～2.0	0.8	85～120	2 000～3 700

3.2.5 力学性能

总的讲，PIM 材料的力学性能很接近手册所载相同成分材料的性能数据。

（1）金属材料的抗拉伸强度

PIM 金属材料的拉伸试验测定的力学性能汇集于表 4.3-25。

表 4.3-25 PIM 合金的室温典型力学性能

材料	成分（质量分数）/%	相对密度/%	屈服强度/MPa	极限强度/MPa	断裂延伸率/%	硬度
铝	Al－1Sn	95	100	150	25	—
铝	Al－1Cu	93	—	200	10	—
钴－铬或 F75	Co－28Cr－4W－3Ni－1C	99	550	880	4	25HRC
钴－铬或 F75（HIP）	Co－28Cr－4W－3Ni－1C	100	520	1 000	40	25HRC
Hastelloy X（HT）	Ni－22Cr－18.5Fe－9Mo－1.5Co－0.6W	98	305	680	74	30HRC
HB alloy	Ni－28Mo－5Fe	97	1 230	1 230	0	32HRC
Inconel718（HIP,HT）	Ni－19Cr－18Fe－5Nb－3Mo－1Ti－0.4Al	100	1 130	1 330	14	40HRC
因瓦	F－36Ni	98	240	425	40	65HRB
因瓦（改性）	Fe－32Ni－5Co	96	285	440	40	65HRB
铁	Fe	96	100	230	40	—
铁－铝	Fe－12Al	96	385	580	2	—
铁－钴	Fe－49Co－2.5V－1Si	97	140	205	1	80HRB
铁－钼	Fe－5Mo	98	210	410	34	66HRB
铁－镍	Fe－2Ni	96	190	345	30	55HRB
铁－镍	Fe－8Ni	95	310	430	21	80HRB
铁－镍	Fe－42Ni	99	250	490	43	59HRB
铁－镍	Fe－50Ni	96	170	420	20	50HRB
铁－磷	Fe－0.6P	99	260	280	2	80HRB
铁－硅	Fe－3Si	99	390	530	24	80HRB

续表 4.3-25

材料	成分（质量分数）/%	密度/%	屈服强度/MPa	极限强度/MPa	断裂延伸率/%	硬度
铁－硅	Fe－6.5Si	99	—	375	0	37HRC
柯伐或 F15	Fe－29Ni－17Co	98	280	480	42	60HRB
马氏体时效钢（HT）	Fe－18Ni－9Co－5Mo－0.5Ti－0.1Si	96	1 600	1 640	2	47HRC
镍－铁	Ni－20Fe	91	—	470	31	53HRB
铌高温合金	Nb－10W－10Ta	98	315	440	25	20HRC
铜－镍－锡	Cu－5Ni－8Sn	98	310	470	6	—
不锈钢 17－4PH	Fe－16Cr－4Ni－4Cu－0.3Nb－0.8Si	96	750	900	10	25HRC
不锈钢 17－4PH（HT）	Fe－16Cr－4Ni－4Cu－0.3Nb－0.8Si	96	1 090	1 190	6	35HRC
不锈钢 17－4PH（HIP）	Fe－16Cr－4Ni－4Cu－0.3Nb－0.8Si	100	1 100	1 140	13	38HRC
不锈钢 304L	Fe－18Cr－8Ni	97	240	480	35	85HRB
不锈钢 316L	Fe－17Cr－12Ni－2Mo－2Mn	96	220	510	45	75HRB
不锈钢 316L 双相	Fe－21Cr－9Ni－3Mo－2Mn	95	230	540	43	80HRB
不锈钢 318	Fe－22Cr－6Ni－2Mn－1Si	97	230	590	29	89HRB
不锈钢 410（HT）	Fe－11Cr－0.5C	95	1 240	1 520	5	40HRC
不锈钢 410L（HT）	Fe－11Cr－0.1C	95	410	650	5	20HRC
不锈钢 414L	Fe－13Cr－3Ni	97	980	1 360	5	40HRC
不锈钢 420（HT）	Fe－13Cr－1Mn－1Si	92	690	1 440	6	47HRC
不锈钢 430L	Fe－17Cr－1Mn－1Si－1Ni	93	230	390	25	68HRB
不锈钢 440C	Fe－17Cr－1Ni－1Mn－1C	96	410	620	2	43HRC
不锈钢 440C（HT）	Fe－17Cr－1Mn－1C	98	1 560	1 600	＜1	58HRC
不锈钢 PANACEA	Fe－17Cr－10Mn－3Mo－1N	99	670	960	35	25HRC
钢 1010	Fe－0.1C	97	175	400	19	30HRB
钢 1020	Fe－0.2C	96	185	380	23	67HRB
钢 1060	Fe－0.6C	97	260	580	25	80HRB
钢 2200	Fe－2Ni－＜0.5Mo－＜0.1C	96	125	290	45	45HRB
钢 2700	Fe－7Ni－＜0.5Mo－＜0.1C	95	205	415	26	69HRB
钢 4140	Fe－1Cr－0.4C	97	390	580	15	18HRC
钢 4140（HT）	Fe－1Cr－0.4C	93	1 240	1 380	2	40HRC
钢 4340	Fe－2Cr－1Ni－1Mn－0.4C	96	480	620	6	20HRC
钢 4340（HT）	Fe－2Cr－1Ni－1Mn－0.4C	96	1 400	1 600	2	48HRC
钢 4605（HT）	Fe－2Ni－0.4Mo－0.5C	96	205	440	15	62HRB
钢 4605（HT）	Fe－2Ni－0.4Mo－0.5C	96	1 480	1 660	2	48HRC
钢 4640（HT）	Fe－2Ni－1Mo－0.4C	97	1 400	2 000	3	30HRC
铁－铬钢	Fe－1Cr－0.5C	94	—	600	10	90HRB
铁－铜钢	Fe－2Cu－0.5C	95	—	700	10	92HRB
铁－镍钢（HT）	Fe－2Ni－0.5C	94	1 230	1 230	1	45HRC
铁－镍钢（HT）	Fe－2Ni－0.5Mo－0.6C	96	1 000	1 200	2	55HRC
铁－镍钢	Fe－2Ni－0.9C	96	450	650	9	90HRB
铁－镍钢（HT）	Fe－7Ni－0.5C	95	1 420	1 460	1	46HRC
铁－镍钢	Fe－8Ni－0.5C	97	260	410	25	75HRB
铁－镍钢（HT）	Fe－8Ni－0.6C	97	1 100	1 300	2	50HRC
钛	Ti	98	500	580	12	95HRB

续表 4.3-25

材料	成分（质量分数）/%	密度/%	屈服强度/MPa	极限强度/MPa	断裂延伸率/%	硬度
钛（HIP）	Ti	100	—	800	25	—
钛-5-2.5	Ti-5Al-2.5Fe	95	—	960	4	39HRC
钛-6-4	Ti-6Al-4V	98	800	880	12	35HRC
工具钢 M2（HT）	Fe-6W-5Mo-4Cr-2V-1C	99	1 000	1 100	1	62HRC
工具钢 SKH10	Fe-15W-2Mo-5V-8Co-4Cr-0.7C	96	—	3 200	≈0	70HRC
钨-铜	W-10Cu	98	530	540	1	—
钨基重合金	W-8Mo-8Ni-2Fe	100	—	1 120	20	—
钨基重合金	W-5Ni-2Cu	98	900	1 050	10	35HRC
钨基重合金	W-4Ni-1Fe	99	300	500	15	30HRC
钨基重合金（HT）	W-4Ni-1Fe	99	650	1 000	20	50HRA
钨基重合金	W-5Ni-2Fe	100	660	930	30	25HRC
钨基重合金	W-6Ni-2Fe	98	500	800	20	25HRC
Udimet 700	Ni-18Co-15Cr-5Mo-4Al-3Ti	100	910	1 340	14	—

注：HT 为热处理的；HIP 为热等静压制的。

表列是室温慢应变率拉伸试验结果。虽然有拉伸试样的标准模尺寸规格，但烧结时收缩不同导致最终试样尺寸的不同。PIM 金属材料的力学性能与退火状态锻材相近。当经烧结后热处理，拉伸强度提高，一般导致较低的塑性。大多数情况下，PIM 金属的强度和硬度对比锻材的差别在 10% 以内。所有性能的减小大多是残余孔隙度引起的。孔隙减少了负载截面，使强度值较低。另一个因素是晶粒尺寸，因为烧结使晶粒长大。PIM 的较大晶粒，得到较低的强度。

(2) 陶瓷材料的破裂强度

在大多数情况下，PIM 陶瓷材料与其它工艺采用同样的粉末。表 4.3-26 收集了脆性陶瓷的横向破裂强度。破断时不发生变形，所以表中给出了平均破裂强度，还给出了表示特征的维泊尔模量。维泊尔模量与破裂状态的分布有关，经常更能表征工艺而不是材料。希望高的维泊尔模量。常规陶瓷的维泊尔模量是 8 和 14 之间，特别尽力可达 20，而采用 PIM 甚至可达到 35。所有的陶瓷倾向于高分散值，很难用一个简单的强度作评价。例如 PIM 氮化硅的室温强度依赖制备工艺条件是 300～800 MPa。这样大的变量反映了对制备时产生的缺陷的敏感性。

表 4.3-26 PIM 陶瓷和硬质合金的力学性能

材料及成分（质量分数）/%	相对密度/%	强度/MPa	维泊尔模量	硬度 VHN
96 氧化铝（$Al_2O_3-4SiO_2$）	98	275	—	1 750～1 900
98 氧化铝（$Al_2O_3-2SiO_2$）	98	275	—	—
99 氧化铝（Al_2O_3）	98	300～450	9	1 200～2 000
99.9 氧化铝（Al_2O_3）	100	550	—	1 200～1 400
氧化铝-碳化钛（$Al_2O_3-30TiC$）(HIP)	100	700	—	2 000
氧化铝-氧化锆（$Al_2O_3-20ZrO_2$）	97	400～600	—	1 800
硬质合金（WC-8Co）	100	2 000	—	1 500
硬质合金（WC-10Co）	100	1 500～2 600	12	1 300～1 700
硬质合金（WC-7Co-1TaC）	100	2 100～2 200	—	1 700
硬质合金（WC-7Ni）	100	2 000	10	1 900
陶瓷	95	50	—	—
赛隆（$Si_3N_4-5Y_2O_3-5MgAl_2O_4$）	98	370	12	1 700
碳化硅（SiC）	98	350～410	8～10	2 100
氮化硅（$Si_3N_4-8Y_2O_3$）	98	350～800	15～35	1 600
氮化硅-碳化硅（$Si_3N_4-10SiC$）	98	900	—	—
氧化锆（$ZrO_2-3Y_2O_3$）	95	200～800	12	1 200
氧化锆-氧化铝（$ZrO_2-20Al_2O_3$）	98	900	—	—

(3) 断裂韧性、冲击韧性和疲劳性能

对少数PIM材料测定了断裂韧性，与手册数据相似。例如 WC-9Co和WC-20Co的断裂韧性值 K_{Ic}，相应为 10 MPa·$m^{1/2}$ 和 14 MPa·$m^{1/2}$，而这种成分的手册值是 13～14 MPa·$m^{1/2}$ 和 15～17 MPa·

$m^{1/2}$。另一例为 PIM SiC 断裂韧性为 6 $MPa \cdot m^{1/2}$ 和 10 $MPa \cdot m^{1/2}$。弹性模量是300 GPa，手册上烧结 SiC 的是 4 $MPa \cdot m^{1/2}$ 和 390 ~ 410 GPa。PIM 氧化锆、氧化铝和氮化硅的断裂韧性水平是 3 ~ 8 $MPa \cdot m^{1/2}$ 范围，与手册上的 4 ~ 9 $MPa \cdot m^{1/2}$ 一致。

对金属约定用缺口夏比试棒测定冲击韧性，但对于粉末冶金材料，因残余孔隙降低性能，缺口冲击试棒给出非常低的值。因此对于压制－烧结的粉末冶金材料采用了无缺口夏比冲击试棒，PIM 也沿用下来。事情进一步复杂化的是，一些测定是用的亚尺寸（1/2 或 1/4 截面积）无缺口试样，而且有的时候却放大 2 或 4 倍。不幸的是，因为试样尺寸减小，减少了缺陷数目，冲击功增加。因此要注意，PIM 材料的一些冲击值和标准的冲击韧性数据是不可比的，因为试样缺少应力集中，并且不是标准截面积。表 4.3-27 汇集了报通的冲击性能。

从韧性角度考虑，低合金钢是最有效的，而且不太贵。因此，至少涉及耐蚀、磨损、磁、热或惯性等性能时，低合金钢是很有用的。采用镍－碳或铜－碳成分的低合金钢具有特别好的强度水平（700 MPa），用钼、铬和锰合金化，强度水平更高。如果考虑耐腐蚀和冲击韧性，则最通常选择的是不锈钢，但价格较高。表面渗碳、硬化或表面喷丸可以提高疲劳强度。有一个比较，制取 4640 钢时用混合元素粉（铁、镍、钼和石墨）和预合金粉。由混合元素粉得到非均质显微结构，这阻断了疲劳裂纹扩张，导致较高的持久强度。总的讲，孔隙的消除显著改善疲劳性能。如 17－4PH 不锈钢经烧结后的热等静压就是一例。研究的 PIM 钴－铬经烧结再热等静处理后，在 10^7 周循环下缺口疲劳持久极限是 210 MPa，而铸造的是 240 ~ 260 MPa。

表 4.3-28 列出了一些 PIM 材料的疲劳持久强度的性能。

表 4.3-27 PIM 钢的无缺口夏比冲击韧性

合金	试样①	名义化学成分（质量分数）/%	冲击吸收功/J
马氏体时效钢	U－缺口	Fe－18Ni－9Co－5Mo－0.5Ti－0.1Si	35
马氏体时效钢（HT）	U－缺口	Fe－18Ni－9Co－5Mo－0.5Ti－0.1Si	5
不锈钢 17－4PH	标准测定	Fe－16Cr－4Ni－4Cu－0.3Nb－0.8Si	19
不锈钢 17－4PH	亚尺寸，缺口	Fe－16Cr－4Ni－4Cu－0.3Nb－0.8Si	16
不锈钢 17－4PH	亚尺寸，无缺口	Fe－16Cr－4Ni－4Cu－0.3Nb－0.8Si	70
不锈钢 316L	标准测定	Fe－17Cr－12Ni－2Mo－2Mn	30
不锈钢 316L	亚尺寸，缺口	Fe－17Cr－12Ni－2Mo－2Mn	10
不锈钢 316L	亚尺寸，缺口	Fe－17Cr－12Ni－2Mo－2Mn	54
不锈钢 316L	亚尺寸，缺口	Fe－17Cr－12Ni－2Mo－2Mn	27
不锈钢 316L	亚尺寸，无缺口	Fe－17Cr－12Ni－2Mo－2Mn	190
不锈钢 410	标准测定	Fe－11Cr－0.5C	44
钢 2200	亚尺寸，无缺口	Fe－2Ni－0.5Mo－ <0.1C	135
钢 2700	标准测定	Fe－7Ni－0.5Mo－ <0.1C	48
钢 2700	亚尺寸，无缺口	Fe－7Ni－0.5Mo－ <0.1C	175
钢 4140	U－缺口	Fe－1Cr－0.7Mn－0.3Mo－0.4C	17
钢 4140（HT）	U－缺口	Fe－1Cr－0.7Mn－0.3Mo－0.4C	10
钢 4605	标准测定	Fe－2Ni－0.4Mo－0.5C	14
钢 4605	亚尺寸，无缺口	Fe－2Ni－0.4Mo－0.5C	70
钢 4605（HT）	亚尺寸，无缺口	Fe－2Ni－0.4Mo－0.5C	55

① 标准夏比测定是无缺口试样，截面是 10 mm × 10 mm，带深 2 mm 45°缺口，U—缺口试样在 10 mm × 10 mm 试样上有宽 2 mm 和深 2 mm 圆缺口，小尺寸试样的界面减至 5 mm × 10 mm，并可能没有应力集中缺口。

表 4.3-28 PIM 材料的疲劳持久强度（至破坏的周期 10^7）

成分（质量分数）/%	50%安全应力/MPa	成分（质量分数）/%	50%安全应力/MPa
钴－铬或 F75（Co－28Cr－4W－3Ni－1C）（HIP）	420	钢 2700（Fe－7Ni－0.5C）	237
铁－镍（Fe－7Ni）	219	钢 4340（Fe－2Cr－1Ni－1Mn－0.4C）	405
不锈钢 17－4PH（HT）（Fe－16Cr－4Ni－4Cu－0.3Nb－0.8Si）	517	钢 4640（Fe－2Ni－1Mo－0.4C）（混合粉）	575
		钢 4640（Fe－2Ni－1Mo－0.4C）（预合金粉）	475
不锈钢 17－4PH（HIP，HT）（Fe－16Cr－4Ni－4Cu－0.3Nb－0.8Si）	517	高温合金 IN718（HIP 和 HT）（Ni－19Cr－18Fe－5Nb－3Mo－1Ti－0.4Al）	452
不锈钢 316L（Fe－17Cr－12Ni－2Mo－2Mn）	370	高温合金 IN718（Ni－19Cr－18Fe－5Nb－3Mo－1Ti－0.4Al）	385
不锈钢 316L（Fe－17Cr－12Ni－2Mo－2Mn）	305		

(4) 高温性能

测定了一些 PIM 材料在高于室温下的拉伸强度。例如，PIM 17-4PH 的热拉伸试验给出，由室温升至 218℃，强度约损失 16 %，而相对塑性损失也一样。PIM 材料的这个性能损失和铸材试样是相同的。

PIM 316 不锈钢的强度随温度升高而稳定下降。PIM 316L 直到 900℃保持塑性（断裂时的伸长率）高于 25%。与此相似，铁铝[Fe-(11%~13%)Al]热拉伸测定表明，在 600℃时强度是室温强度的 60%~90%。PIM 金属通常受氧化和失去硬度所限（特别是热处理钢）。图 4.3-43 示出一些 PIM 材料在大气中的最高工作温度。钨和钼在惰性或还原气氛中工作极限温度高得多，而在氧化条件下只能低于 600℃。PIM 材料氧化物陶瓷如氧化铝的可能工作温度最高。

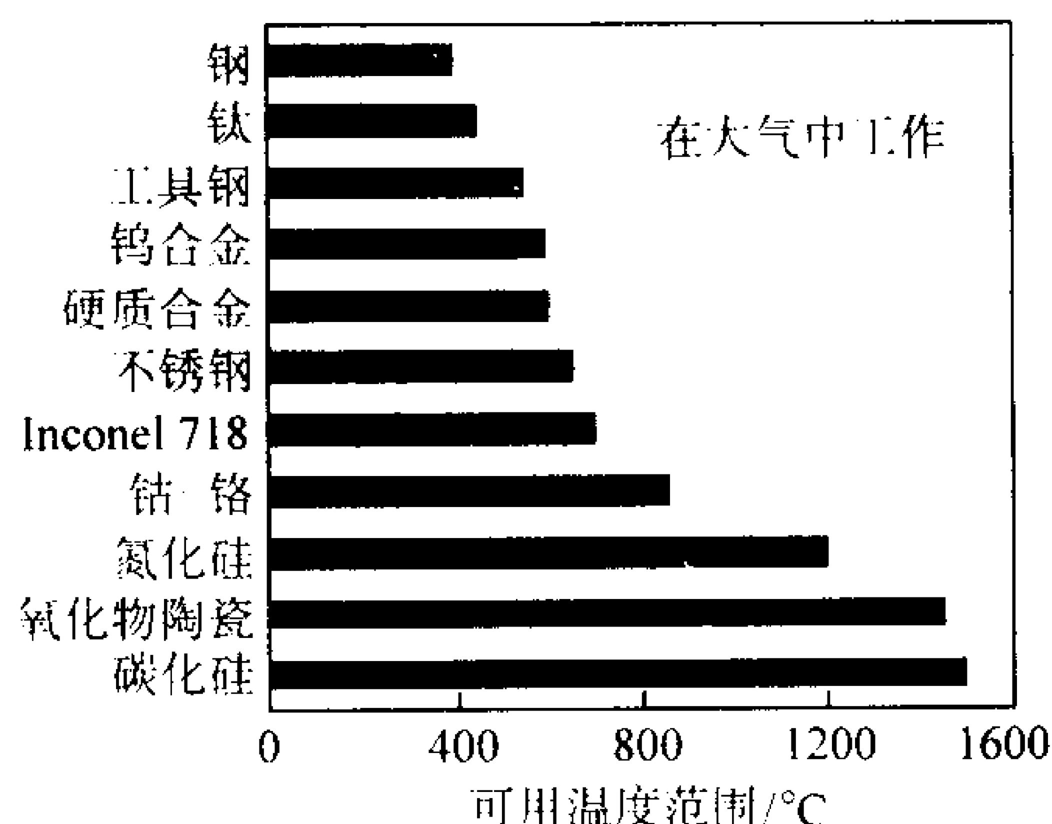


图 4.3-43 对一些常见的 PIM 材料推荐的空气中最高工作温度

3.2.6 热学性能

涉及 4 种热性能：熔化范围、热容、热膨胀系数和热导率。后二者与微电子封装的散热应用有关，近代热膨胀合金应具有高热导率，热膨胀应与硅或作底材的其它介电材料（如氧化铝和氧化铍等）相匹配。例如，PIM 氧化铝的热膨胀系数室温时接近 6×10^{-6}/℃，这是预期与高热导材料如钨-铜相匹配的。

表 4.3-29 列出了 PIM 散热材料的热学性能数据，希望降低热膨胀系数和最高热导率。半导体和半导体基片散发热量应与高热导材料搭配。然而，半导体具有低热膨胀系数，这强制搭配材料也要有 $5\times10^{-6}\sim7\times10^{-6}$/℃范围的热膨胀系数。如果散热材料的热膨胀超过这个范围，组装件将因热疲劳而破损。当供电时，装置因发热而膨胀，关电时相反冷却。开-关周期产生不均匀的应变，如果热导率不同，会导致提前破坏。这样，热封装材料必须符合允许的热膨胀系数，并使热导性最大。

图 4.3-44 是热封装应用的 PIM 材料的分布图。总的讲，PIM 材料与其它成形技术比较，热导性是相似的。W-10Cu 和 AlN-6Y_2O_3 是最常用的低热膨胀系数高热导材料，热导率接近 220 W/cm·℃。钨-铜是导电材料，但密度大。而氮化铝密度小，但是是非导体（不准许用作电磁屏蔽）。对于高功率半导体，这些材料适应于超过标准微电子封装材料的操作功率 50%。因而，PIM 氮化硅是最有吸引力的。但是从经济角度，钨-铜是最经济的。所以用于雷达、蜂窝式移动电话基站、光纤中继系统和其它高功率装置的大多数 PIM 微电子封装材料是钨-铜。

3.2.7 耐磨性能

耐磨试验表明，PIM 材料是很成功的。确实，PIM 硬质合金和氧化物陶瓷已应用于油井钻探、水泥装卸、金属切削、钻孔和柴油发动机燃料喷嘴等繁重用途。耐磨性与许多因素有关，包括硬度、速度、力、表面粗糙度、润滑、温度甚至操作氛围等。最有吸引力的材料是硬质合金、氧化物陶瓷（氧化铝-碳化钛、氧化铝、氧化铝-氧化锆和氧化锆），以及一些表面渗碳热处理的钴-铬合金、工具钢或不锈钢。所有这些都是高硬度材料，很难切削加工。

表 4.3-29 PIM 热封装材料的热学性能

材料	密度 /g·cm^{-3}	拉伸强度/MPa	弹性模量/GPa	热导率/W·(m·K)$^{-1}$	线胀系数 /10^{-6}K^{-1}
氧化铝（Al_2O_3）	3.9	385	390	38	6
氮化铝（AlN-6Y_2O_3）	4	45	340	230	6
铜（Cu）	8.9	100	130	250	13
因瓦（Fe-36Ni）	8	300	205	20	5
柯伐或 F15（Fe-29Ni-17Co）	8.0	480	200	17	4.9
钼-铜（Mo-15Cu）	10	210	280	170	7
钼-铜（Mo-20Cu）	9.9	200	280	145	6.5
二氧化硅（SiO_2）	2	20	31	1	0.3
碳化硅（SiC）	3.2	410	410	150	4.4
碳化硅-硅（SiC-10Si）	3	420	380	125	4
钨-铜(W-10Cu)	17	500	340	209	6
钨-铜(W-20Cu)	16	560	290	247	7
钨-铜(W-30Cu)	14	420	260	260	11
氧化锆（ZrO_2）	5.7	550	205	2	7

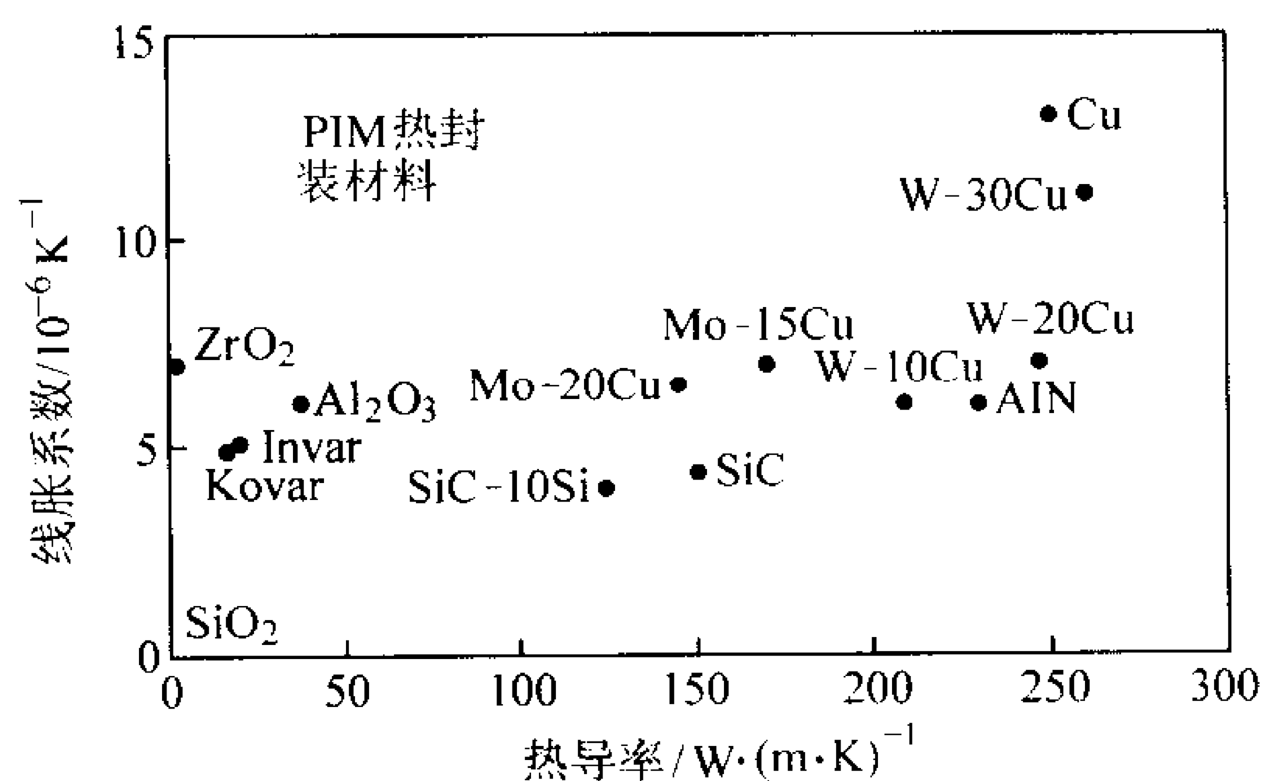


图 4.3-44 与微电子关联的 PIM 材料分布图

PIM 耐磨材料按硬度和密度的分布示于图 4.3-45。在密度小的一端，碳化硅最具吸引力，如果不介意密度，硬质合金是最佳选择。如果考虑价格，碳化硅就不吸引人了。另一方面，部分稳定氧化锆的较低密度和良好抗研磨性使其成为运动或滑动部件的被选材料，而硬质合金的高硬度和较高的断裂韧性用于钻、铣、镗是很好的。

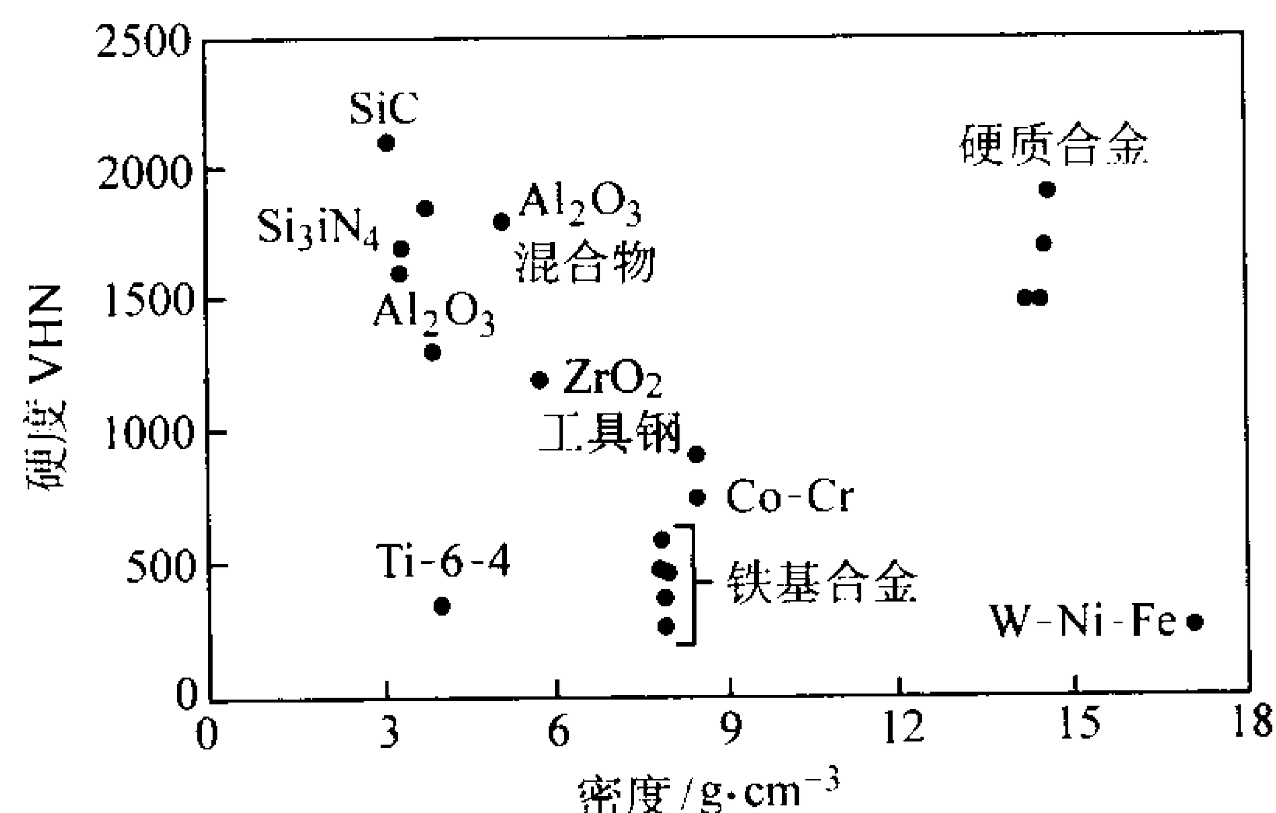


图 4.3-45 基于硬度和密度图示耐磨材料的分布

为提高耐磨性和改善韧性的一种选择是混合金属和陶瓷粉末组成新的材料。碳化钛钢基是经典的例子，称钢结硬质合金，而这种新材料被证明很好用。例如，工具钢中 3%（体积分数）氟化钙（CaF_2）使得干磨耗减少 30 倍。当 440C 不锈钢中混入 3%（质量分数）氮化钛（TiN），烧结材料能使干磨耗减少 20 倍。另一个例子是 316L 不锈钢中加 2% 氧化锆（ZrO_2）改进了抛光质量。

3.3 生产者间的差异

由于原料、工艺条件和包括显微组织、杂质、烧结后处理等的不同，生产者之间的材料性能差异是可预料到的。一个 PIM 生产者生产的材料，性能波动通常不大。在塑性体系中，强度标准波动通常小于 ± 20 MPa，伸长率约 ± 1%。而在不同生产者之间，如冲击韧性的性能差异就很明显。

现在没有标准的 PIM 工艺，因此用户应怀疑和探索性能的差异。图 4.3-46 和图 4.3-47 展示了 PIM 现存的问题。这是生产者报道的拉伸强度和断裂伸长率的分散性图，图 4.3-46 是 316L 不锈钢。它对孔隙度、晶粒尺寸和残留杂质很敏感。例如，不锈钢在烧结时能吸收氮，这使强度提高，而塑性下降。因此烧结气氛和最终密度决定了性能的差别。图 4.3-47 是时效硬化 17 – 4PH 不锈钢。这是一种最广泛使用的合金，图显示了生产者之间材料性能的变化。PIM 面对的挑战之一是解决材料和工艺的标准化，以提供稳定的性能。PIM 金属材料生产者之间材料硬度的差别不大，拉伸强度可能有小的差别，但塑性可能有大的差别。而对于 PIM 陶瓷材料的生产者之间，材料硬度差别较小，强度有些差别，但断裂韧性和维泊尔模量的差别可能很大。

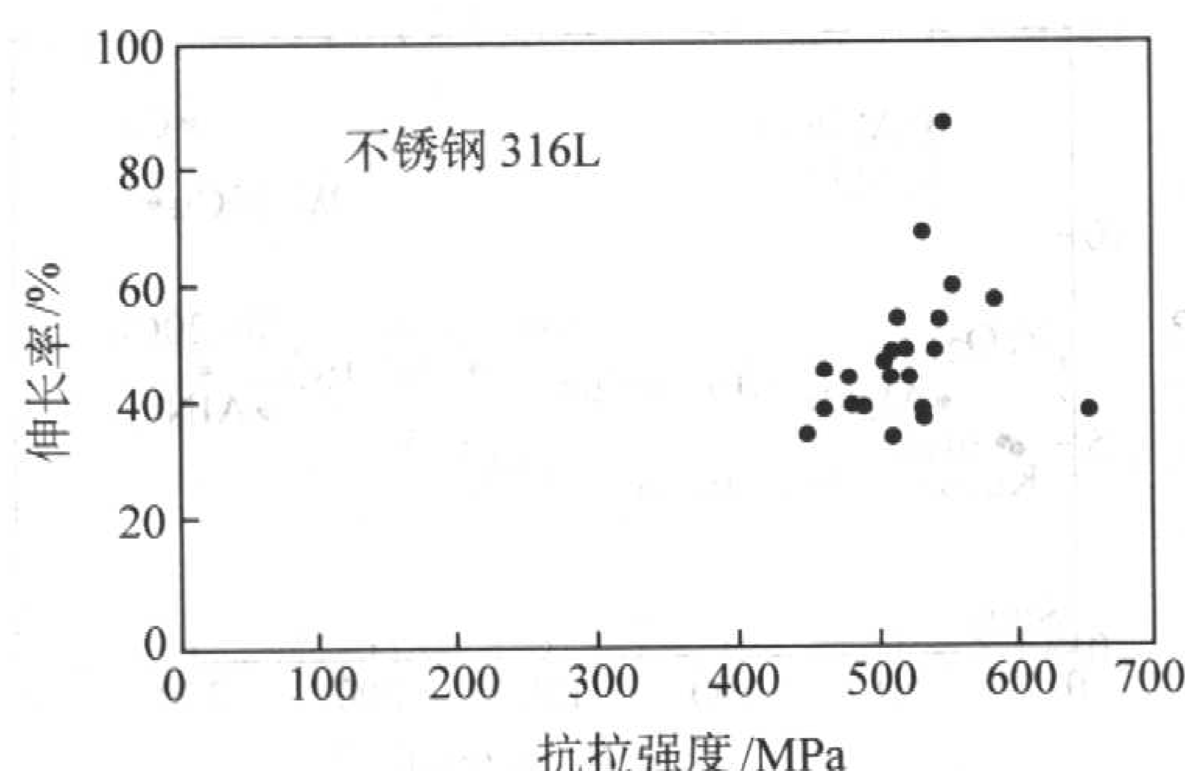


图 4.3-46 一些生产者报道的 PIM 不锈钢 316L 的拉伸强度和伸长率的差别

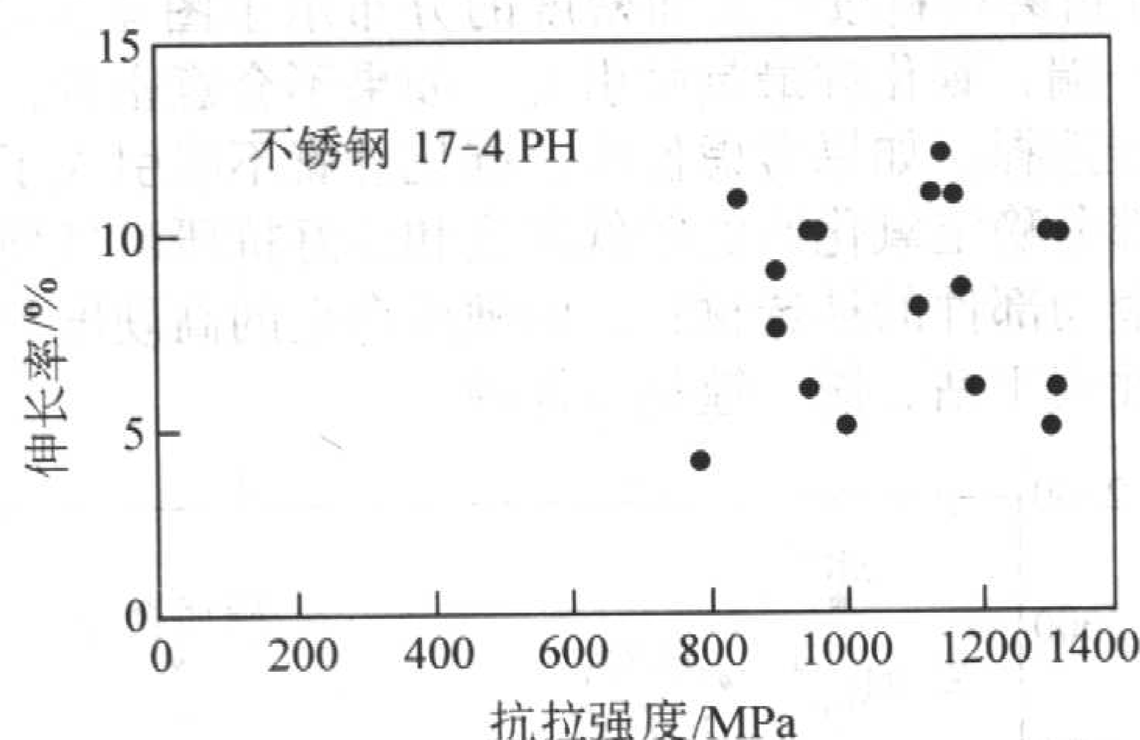


图 4.3-47 一些生产者报道的 PIM 不锈钢 17 – 4PH 的拉伸强度和伸长率的差别

4 粉末注射成形产品应用及市场

粉末注射成形零件的应用无处不在。在今后几年，一些应用领域将趋于成熟，包括先进的信息系统的光 – 电和磁性零件、高强度钢的耐磨汽车零件、计算机、通讯和生物医学系统的微型零件。从历史上看，由于预期的性能，不同领域会提供大量的工程零件应用市场。

4.1 PIM 市场

2002 年全球 PIM 零件的销售值约 8 亿美元（误差为 ± 5 百万美元）。考虑到现用产品的寿命周期和即将出现的新的应用和新产品的规划，总的销售量的增长将继续。图 4.3-48 显示了从 1985 年至 2002 年销售量的增加，以及基于计划进入新市场对销售量的预期。新市场主要是如体育设备、光 – 电系统、传感器、测量系统和照明装置。PIM 年产值到 2005 将很容易突破 10 亿美元，到 2010 年将超过 20 亿美元。

图 4.3-49 显示出 2002 年 PIM 产品服务和相应销售领域。早些年，用于金属铸造的 PIM 陶瓷曾占优势，随后，生活消费产品、枪械、电信传输、首饰和手表零件增长。生活消费类获得令人印象深刻的生产增长，产品经常流行一、二年，款式过时，其倾向犹如时装工业一样。一些 PIM 用途陡然下降，如计算机硬盘驱动零件。同时，如枪械和畸正牙托正接近成熟，航天应用还在展览水平。而手动工具、硬件、生物医疗系统、计算机散热片、家用器具、医疗诊断零件和微电子封装等显示出 PIM 产品的新的应用。这样，使得应用的分布处于不断变化之中。

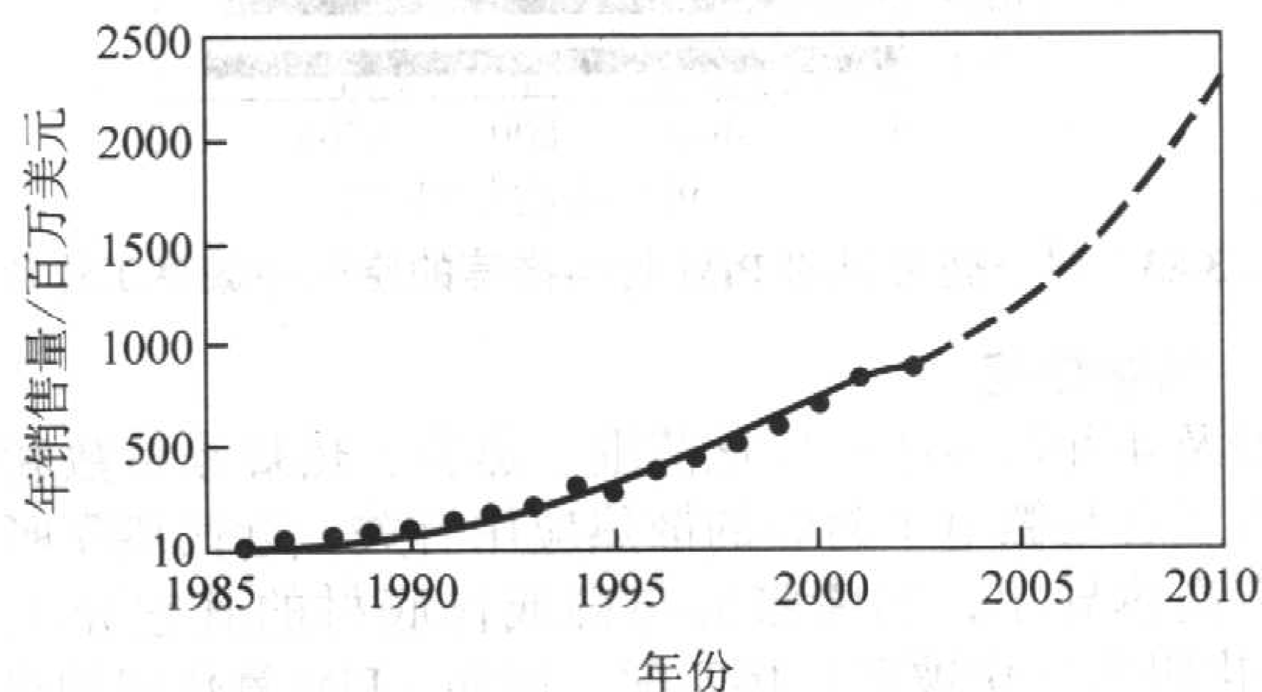


图 4.3-48 从 1985 年至 2010 年全球 PIM 销售量的增长

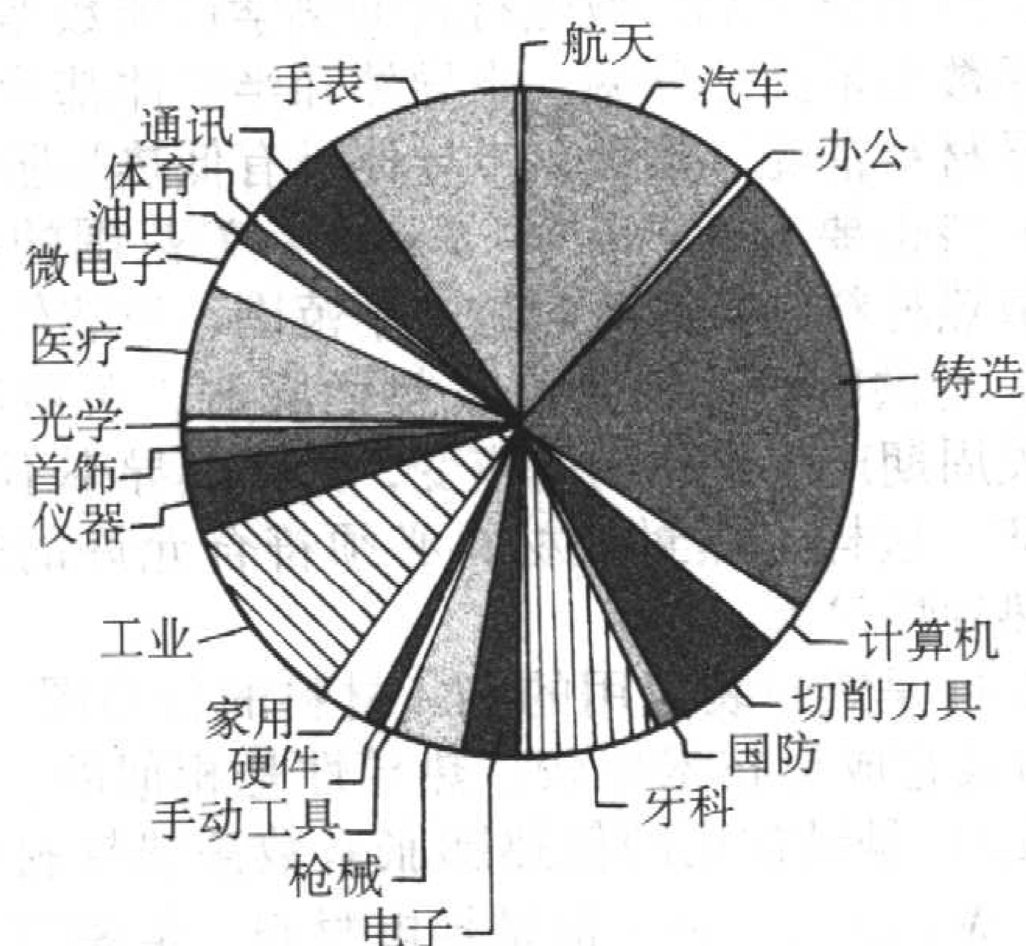


图 4.3-49 现在 PIM 销售市场的相对份额

请注意在汽车、铸造、工业和手表的应用比大多数其它方面大很多

4.2 应用领域举例

4.2.1 航天航空

航天航空应用的难处在于材料需经受高温侵蚀环境，能满足要求的是镍基或钴基高温合金或钛合金。困难之一是要求庞大的试验数据，如断裂韧性、疲劳和应力破坏性能等，质量鉴定试验费用昂贵。一些产品候选者正处于探索之中。旋流器、高温合金小型涡轮等虽经测试，性能很好，但未投产。其障碍是质量认定的材料性能不足。现在的努力是考验无人驾驶设备和低应力用途的把手、挂钩、燃料和制动零件。

4.2.2 汽车

一些PIM的汽车零件在生产，但许多以前的成果却从生产中排除了。开始曾在锁机械、传动同步器、气囊传感器、内按钮、起动信号控制和发动机氧化传感器等方面取得了成功。然而，仅有很少的公司具有足够的生产完善化来保持在这个领域内的大量订货。例如，一种发动机连杆要求日产30万件，远远超了甚至大公司的生产能力。2000年PIM生产的汽车零件约值5千万美元（日本40%，美国35%，德国25%）。在2002年全球PIM汽车零件接近1亿美元，大部分产品是热处理至最高力学性能的高强度低合金钢。

燃料喷射系统有几种硬且耐磨材料的PIM零件。大量的研究试图生产汽车高温燃气涡轮零件，如增压涡轮、定子、转子、盘、导管、壳体等。

用其它工艺难以生产的许多形状复杂汽车零件，已经采用PIM生产。例如：点火钥匙、磁传感器座、气囊致动器、汽车敞篷顶夹、燃料喷射压力流量控制零件、巡航传感器座（图4.3-50）、发动机自动控制氧传感器、驾驶操纵系统挂钩、高性能发动机摇臂（图4.3-51）等。

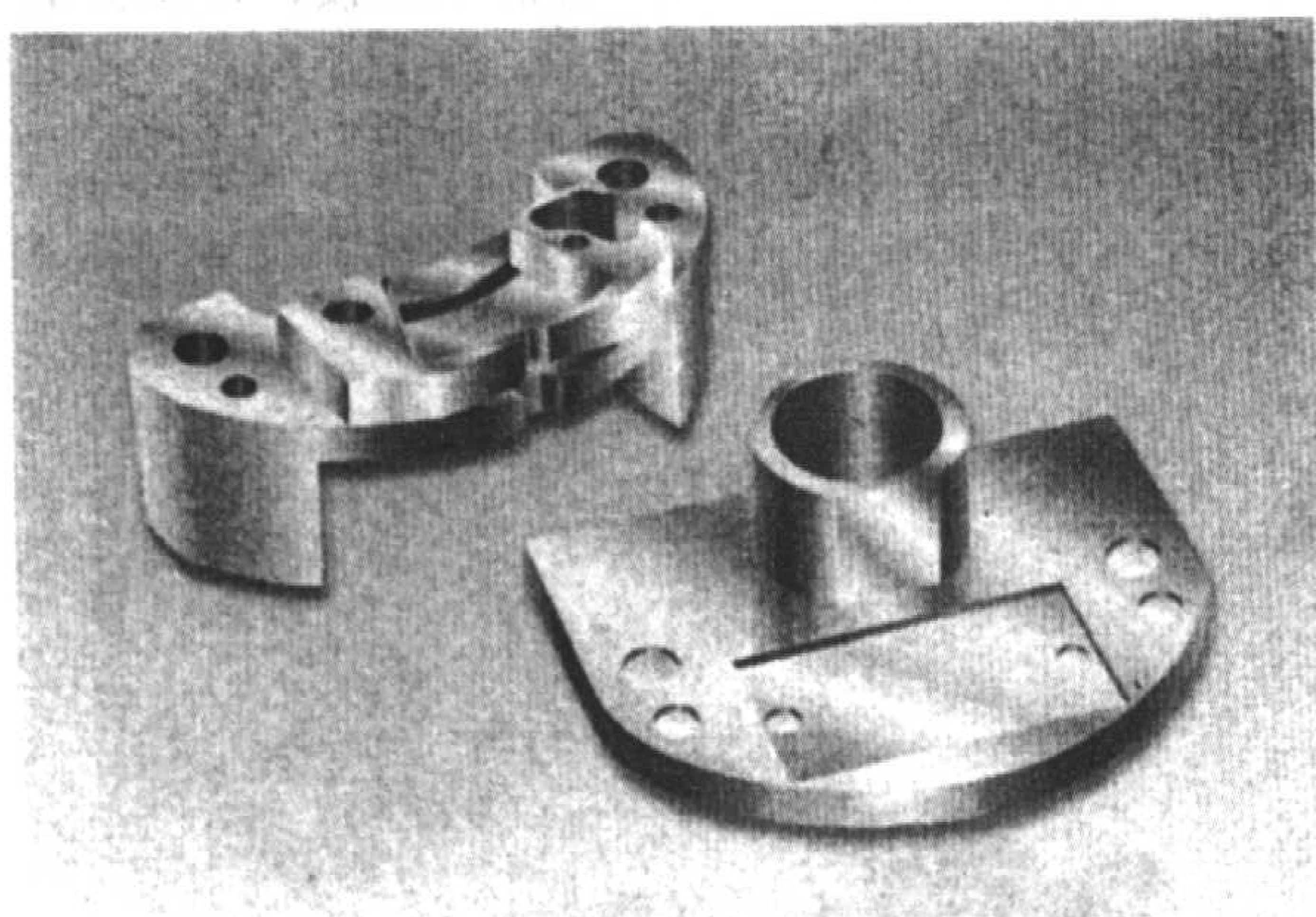


图4.3-50 汽车巡航控制的PIM镍-铁传感器座



图4.3-51 高性能发动机PIM摇臂

正在试验高速、中温、腐蚀、磨损工况下的汽车耐磨件。以前的样品是氮化硅，但现在因为生产量增长，转向合金以降低成本。现在直接关注用硬质合金作汽车发动机耐磨件。

在今后进入汽车市场，要求经热处理的结构钢，强度达1 800 MPa，塑性至少3%，热处理后硬度达50HRC，冲击功超过100 J/cm²，疲劳持久强度500 MPa。对于传动零件，碾压接触疲劳强度必须超过2 000 MPa。这就要求采用新的合金如Fe-1Cr-0.2Mo-0.8Mn。对于特高应力和磨损的应用要求高合金钢，达8%Cr、2%Mo和1%Ni的PIM不锈钢，特别是热处理马氏体和沉淀硬化型，可直接应用于汽车。

目前已有多种PIM汽车零件生产，用于安全系统、发动机控制、燃料喷口、内装饰和一些机械、磁性和电子方面，汽车将成为PIM最大应用领域之一。

4.2.3 办公机械

办公机械是PIM成熟的应用领域。早期有许多成功的例子，如PIM钢在矩阵点式打印机中用的磁性不锈钢Epson磁头和电子打字机打印头上用的Fe-2 Ni倾斜环，在IBM用PIM产品达150万件。另一用途是工具钢和氧化锆的邮政计量零件，还有工具钢的邮费计量器的切刀。现在的兴趣来自计算机设备生产厂作喷墨印刷喷嘴和激光印刷零件。PIM扩张到较耐磨的材料，高速印刷装置是将来应用的机会。另外的一个机会是各种手提办公工具。磁性PIM零件在继续增加。但同时许多办公机械被重新设计成数字化或光学过程了，导致机械零件的减少。

4.2.4 铸造和熔炼工业

精密铸造陶瓷芯由氧化铝、氧化硅、氧化锆制成，是PIM最大的应用领域。还包括各种流道口、过滤件、液体金属导流等。

4.2.5 计算机

在计算机硬盘驱动上用许多PIM的磁体、平衡块和插口。另外，PIM还生产打印、数据储存、连接插件、插座、连接和散热片等磁性或机械零件。

计算机盘驱动装置零件很适合PIM（图4.3-52），大多数零件是钢铁。然而，手提和移动计算机的出现，印章大小的铝的盘驱动也出现了。陶瓷的刚性好，改善了读/写功能时磁头的位置精确性，因而PIM陶瓷零件被认可。

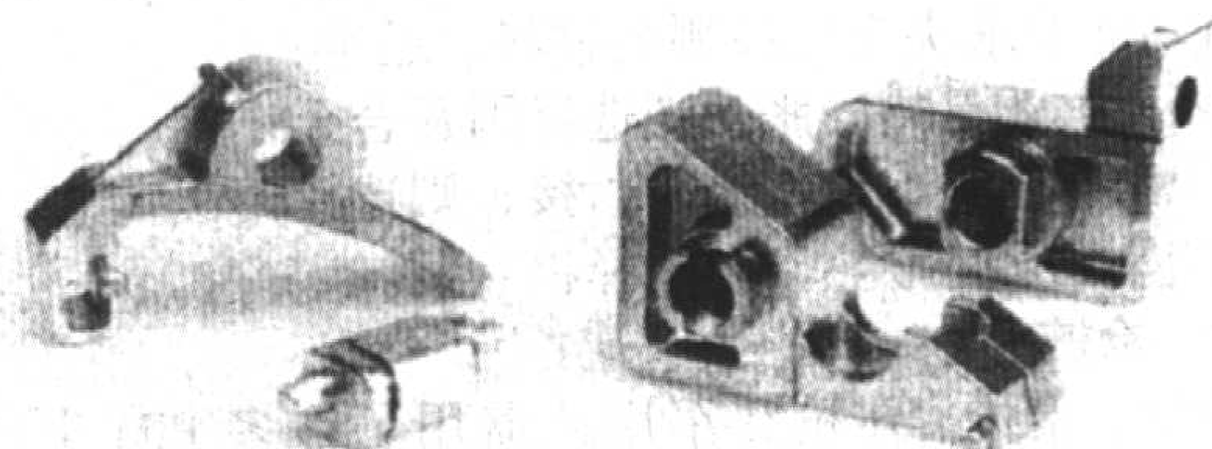


图4.3-52 一些硬盘驱动磁轭零件

另一类计算机应用是显微线路周围的散热件。以前曾用氮化铝散热片（导热率237 W/m·℃，热膨胀系数6×10^{-6}/℃）。困难之一是计算机领域设计更新很快，难以在较长时期内保持生产。但是，PIM节省费用很大，机加工铸件达到计算机工业的公差要求，要比PIM件贵22倍。由于价格和性能因素，PIM成为被选的工艺。

4.2.6 切削刀具

1995年全球PIM硬质合金产值约2 500万美元，2002年达5 000万美元。但只是全球硬质合金产值（约100亿美元）的很小的一部分。主要用作复杂形状或大长径比的刀具，如中空钻头。一些工厂关注微电子线连接工具，是精密的陶瓷或硬质合金小尺寸工具，一些小到直径约100 μm。

4.2.7 军用

PIM最早的成就是在军用方面。最早PIM军用产品之一是不锈钢稳定翼。现在军用需求仍推动着PIM发展。其应用包括手枪、武器瞄准器、导弹和炮弹尾翼、火箭推进器、碎裂武器、战斗装置定子、导弹运输容器的紧固件等。因此，

PIM继续受到军事工业的关注。

4.2.8 牙科

从20世纪80年代中PIM用于生产正畸牙托，不锈钢（316L和17－4PH）是最通用的（图4.3-53），但趋向无镍材料导致采用钴－铬和氮稳定的奥氏体不锈钢。对钛有很多讨论，但尚未使用。采用氧化铝生产透明牙托还很有限。一些公司现在生产正畸牙托，美国日产超过25万件。通常单件重小于0.1 g，每个生产成本0.08～0.6美元，现时售价高于生产成本50 %，PIM生产正畸牙托年价值6千万美元，估计2002年达1亿美元。在美国正畸牙托的生产已达稳定水平。全球的市场渗透是剩下的增长机会。

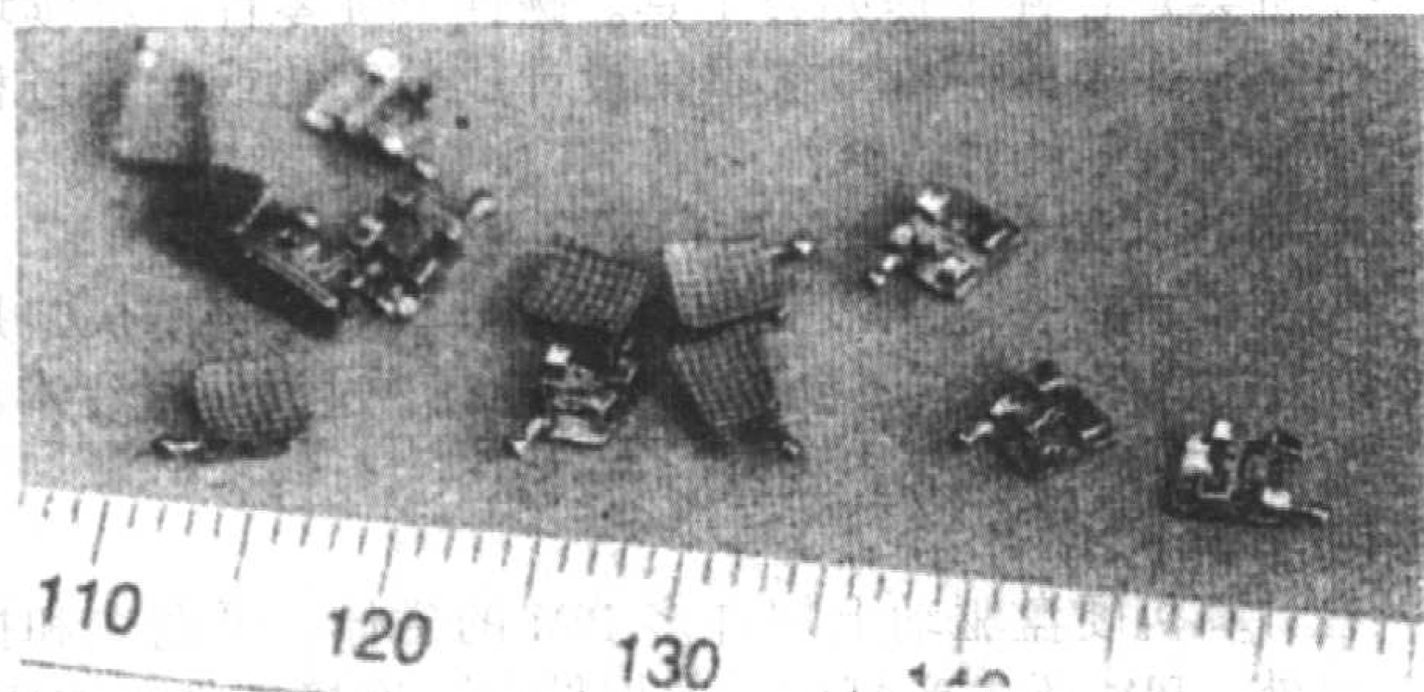


图4.3-53 正畸牙托PIM件
（正面和带网格纹的反面可加强与牙之间的固定）

4.2.9 电力和电子零件

从20世纪80年代中开始使用PIM生产供电的电接插件和各种绝缘零件。通常用不锈钢生产紧固件，316L很受欢迎。绝缘件通常用氧化铝－硅混合物。氧化铝作高温电绝缘，包括热电偶座和接插件。

微电子领域多用低膨胀系数材料，如柯伐合金，因瓦合金或安装陶瓷如氧化铝的钨－铜，或纯金属如铝、铜、钼、钨。由功能要求决定选择哪类材料，通常：

1）如主要是热膨胀，则选择因瓦合金；
2）如主要是玻璃－金属封接，则选择柯伐合金；
3）如主要是散热，则选择钨－铜。

4.2.10 枪械

手枪、猎枪、步枪和军用武器用了许多PIM生产的零件。典型的零件有瞄准器、瞄准器座、枪体、保险杆、悬带附件、掣子、发火控针、弹匣、扳机和扳机保险、滑块等。PIM在轻武器零件的应用已很好确定了，大多数新的零件要专门用PIM设计。热处理钢是最常用的，烧结后进行发黑氧化物涂层以防锈。

在弹药方面，如无铅的“绿色”子弹和钨成形的子弹。

4.2.11 手动工具

早期PIM制品是作为手动工具用的低强度零件。现在PIM生产的许多简单形状工具像“瑞士军刀式”组合成手动工具，包括改锥、扳手和镶嵌式设计，比较困难的是进入专业常用的高性能手动工具。

一个成功的例子是六角头内起子。一些专业工具公司采用PIM生产新一代的扳手、钳子、切线刀、管攻丝和其它耐久性工具。为满足力学性能指标，开发了新的PIM合金，包括各种工具钢、高强度不锈钢、可热处理钢。如Fe－1 Cr－0.2 Mo－0.2 Mn，含控制量的碳和硅以淬硬。烧结后这些钢应能热处理到1 400～2 000 MPa的拉伸强度。

4.2.12 五金件

PIM产品在金属构件应用方面有很多机会，但限于不能机加工的形状件，成功的有不锈钢管阀（图4.3-54）、联接件、配件和堵头件。其它目标包括绞链、把手、卡具和如门环等的装饰件。材料包括黄铜、钢、不锈钢和铜合金。在许多情况下，技术上是成功的，但因成本和市场不确定性，易产生积压。



图4.3-54 PIM不锈钢滑阀和柱芯组成的淋浴阀门

4.2.13 家用和个人用品

家用的PIM产品包括茶杯、咖啡杯、啤酒杯、电动牙刷零件、理发推子（图4.3-55）、眼镜框绞接、开罐头起子、电刮须刀、器皿、把手、厨房器具、葡萄酒瓶软木塞起子、搅拌器、氧化锆剪刀等。

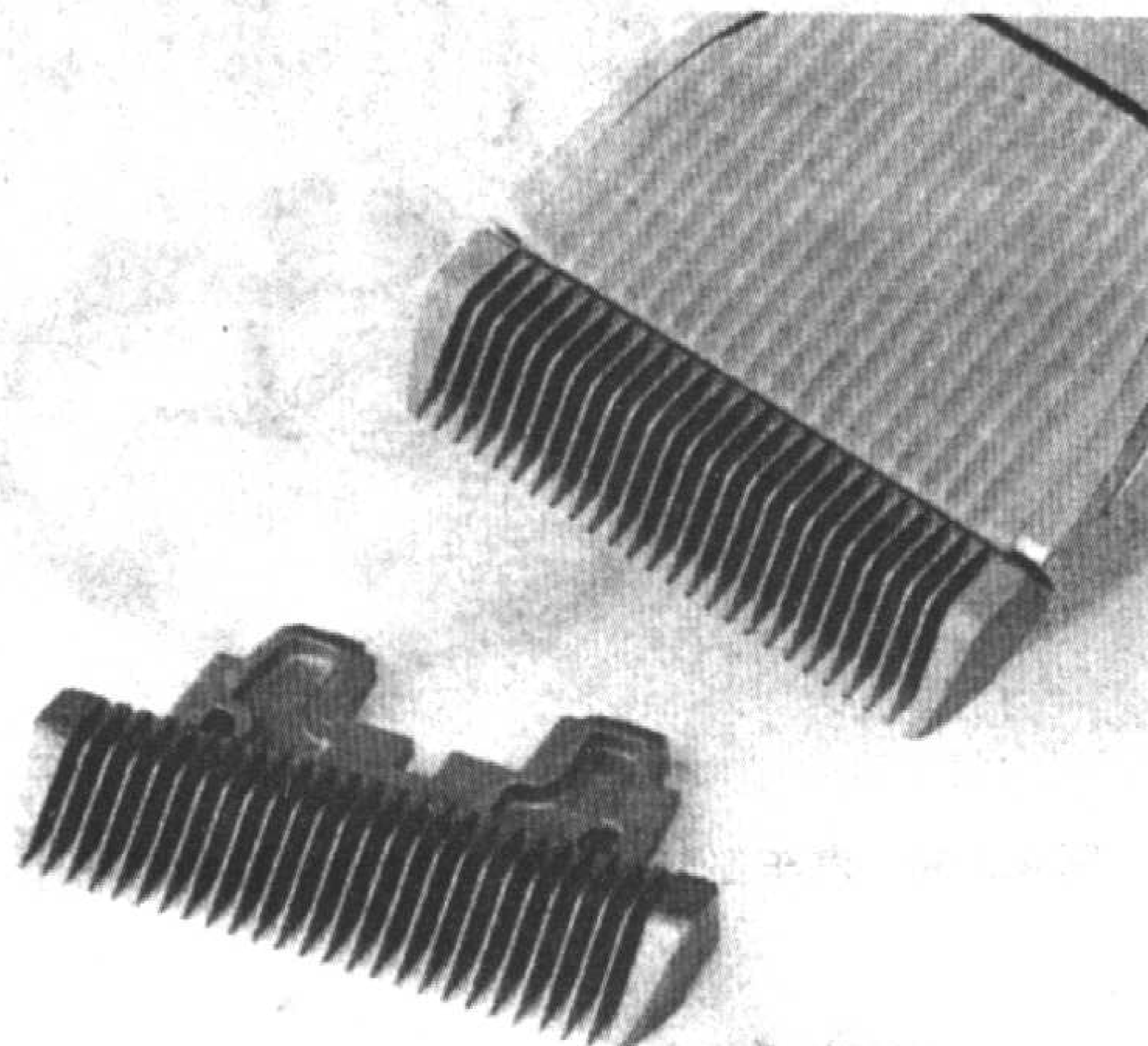


图4.3-55 PIM工具钢理发修剪刀

瓷茶杯是意大利PIM的成功之一例。该工厂投资4百万美元，建了连续工艺生产线。有2台注射机，连续脱黏和烧结设备，每班3个工人。每周生产35 000个茶杯。在4个城市建了这种工艺。其优点是提高了产出、新颖的设计和很少瑕疵。

最大量生产的金属件之一是电动牙刷的一组0.34 g的金属齿轮。采用一副16腔模具，产量达到日产6万件。材料是时效硬化不锈钢。另外一个PIM生产的家用器具是胡椒磨的齿、咖啡磨碎机和坚果夹碎器。

缝纫机也采用一些PIM钢零件，如钢丝导件。通常为了较低的生产成本而选择PIM件。但大部分这些零件只生产一、二年。

4.2.14 工业零件和工具

PIM长期稳定的成功是生产耐磨件，材料是陶瓷（特别是增韧陶瓷，如氧化锆或氧化铝－硅）、硬质材料（金属陶瓷和硬质合金）和工具钢。用于工程机械、炉子、发动机、轴承、钻孔、切削、研磨和喷砂等。PIM陶瓷零件的工业应用持续增长，大量工业应用的是喷嘴、喷颜料、水或研磨介质。硬质合金用于高可靠、严重浸蚀磨损零件，如水泥装载管和喷嘴。对成形挑战的是一种内编螺旋叶片状的固定混合器，由钴－铬合金制成，要求耐腐蚀和耐磨损。采用PIM不

锈钢作燃气燃烧器罩以组成一种小燃烧室的气密、耐压和耐热的罩。其它工业上的 PIM 金属的应用包括自动售货机零件（图 4.3-56）和许多机械键、滑轮和校准块。工具钢具有高强度和耐磨的优点，因此会有更多的工业用 PIM 工具钢零件。

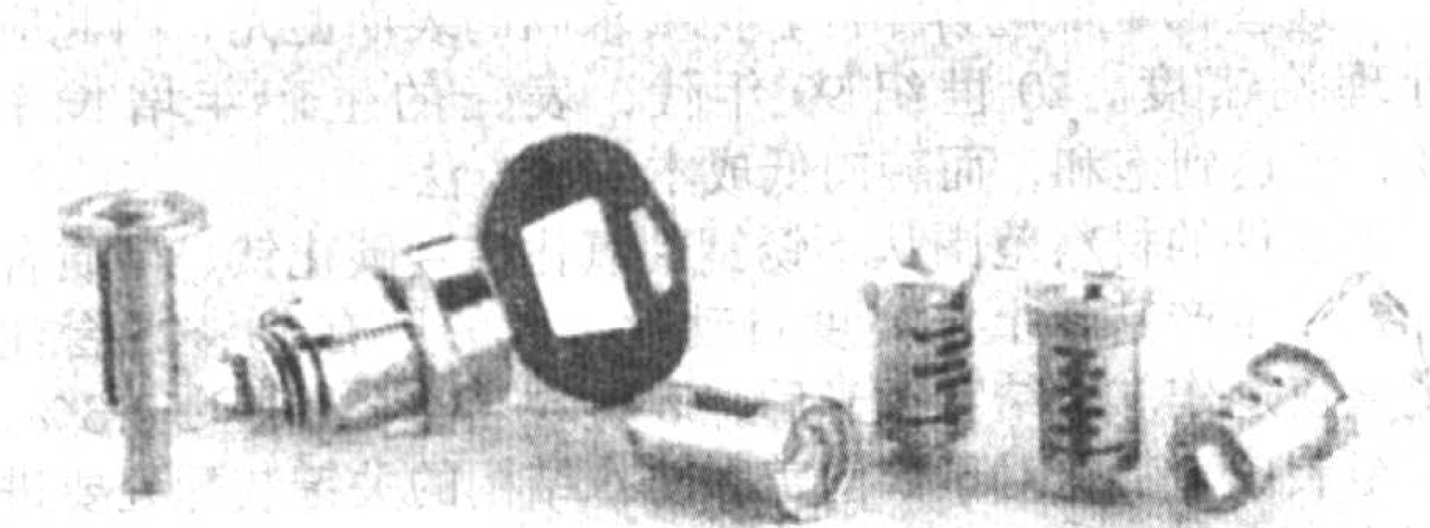


图 4.3-56 自动售货机锁 PIM 零件

4.2.15 仪器和传感器

PIM 生产的传感器、传感器座、精密测量零件和科研仪器零件等是数量不大而价格高的零件。一个领先的应用是流量控制系统，如电磁阀（图 4.3-57）。汽车上的应用包括用于发动机控制、避免撞击，发射探测、刹车控制等的传感器。陶瓷用于非导体传感器。军用系统用作声纳、红外线、光学或电信号传输等的先进传感器。PIM 进入这些领域较慢，部分原因是大部分形状简单。

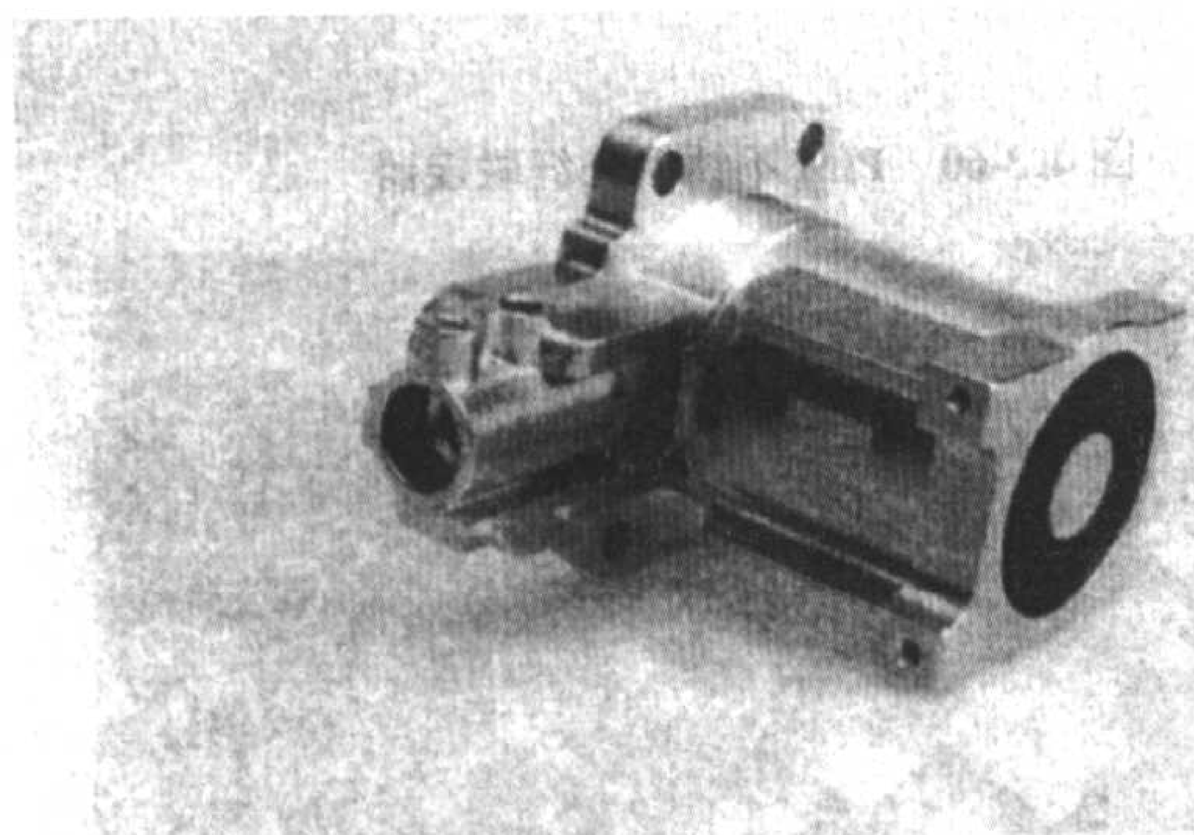


图 4.3-57 PIM 50Fe-Ni 软磁合金电磁阀体（重 180 g）

一个新的应用是蜂窝电话的超导过滤。把谐振器成形在氧化钇基的底座上。超导层显著降低阻力，导致频率外噪声降低 1 万倍，结果是额外增加了蜂窝电话系统 35% 以上的信号。

PIM 磁性传感器零件的市场很大。软磁材料包括纯铁、Fe－2Ni、Fe－3Si、Fe－6Si、Fe－0.4P、Fe－0.6P、Fe－50Ni,、Fe－36Co、Fe－50Co 和 Fe－49Co－2V。由于高磁导率、低矫顽力、高磁通密度和高居里温度，富镍和钴的铁合金对于一些直流电应用方面很重要。高镍合金具有饱磁化强度和矫顽力的有效组合。由近似等量铁、镍组成的高导磁率合金用作微波系统、制动器、阀和其他传感零件的外壳。这种合金具有对宽频率范围（2～12 GHz）满意的灵敏度。孔隙度和成分的微小变化严重改变性能，所以需要 PIM 的高密度特性。

添加 Si 的材料在交流电应用时能有效增加电阻率和降低磁滞损失。所以 Fe－Si 合金用于高速印刷、控制机构和自动阀的螺线管、磁放大器、继电器和小型发动机。加铝的 Fe－Si 合金称作 “Sendust”，广泛用于如地铁的磁卡阅读器，现在正努力纳入 PIM 生产。

4.2.16 首饰

PIM 具有优势的另一领域是首饰业。首饰业要求的尺寸公差较低，PIM 易于满足。而且其材料利用率高。另一优势是 PIM 有生产多种材料组合的潜力，可用几种贵金属做成不同颜色。但是为 PIM 提供贵金属粉末或注射料很少。

首饰应用方面正在评估新的 PIM 空腔和泡沫工艺，生产带内孔低重量的首饰是一个大课题。一条途径是采用气体辅助注射成形，在注射料内部吹入气泡形成中空结构。另一途径是在注射料内溶入气体，而后让孔集结成泡沫，使注射料进入模具。

4.2.17 医疗

PIM 医疗零件的生产虽然已很大，但在此应用领域仍显著增长。早期的成功涉及外科手术工具。而后的成功是微小的进入体内的外科工具（图 4.3-58）。估计到 2005 年 PIM 年生产的医疗零件将超过 1 亿美元。确实，这个工业被认为是 PIM 增长最快的市场。重要的是降低成本和改善耐用性。血污染和耐强消毒过程是另一个问题，特别如果要求外科工具那样的高强度。PIM 不锈钢 304L、316L、420、440C 或 17－4PH 能满足大多数医疗器械的要求。比较力学性能、耐蚀性和生物相容性，PIM 是具有竞争力的。而且将来为提供钽、钴基、钛的选择上具有工艺优势，成本也有吸引力。除了外科手术工具，钨基重合金注射成形做成注射器的防辐射屏蔽，用于输送医疗放射同位素。另一个概念召唤 PIM 去做显微外科机械手，它的最大尺寸小于 5 mm。这样小的工具减少手术切口尺寸，有利于病人手术后的康复较快。

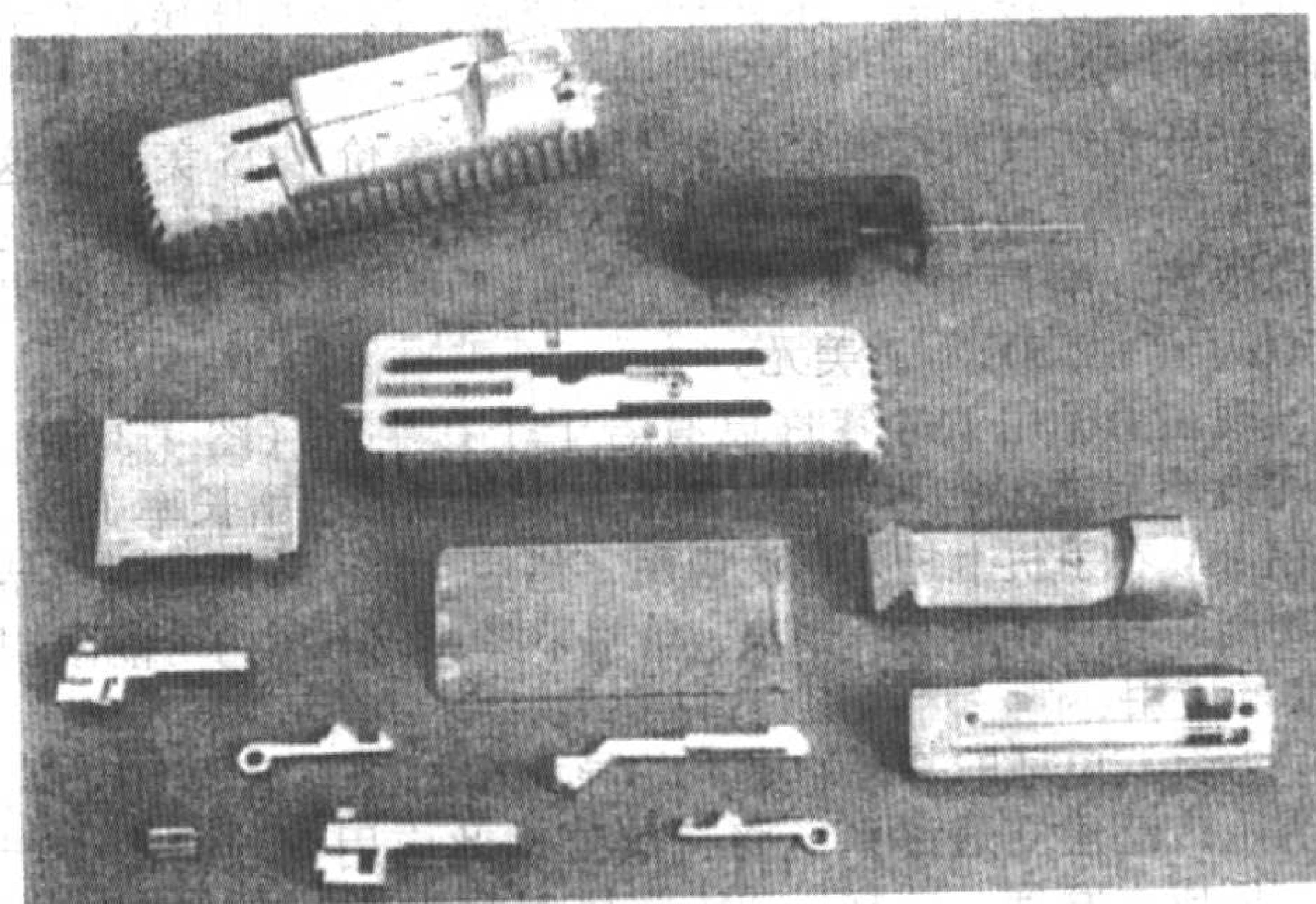


图 4.3-58 PIM 生产的 316L 不锈钢生物病理器械零配件

4.2.18 微电子和光电子

高性能微信息处理机是热封装材料的应用领域。需要从计算机芯片、蜂窝电话网络站、个人电脑、工作站等处将热排出。大多数用途强调低热膨胀、高热导或玻璃－金属密封性能。以前用铁基合金以吸收电磁干扰，同时导出废热。而现在的设计复杂得多。新的电信和航空电子技术系统依赖于集成封装，要求低热膨胀系数和高热导率。一些装置变得很大，很难机加工，大的密封盒求助于 PIM。有些用钨－铜或钼－铜的 PIM 结构件焊接而成。

采用 PIM 铁基低热膨胀 Fe－Ni 和 Fe－Ni－Co 合金已被很好确认。公认的低热膨胀合金是因瓦合金（Fe－36Ni）。这种合金在接近室温时表现出异常的热膨胀行为（热膨胀系数接近 $1.7\times10^{-6}/℃$）。含 5%～17% Co 进一步降低热膨胀系数。一种初始的用途是与各种半导体或玻璃密封材料的热膨胀匹配。

PIM 的目标是计算机网络零件。密封盒是用低热膨胀合金做的。而透光的光学零件是用氧化镁－氧化铝－硅酸盐尖晶石做的。因为组装要准直，所以要求精确的尺寸。典型的设计是带安装突边的小盒组成，有一些穿透的孔。大多数用铁合金，少数转向钨－铜。一种新的设计是 PIM 柯伐合金盒上有 W－Cu 板。许多 PIM 公司进入此领域，但只有很少的公司有能力跟上微电子上游不断改变设计和性能的特点。

4.2.19 体育设备

PIM工业开展的工作之一是支持体育设备的生产。刺激始于20世纪90年代初，运动员由于穿上装有PIM鞋钉的短跑鞋而创造了百米9.88秒的成绩。而后运动鞋上也采用PIM的抓齿和鞋钉。同时，作出努力生产飞镖和其它加重的体育设备，包括高尔夫球杆的基底。现在新的热潮是用PIM生产高尔夫球杆。处于生产的有钛、钛和碳化物材料、钨高比重合金平衡重块、氧化锆、钛或不锈钢的推杆头和钨－铜底板等。潜力是存在的，但还没有广泛生产。现在有一种操作加工：PIM陶瓷高尔夫球杆浸渗融熔铝，得到高刚性低重量结构。其密度比钛低，但价格较贵。

有关的发展是用PIM生产实习子弹，已经生产钨－聚合物子弹代替鸟枪子弹。为消除狩猎区的铅，拟以各种钢－聚合物、铜－聚合物材料代替。试验方案有三种：粉末聚合物子弹、脱黏和预烧结子弹和完全烧结的子弹。后两种对大多数目标物攻击性太大，而第一种成本最低。在这方面的起始订货每年数亿件，如果被用户接受，可能达到年需数十亿件。

4.2.20 电信

PIM钨零件振子广泛用于电信设备。从1994年开始应用，到2001年PIM钨高比重合金振子的生产已超过月产1 500万个。现在的售价每个不高于0.1美元。PIM另外的应用包括金属铰接和盖，还有天线陶瓷座，以及与播送站有关的零件。

光纤光缆束采用陶瓷联接器，每个售价1.25美元。这个价格并不反映PIM的价值，因为成本的大部分是烧结后的最后抛光。电信用PIM零件（不包括电话）在2002年是7 500万（±2 500万）美元。

现在手机用PIM零件已有若干个在生产（图4.3-59），某些设计超过5个PIM件。近8年来手机的年增长率17%。现在PIM在手机上进入广泛应用，包括盒盖。移动通讯产品的功能、型号更新发展很快，价格下降，成本压力可能限制PIM的应用。

蜂窝式电话的基地站是高热导材料如钨－铜的大用户。世界上广泛建立通讯系统将持续推动此应用领域向大生产量、低成本发展。同样，PIM联接器将有广泛的应用（图4.3-60）。

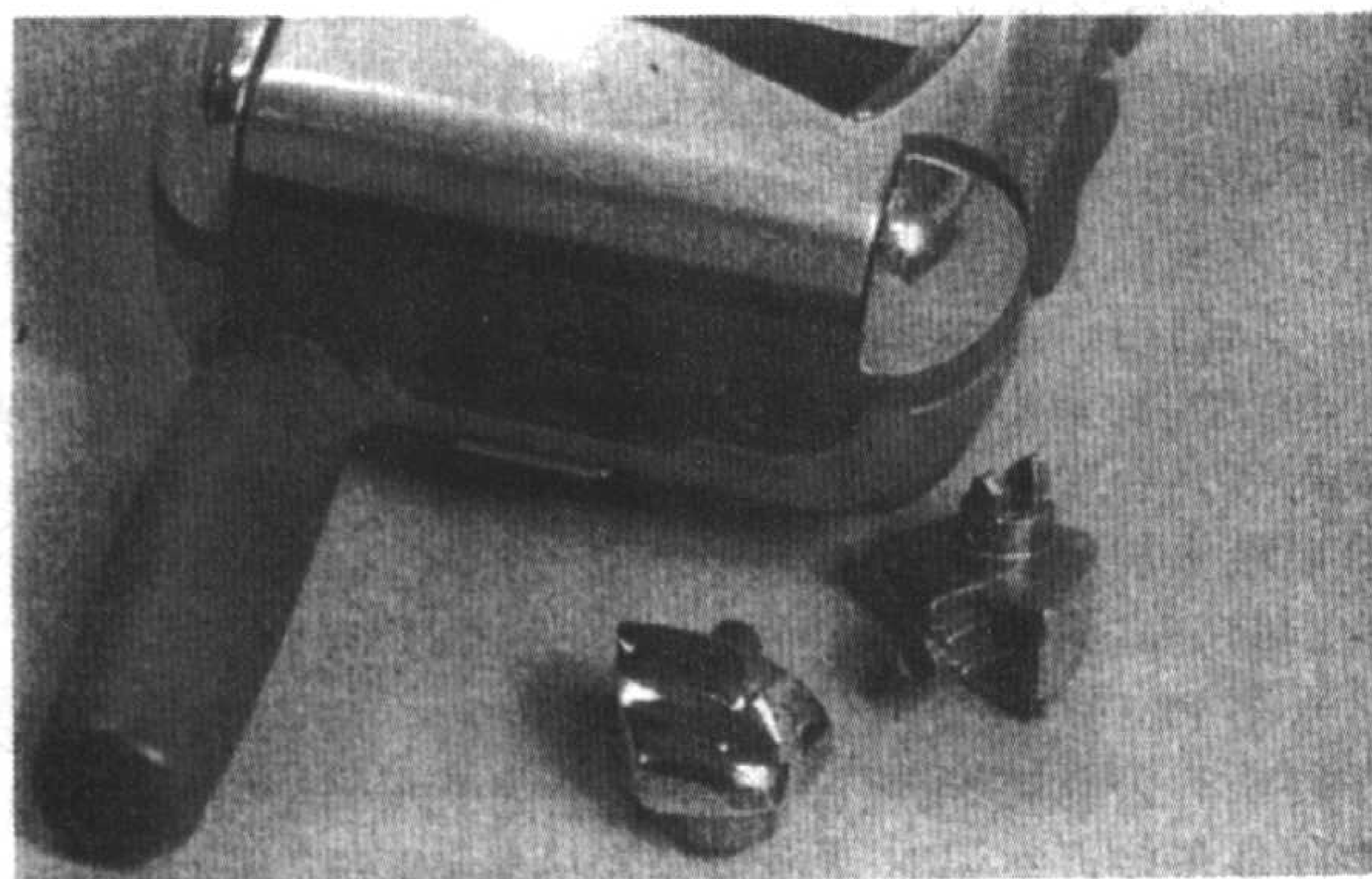


图4.3-59 手机转向节及组装实用

4.2.21 手表

世界手表工业年销售近130亿美元，PIM紧密地与许多新设计的生产有关。世界各地都有用PIM生产表扣、链粒、壳（图4.3-61）。许多大的PIM金属零件生产厂都在生产。还有一些PIM厂生产表链件。许多情况是手表公司选择内部生产。这些都是低应力零件，但要求高的表面抛光，因此应接近理论密度。20世纪90年代，表壳的生产年增长率30%，已达到饱和，而转向低成本制造方法。

手表件的材料范围从不锈钢到氧化锆－碳化钛、硬质合金和钛。生产基本上已高度自动化，大的厂有15～25台注射机昼夜运作。烧结和抛光后，表链粒名义公差是±0.3%，而后组装成表带。对于如前盖和防水结构的关键装配处要进行切削加工。

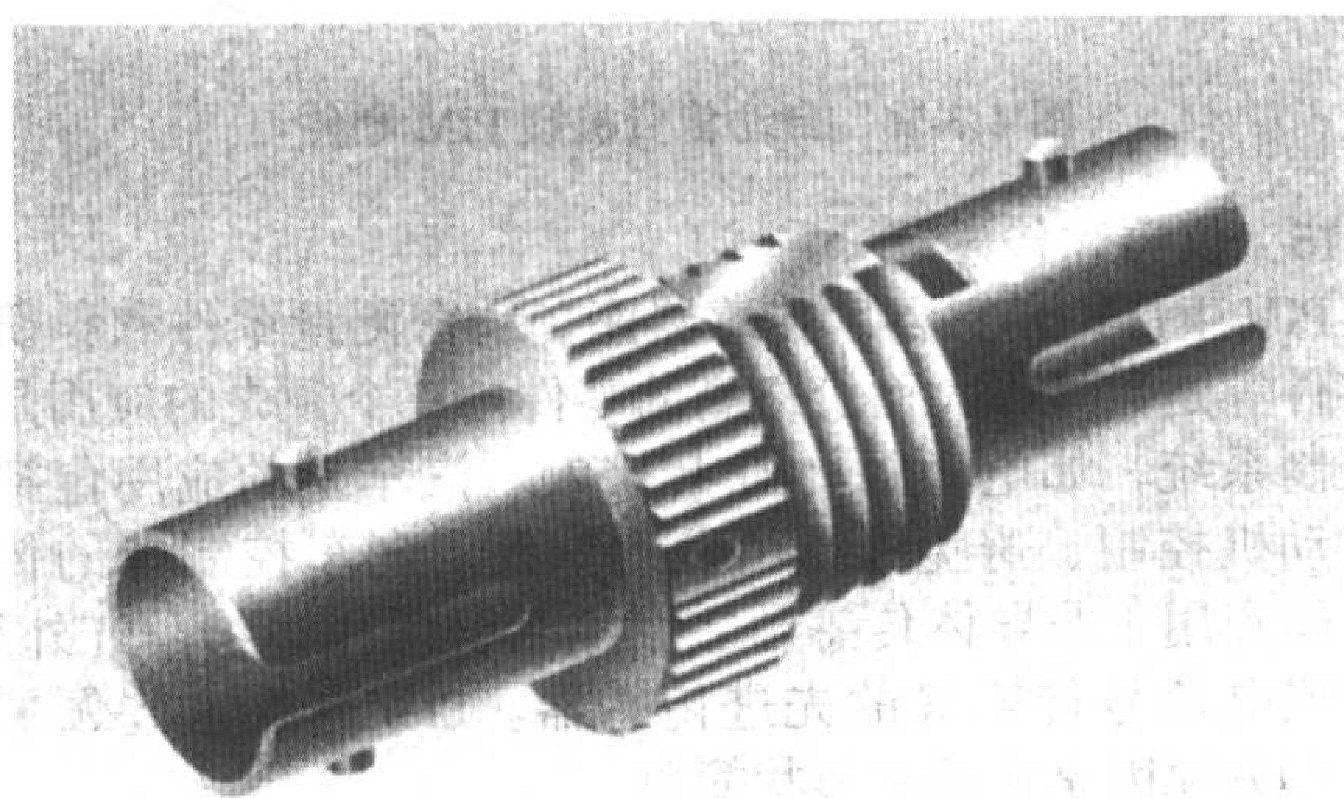


图4.3-60 PIM不锈钢光纤联接器

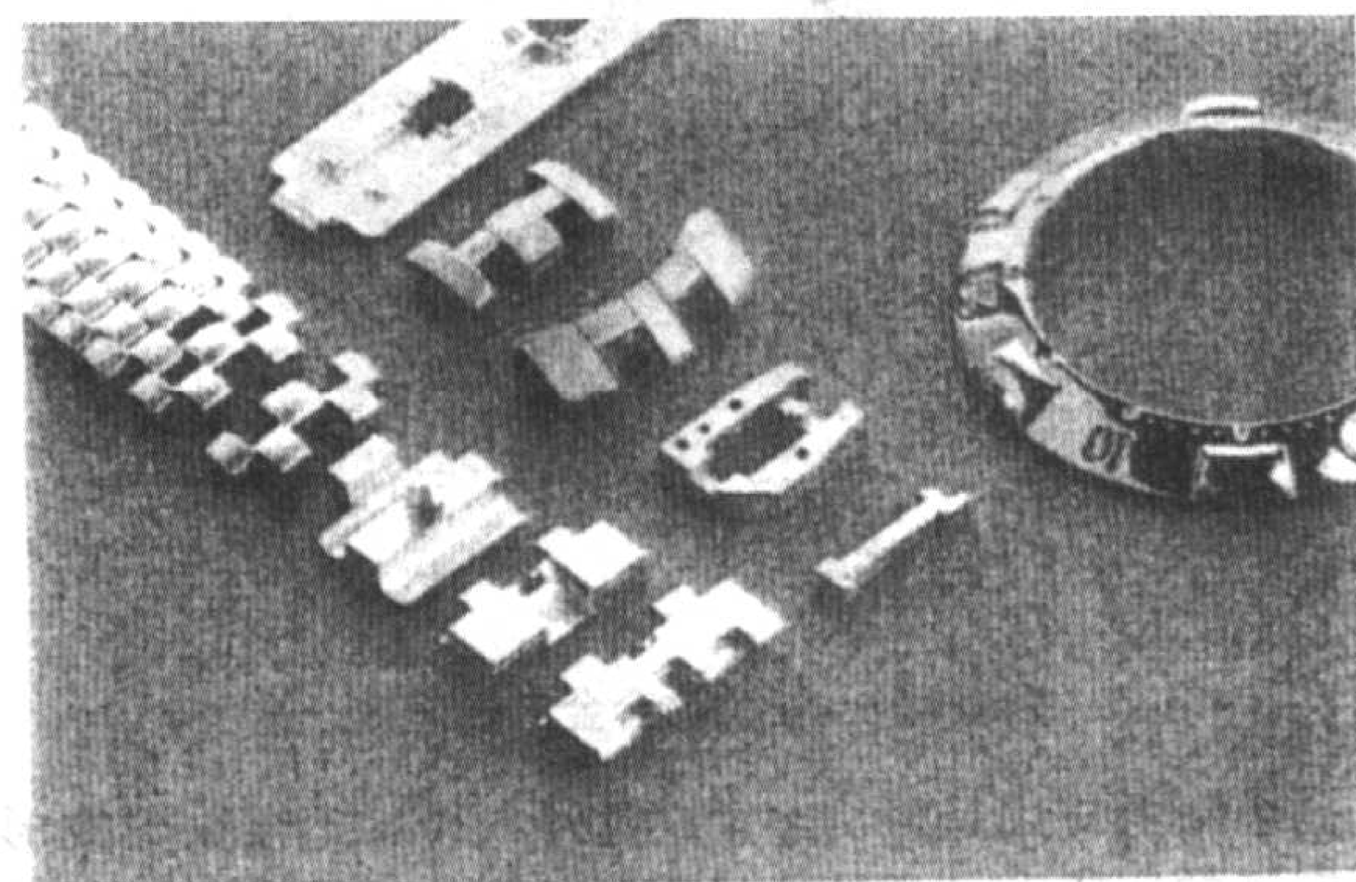


图4.3-61 PIM不锈钢手表带链节
（单个链节和组装的表带）

随着PIM生产技术水平、知名度和信任度的提高，PIM产品的应用领域日益广泛。而PIM产品的种类更是层出不穷。市场竞争要求材料性能满足使用要求，零件形状复杂以体现PIM的优点，对市场需求快速反应，生产批量大，最后体现在低成本。从正确选择合适的产品，设计出样品，到确定工艺条件参数、组织生产，是很复杂的技术和经营过程。但是，由于用户产品的更新，市场的变化，一个产品零件大订货量的稳定生产周期都不很长。

编写：曹勇家（钢铁研究总院）

第4章 烧结工艺与技术

1 固结原理与生产工艺模型

迄今为止，对烧结过程虽然进行过大量的试验研究与理论分析，但是还没有形成一个可以指导生产实践的普遍适用的理论。对于某一具体生产工艺还存在各种解释，因此，需要对实际生产烧结过程进行再认识。

金属粉末的固结一般指的是烧结，即松散金属粉末或压坯中的粉末颗粒在高温下通过冶金结合形成致密的烧结坯的过程。在该过程中，烧结使粉末颗粒实现强的结合并使混合粉末合金化。除液相烧结之外，在大多数生产过程中，烧结温度低于主要组分的熔点。

烧结过程所经历的6个可能会有交叉或重叠的阶段是：

1）颗粒间的初始结合；
2）烧结颈长大；
3）孔隙球化；
4）孔道封闭；
5）致密化与孔隙收缩；
6）孔隙粗化。

烧结过程中出现的物质迁移机理包括黏性流动与塑性流动、蒸发与凝聚、表面扩散、体积扩散和晶界扩散。影响烧结过程的最重要的因素是温度和保温时间，温度的影响尤其重要。粉末粒度、压坯的孔隙度和粉末的预合金化对烧结过程也有影响。

本节讨论金属粉末压坯在烧结过程中出现的密度、显微组织和力学性能的变化。首先指明现象上的变化，进而从驱动力和物质迁移的角度进行分析。将考察烧结均匀化、活化烧结与液相烧结机理。最后，介绍生产工艺的模型化。

在烧结过程中，压坯尺寸与密度的变化是重要的烧结现象。导致压坯密度变化的首要原因是压坯相组分的变化、合金化过程的变化或体积的变化，而不是其质量的变化。尽管在烧结中由于压坯中润滑剂的烧除，一些组元的挥发（如黄铜中的锌），以及粉末颗粒表面氧化物的还原都会使压坯质量发生变化，但是，其变化量不大，不会对压坯密度变化造成很大影响。

在研究烧结基本规律时，通过测量压坯烧结前后尺寸之差来确定压坯尺寸的变化。通常，既要考虑平行于压制方向也要考虑垂直于压制方向上的尺寸变化。从生产工艺角度来看，烧结过程中出现的最重要的尺寸变化是阴模尺寸与烧结坯尺寸之差。它是烧结坯径向尺寸的变化，也就是说是垂直于压制方向上的尺寸变化。

一般，压坯尺寸的变化导致烧结体收缩与致密化。图4.4-1是一铜压坯在不同温度下烧结时的收缩曲线。由图可以看出，随烧结温度的升高，压坯的收缩增大。

研究收缩与致密化的另一个方法是，用热膨胀仪测定压坯在烧结过程的尺寸变化，即以一恒定速率加热压坯到给定的烧结温度，并以该速率使压坯冷却到室温，连续记录压坯的尺寸变化，得到热膨胀曲线。图4.4-2为与图4.4-1相同的铜粉，以138 MPa压力压制，并以3.9℃/min恒速率加热与冷却得到的单一轴向热膨胀曲线。如图所示，从室温到315℃的这段曲线表示的是铜随温度升高而产生的热膨胀。烧结开始，收缩抵消了热膨胀，曲线偏离热膨胀走向而向收缩发展。

随着温度升高，收缩加大。当烧结温度达到925℃后，随即以与升温相同的速率冷却。冷却开始时，压坯收缩较大，而后逐渐减小，最终达到熔铸铜正常的遇冷收缩的程度。

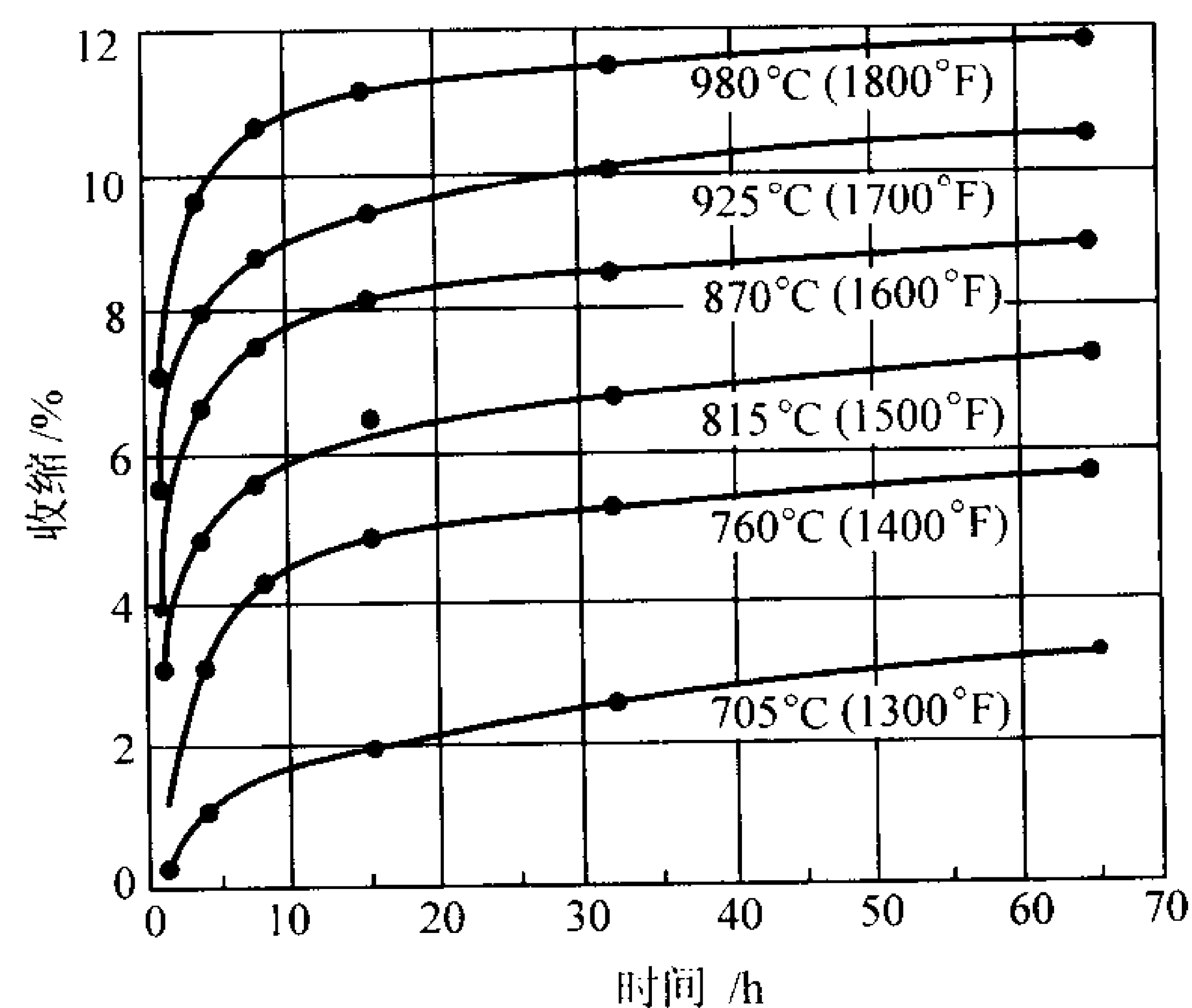


图4.4-1 粒度为 −73+43 μm 铜粉末以138 MPa压制的压坯在不同温度下烧结的收缩

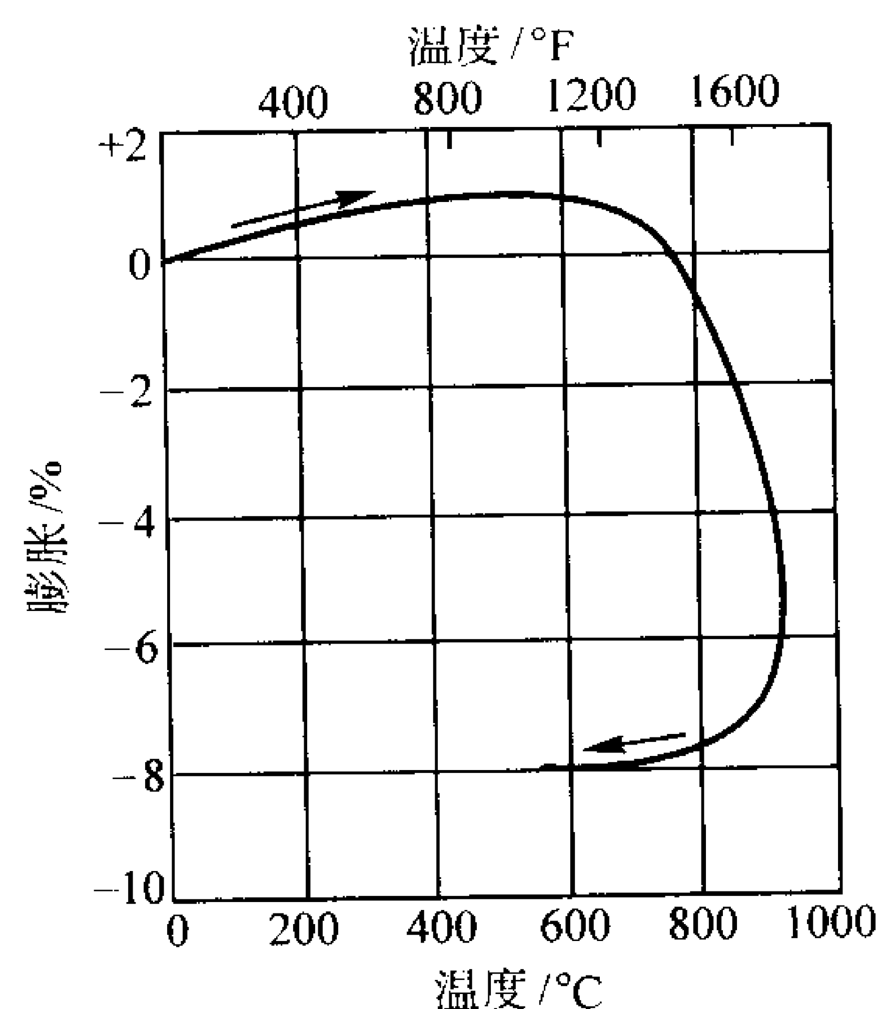


图4.4-2 铜粉压坯烧结过程的热膨胀曲线

1.1 压坯的固结

通常，金属粉末的固结要经压制将粉末制成压坯，再经烧结。不经压制，直接烧结粉末的过程叫做“松散粉末烧结”。这种烧结除了作为研究烧结机理的模型试验之外，还适于某些特殊的粉末冶金应用，如青铜过滤器和多孔性电极的烧结。另外，对于粉末注射成形而言，一旦去除黏结剂之后，所有零件的烧结都是由压坯内松散粉末烧结开始的。

最简单的一类烧结是一元金属粉末的烧结，或均匀固溶合金粉末（α-青铜粉或奥氏体不锈钢粉）的烧结。用粉末冶金技术，可以通过按所需比例混合两种或两种以上粉末生产预定成分的合金。所混合的粉末可以是纯元素粉或是含有两种或更多合金元素的预合金化粉。如果用混合元素粉的方法制备均匀合金的话，必须严格控制烧结过程以获得所需的均匀化程度。

使用预合金化粉是另一种合金化方法。预合金化粉通常是用雾化法生产的。高压气体或液体喷射冲击熔化的合金液流，将合金液流破碎为小液滴而后凝固成粉末。因此，每一个粉末颗粒的化学成分与最终产品的化学成分相同。

1）元素粉末的均匀化　在用元素混合粉生产烧结合金的过程中，不同粉末之间的化学成分均匀化是通过元素的互扩散完成的。通常，这是一种化学元素的固态扩散过程。例如，铁与石墨混合粉，通过烧结可以达到完全的均匀化，这是由石墨在烧结温度下固溶到 γ-Fe（奥氏体）中之所致。

使用预合金化粉生产烧结合金有利于均匀化过程的进行。但是应当注意，由于预合金化粉末的硬度和强度较高，在室温压制时，生坯的密度和强度较低，而化学成分与合金相同的元素粉混合粉末的生坯密度及强度较高。而且，用混合粉的方法可以很容易地调整合金成分。一般地，可以得到化学纯度很高的元素粉末混合粉。而对于预合金化粉，由于在雾化过程之前的熔化过程中控制不当，可能会将杂质带入到雾化粉末之中。

均匀化的主要目的是利用高温加热消除成分的不均匀性。因此，完全均匀化需要的高温烧结时间比一般烧结更长。这可能增加生产成本。需要很好斟酌所需要的均匀化程度，以将生产成本控制在一个合理的范围之内。另外，在许多烧结过程中，一种化学元素比另一种化学元素扩散得快，这往往导致压坯的长大及尺寸增大。

2）活化烧结　在某些情况下，压坯是由一种高熔点的粉末和少量的低熔点的粉末组成，例如，钨粉中添加有少量镍粉。在远低于两者的熔点下烧结，这种压坯会比在没有少量添加剂的更高温度下烧结致密化得更快。这种烧结叫做活化烧结。在本章后面将予以讨论。

3）液相烧结　混合粉压坯可以在形成一定量液相的温度烧结，这叫做液相烧结。液相烧结可以加速烧结过程，缩短烧结时间，因此在工业生产中得到广泛应用，诸如铁、铜、钨、钴及硬质合金。液相量不能太多，液相靠毛细力存留在压坯骨架中，同时压坯还要保持其形状。在整个烧结过程中都存在液相的烧结，叫做常存液相烧结，如由钨粉、镍粉和铁粉组成的压坯（称之为"比重合金"）的烧结，又如由难熔金属碳化物粉和钴粉组成的压坯（称之为"硬质合金"）烧结。在烧结过程中，小颗粒在液相中溶解，而后在大颗粒上再沉淀起着重要作用。这个过程常被称做液相烧结的溶解-再沉淀过程。

瞬时液相烧结指的是在升温过程中形成的液相，通过互扩散进入固相，如铜-锡粉末压坯的烧结。在铜-锡压坯的烧结过程中，锡成为瞬时液相，最终形成 α-青铜固溶体。

4）加压烧结　最简单的加压烧结是单轴向热压。一种方式是于炉子内加热粉末与模具，同时对模冲施加外部压力。热等静压是另一种广泛应用的加压烧结（由于是利用高压气体促进致密化，有时又称为气压结合）。在等静压过程中，将待压粉末装于一薄壁包套之中，抽真空。包套在等静压温度下具有气密性和高的塑性。高压室内的高压气体在烧结温度下对包套各向均匀地施压。金属粉末在高温和高压同时作用下迅速地致密化。其细节将在本卷的"金属粉末热等静压"一节加以介绍。

1.2　收缩与致密化

大多数单相金属粉末压坯在烧结过程中会收缩而不胀大。烧结温度越高，烧结时间越长，压制成压坯的粉末的粒度越细，压坯的生坯密度越低，烧结收缩就越大。对于给定的粉末粒度，压制成一定密度，在同样的烧结温度下，烧结同样的时间，具有体心立方结构的金属（如钨和钼）粉末压坯，比具有面心立方结构的金属（如铜煌镍）粉末压坯收缩大。

一般，在 γ-Fe（面心立方结构）的温度区间烧结铁粉压坯。其原因在于碳作为重要的强化元素，可溶于面心结构的铁中而在体心结构铁中溶解度很低。具有通常工业粉末粒度分布的铁粉，压制成生坯密度为 6.6～7.1 g/cm^3 的压坯，在 1 100～1 200℃下烧结 0.5～1 h，其收缩不到 1%。如果在铁粉中加入某些合金元素，可能使压坯胀大。尽管收缩不大，铁粉压坯已烧结得很充分，具有足够高的力学和物理性能。这对生产铁与钢基结构零件是非常重要的。如果收缩太大，就会给控制零件的最终尺寸精度带来困难。

由图 4.4-2 示铜粉压坯的烧结收缩曲线可以看出，烧结温度越高，烧结时间越大，铜粉压坯的收缩越大。就烧结速率而言，往往烧结一开始收缩速率很大，然后随烧结时间的延长收缩速率降低。烧结温度越高，收缩速率降低得越快。因此，提高烧结温度比延长烧结时间能更快地获得高的烧结体密度。

在另外一些粉末冶金零件生产中，却需要较大的烧结收缩，以便达到接近材质的理论密度。如用细的钨粉，压制后的生坯密度为 11 g/cm^3，在接近熔点的温度下烧结，经过 15%的线收缩，烧结体密度达到 18 g/cm^3，接近纯钨的理论密度 19.3 g/cm^3，随后，钨的烧结坯经旋锻和拉拔而制成钨丝。显然，在这种情况下，不需要对烧结坯的尺寸变化进行精确控制。

1）粉末粒度对收缩的影响　粉末粒度是影响收缩的另一因素。如图 4.4-3 所示，在 276 MPa 压力下压制并在 865℃烧结的铜粉压坯的密度随烧结时间的增长而增大。-44 μm 的铜粉压坯比 -75+100 μm 铜粉压坯的致密化速率快得多。

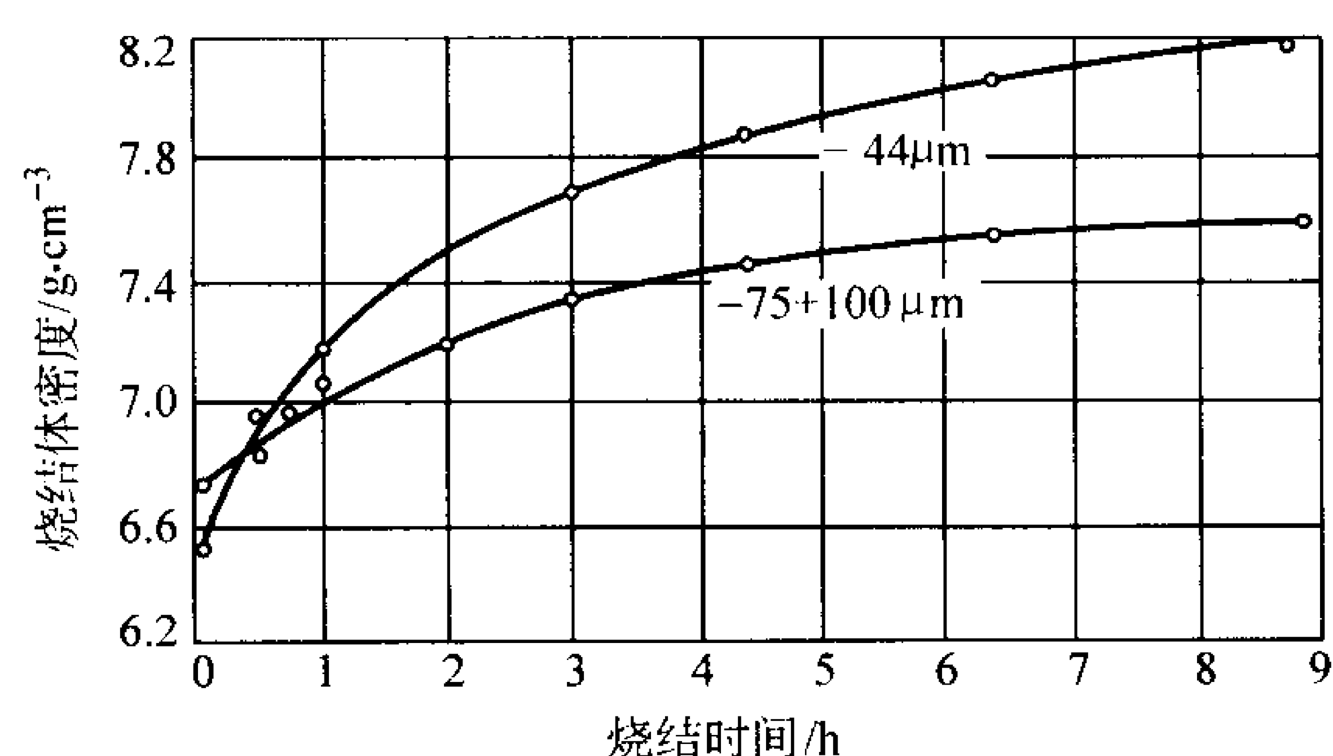


图 4.4-3　电解铜粉压坯的密度与烧结时间的关系
两种粒度分别为 -75+100 μm 和 -44 μm，粉末压坯于 865℃烧结

2）生坯密度对烧结密度的影响　对于单一相金属粉末压坯，最后一个影响致密化的因素是其生坯密度。压制压力决定生坯密度，因此也可以说，压制压力影响致密化。图 4.4-4 示出羰基镍粉压坯在不同温度下烧结后烧结体密度与压制压力的关系。压制压力越大，烧结收缩越小，亦即由生坯密度到烧结体密度的变化越小。但是，生坯密度较高的压坯其烧结体密度也较高。

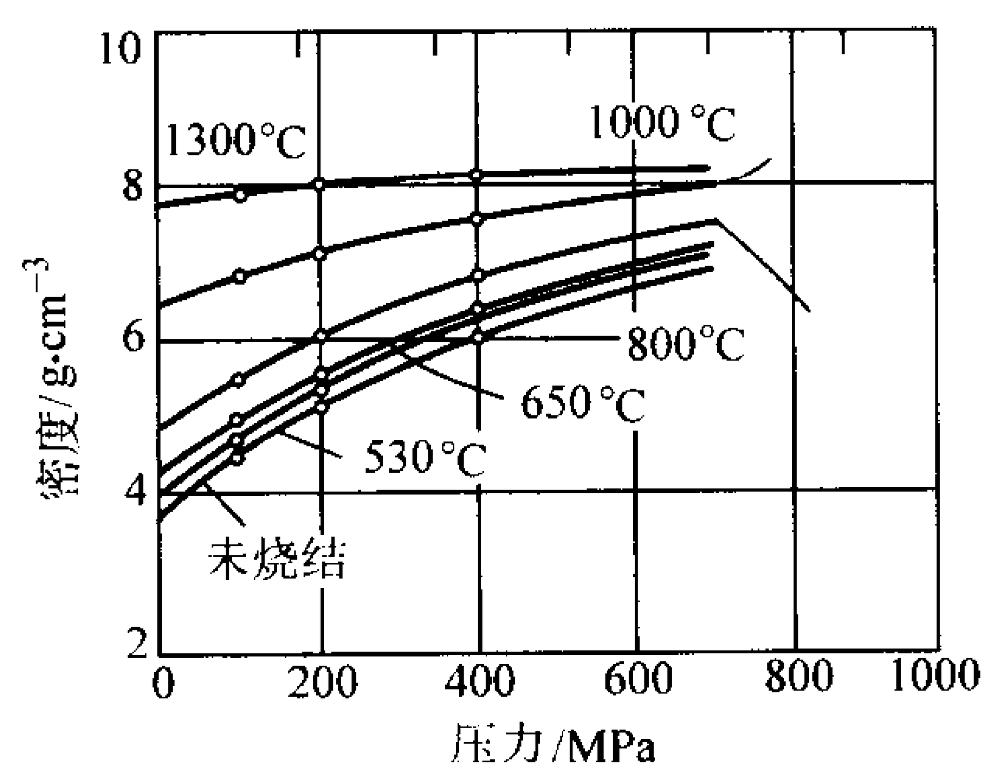


图 4.4-4　羰基镍粉压坯的烧结体密度与压制压力的关系
在不同温度下烧结 2 h

3）烧结过程中的胀大　对于一些软的金属粉末（如铜粉）制成的压坯有一点需要注意，就是当压制压力过高，生坯密度过高时，常常发生烧结体体积膨胀而不是收缩的现象。这类体积膨胀是由于气体在压制过程中被截留在封闭孔隙中，烧结过程中发生气体体积膨胀，和孔洞内表面氧化物被氢还原产生的水汽无法逸出而造成的。对于较硬的粉末，由于难以压制，生坯密度较低，不会发生此种现象。

1.3 显微组织

金属粉末生坯的显微组织呈现了所用粉末颗粒与孔隙的轮廓。取决于所用粉末的粒度分布，显微组织中的粉末颗粒及孔隙会有或宽或窄的尺寸分布范围。如果粉末是多晶体结构，还可观察到颗粒内的晶界。粉末颗粒可能被压扁和变形，这取决于粉末特性和所用压制压力的高低。在单轴向压制时，会形成扁平的孔隙。在以后的烧结过程中，这些扁平的孔隙可能造成各向异性的尺寸变化。图 4.4-5 示出在 180 MPa压力下压制的一个铜粉生坯的显微组织。由图可以看出，所用铜粉的粒度分布范围很宽，一些颗粒内部还有孔隙。大多数颗粒间界亦清晰可见。该压坯在远低于充分烧结所需温度的 705℃下烧结 15 min，其显微组织如图 4.4-6 所示。比较图 4.4-5 与图 4.4-6 可以看出，其主要区别是，在705℃下烧结的压坯显微组织中粉末颗粒中的孔隙形状发生了圆化。由于烧结温度太低，粉末颗粒还没有充分结合。但是，该压坯已具有相当的强度。

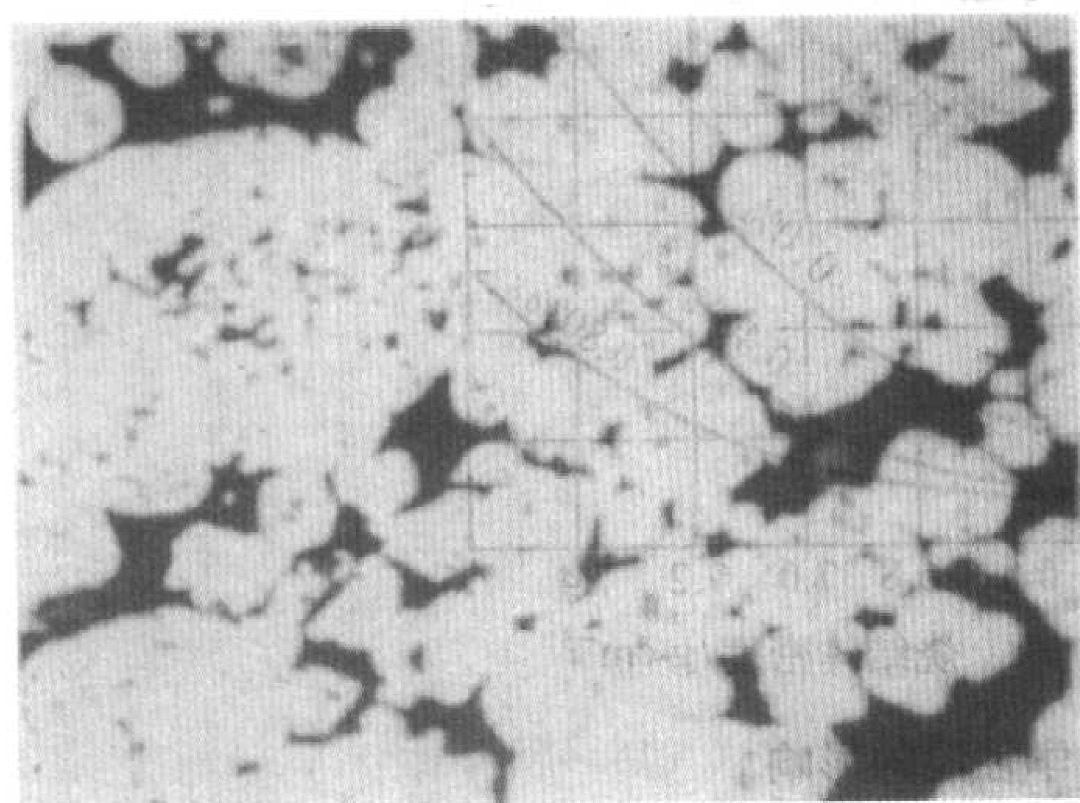


图 4.4-5　在 180 MPa 压力下压制的铜粉生坯的显微组织　未腐蚀 450×

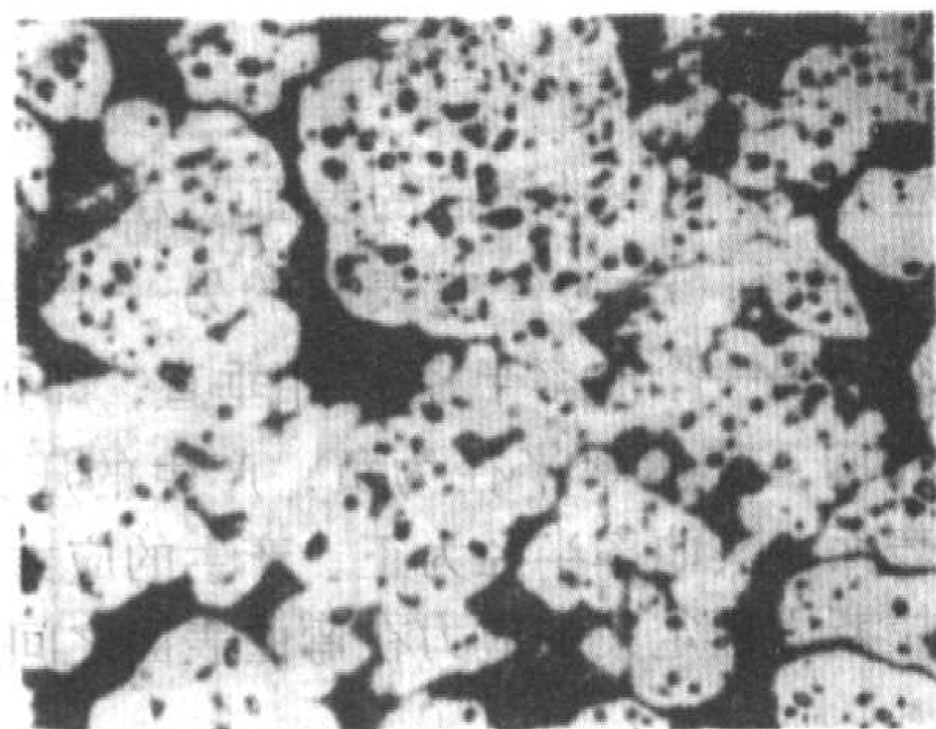


图 4.4-6　在 180 MPa 压力下压制的，经 705℃烧结 15 min 后的铜粉生坯的显微组织　未腐蚀 450×

图 4.4-7 示出铜粉压坯经 980℃烧结 30 min 的显微组织。试样被腐蚀以揭示晶界。晶界不再是断续的，而是成为像铸锻铜一样的连续网状晶界。孔隙被镶样材料填充。孔隙不再是尖角和不规则形状，发生了球化。对于由更细的粉末压制的压坯可以观察到孔隙形状完全球化。

由生坯显微组织到充分烧结体的显微组织的过渡，取决于烧结温度和烧结时间。与铸锻铜冷加工退火再结晶相比较，充分烧结的铜粉末压坯所需的烧结温度明显高于铸锻铜的再结晶温度。铸锻铜冷加工的程度对其显微组织的演变和再结晶温度有明显影响，而粉末压制压力对烧结体组织的演变和烧结温度的高低影响不大。

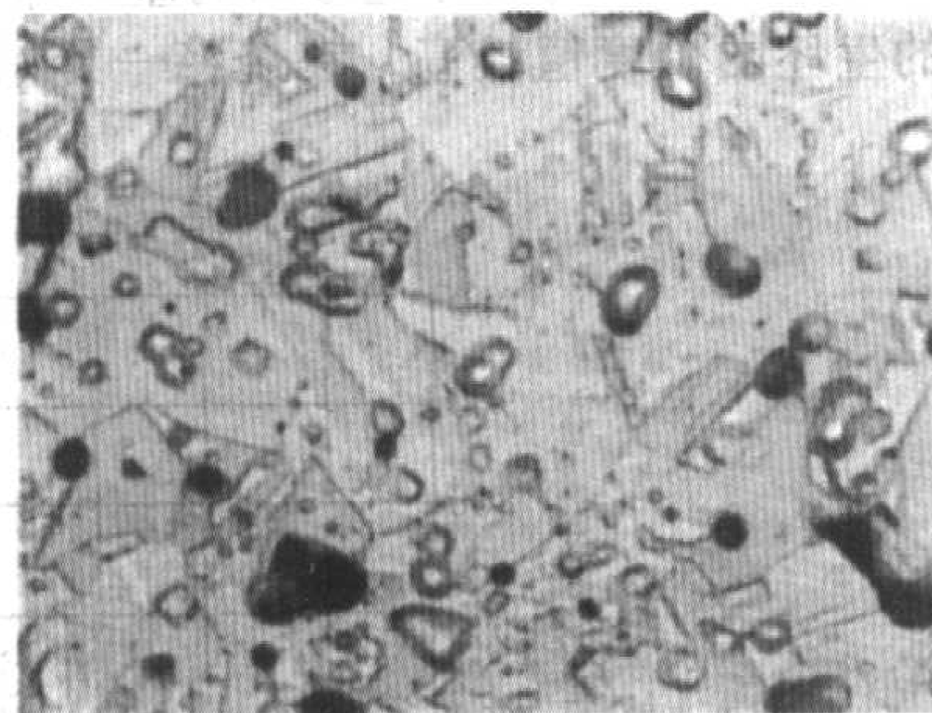


图 4.4-7　在 180 MPa 压力下压制的，经 980℃烧结 30 min 后的铜粉生坯的显微组织　铬酸钾腐蚀 500×

充分烧结的金属粉末压坯的发展需要一定的晶粒长大。晶粒越过原颗粒间界生长，粉末颗粒的接触面积不断地增大。但是，颗粒间接触面积的增大受到孔隙的限制。压制过程造成的粉末颗粒的应变硬化对晶粒生长和接触面积增大影响不大。因为，在到达烧结温度之前，应变硬化已被消除。较高的压制压力对晶粒生长的影响在于它增大了粉末颗粒的初始接触面积。

1.4 力学性能

粉末冶金结构材料的力学性能除了取决于工艺过程的设计与考虑外，还取决于材料的成分、密度和热处理能力。零件最终的密度用 g/cm³ 表示，也用相对密度（%理论密度）表示，后者为粉末冶金材料的密度与相应致密材料的密度之比。密度是影响粉末冶金材料性能最重要的因素。相对密度低于 75%的粉末冶金零件为低密度零件，高于 90%的为高密度零件，二者之间的是中密度零件。一般地，结构零件的相对密度范围在 80%～98%以上。含油轴承的密度在 75%左右，过滤器元件的密度低到 35%。

如图 4.4-8 所示，粉末冶金零件的力学性能因其密度的增高而得到改善。图 4.4-8 示出镍钢烧结态密度对力学性能的影响。该零件使用的是电解铁粉，密度大于 6.6 g/cm³ 的零件都经过二次压制和二次烧结。如果使用其他铁粉与其他工艺，结果将有所不同。零件供应商将根据所要求的最低抗拉强度，选择合适的粉末、足够高的密度和可行的工艺来保证用户要求。

1）横向断裂强度　生坯与烧结过的压坯的横向断裂强度按一定技术标准测定。生坯的横向断裂强度按美国材料与试验学会标准 ASTM B 312 和金属粉末工业联合会标准 MPIF15 测定。烧结坯的横向断裂强度按 ASTM B 528 标准和 MPIF 35 标准测定。生坯的横向断裂强度相当低，一般低于 15 MPa。烧结过的压坯的横向断裂强度比生坯的高得多，至少高 20 倍。对于许多烧结合金，其横向断裂强度是其抗拉强度的 1.5～2.2 倍。

尽管横向断裂强度不是结构零件设计考虑的事项，但是，对于较脆的粉末冶金材料，横向断裂强度仍可作为比较材料强度的一种方法。例如，低密度高碳烧结钢通常较脆，因此可以用横向断裂强度来评价这种钢。

2）强度与韧性　接近全致密的粉末冶金材料的强度与同成分的铸锻材料的相当。强度随密度的减小而降低。但是强度的减低速率比塑性（伸长率和断面收缩率）和冲击韧度的减低速率小。通常，粉末冶金材料的塑性和冲击韧度比同成分的熔铸材料低很多。只有相对密度达到或超过 99%的粉末冶金材料的塑性和冲击韧度才能达到同成分的铸锻材料

水平。不过，还是可以达到或超过多种铸造合金的力学水平的。

3）硬度 用常规压痕硬度如布氏硬度法测定生坯与烧结坯的硬度，其结果不像力学性能方面的差别那样大。在高压力下压制的生坯的硬度值较高，在烧结一开始有所减小，因为压制过程中产生的应变硬化被消除。接着，随着烧结温度升高，压坯密度增加，其硬度值又增高。在低压制力下压制的压坯的硬度一直随烧结温度升高而增加。图4.4-9示出了这种变化趋势。它是在高、中、低三种压制压力下压制的羰基铁粉压坯的硬度与烧结温度的关系。

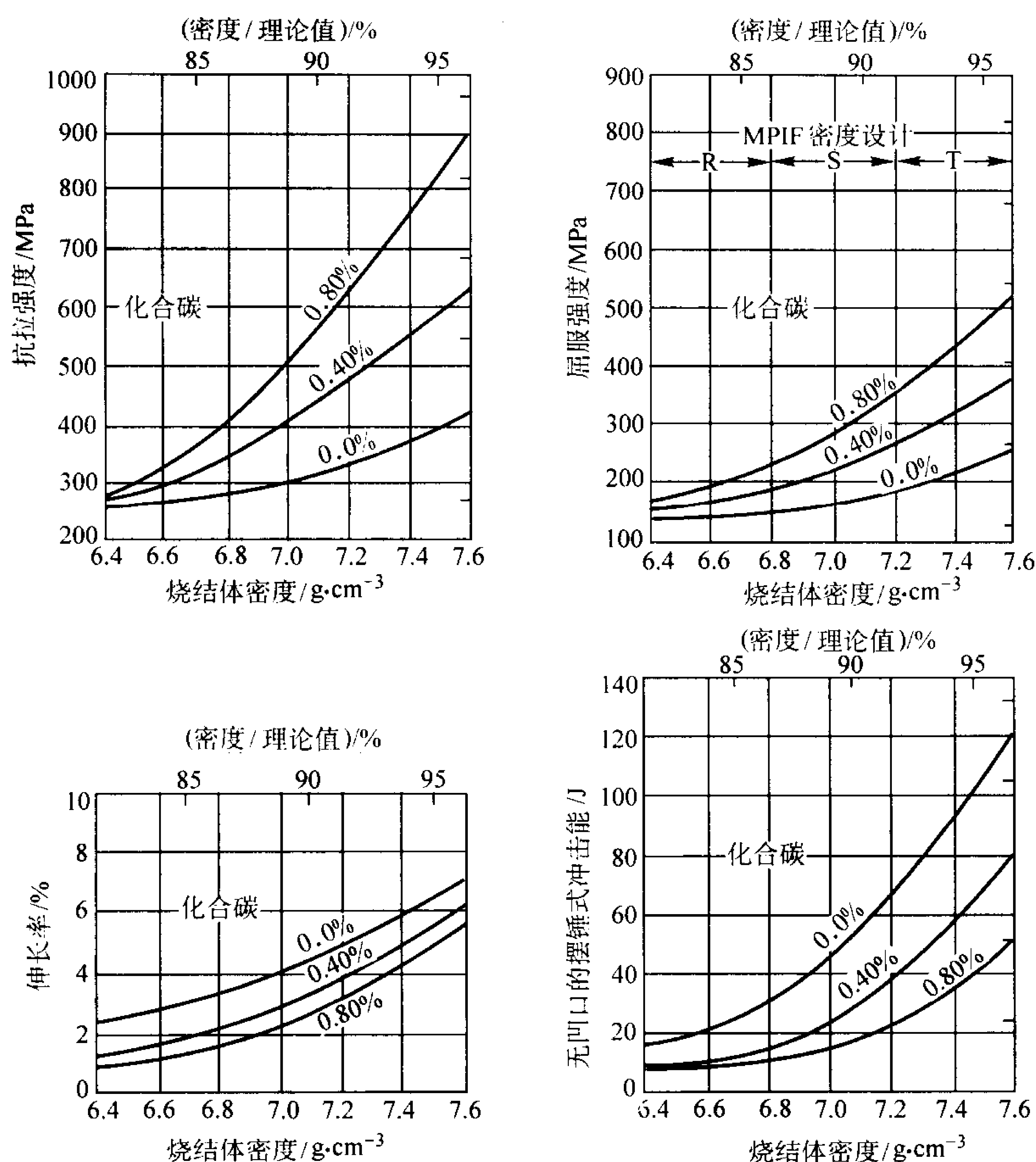


图4.4-8 密度对含4%Ni的烧结钢的力学性能的影响

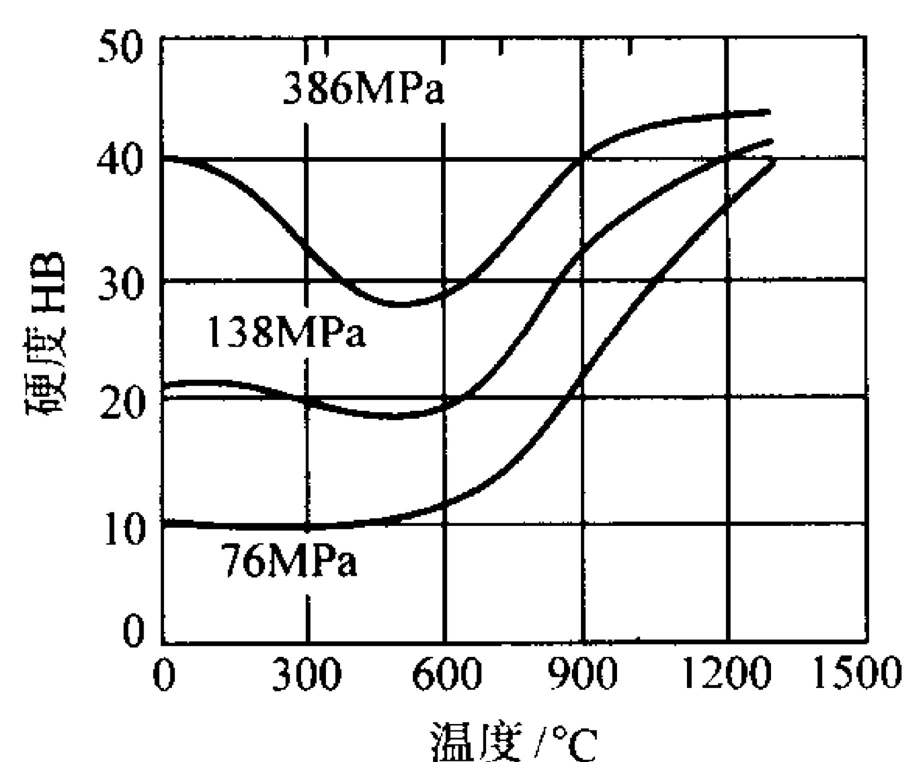


图4.4-9 羰基铁粉压坯的布氏硬度与烧结温度的关系

压制压力76，138，386 MPa 烧结时间2 h

1.5 单元系金属粉末压坯的烧结

以上讨论的单元系金属粉末烧结过程发生的各种变化，都是在系统基本的烧结驱动力作用下完成的。粉末压坯是一个大量粉末的集合体。烧结的基本驱动力是粉末颗粒间表面张力和界面张力，即粉末比表面能和比界面能造成的毛细力。这些张力作用于颗粒的弯曲表面则产生应力。在烧结过程中，这些应力总是力图减少粉末系统的表面和界面面积。毛细力是烧结过程的基本驱动力。

在单元系中，表面张力（比表面自由能）与弯曲表面的应力的关系由拉普拉斯方程给出：

$$\sigma = \gamma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \tag{4.4-1}$$

式中，σ为应力；γ为弯曲表面的表面张力；r_1为弯曲表面的一个主曲率半径；r_2为弯曲表面的另一个主曲率半径，该主曲率半径与另一个曲率半径r_2相垂直，即正交。

对于凸表面，其曲率半径为负，产生的压力为拉伸压力；对于凹表面，其曲率半径为正，产生的应力为压应力。

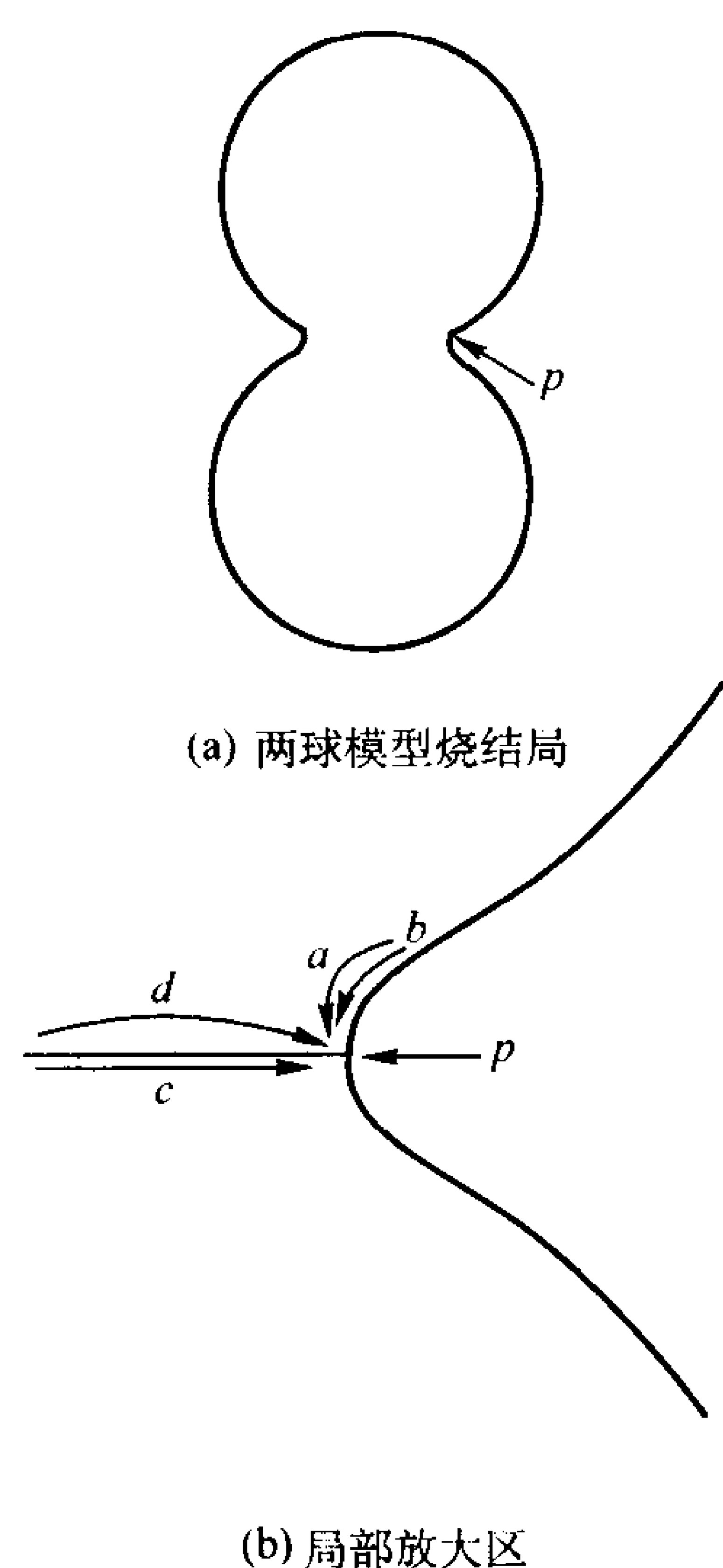
被拉普拉斯方程定义的应力在弯曲表面之间造成了化学位梯度：

$$\Delta\mu = \sigma\Omega \tag{4.4-2}$$

式中，Ω为原子体积。

在化学位梯度的影响下，物质（原子或空位）将发生定向运动，称之为物质迁移。对于金属粉末系统，扩散流动是最重要的物质迁移机理。扩散以空位概念为基础。金属晶格中存在空位。空位总是由高浓度区迁移到低浓度区，晶体内某一区域空位浓度的变化取决于温度和应力水平的高低。从温度上讲，当接近金属熔点时，每10 000个占据的晶格节点中就会产生一个或几个空位。从应力上讲，高度弯曲的凸表面的空位浓度低于凹表面的空位浓度。平表面的空位浓度也

低于凹表面的空位浓度。于是，在凸表面和凹表面之间，平表面与凹表面之间就存在着空位梯度。空位由凹表面运动到凸表面，或由凹表面运动到平表面，原子就在反方向上产生等量运动，或由凸表面到达凹表面，或由平表面运动到凹表面。原子由颗粒的凸表面到达烧结颈凹表面的扩散为表面扩散。原子由颗粒间形成的晶界平表面运动到烧结颈凹表面为晶界扩散。原子由颗粒内部运动到烧结颈凹表面为体积扩散。图 4.4-10 示出两球烧结在一起与烧结颈部区的原子扩散路径。如图 4.4-10 所示，路径 a 示出原子体积扩散从颗粒内部到达晶界和颈部凹处，路径 b 示出原子由表面扩散到晶界和烧结颈凹处，使孔隙圆化。路径 c 示出原子从平的晶界向凹的颈部扩散。路径 d 示出原子由晶界通过体积扩散流向凹的颈部。凹的颈部处，由于原子的不断积累造成烧结颈生长。晶界上的原子向颈部扩散，颈部凹处的空位向晶界扩散，并在晶界湮灭，从而使两个烧结颗粒相互靠近而发生烧结收缩。



(a) 两球模型烧结局

(b) 局部放大区

图 4.4-10　两球模型烧结颈和局部放大区
（a、b、c、d 显示不同的原子扩散路径）

确切地计算各种扩散速率是非常困难的，因为在扩散过程中，颈部和颗粒的形状不断地发生着变化。尽管如此，一些研究用模型烧结的方法，利用表面自由能和界面自由能数据，从理论上计算了孔隙圆化和收缩速率，其计算结果与试验结果相当吻合。

已建立了烧结初期、烧结中期和烧结末期的数学模型。烧结初期的数学模型成功地解释了烧结过程的物质迁移机理。烧结中期与烧结末期的烧结动力学模型较为复杂，尤其在烧结中期，由于孔道的形成和孔隙封闭，使压坯内孔隙的几何形状和分布变得很复杂。关于这方面，可以进一步阅读一些相关专著，了解其理论进展。

1.6　烧结均匀化

用粉末冶金技术可以生产多种合金。既可以用均匀的预合金化粉末，也可以按合金要求的化学成分，由元素粉末配制，通过混合、成形和烧结的方法生产。从化学角度讲，一般压坯是由富溶质粉末颗粒（或是元素粉末，或是预合金化粉末）和与分布在其周围的溶剂粉末颗粒（通常具有合金的主要成分）构成。富溶质颗粒细而弥散，可以实现迅速的化学成分均匀化。对于给定的合金成分，可以通过适当的混粉操作和选取最佳粉末粒度比来增加富溶质颗粒弥散分布的程度。一般地，富溶质颗粒越细，其弥散得越好。当富溶质颗粒的比重与溶剂颗粒的比重相差很大时，容易造成粉末混合不均；需要选用适当的粒度比来提高粉末混合的均匀程度。

烧结促进溶质原子向溶剂基体颗粒中扩散，同时也促进溶剂原子由溶质颗粒中扩散。这是一种互扩散。压坯可以被看作是由许许多多的小的溶质和溶剂颗粒扩散偶组成。在烧结过程中，遍及粉末压坯各处都有局部扩散偶互扩散发生。在烧结温度下，烧结足够长的时间后，压坯的化学成分就将达到要求的平均成分，实现均匀化。

均匀化过程中烧结体密度因烧结温度与时间而发生的变化，与单元系金属粉末压坯的烧结体密度的变化有所不同。在单元系金属粉末烧结过程中，由于成分单一，扩散是空位流和原子流的等量扩散。等量扩散造成孔隙收缩，压坯致密化。在均匀化过程中，是两种不同的原子流和空位流的互扩散。两种不同的原子流的扩散系数不同，将造成在一个方向上的原子流与空位流的不等量扩散。在扩散偶的某一侧将有空位的聚集，形成所谓的柯肯道尔（kirkendall）孔隙。柯肯道尔孔隙的形成将导致压坯胀大而不是收缩。镍粉与铜粉混合粉（含 0.19 原子分数铜）压坯在 850℃烧结 1 h 和 24 h，都会形成大的柯肯道尔孔隙。

图 4.4-11 示出一种镍粉与铜粉混合粉压坯烧结体的密度与烧结温度及烧结时间的关系。一开始压坯密度增大，而后减小，直到减小到一个稳定值。压坯密度增大的一段曲线内，是烧结初期各种物质迁移机理在起作用，导致孔隙收缩与压坯致密化。随后，压坯密度减小，表明形成了柯肯道尔孔隙，造成压坯胀大。在随后的一段烧结过程中，柯肯道尔孔隙的形成和使孔隙收缩的各种物质迁移机理的作用互相抵消，使压坯的烧结密度处于一稳定值。

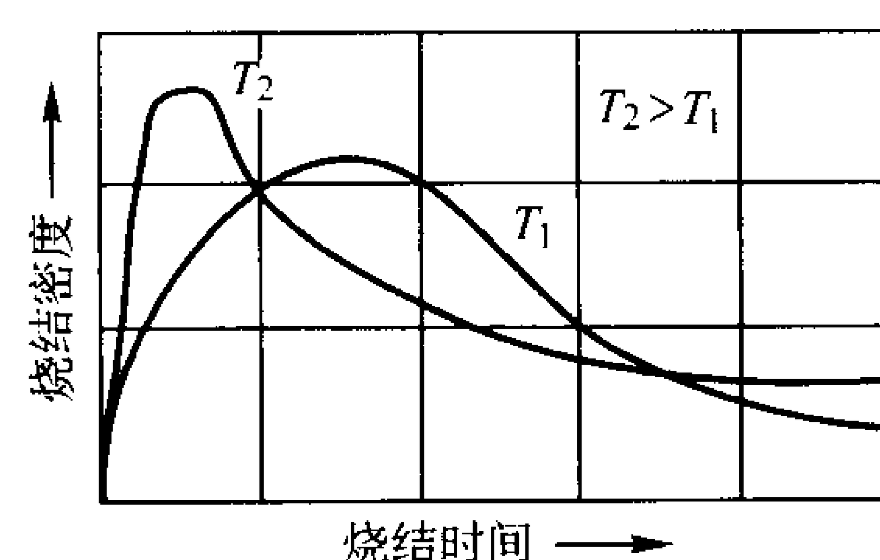


图 4.4-11　镍－铜压坯均匀化过程中烧结密度的变化

铁粉和石墨粉混合粉压坯中奥氏体的形成是完全均匀化的另一个例子。通常压坯的烧结收缩不大。在烧结温度 1 100℃下。碳在 γ－Fe 中有很高的扩散性，导致在烧结末期，压坯形成均匀的奥氏体。以中等速率冷却到室温的过程中，奥氏体发生相变。具有共析成分（含 0.8% C）的烧结钢的显微组织由片状铁素体和渗碳体组成。除了有少量残留孔隙外，这一显微组织与铸锻钢的显微组织相同。

下面一些材料常数与工艺参数，影响均匀化过程中压坯收缩致密化或胀大非致密化的速率与程度：

1）粉末颗粒的扩散活性；
2）粉末颗粒的粒度；
3）原料粉末的杂质含量；
4）压坯的平均成分；
5）压制压力；
6）压坯内截留的气体。

对于一个具体的均匀化处理，这些因素将使压坯的烧结

体密度与烧结时间的关系发生变化。对于多元系粉末的烧结，情况将变得更加复杂。

1.7 粉末、合金系与均匀化变量

粉末特性对粉末压坯化学成分均匀化动力学有重要影响。粉末粒度的大小决定了溶质原子及溶剂原子互扩散距离的长短。很细的粉末，如由亚微米氧化物还原制备的金属粉末，以及用机械合金化法制备的合金粉末，其很小的颗粒尺寸能够保证烧结合金的充分均匀化。

弥散分布的溶质颗粒的化学成分也对均匀化动力学有重要影响。如果在这些溶质颗粒内已固溶了部分溶剂原子，将会大大缩短原子互扩散的距离。例如，对于镍-铜合金，如果将铜粉颗粒弥散于成分为50%铜和50%镍基体中，则基体在达到同样平均成分的混合粉中所需要的镍含量就会减小。镍和铜的互扩散的距离相应减小。

多元合金系统具有多个固溶相，其互扩散需要用多个组元的扩散系数来分析。从均匀化角度来讲，其动力学将非常复杂。因为每一个组元原子的扩散都要取决于其浓度梯度，并受其它组元的浓度梯度的影响。即便对于一个二元系统，如果有多相共存的话，也必须考虑每一相溶质的溶解度和其互扩散系数。通常很难得到这些物理化学参数，必须将问题加以合理的简化。例如，假定是单相二元系。同样，如果在均匀化过程中出现瞬时液相，情况也将变得复杂，也必须有所假定。

达到期望的均匀化程度所需烧结时间主要取决于烧结温度，因为互扩散系数 $\tilde{D}$（具有时间平方的长度量钢）按指数规律取决于温度：

$$\tilde{D} = D_0 e^{-Q/RT} \tag{4.4-3}$$

式中，D_0 为指前因子；Q 为扩散激活能；R 为气体常数；T 绝对温度。

例如，与镍大部分固溶的元素，在接近液相线的温度下，每增加50 K，其扩散系数增加一倍。达到实际完全均匀的总的烧结所需时间 t 与 $\tilde{D}$成正比：

$$t = kl2\tilde{D} \tag{4.4-4}$$

式中，l 为弥散颗粒的平均直径；k 为常数，取决于合金系统、粉末颗粒成分和合金名义成分，对于完全固溶系的元素粉末的4对1的混合粉，k 约为0.2。

可以看出，均匀化温度和弥散颗粒间的距离是控制均匀化动力学的最重要的因素。

对于一合金系统，粉末的混合与加工硬化也对均匀化动力学有影响。用式（4.4-4）可估计达到粉末理想混合程度所需的混粉时间。不恰当的混粉工艺以及不适当的粉末粒度或密度的匹配都不能使粉末到达充分的混合。某些溶质颗粒与某些溶剂颗粒相距过远，致使增加均匀化时间。这是因为均匀化时间与互扩散距离的平方成比例。

粉末的加工硬化也可减小有效互扩散距离，强化均匀化动力学。加工硬化的这种影响与有效互扩散距离减小的影响相类似，但是比方程式（4.4-4）给出的 l 的影响小。如果加工硬化多少减小了富溶质区的厚度，那么在烧结过程中，它一定会强化均匀化动力学。

均匀化程度的确定：

用来揭示烧结合金均匀化进程或确定合金的均匀性的实验技术包括：定量或定性的电子探针微区成分分析，扫描电镜分析，磁性与电阻测量，及X-射线成分线宽分析。

X-射线成分线宽分析是一种快速测定均匀化程度的方法。相成分的变化改变其晶格参数，导致其衍射峰的宽度变化。该技术可测定单相或多相二元合金的均匀化程度。例如，测定烧结合金试样的X-射线衍射谱，分析给定成分的衍射峰的宽度，则可确定相成分，判断烧结的均匀化程度。

图4.4-12示出镍粉与铜粉压坯的X-射线衍射谱的（311）衍射峰。如图4.4-12（a）所示，镍的（311）衍射峰出现在衍射角 $2\theta = 93°$ 处，铜（311）峰出现在 $2\theta = 90°$ 处。图4.4-12（b）示出短时间低温烧结均匀化开始阶段的衍射峰。可以看出，镍与铜不再是单元素存在，在镍粉与铜粉的颗粒间界处已发生了初始的互扩散。

如图4.4-12（c）所示，经过高温长时间烧结的均匀化末期，在纯铜和纯镍的衍射峰之间出现了一个单峰，即均匀化单相的衍射峰。该峰的衍射角可由该相的平均成分来确定，而平均成分可通过衍射峰形状的定量分析得到。

对于多相系统，用X-射线成分线宽分析有困难，可用显微术分析。图4.4-13示出镍粉和钨粉压坯的显微组织的扫描电镜照片，可以观察到显微组织的演变和均匀化程度的变化。图4.4-13清晰地显示出在部分均匀化的压坯中存在3个区：

1）弥散的浅灰颗粒，即未溶解的富钨相；

2）围绕未被腐蚀的富钨颗粒的暗灰区，是富镍相，钨含量（原子分数）为0.05（界面被腐蚀区）~0.17（界面未被腐蚀区）；

3）被腐蚀的基体区，是含钨少于0.05原子分数的富镍相。

如果压坯是有第二相的多相系统，可用定量显微术的方法分析均匀化程度，可以得到与用X-射线成分线宽分析的同样效果。二者所用的样品相同。

1.8 活化烧结与液相烧结

活化烧结加快了粉末压坯的烧结过程。这里活化烧结一词限于固相烧结过程。液相烧结指的是出现液相的烧结过程。液相烧结又分为瞬时液相烧结和整个烧结过程都存在液相的烧结。对于难熔金属粉末，又可以将活化烧结与液相烧结统称为强化烧结。因为这些金属的熔点非常高，难以将粉末压坯烧结得很致密。常常通过加入第二相或其它处理强化其烧结过程。

烧结过程之所以被强化，是由于通过物理或化学的方法增大了粉末烧结驱动力。最引人注目的是钨、钼、铼、铁、钽、铀、锡、铜、铝、钛和一些陶瓷粉末的烧结。在这方面已进行过许多研究。

一些处理改变了粉末材料的某些基本特性。特别是改变了界面特性，如提高了表面能或减小了晶界能。这将极大地强化烧结过程。一些添加剂、烧结气氛可以强化陶瓷粉末的烧结。增加材料缺陷（空位、位错与晶界），提高原子迁移率都会加快粉末烧结过程。另外，有时诱生潜在的物质迁移机理起作用或促使多种物质迁移机理同时起作用，也是有效的。

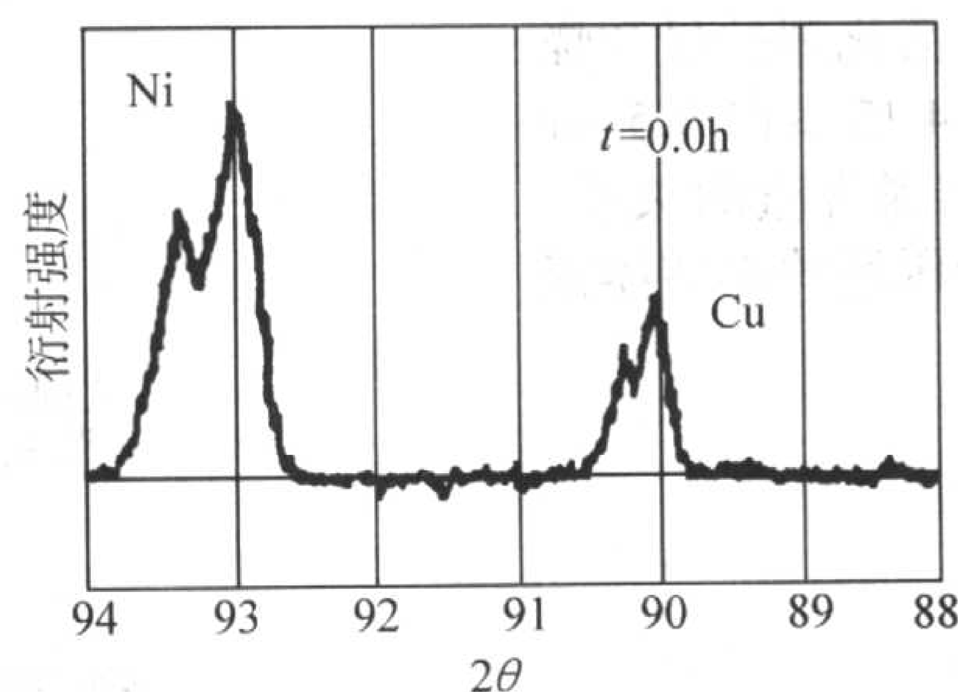
对于绝大多数粉末冶金材料的烧结，诸如结构材料、磁性材料、耐热材料、辐射材料和电工材料的烧结，大量的物质流动对烧结过程是有利的。但是，对于过滤器以及多孔性轴承的烧结，不希望产生过分的物质流动和致密化，以保持压坯有足够的孔隙。

通常，烧结体密度高的压坯其性能高。但是，通过压制达到90%以上理论密度有困难。因此，希望通过一些处理来强化烧结过程以提高压坯的烧结体密度。定量地用数学模型分析强化烧结过程，可以清晰地揭示不同工艺参数的不同影响。而定性地分析也是有用的。如细的烧结助剂有利于烧结致密化，烧结温度高致密化速率也高。

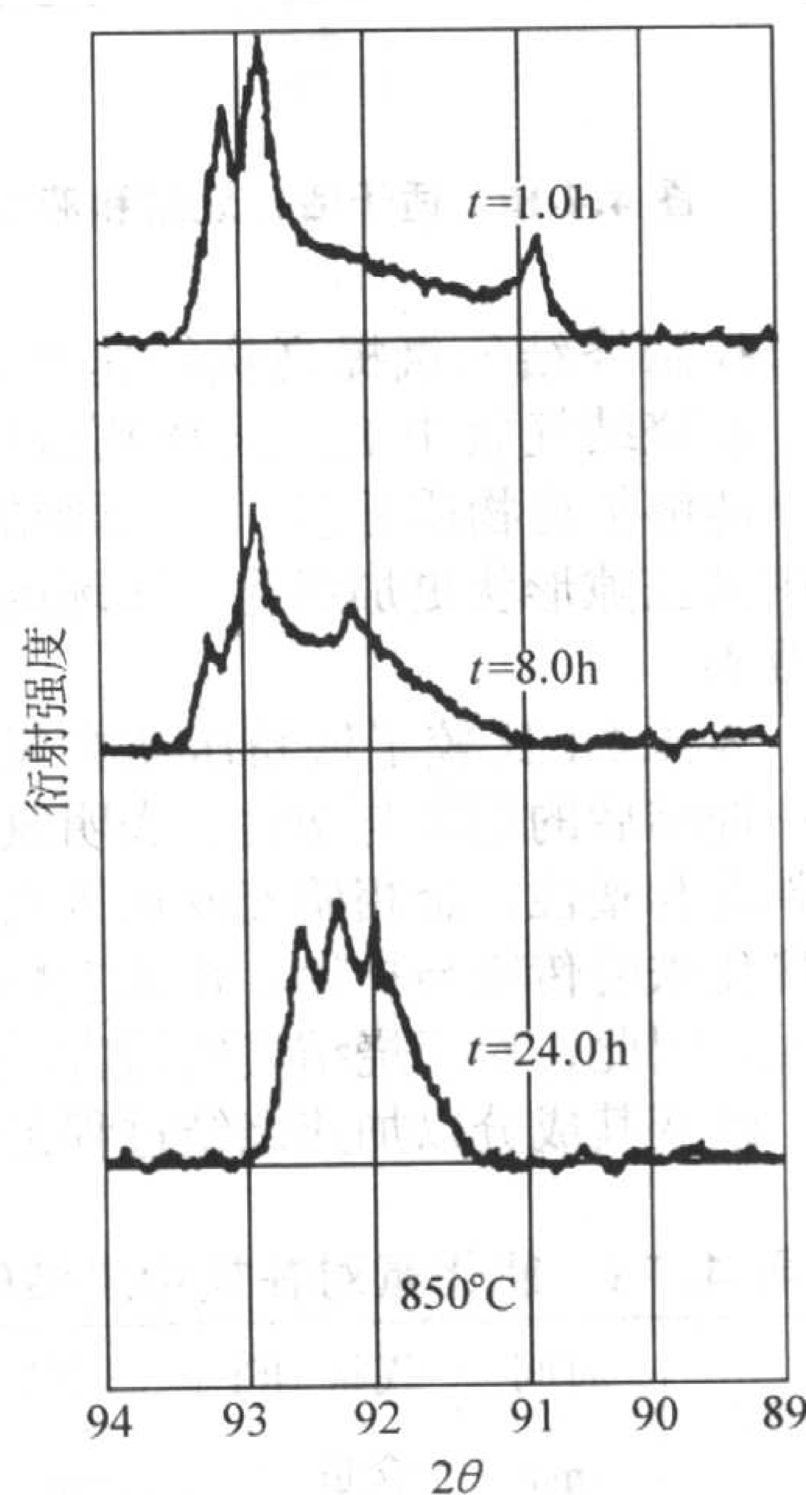
同样，定性而言，降低烧结过程激活能相当提高了烧结温度。孔隙的尺寸大，妨碍致密化过程的进行。烧结时间对致密化有一定影响，但是烧结的时间过长，不仅是不经济

的，而且会导致压坯晶粒长大，减小晶界面积和晶界扩散对致密化的贡献。

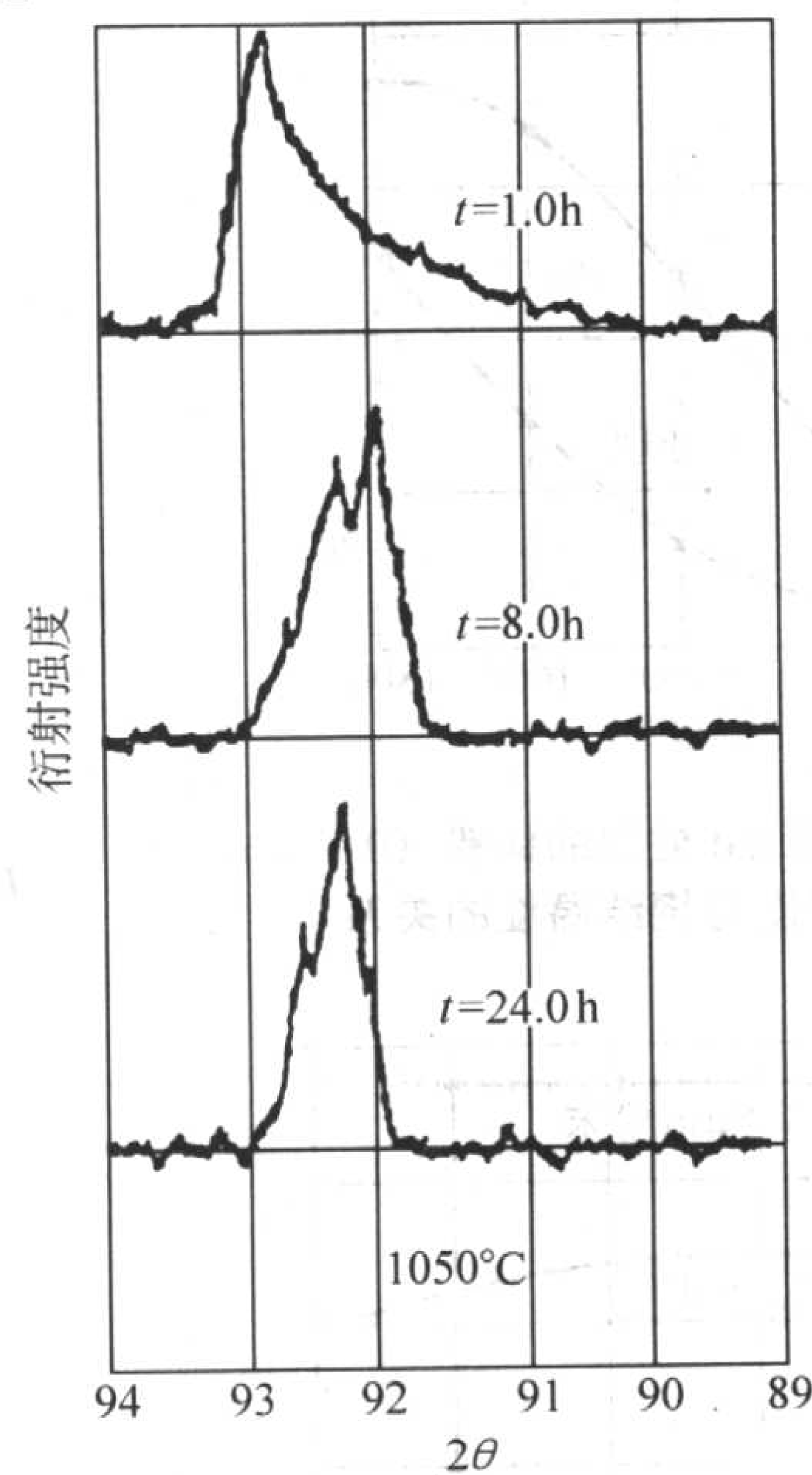
相变：正如先前讨论的那样，具有体心立方结构的粉末压坯比具有面心立方结构的粉末压坯烧结得快。这是因为金属原子在体心立方结构晶格的扩散活性比在面心立方结构晶格的扩散活性大。



(a) 初始状态

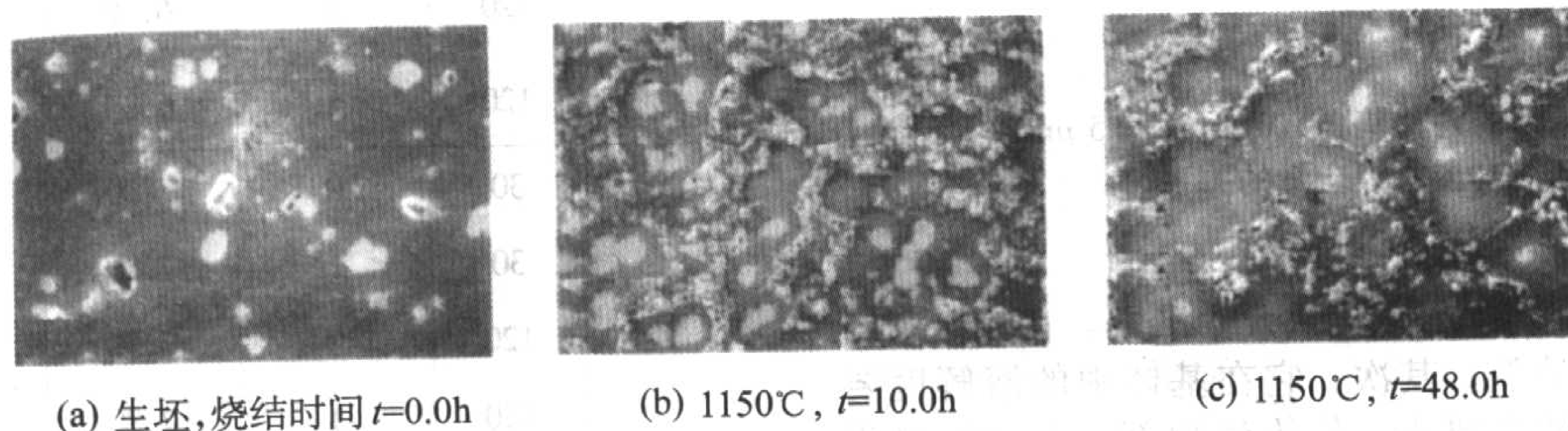


(b) 不同部分均匀化状态



(c) 不同部分均匀化状态

图 4.4-12 镍粉与铜粉压坯的 X-射线衍射谱的（311）衍射峰 平均成分
0.28 原子分数铜 镍粉-400 目 铜粉-200+270 目



(a) 生坯，烧结时间 t=0.0h (b) 1150℃，t=10.0h (c) 1150℃，t=48.0h

图 4.4-13 镍粉（-400 目）与钨粉（-325+400 目）压坯的扫描电镜照片表示均匀化的过程
平均成分 0.05 原子分数钨 75×

不考虑尺寸控制，对于铁基粉末成分，利用这一点可获得最大的烧结收缩。铁的体心立方相（铁素体）在 1 000～1 300℃是不稳定的。但是，可用硅铁或钼铁合金中的这个稳定铁素体相。在烧结温度下，稳定了的铁素体相量的增加，使压坯的致密化程度增加。一方面，粉末的扩散活性高；另一方面，奥氏体与铁素体的混合相阻止了晶粒长大，较多的晶界作为空位阱，促进了扩散。

1.8.1 活化烧结

采用化学或物理方法处理粉末压坯，使其烧结温度降低、烧结进程加快、烧结体密度增高及其它性能得到改善的烧结过程，称为活化烧结。例如，添加化学烧结助剂、改变烧结气氛，或如上面提到的稳定体心立方晶体结构的方法，都属于活化烧结的范畴。对钨粉压坯的活化烧结进行了广泛的研究。未经处理的钨粉压坯的烧结密度低，强度低。经添加 0.4%Pd 处理的钨粉压坯发生活化烧结。添加第二相金属的处理方法是，在细钨粉表面涂镀一个原子层厚的过渡族金属作为活化剂，如 Pd 和 Ni，在不寻常的低温下烧结，其压坯就会实现迅速致密化。添加的活化剂的量不宜太多，否

则，将削弱烧结活化效果。

图4.4-14示出烧结活化剂Pd对钨烧结坯抗压缩强度的影响。该图表明钨压坯的强度在添加0.2%（质量分数）Pd并在1 500℃下烧结时，达到最大值。显然，压坯的强度是活化剂添加量和烧结温度二者的函数。除了活化剂的量和烧结温度，粉末粒度也是一个重要参数。图4.4-15示出0.5 μm和5 μm两种粒度的钨粉的烧结体密度与添加镍含量的关系。由图可以看出，在同样的烧结条件下细钨粉压坯的烧结体密度都比粗粉的高。

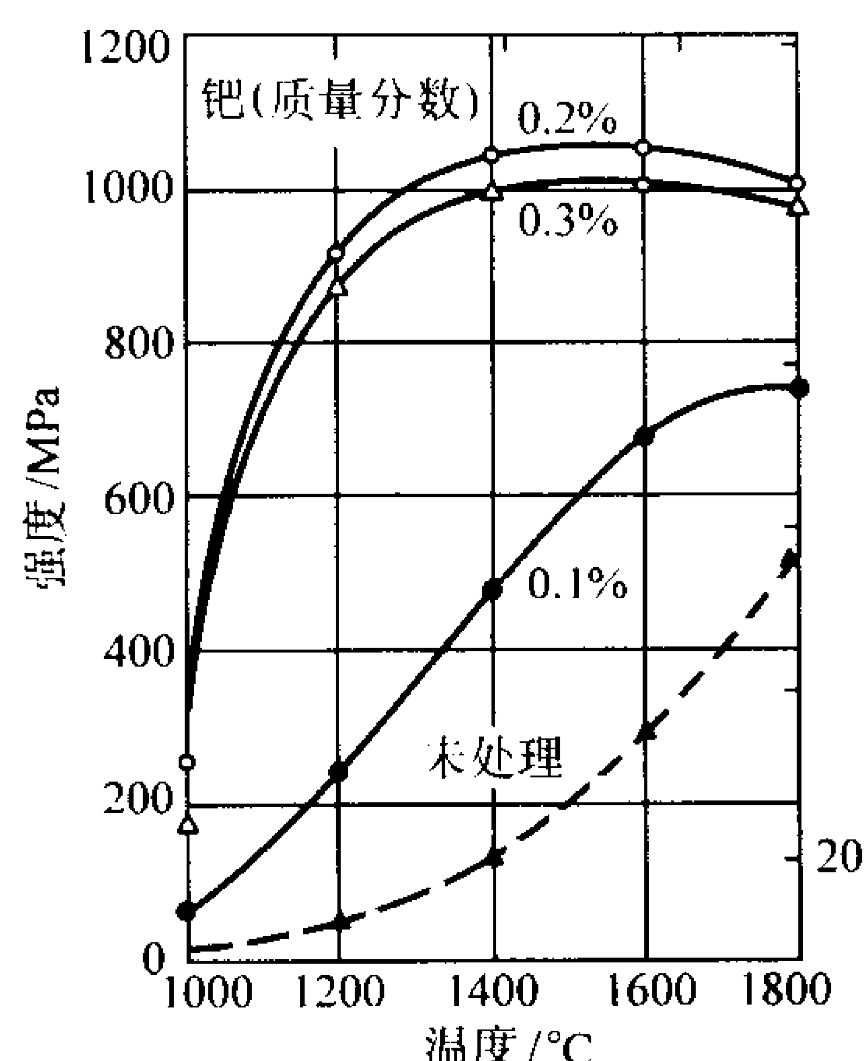


图4.4-14 经不同量Pd处理的钨粉（0.8 μm）压坯的抗压强度与烧结温度的关系

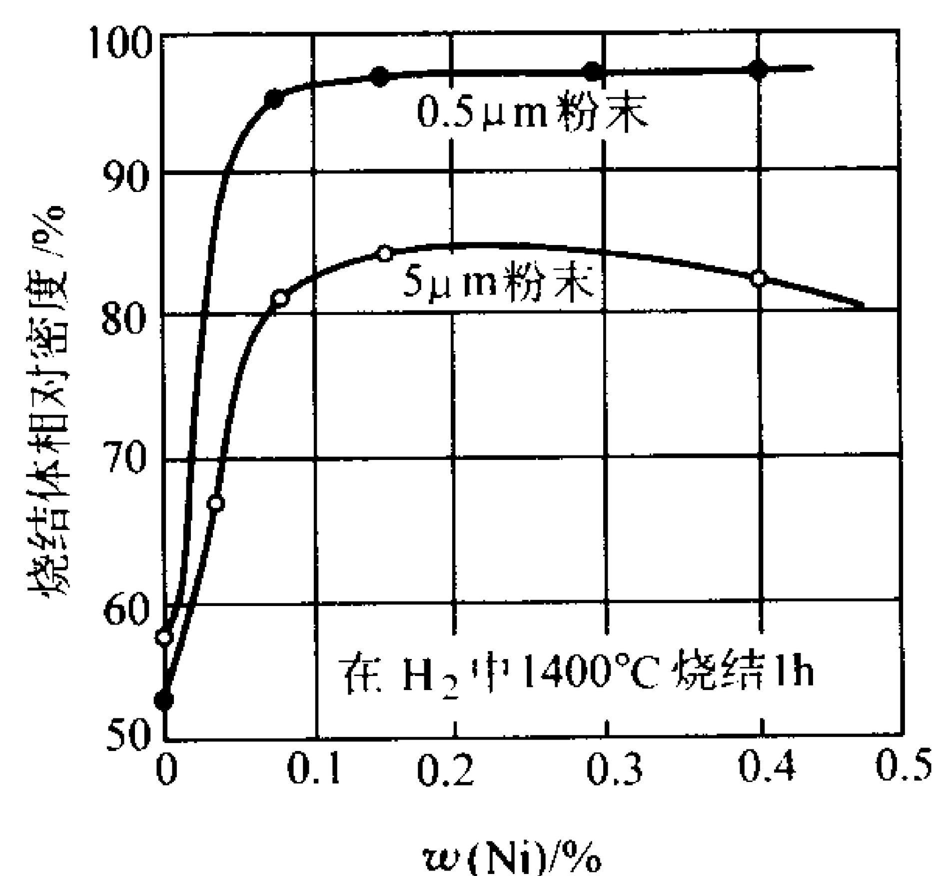


图4.4-15 添加镍的两种钨粉（0.5 μm和5 μm）的烧结体密度与镍含量的关系

1 400℃烧结1 h

添加剂能否作为活化剂必须满足几个准则。首先，它的熔点必须比基体粉末的低。其次，它在基体中的溶解度要大，基体在其中的溶解度要小。作为活化剂，在烧结过程中，它必须能够偏聚在粉末颗粒间界的交会处。这样的偏聚层为快速烧结提供了一个高扩散通道，并能降低基体金属的液相线温度与固相线温度。图4.4-16示出一个理想的活化烧结和液相烧结的二元相图。值得注意的是，在稍高于活化烧结的温度下烧结，压坯内会形成液相。通过形成液相烧结，是强化烧结的另一途径。

活化烧结动力学取决于基体金属原子通过活化剂薄层的扩散速率。活化剂薄层应当有一定厚度。换句话说，活化剂薄层应当有一定的浓度，以便有足够的扩散流影响烧结的活化过程。但是，活化剂浓度过高并没有好处。测量到的活化烧结收缩过程激活能大致相当于活化剂的自扩散激活能。因为扩散激活能较低，烧结温度便是最敏感的过程控制因素。活化烧结的过程似乎是由晶界扩散控制的。在烧结初期，收缩与时间的立方根成比例。在烧结末期，由于孔隙度的减小和晶界的迁移率高，晶粒长大的速率加快。其结果，在长时间的烧结过程中，快速的晶粒长大降低了烧结速率，恶化了烧结体性能。

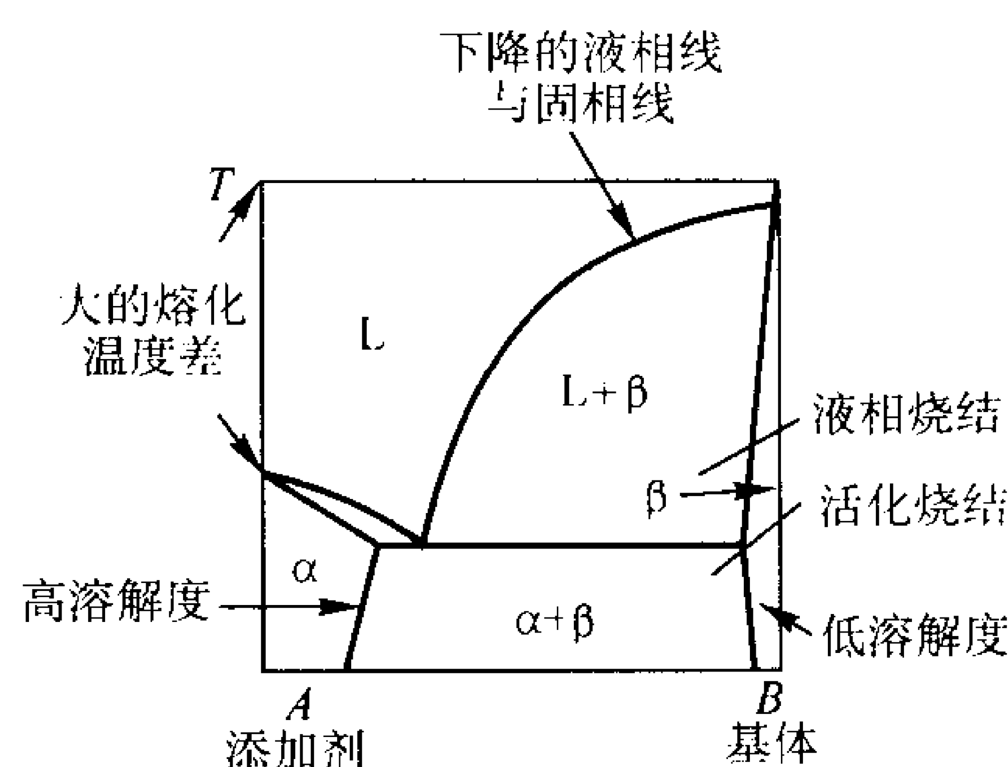


图4.4-16 适于活化烧结和液相烧结的理想二元相图

通过控制烧结气氛提高烧结速率，也是一种活化烧结。例如，在烧结气氛中加入卤族化合物，通过形成高蒸气压分子，能够加速物质迁移，活化烧结过程。在这种情况下，压坯中的孔隙形状更加球化，压坯的强度增高，其塑性得到明显改善。

表4.4-1比较了铁粉压坯在氢和在加入了1%氯化氢的氢中烧结后的强度与塑性，表明氯化氢的加入提高了烧结体的强度和塑性。金相研究发现氯化氢的作用主要是加速了气相氯化铁的传输与扩散。在其它烧结系统中也观察到类似的情况。因此，对于烧结气氛而言，除了控制氧和碳的含量之外，改变其成分以加速烧结过程是完全可能的。

表4.4-1 氯化氢对在氢中烧结的铁粉压坯性能的影响

温度/℃	时间/min	气氛HCl含量/%	密度/g·cm⁻³	强度/MPa	伸长率/%
950	30	0	6.20	131	6
	30	1	6.30	159	10
	120	0	6.30	138	6
	120	1	6.30	159	10
1 375	30	0	7.00	193	11
	30	1	7.20	234	20
	120	0	7.50	234	17
	120	1	7.80	283	25

加入化学添加剂是最成功的活化烧结的方法。其它的一些方法，如用粒子辐射的方法对压坯进行处理，已被证明在加速烧结过程方面是有效的。因为，在此过程中，粒子对粉末辐射撞击，增加了粉末晶格中的空位，产生了过剩空位，降低了扩散激活能，从而加速了烧结过程。另外，对于像铁一样具有同素异晶转变的金属粉末，在晶体结构发生转变的温度上下周期地加热其压坯，可以增加烧结驱动力。因为，晶体结构反复转变将产生内应力。内应力的增加会导致烧结驱动力的提高。联系到热压过程中外应力对烧结的促进作用，内应力的这种作用是不难理解的。

1.8.2 液相烧结

液相烧结指的是在烧结过程中出现少量液相的烧结过

程。少量液相的出现，加速了原子扩散过程，缩短了烧结时间，使得烧结体密度与制品的性能大幅度提高。大约有70%的粉末冶金合金是用液相烧结的方法生产的，大约95%的烧结制品涉及到液相烧结。

常见的烧结时出现液相的合金系统包括：铜－钴，钨－铜，钨－镍－铁，钨－银，铜－锡，铁－铜，碳化钨－钴及铜－磷等。

对这些元素粉末混合物系统可分为两类液相烧结。一类是仅在很短的烧结时间内出现很少量液相的烧结，叫作瞬时液相烧结，如烧结铜粉与锡粉混合粉压坯时，少量锡熔化并进行扩散。另一类是在较长时间内有较大量液相存在的烧结，如碳化钨－钴硬质合金和钨－镍－铁高比重合金的烧结。

烧结过程中，液相形成后，液相在固相颗粒表面铺展并在孔隙中流动。液相与固相骨架作用产生的毛细力破坏了固相颗粒间的桥接，颗粒间得以相互滑动。小的金属粉末颗粒填充到大颗粒的间隙之中，形成颗粒重排致密化。这是致密化的初始阶段，也是迅速致密化阶段。这一过程能否出现，或进行到何种程度，取决于液相的量、固相与液相的润湿与否、固相与液相间的溶解度关系、相图、合金成分，以及一些工艺条件。例如，固相与液相的润湿性差，溶解度关系不适当，所用粉末粗，压坯密度高，都会导致压坯不能发生颗粒重排致密化，而是相反，发生体积胀大。

溶解－再沉淀是液相烧结的一个重要的中间过程。在该过程中，两颗粒接触处由于润湿液相的毛细力产生的应力使接触处的固体择优溶解，在离开接触处再沉淀出来。使相邻颗粒的中心移近，致使接触区变成平直的界面，实现致密化。在溶解－再沉淀过程中，也有小颗粒溶解，而后过饱和液相中的溶质在大颗粒上再沉淀的现象发生。这导致固相颗粒形状的变化，大的颗粒进一步长大。大颗粒与小颗粒位置有所调整。大小颗粒位置的调整也对致密化有贡献。

瞬时液相烧结的一个典型工业应用实例是自润滑青铜（铜－锡合金）轴承的生产。这时，液相烧结的目的不是为了获得压坯迅速致密化，而是为了控制其孔隙度，以备而后存储液体润滑剂。选择适当的粉末粒度、压制压力、烧结温度及加热压坯的升温速率可以达到目的。

存在长时间液相的烧结实例是如图 4.4-17 所示的钨－镍－铁粉压坯的烧结。通过溶解－再沉淀，钨粉颗粒形状发生变化，其位置进一步调整，使压坯达到了全致密。烧结体中的钨颗粒比开始所用的钨粉颗粒大几倍。

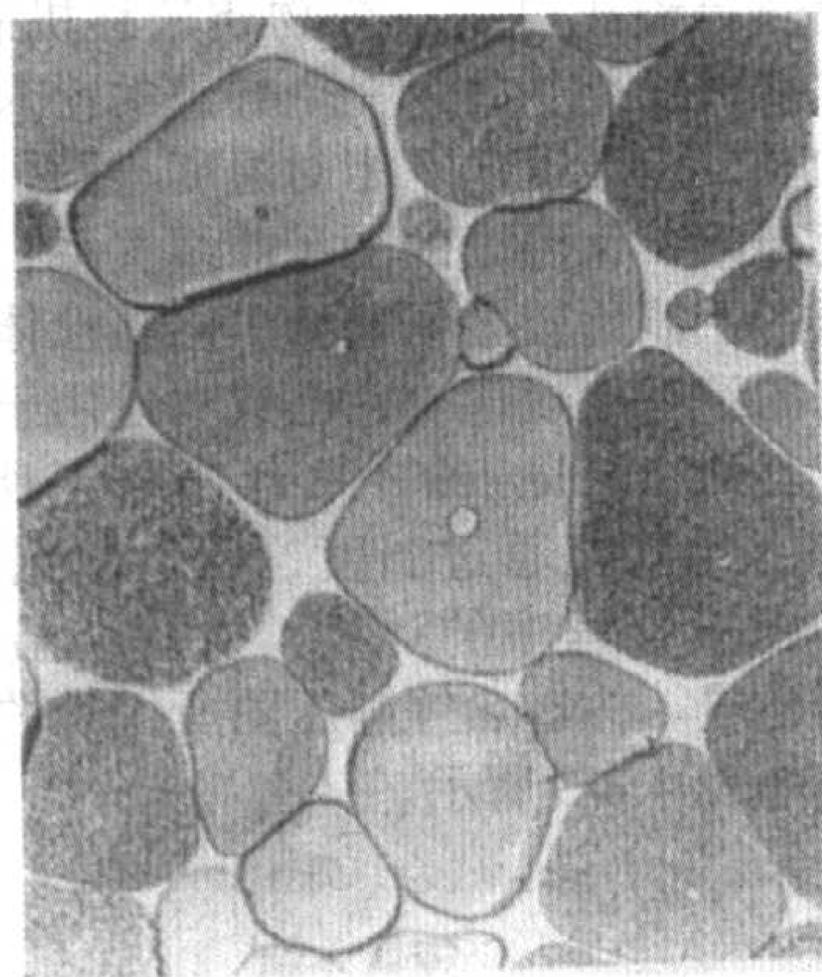


图 4.4-17　钨－镍－铁烧结体的显微组织
成分（质量分数）%：95W　3.5Ni　1.5Cu　于 1 470℃烧结 1 h　350×

图 4.4-18 示出含 10%钴的碳化钨的显微组织照片，是有溶解－再沉淀发生的液相烧结的另一例子。照片显示，碳化钨颗粒不是球化了的，而是其特有的三角形或矩形形状的。其大小与开始所用的碳化钨的颗粒大小差不多，表明颗粒的长大速率不大。

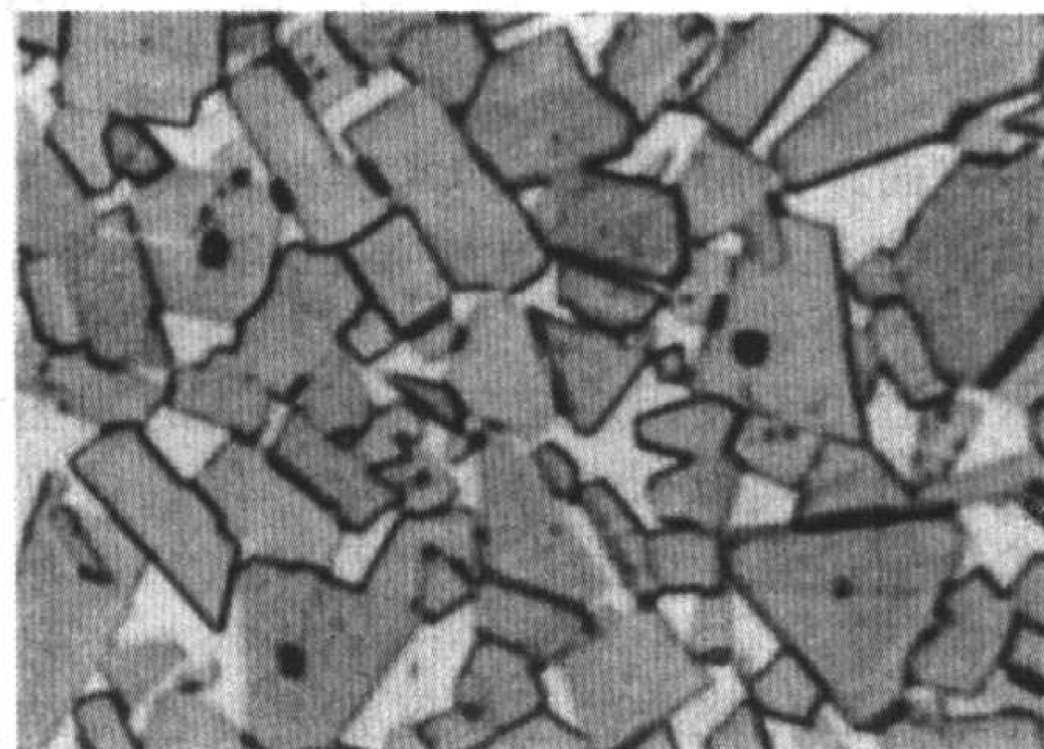


图 4.4-18　碳化钨/钴合金（含 10%Co）的显微组织　1500×

在溶解－再沉淀一类的液相烧结过程中，致密化速率变化很大。图 4.4-19 示出该液相烧结时间与致密化程度的关系。开始阶段，液相形成与颗粒重排导致迅速致密化。接着，溶解－再沉淀过程的出现减慢了致密化速率。固相颗粒骨架形成以后，致密化速率进一步减低。使用细粉末颗粒以及大液相量，能够在短时间内得到高的烧结体密度。烧结时间过长会导致显微组织粗化。

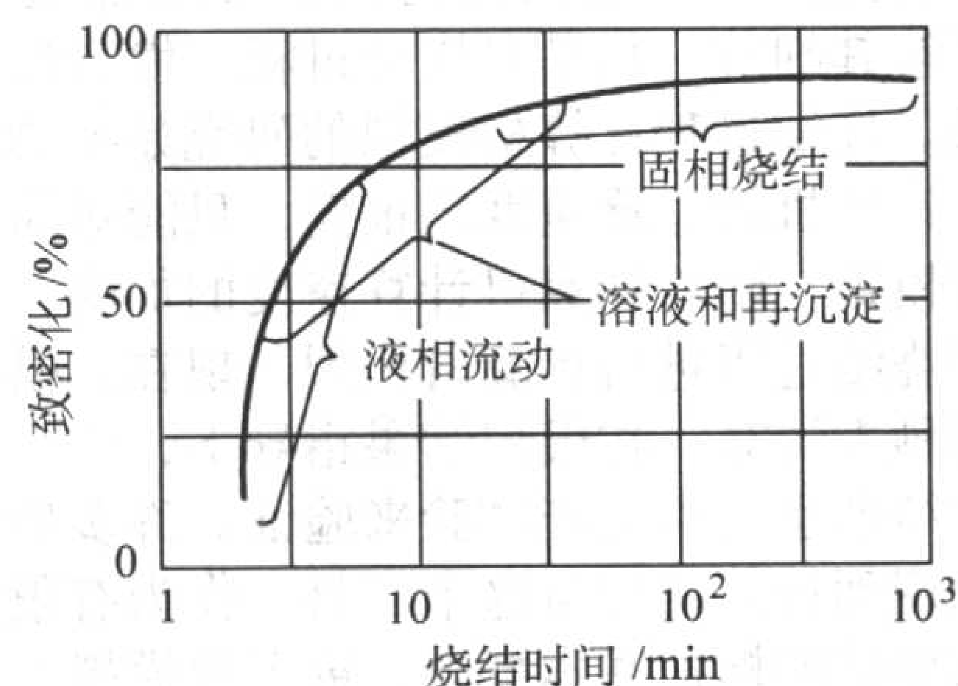


图 4.4-19　液相烧结过程中致密化与烧结时间的关系

烧结温度对液相烧结动力学的影响比烧结时间的影响更显著。对于溶解－再沉淀，液相是物质迁移有效通道。而在烧结末期，原子迁移通过固相扩散完成，因而致密化速率相当小。液相量增加到 35%（体积分数），有助于在开始阶段的致密化，实现全致密。超过这个量的液相并无益处。在实际生产中，很少用如此大的液相量。因为绝大多数压坯固相骨架无法承受这样多的液相，会产生严重变形。

生坯密度及原料粉末粒度对压坯烧结致密化的影响很大。生坯密度高、所用粉末粗都会抵消液相的强化烧结作用。在许多高密度压坯中，液相侵入颗粒间界，迫使颗粒相互分离，导致压坯胀大而不是收缩。有时，固相颗粒不能很快地部分溶解在液相中，也会造成压坯胀大。

固相与液相之间的界面张力的影响也很大。当此界面张力是各向同性时，即当液相凝固后与固相有相同的晶体结构时，压坯基体中会出现圆化的固相颗粒，如图 4.4-17 所示。当固－液界面张力是高度各相异性时，压坯基体中会出现矩形或三角形颗粒，如图 4.4-18 所示。

在许多有溶解－再沉淀现象发生的液相烧结过程中，随烧结时间的延长，固相颗粒会长得很粗大，如图 4.4-17 所示。再另外的一些系统中，如碳化钨－钴的烧结，固相颗粒

形状变化不大。一般而言，烧结温度越高，显微组织越粗。

广泛地研究过液相烧结过程中压坯的胀大问题。对于铁-铜系，熔融铜液侵入铁的晶界，多晶体铁颗粒沿晶界碎化，小颗粒彼此分离，造成压坯胀大。如果液相量大，生坯密度高，粉末颗粒粗，发生压坯胀大的可能性就大。可用细粉末、低的压制压力和较慢的加热速率控制膨胀。在铁-铜系中加碳能抵消压坯的胀大，碳可阻止熔融铜液侵入铁颗粒晶界。

在很多方面，溶解-再沉淀类型的液相烧结与活化烧结有许多相同之处。二者都添加第二相。在烧结温度下，第二相都提供了高扩散通道，加速了物质迁移速率。如图4.4-16所示，适用于液相烧结与活化烧结的相图都有共同特征。而且，使用细粉和短时间烧结都得到最好的显微组织。在两个烧结过程中都会发生晶粒长大。大孔隙的闭合都是慢过程。

液相烧结与活化烧结的主要区别是，在烧结温度下二者第二相的量不一样多。典型的情况是，液相烧结过程的第二相的数量比活化烧结的多几倍。第二相在烧结的制品中是连续相。烧结过后，连续的第二相能增加制品的承载面积，提高制品塑性变形能力。零件的综合力学性能得到改善。

1.9　生产工艺模型化

数值模拟方法被广泛采用以来，粉末冶金生产工艺模型化的发展很快。诸如，对于模压、热等静压、混粉、烧结、注射成形、热锻、挤压等工艺过程的计算机模拟已用于生产控制。遗憾的是，这些模拟化的控制技术都被专利保护起来，很难了解其细节。只是对烧结过程，发表过一些较详细的模拟结果。烧结过程计算机模拟的研究始于20世纪60年代。当时，计算机的计算速度还很慢，只能对简化的模型烧结过程进行模拟。随着计算机计算速度的加快，才可能实现对实际生产烧结过程进行计算机模拟。现在，模拟的烧结时间进程可用秒来计算。在模拟结果指导下，生产试验的效率很高。模拟结果也可用生产试验来验证。许多生产开发与质量控制都利用到计算机模拟这个工具。作为有限的例子，下面介绍固相烧结的模拟基本概念。欲了解模拟工作的更深一层细节可参阅相关的参考文献。

固相烧结的计算机模拟经历了由纯粹的理论研究过渡到预测真实烧结的过程。第一个用计算机技术进行烧结理论方面的研究工作是1965年Nichols和Mullins进行的，他们以表面扩散为物质迁移的主导机理，用当时水平的数字计算机(BendixG-20)进行球排、球-板烧结颈长大的颈部轮廓的变化趋势的计算。烧结颈长大的研究在固相烧结理论的发展中占有重要的地位。它表明烧结进行的基本元过程可由原子或空位的扩散过程控制，形成扩散的烧结机制。Kuczynski把重要的机制对烧结颈生长速率的影响归纳为下式形式：

$$\left(\frac{x}{a}\right)^n=\frac{F\ (T)}{a^m}t \tag{4.4-5}$$

式中，x为烧结颈的半径；a为将颗粒假定为球形时颗粒的半径；$F\ (T)$为与温度、材料的物理常数、扩散系数相关的常数；n、m为与颈长生长烧结机理相关的指数，如表4.4-2所示；t为等温烧结时间。

烧结致密化过程可以被认为是颗粒的密排过程。早期的颗粒密排计算机模拟以二维图形（圆）的重叠和重排，来预测颗粒配位数的变化和堆积密度的变化。如Hare于1974年的模型就是此类工作的代表。该模型是纯简单的平面几何性质的。比如，用回转双曲线表示颈部轮廓，颗粒对心运动取矢量和。因此，不能描述大量颗粒间收缩造成的应力发展和孔洞的分布变化。

Leu和Hare等人于1988年改进了早期的模型。发展了一个具有物理意义的颗粒密排计算机模拟的新方法，可称之为拓扑约束模型（topological constraints model）。Jagota和Scherer 1993于年提出了颗粒伪静力学模型。他们1995年用这种伪静力学颗粒三维密排的模型模拟了颗粒复合材料黏性烧结的黏度和烧结速率。发现存在着一个第二相颗粒所占份数的门槛值，超过这一门槛值，黏性烧结的特性将消失，取而代之的是烧结速率相当低的第二相颗粒的烧结行为。

表4.4-2　方程（4.4-5）中指数 n 和 m 与相应的颈长物质迁移机制

m	n	机制
1	2	黏性流动
2	3	蒸发凝聚
3	5	体积扩散
4	6	晶界扩散
4	7	表面扩散

一般认为，多晶材料的众多晶粒的晶粒尺寸具有随机分布的性质。如果用不同的数字组表示不同的晶粒取向，便构成了一个无规则的数字系统，就可以用Monte Carlo法（对无规则的数字应用某些数字算子进行统计处理的方法）来模拟晶粒长大过程。Anderson等人于1984年用该法模拟了致密多晶材料的正常晶粒长大过程。Srolovitz等人发展了该方法，模拟了有弥散的第二相颗粒存在时的晶粒长大过程。Hassold等人于1990年考虑了粉末烧结的多晶材料中的残余孔隙的存在，对Anderson等人的技术作了适当改进，模拟了烧结后期晶粒长大与孔隙形态的变化。

加压烧结计算机模拟在理论研究和实用化方面取得了重要进展。在数值模拟方面，描述多孔性粉末体热压力变形的弹性-黏塑性理论和建立在金属流动理论上的黏塑性理论已试图作为热等静压有限元分析中单元应力-应变响应的理论基础。如Ramakrishnan等人于1984年对加压烧结过程的有限元分析进行了探索。随后，由于航空发动机粉末高温合金涡轮盘研制的需要，Nohara和Abouaf等人于1988年作了更加深入的工作。在解析的模拟方面，从烧结颈屈服、蠕变、扩散等加压烧结的微观机制出发，可以构造出热等静压图，即首先分别给出热等静压过程三个物质迁移机制（塑性屈服、幂律蠕变和扩散致密化）的每一个导致的粉末体致密化速率方程。然后加和，建立恒温下相对温度与归一化压力，或恒压下相对密度与归一化温度的图示曲线关系，构成了两种类型的热等静压图，能比较方便地给出多孔性体在较宽的温度和压力范围内的致密化规律。它已成功地用于实际热等静压过程的控制。比如，Schaefer 1992年报告了所谓热等静压、智能控制系统，此系统通过温度、压力数据采集，计算机487HIP热等静图模拟程序的计算，执行的温度、压力参数的反馈指示而构成。构造热等静压图所用到的材料的物理性能和扩散数据如表4.4-3所示。

表 4.4-3 各种材料的物理特性和扩散数据

材料	密度 /g·cm^{-3}	晶体类型①	原子直径 /nm	熔点 /℃	沸点 /℃	热容 /J·(kg·K)$^{-1}$	熔化热 /kJ·mol^{-1}	汽化热 /kJ·mol^{-1}	固－气表面能/J·m^{-2}	体扩散频率 /m^2·s^{-1}	体扩散激活能 /kJ·mol^{-1}	晶界扩散频率 /m^3·s^{-1}	晶界扩散激活能 /kJ·mol^{-1}	表面扩散频率/m^2·s^{-1}	表面扩散激活能/kJ·mol^{-1}
Al_2O_3（Al_2O_3）	3.98	H	—	2 054	2 980	775	—	—	1.12	0.19	636	3×10^{-3}	477	3×10^{-3}	536
Al	2.70	fcc	0.286	660	2 467	917	10.7	294	1.14	2×10^{-4}	142	3×10^{-14}	60	5×10^{-2}	142
Sb	6.69	R	0.364	630	1 635	209	20.9	68	0.45	1×10^{-4}	165	—	93	—	—
BeO	2.86	H	—	2 570	3 787	1 046	—	—	1.42	—	530	—	—	—	—
Be	1.85	HCP	0.228	1 289	2 970	1 880	9.8	308	1	6×10^{-5}	161	—	—	—	—
黄铜（Cu-30Zn）	8.50	fcc	—	965	—	377	—	—	—	1.6×10^{-6}	126	—	—	—	—
青铜（Cu-10Sn）	8.88	fcc	—	957	—	377	—	—	1.7	1.6×10^{-10}	207	6×10^{-10}	105	2.5	205
Cr_2O_3	5.12	H	—	2 440	3 000	670	—	—	—	16×10^{-3}	423	1×10^{-15}	240	—	—
Cr	7.23	bcc	0.250	1 875	2 665	461	15.0	342	2.2	2×10^{-5}	308	1×10^{-13}	198	83	215
Cc	8.90	HCP	0.250	1 495	2 870	423	15.0	382	2.1	8×10^{-5}	292	2×10^{-14}	117	4×10^{-5}	130
CoO	6.46	NaCl	0.426	1 935	—	703	—	—	—	5×10^{-3}	398	1×10^{-13}	200	—	—
Cu	8.96	fcc	0.256	1 083	2 578	386	13.0	307	1.75	6×10^{-5}	213	2×10^{-14}	107	2.6	205
Er	9.07	HCP	0.356	1 529	2 863	168	17.2	293	—	4.5×10^{-4}	302	—	—	—	—
Eu	5.24	bcc	0.398	822	1 597	182	10.5	176	—	1×10^{-4}	144	—	—	—	—
Gd	7.90	HCP	0.358	1 313	3 266	300	15.5	312	—	1×10^{-6}	138	—	—	—	—
Ge	5.32	金刚石	0.244	937	2 830	310	34.7	224	0.7	7.8×10^{-4}	287	1×10^{-17}	172	—	—
SiO_2-$13B_2O_3$	2.40	—	—	1 140	—	335	—	—	—	1×10^{-7}	84	—	—	—	—
Au	19.30	fcc	0.288	1 063	2 807	343	13.0	343	1.37	6×10^{-6}	172	3×10^{-16}	110	1×10^{6}	234
Hf	13.31	HCP	0.334	2 227	5 197	147	25.5	661	—	1.21×10^{-7}	163	—	—	—	—
Fe_2O_3	5.24	H	—	1 570	—	628	—	—	—	2×10^{-4}	326	4×10^{-13}	210	—	—
冰	0.92	H	—	0	100	4 217	—	—	0.1	9×10^{-4}	59	8.3×10^{-13}	38	3.6×10^{2}	59
In	7.31	fct	0.332	156	2 080	243	3.3	226	0.6	3×10^{-4}	79	—	—	—	—
因伐合金（Fe-36Ni）	8.05	fcc	—	1 425	—	515	—	—	—	2.5×10^{-3}	310	—	—	—	—
Fe	7.87	bcc	0.248	1 536	2 750	456	15.0	340	1.95	2×10^{-4}	251	1×10^{-17}	128	1.1×10^{1}	239
FeO	5.70	NaCl	—	1 370	3 414	803	—	—	—	1×10^{-2}	326	1×10^{-13}	195	—	—
柯伐合金（Fe-29Ni-17Co）	8.36	—	—	1 450	—	460	—	—	—	1.5×10^{-3}	315	—	—	—	—
La	6.15	HCP	0.374	921	3 457	200	10.0	400	0.7	1×10^{-6}	103	—	—	—	—
Pb	11.10	fcc	0.350	328	1 740	130	5.0	178	0.61	1×10^{-4}	109	2×10^{-13}	68	2.6×10^{-4}	109
Li	0.53	fcc	0.304	180	1 347	3 517	4.6	135	0.4	2.3×10^{-5}	55	—	—	—	—
LiF	2.64	NaCl	—	846	1 717	1 631	—	—	—	7.4×10^{-3}	214	—	—	—	—
MgO	3.58	NaCl	—	2 825	3 260	920	—	—	0.5	1.4×10^{-6}	460	1.4×10^{-15}	230	1.5×10^{3}	460
Mg	1.74	HCP	0.320	649	1 090	1 038	9.0	129	0.57	1×10^{-4}	135	5×10^{-12}	92	—	—
Mc	10.22	bcc	0.272	2 610	4 612	251	28.0	590	2.2	5×10^{-5}	418	6×10^{-14}	263	10	241
$3Al_2O_3$-$2SiO_2$	3.17	O	—	1 828	—	765	—	—	0.66	3.6×10^{6}	810	0.003 6	434	1×10^{7}	405
Ni-20Cr 合金	8.50	fcc	—	1 400	—	430	—	—	—	1.6×10^{-4}	285	2.8×10^{-15}	115	—	—
Ni	8.90	fcc	0.250	1 453	2 732	452	18.0	375	1.86	1.4×10^{-4}	276	4×10^{-16}	108	2×10^{-2}	164
NiAl	5.86	有序	—	1 647	—	843	—	—	—	4.8×10^{-5}	335	1.6×10^{-15}	290	2.2	325
Ni_3Al	7.25	有序	—	1 380	—	123	—	—	2	4×10^{-4}	306	2×10^{-13}	152	1×10^{-4}	306
Nb	8.57	bcc	0.284	2 468	4 927	268	27.0	697	2.3	1×10^{-4}	402	5×10^{-14}	263	1	235

续表 4.4-3

材料	密度 /g·cm^{-3}	晶体类型①	原子直径 /nm	熔点 /℃	沸点 /℃	热容 /J·(kg·K)$^{-1}$	熔化热 /kJ·mol^{-1}	汽化热 /kJ·mol^{-1}	固气-表面能/J·m^{-2}	体扩散频率 /m^2·s^{-1}	体扩散激活能 /kJ·mol^{-1}	晶界扩散频率 /m^3·s^{-1}	晶界扩散激活能 /kJ·mol^{-1}	表面扩散频率/m^2·s^{-1}	表面扩散激活能/kJ·mol^{-1}
Pd	12.02	fcc	0.274	1 552	3 140	247	17.2	393	2.1	2×10^{-5}	274	—	—	—	—
Pt	21.45	fcc	0.278	1 769	3 827	134	19.7	511	1.3	3×10^{-5}	294	—	—	4×10^{-7}	108
K	0.86	bcc	0.462	63	774	754	2.4	78	0.12	3.2×10^{-5}	41	—	—	—	—
Re	21.02	HCP	0.274	3 180	5 625	138	33.1	707	—	—	—	—	—	9×10^{-5}	221
Rh	12.41	fcc	0.268	1 966	3 727	243	21.6	495	—	—	—	—	—	4×10^{-6}	173
Si	2.33	金刚石	0.234	1 410	2 355	729	39.6	383	0.9	0.9	496	1×10^{-15}	300	—	—
SiC	3.15	H	—	2 700	2 972	628	—	—	3	0.05	696	2.2×10^{-11}	557	7×10^{-4}	696
Si_3N_4	3.18	Cubic	—	2 564	—	400	—	—	0.5	0.05	636	2×10^{-11}	509	7.6×10^{-2}	636
Ag	10.50	fcc	0.288	961	2 212	234	11.3	255	1.14	4×10^{-5}	185	6×10^{-15}	90	5×10^{3}	266
Na	0.92	HCP	0.380	98	883	1 240	2.6	89	0.19	2.4×10^{-5}	44	—	—	—	—
NaCl	2.16	NaCl	—	801	1 465	870	14.0	323	0.28	0.025	217	6.2×10^{-10}	155	5.1×10^{4}	217
$MgAl_2O_4$	3.58	Cubic	—	2 135	—	812	—	—	—	8.9×10^{-5}	439	1×10^{-14}	264	—	—
不锈钢，304L	8.00	fcc	—	1 400	—	500	—	—	2.2	4×10^{-5}	280	2×10^{-13}	167	0.5	220
不锈钢，316L	8.05	fcc	—	1 375	—	500	—	—	2	4×10^{-5}	280	2×10^{-13}	167	0.4	250
钢 1018	7.86	bcc	0.252	1 525	—	464	15.0	340	2.1	2×10^{-5}	270	8×10^{-14}	159	300	220
镍基高温合金	8.52	混交	—	1 400	—	413	—	—	1.7	2×10^{-4}	285	2×10^{-6}	115	4.8	285
$YBa_2Cu_3O_7$ 超导体	—	—	—	1 200	—	—	—	—	—	8×10^{-4}	278	5×10^{-18}	139	—	—
Ta	16.65	bcc	0.228	2 996	5 427	142	31.0	758	2.8	1.2×10^{-4}	425	5.5×10^{-12}	300	1.1×10^{-3}	326
ThO_2	10.00	CaF2	—	3 250	4 400	230	—	—	—	3.5×10^{-5}	625	1×10^{-14}	375	—	—
Tn	11.72	fcc	0.360	1 750	3 850	100	19.2	544	—	10^{-5}	349	—	—	—	—
Sn	7.30	Tetra	0.316	232	2 270	226	7.2	290	0.68	9×10^{-4}	105	3×10^{-15}	40	0.07	64
TiO_2	4.17	H	—	1 830	—	799	—	—	—	4.6×10^{-6}	240	—	—	—	—
Ti（hcp）	4.50	HCP	0.294	1 668	3 286	528	20.9	429	1.7	6×10^{-12}	123	4×10^{-16}	97	4×10^{-3}	150
Ti（bcc）	4.00	bcc	0.294	1 668	3 286	418	20.9	429	1.7	1×10^{-4}	251	5×10^{-17}	153	6×10^{-3}	153
TiAl	3.83	有序	—	1 457	—	650	—	—	1.76	8×10^{-7}	200	8×10^{-13}	180	2.4	150
TiB_2	4.93	NaCl	0.300	3 065	—	564	83.6	501	1.19	4.4	737	10^{-13}	543	2.2×10^{-4}	288
Ti-6Al-4V	4.46	—	—	1 650	—	544	—	—	—	1.3×10^{-6}	180	—	—	—	—
工具钢（Fe-4Cr-6W-5Mo-2V-0.9C）	8.00	—	—	1 410	—	450	—	—	2.2	4×10^{-5}	280	2×10^{-13}	167	0.5	220
W	19.30	bcc	0.274	3 410	5 657	138	35.0	824	2.8	8×10^{-6}	520	3×10^{-13}	385	10^{-3}	293
UO_2	10.96	CaF_2	—	2 827	—	243	—	—	0.74	10^{-5}	452	2×10^{-15}	293	0.1	452
U	19.10	O	0.276	1 132	3 745	117	15.5	423	—	2×10^{-7}	123	3×10^{-11}	184	—	—
V	6.11	bcc	0.264	1 887	3 377	498	18.0	460	2.5	4×10^{-5}	317	5×10^{-14}	209	—	—
Zn	7.13	HCP	0.266	420	906	394	6.7	115	0.8	2×10^{-5}	94	10^{-14}	60	9×10^{-6}	27
ZrO_2-$3Y_2O_3$	6.08	Mono	—	2 600	4 548	456	—	—	0.3	2.7×10^{-5}	423	2×10^{-12}	309	0.04	430
Zr	6.50	bcc	0.316	1 852	4 377	264	23.0	567	1.9	1.3×10^{-4}	272	6×10^{-16}	184	0.06	180
ZrC	6.73	NaCl	—	3 532	5 100	368	—	—	—	0.1	720	5×10^{-12}	468	—	—

① 晶体类型：Cubic，立方；bcc，体心立方；H，六方；HCP，密排六方；fcc，面心立方；R，菱形；O，正交；fct，面心四方；Tetra，四方；Mono，单斜

2 烧结炉与烧结气氛

烧结粉末压坯的烧结炉类似于带有保护气氛的钎焊炉和处理钢材的热处理炉。但是，对于烧结炉来说，必须更加仔细地选择炉子所用的气氛。这主要是因为，与热处理的致密钢铁零件相比较，粉末压坯是多孔性的，它有更大的颗粒表面暴露于炉子气氛之中。烧结炉的烧结温度比热处理炉的热处理温度高很多。例如，通常烧结铁基粉末钢的温度为1 120℃，而钢材的渗碳或渗氮温度一般在900℃左右。

粉末压坯很大的裸露表面和高的烧结温度加速了颗粒表面与烧结气氛之间的化学反应。采用高温烧结的发展趋势，对炉子的容量和气密性控制有更高的要求。本节将针对一般烧结和高温烧结，简要讨论烧结炉与烧结气氛的主要特点。

2.1 连续烧结炉

用于金属粉末压坯连续生产的烧结炉有：金属网带炉、陶瓷网带炉、滚辊炉、推杆炉和步进梁炉。炉子的设计结构如图4.4-20所示。典型的连续烧结炉有四个温度带（区）：预热带或称润滑剂烧除带、高温烧结带、缓冷带或称过渡带和冷却带，见图4.4-21。

2.1.1 炉子特点

1）预热带　预热带的作用是烧除零件生坯内的润滑剂，所以也称烧除带。压制过程用的润滑剂包括硬脂酸锌、硬脂酸锂、阿克蜡和石蜡等，见表4.4-4。这些润滑剂的熔化温度较低，因此一般预热带的温度不必很高。但是，随着生坯密度增大及零件横截面积的增大，烧除润滑剂都会变得愈加困难。因此，实际的最高预热带温度设定在1 010℃左右。

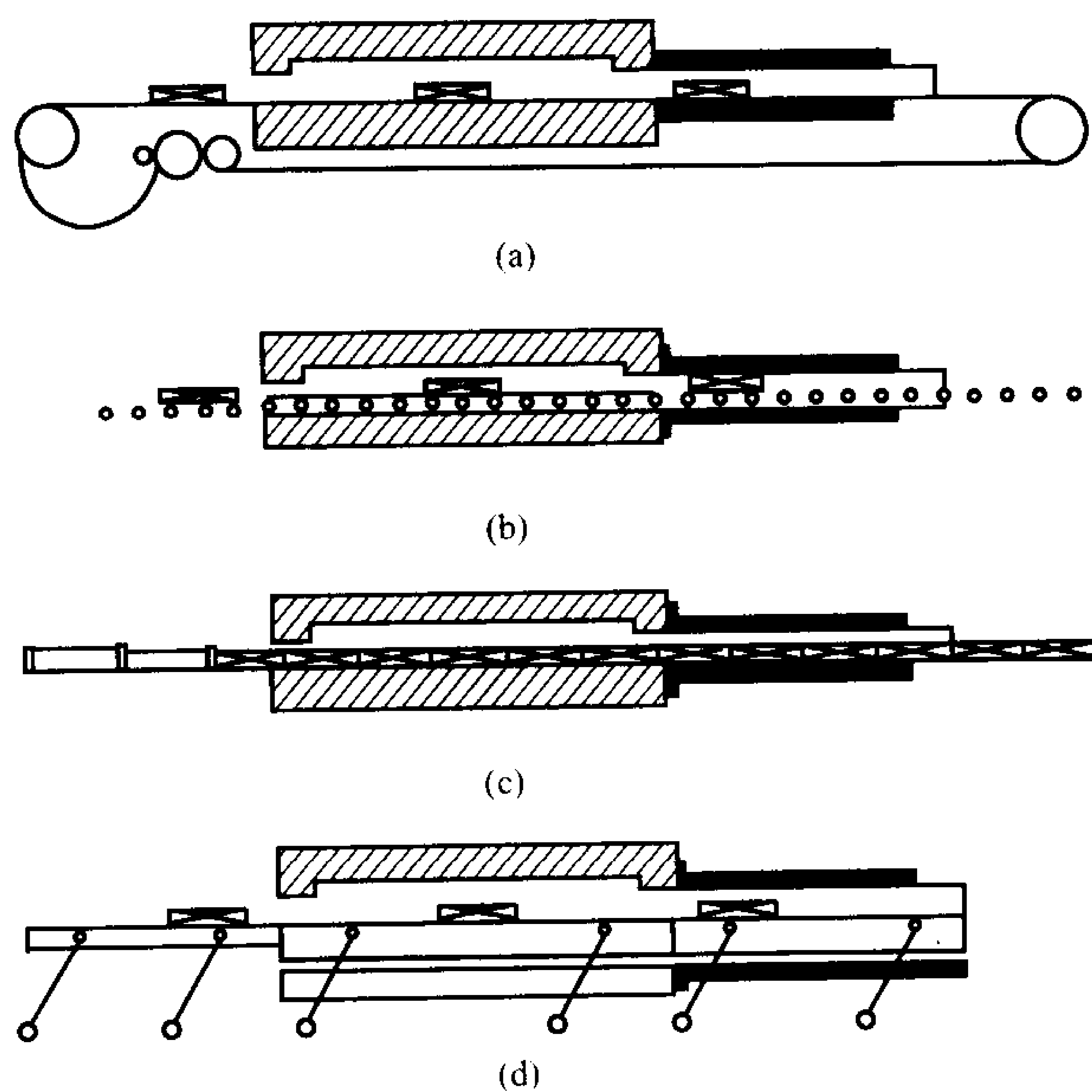


图4.4-20　连续烧结炉结构示意图

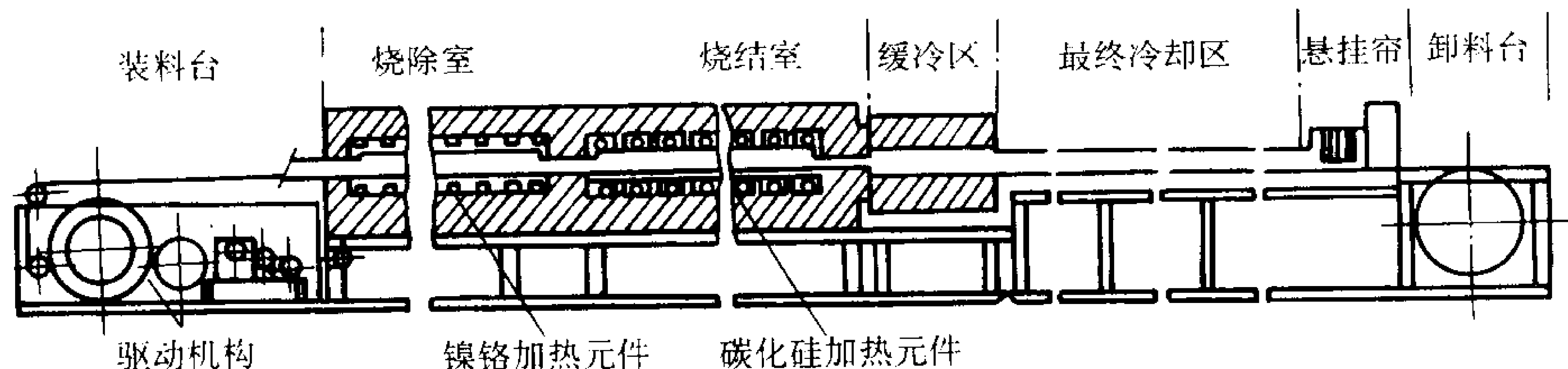


图4.4-21　带有马弗的网带连续烧结炉

表4.4-4　压制常用润滑剂

润滑剂	分子式	熔化温度/℃
硬脂酸锌	Zn $(C_{18}H_{35}O_2)_2$	130
硬脂酸锂	$LiC_{18}H_{35}O_2$	221
石蜡	$C_{22}H_{46}$ to $C_{27}H_{56}$	40 - 60
阿克蜡	…	140 - 143

预热带的长度一般为高温带的50%～100%，以保证生坯以适当速度通过预热带。生坯通过预热带的速度过快，即升温速度过快，使生坯内的润滑剂迅速液化及气化来不及排除，会造成零件表面起泡和表层的高孔隙度。

大多数预热带有马弗套。烧除的润滑剂从炉子前端马弗套的排气口排出。这样，气化的润滑剂与炉内其他元件不接触，有利于提高炉子的使用寿命。

可用电加热元件或燃气加热预热带。预热带的温度低，不必使用碳化硅加热棒，可用电阻合金丝加热。

为了加快润滑剂的烧除过程有一些特殊的设计和结构。通入湿氮气是一种方法，因为露点高的气氛会加速润滑剂烧除过程。将氮气先导入（从底部进入）一个被加热的密闭水箱，然后将这种带有一定水气的氮气通入炉子预热带。

对于大批量生产的大型烧结炉还有一种特殊的快速烧除润滑剂的设计。如图4.4-22所示，这种炉子的预热带的气氛由两部分组成。一部分为正常使用的烧结气氛，另一部分是额外通入的一种炉气。外加的炉气通过一燃烧嘴匀速地喷入预热带，与正常使用的烧结气氛合为一股气流，对零件传动反向运动。最后，从炉子前端的排气口排出。炉内气体的压力保持不变。如果烧结零件的量太大，可在炉底布置电阻丝补充加热。

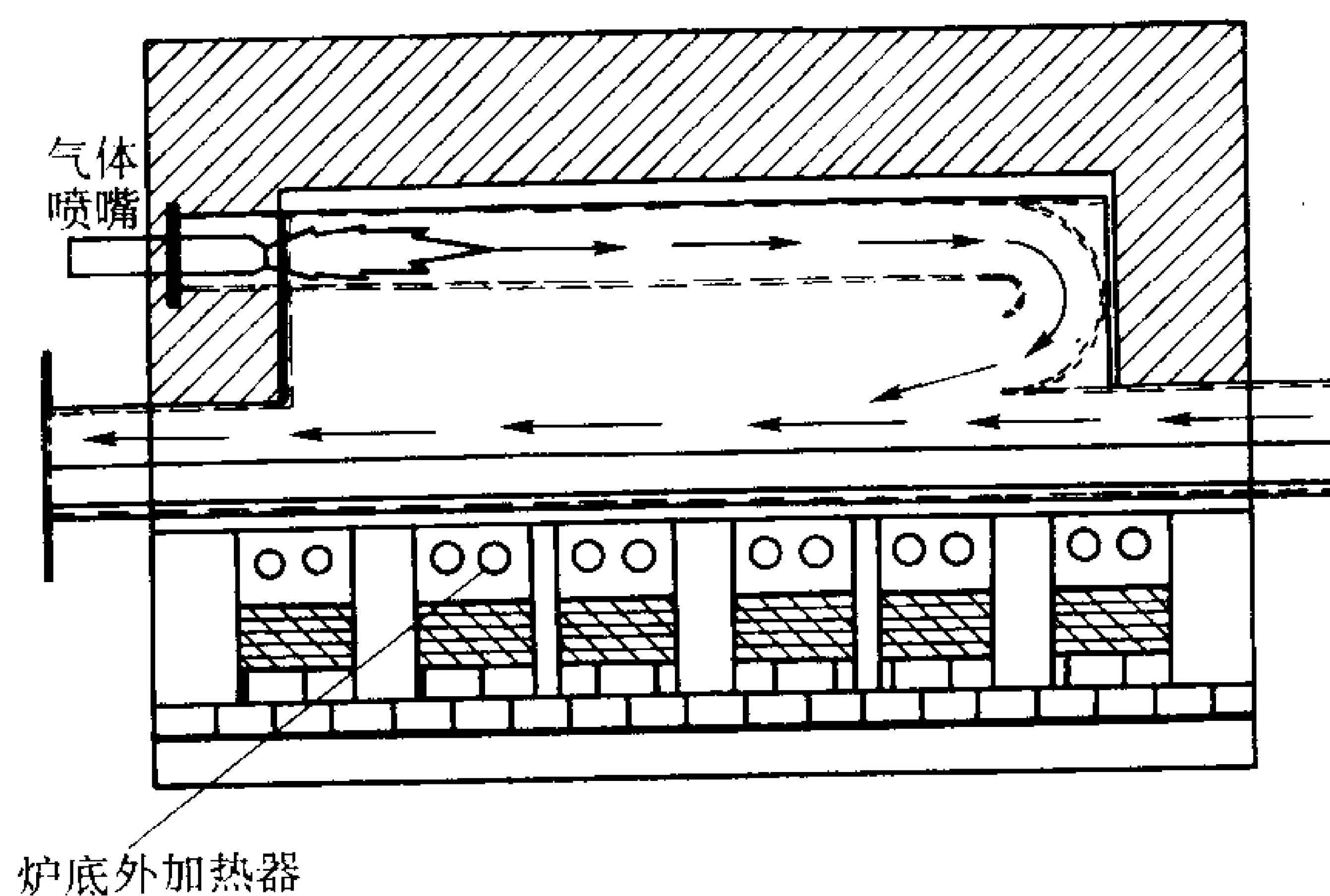


图4.4-22　一种具有快速烧除润滑剂功能的预热带结构示意图

2）高温带　高温带的作用是烧结粉末压坯，使粉末颗粒相互冶金结合，压坯体积收缩，零件密度增大。

高温带设计应当能保证在合理的时间内将零件压坯加热到烧结温度，并有足够的保温时间，使粉末颗粒能够充分地扩散结合和扩散合金化。烧结铁基零件的烧结炉的最高烧结温度一般为1 180℃，如果用镍/铬含量高的加热元件，烧结温度可达1 300℃。

根据总的零件加热横截面积和网带的承载能力确定高温

带的长度。一般，高温带的长度为预热带的1～2倍。

高温带设计有带马弗和不带马弗的两种。不带马弗的高温带，烧结气氛与炉子的耐火砖和加热元件直接接触，可能发生某种化学反应。带马弗的高温带可以防止这些反应，而且能够在一定程度上控制烧结过程的碳势。马弗由金属或陶瓷制成。陶瓷马弗材质为碳化硅或氧化铝。碳化硅的热导率较高，较耐热冲击。可以分段制作陶瓷马弗，每段马弗的两个端面有止口，在砌炉时，每段陶瓷马弗的端面止口相互扣接，用耐火泥密封，构成一个长马弗套见图4.4-23。马弗中通入保护性烧结气氛如氮气，确保粉末压坯与空气隔绝。

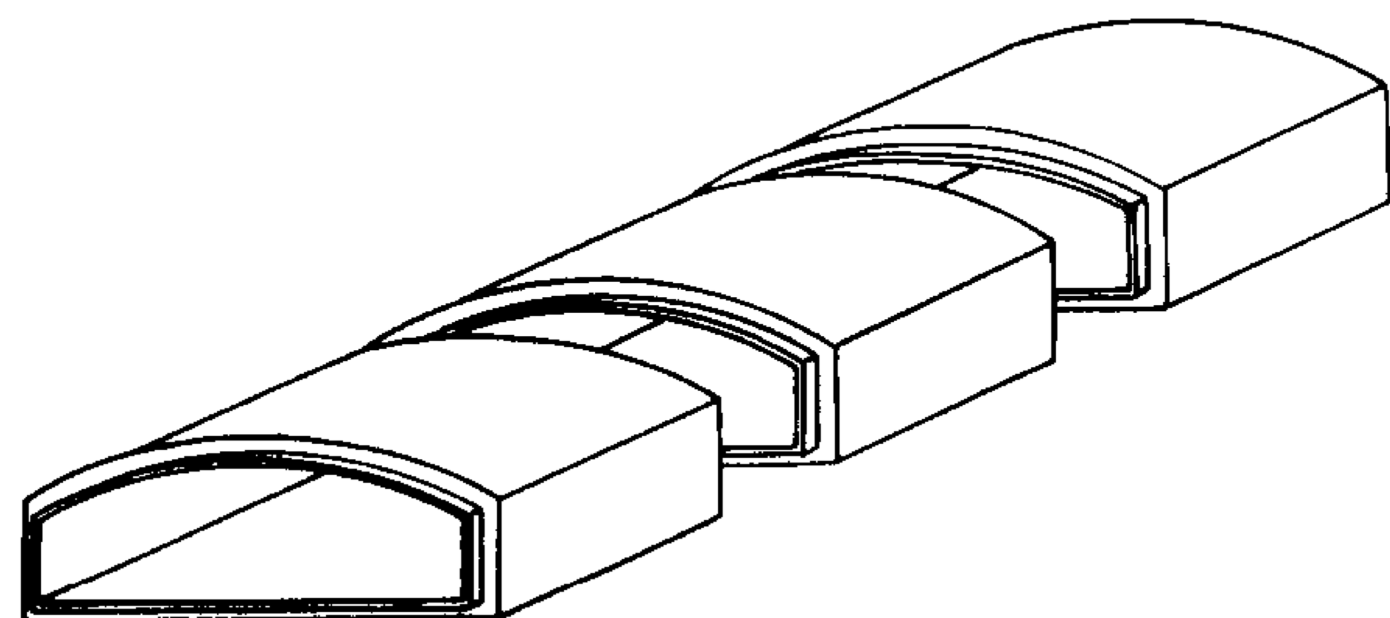


图4.4-23　陶瓷马弗的构成示意图

可用燃气或电加热元件加热高温带。用燃气加热时，最好采用马弗结构，防止燃烧产物污染烧结气氛。根据最高烧结温度，可选用碳化硅或钼加热元件。

3）缓冷带　缓冷带的主要作用是缓冲烧结压坯内的热应力。同时在压坯内，还可能发生一些显微组织的变化。缓冷带也有带马弗的和不带马弗的两种。马弗可以是合金的也可以是陶瓷材质的。

4）最后冷却带　最后冷却带的作用是将粉末压坯在烧结气氛中冷却到不被氧化的低温，同时确保零件出炉后接触空气也不被氧化。

最常用的是用水套冷却。在水套中的冷却水，通过热交换，冷却烧结的粉末零件。水套中的水一般是循环的，防止由于热交换使冷却水的温度过高。

水套有几种不同的结构设计。最简单的是内外薄钢套，中间有流动水。其它几种水套的设计如图4.4-24所示。例如，水套顶部是敞开的，消除了水套中的压力积累；在内外套之间可焊有一些嵌入件（insert）帮助水流流动。更加复杂一点的，是在内外水套之间设置反向喷射结构，以产生湍流效果，均匀水套中的温度，避免因水套局部膨胀产生的热应力。这种作用是其他水套结构所不具备的。

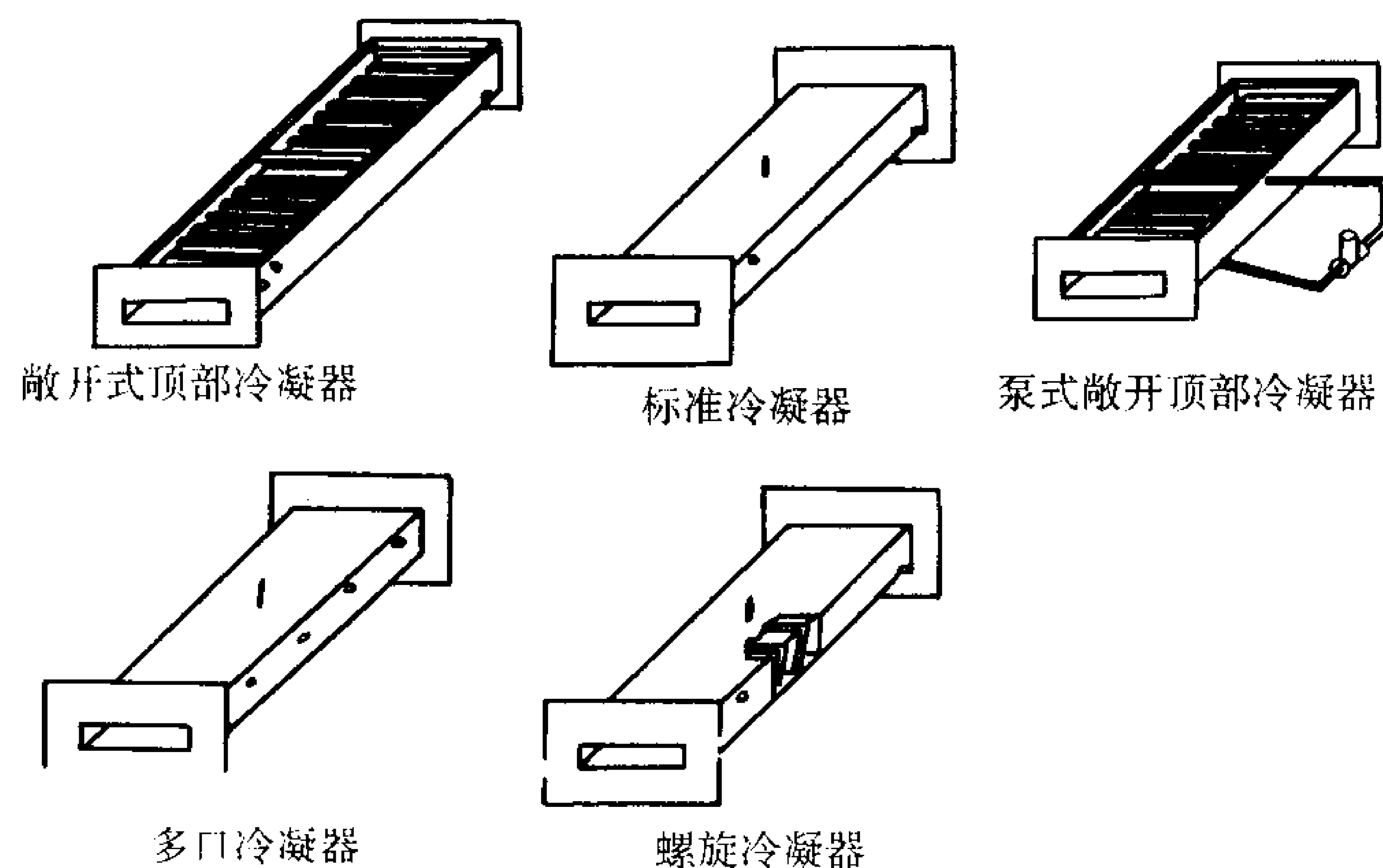


图4.4-24　不同类型水套结构示意图

目前，较新的最后冷却带的设计是实现快速冷却的设计。一种是恒速的气氛对流冷却，一种是可调冷却速率的冷却。在恒速的气氛对流冷却过程中，进入冷却带的气氛冷却烧结零件带走热量，进入一个热交换器。在其中热的气氛被冷却，而后被冷却的气氛重新进入烧结炉。气氛的流速与热交换的速度应当匹配。

所谓可调冷却速率的冷却是由一个气体输入速率调整装置来控制气体的流速和流量，它可以布局在整个冷却水套段，当不需要快冷时，关闭快冷气氛入口的阀门，只有通常的冷却气氛进入，该冷却段即回复为通常的最后冷却带。

快速冷却不仅能满足某些成分的烧结硬化工艺要求，省去而后的热处理工序；而且特别适用于大炉膛大装载量的烧结炉，或是冷却大截面尺寸的零件。同时，快速冷却最后冷却带的设计还可以减小炉体的纵向尺寸。

2.1.2　连续炉类型

1）网带式连续炉　网带式连续烧结炉应用最广。网带由镍基高温合金丝编织而成，将网带套装在炉子两端的马达驱动的大滚筒上进行运转传动。被烧结的压坯可以直接码放在网带上，也可以装在丝网制成的托盘中。炉门始终是敞开的，留出的间隙以让压坯刚刚通过为好。因此，这种类型的炉子都需要大量的保护气氛。一般的网带炉的装炉量为73 kg/m^2，大型的网带炉的装炉量可达122 kg/m^2。受网带材料的限制，炉子的烧结温度一般在1 170℃左右。

2）陶瓷网带式连续炉　网带材质为碳化硅或氧化铝。碳化硅有较好的热导率和比热容特性，因此有较好的抗热冲击特性。与金属丝编织的网带不同，陶瓷网带是由压制－烧结的带有几个通孔的高纯和高密度的碳化硅或氧化铝的棒，再用同材质的陶瓷杆串接组合而成，有的类似手表"表带"的结构。陶瓷耐高温，网带炉的烧结温度可达1 300℃左右，能够实现某些烧结钢零件的高温烧结。这种炉的装炉量为49 kg/m^2，生产量可达136 kg/h。

有一种专门用来烧结不锈钢零件的驼背式连续炉，它是网带炉的一种改型，见图4.4-25。这种炉子可以保证得到所需要的干的烧结气氛。这正是铝或不锈钢零件烧结所必须的。压坯入炉是以倾斜式上升方式进行的。炉子的高温带的位置比预热带高。出口处的冷却带又由高向下倾斜式下降。有人形象地称这种炉子叫"驼背炉"。为了使润滑剂烧除产物不致于影响到高温带，往往把预热带与高温带隔开，润滑剂单独在另一个炉内进行烧除。然后，再适当地通过传送装置将压坯输送到驼背炉入口网带上。该种炉的装炉量一般为73～122 kg/m^2。

3）推杆炉　推杆炉结构比较简单。将装有压坯的烧舟码放在垫板上，一个接一个地，在入口处用机械或液压装置推入炉中进行烧结。推杆可间歇或连续推进。推杆式炉的烧结温度可高达1 650℃。这种炉子结构虽然简单，但烧舟变形较大。

4）辊底式炉 辊底式炉的传输机构是靠一排在炉子加热带底部水平设置的滚辊。带动滚辊转动的轴承位于炉子高温带外部，滚辊长约15～25 cm。与滚底相连接的进入部分与滚辊冷却端装有链轮，由链条驱动，使之匀速转动。冷却带采用的是钢滚辊，而不是耐热合金滚辊。炉子的炉门仅在进料和出料时开启。一旦滚辊开始转动，在炉子处于高温时就应连续转动，不得中途停歇，以防止滚辊弯曲。这种炉子，由于滚辊强度高，它的装料量比网带式炉大，这也是它的优点之一。这种炉的烧结温度一般为1 150℃。

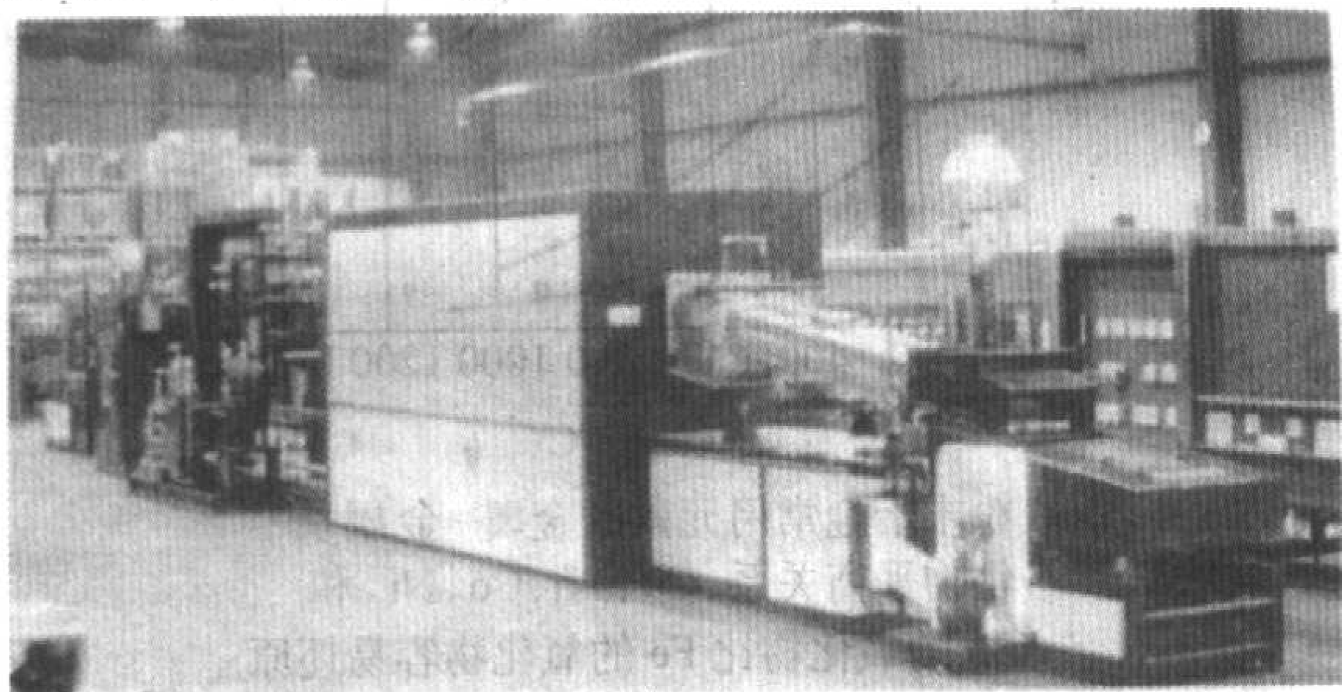


图4.4-25 驼背烧结炉

5）步进梁炉 步进梁式炉的烧结温度可达1 650℃，在几种连续炉中其工作温度最高。步进梁式炉中间一段炉底是贯穿整个炉长度的可动梁。将传送的零件放在陶瓷承载板上。使梁升高，把承载板从固定炉底举起。梁托着承载板前进一规定距离，降低到固定炉底水平之下，将承载板放置在固定的炉底上。之后，梁又回到原来位置。可动梁就以这种方式将承载板带烧结的零件渐进式地通过了炉子与冷却带。

2.2 钟罩式烧结炉

一种叫做钟罩式炉的加压烧结炉广泛地用于烧结摩擦材料，工作温度可高达1 230℃。在烧结的同时，还可施加压力（热压）。这种炉子烧结的制品尺寸较大，工艺周期长。炉子的加热元件安装在钟罩式的炉体中，装炉时吊起钟罩式的炉。还有一种是从炉子的下方装料，炉体不动，可称为下装料提升炉。

2.3 真空烧结炉

真空烧结炉有间歇式或连续式两种。真空烧结与上面介绍的烧结炉最大的不同是，真空烧结不使用烧结气氛。

为烧结活性金属，如钽、铌、钛、锆和相应的合金，开发了间歇式真空烧结炉。真空炉也用于烧结含TiC和TaC的WC-Co基硬质合金。将压坯置于石墨托盘上，再将其放入大的或石墨的坩埚中，用感应线圈对其加热。炉子的最高烧结温度达2 760℃。

真空炉也具有润滑剂烧除、预烧结及高温烧结的功能。润滑剂含量多的压坯可先在另一台炉中烧除润滑剂，然后再在真空炉内烧结。可通过风扇使惰性气体循环来加速冷却。

近年来开发了一种烧结铁与钢零件的连续真空烧结炉。这种炉子对于烧结含有Cr、Mn等强化合金元素的钢粉压坯与铁－硅磁性材料特别适用。炉子的润滑剂烧除带是一个有保护气氛的预热段，之后是转换室和由“气氛转为真空”的置换室，接着是真空烧结带，烧结温度可调范围较大。烧结带后面是缓冷带，也在真空中作业。缓冷带之后是强迫对流冷却带。连续真空烧结炉有两个优点。一个是真空的运用避免了气氛炉调整气氛渗碳势的困难，另一个是由于去掉了烧结气氛发生器与传输装置，烧结工艺的能耗大大降低。一般来讲，气氛的能耗往往占烧结能耗的一半。没有了气氛的能耗相当于整个生产成本降低。

2.4 烧结气氛气体

烧结过程中所用的烧结气氛气体必须具有以下一些功能：

1）阻止空气进入烧结炉内；
2）脱去或烧除压坯内的润滑剂；
3）还原粉末颗粒表面的氧化物；
4）控制铁基或钢零件表面和内部的碳含量；
5）在一些特殊应用的场合去除碳；
6）在一些特殊应用的场合，在冷却过程中造成一定程度的氧化；
7）均匀及有效地传热和冷却。

烧结气氛气体的这些功能在连续烧结炉的各个烧结带（区）有不同的体现。图4.4-26示出对于烧结钢而言连续烧结炉的各个烧结带（区）的烧结气氛气体的具体功能和特性。

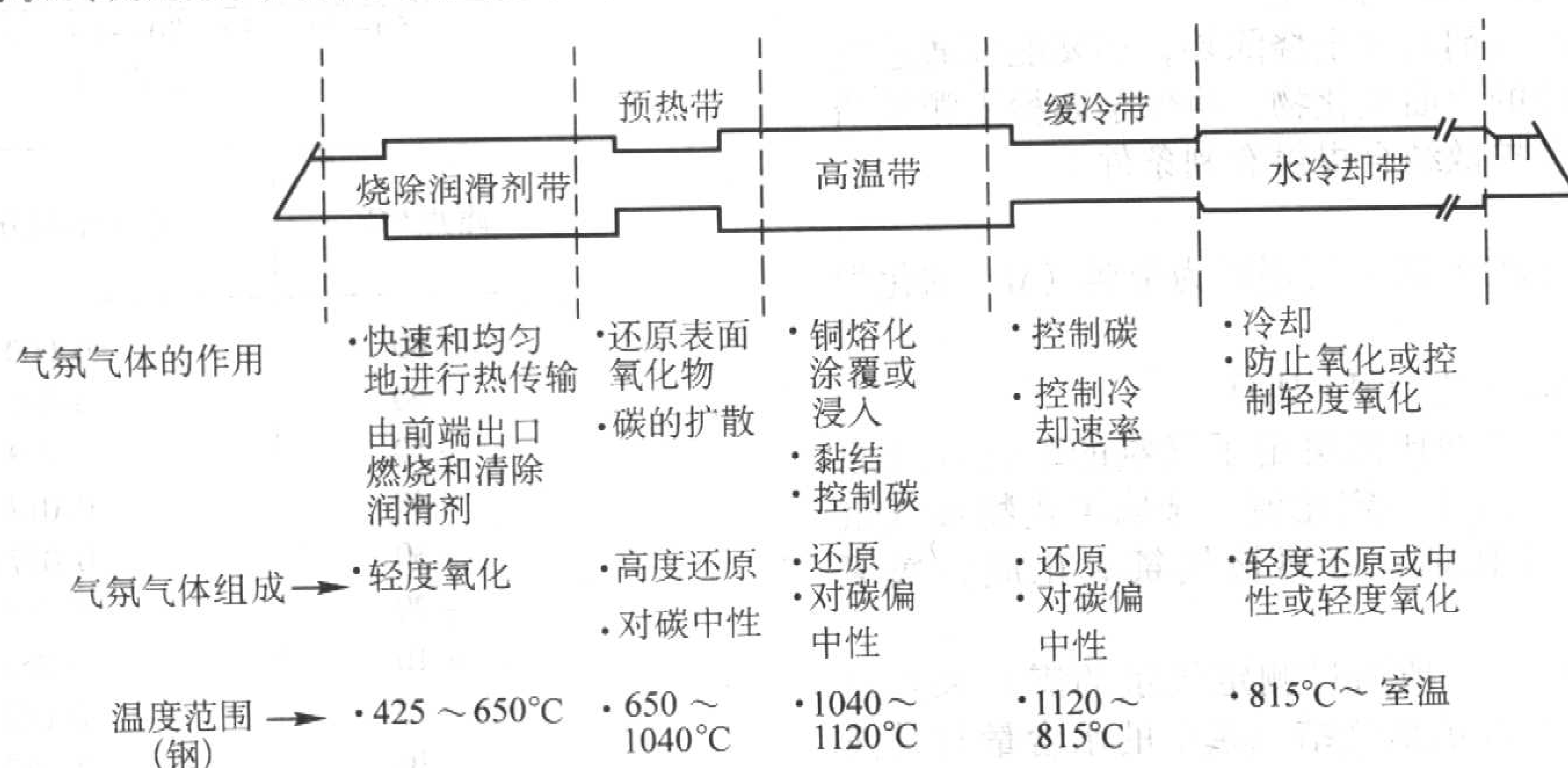


图4.4-26 用于烧结钢零件的连续烧结炉各烧结带气氛气体的功能和特性

2.4.1 用于烧除润滑剂和预热的气氛气体

存在于压坯内的润滑剂应当在烧结炉的低温预热带或称为润滑剂烧除带完全烧除干净，而零件又不至于氧化或脱碳。通常在425～650℃下润滑剂分解为氢和碳。值得提到的是，如果在低温预热带中的气氛是轻微氧化性的如含一些水气和二氧化碳，会更有利于润滑剂的烧除。例如，气氛中含有少量的水汽作为氧化剂，与润滑剂是碳氢化合物C_xH_y在550℃低温预热带中发生反应，生成还原性气氛，是非常有利的。其化学反应式为：



$$C_xH_y + H_2O \rightarrow CO + CO_2 + H_2$$

另一方面，压坯的粉末颗粒表面存在明显的氧化物会妨碍润滑剂的分解，润滑剂将与这些氧化物发生化学反应，而不是热分解。正常的润滑剂分解产物是气相的氢和固态碳。氢气对于烧结零件无害，而固态碳以细微颗粒出现可能沉积在零件表面造成积炭缺陷。

有4种形式的积炭：黏附性积炭、颗粒状积炭、光亮积炭、爆皮与开裂。在烧结件的所有外表面沉积有不易擦抹掉的黑斑为黏附性积炭。压坯内的润滑剂没有充分地烧除，压坯就进入了高温烧结带往往会产生这种情况。导致压坯内的润滑剂不能充分烧除的原因有：预热带气氛的露点太低，预热带长度太短，烧结件密度太高，预热带温度不合适，装炉的零件太多，预热带温度分布不合理等。临时的解决的办法可向预热带通入湿氮气，或适当减少装炉量，降低网带传送速度。根本的解决办法是加长预热带的长度或安装一个特殊的润滑剂快速烧除装置。

在烧结件的上表面沉积着一块块容易擦掉的雪花状的黑斑，这些黑斑是润滑剂热分解的炭黑细微颗粒，故称为颗粒状积炭。造成颗粒状积炭的原因有：预热带中气氛的露点太低，挥发的润滑剂蒸气进入了烧结带，气氛的流动速度太慢、炉子排气忽快忽慢，预热带的气氛组分发生了变化。消除颗粒积炭的办法包括：加大气氛气体的总流量，改变气体的流动方向，重新调整各个进气口的流量和改善排气管道通风的稳定性。

值得注意的另一种颗粒积炭是在传输网带上的积炭。在烧结件未覆盖住的网带表面和网带的边缘上沉积的炭不断增加，往往使网带渗碳和变脆。认真解决颗粒积炭问题不仅对保持烧结件的高质量是必要的，而且对提高网带使用寿命也是非常重要的。

在烧结件各个暴露的表面上都形成一层有光泽的黑色污染层为光亮积炭。为调节气氛的碳势在烧结带通入天然气时，天然气在烧结件表面催化裂解往往造成光亮积炭。减少通入天然气的量和改变通入天然气的位置有助于消除光亮积炭。

积炭的一种极端情况是造成烧结件表面爆皮，有时甚至使烧结件的边缘破碎成粉末。含镍的高密度零件易出现这种情况。预热带的升温速率太快也会出现这种极端的积炭。减少网带的装载量，降低网带的传输速度，增加预热带的湿氮气的通入量都可避免这种积炭的产生。

预热带除了保证润滑剂的完全烧除外，还要能够通过气氛的还原性消除烧结件的表面氧化物，确保金属粉末颗粒洁净，为进入高温烧结带扩散结合提供有利条件。

2.4.2　氧化

一般金属氧化物（MO）被氢气还原为金属（M）的化学反应为：

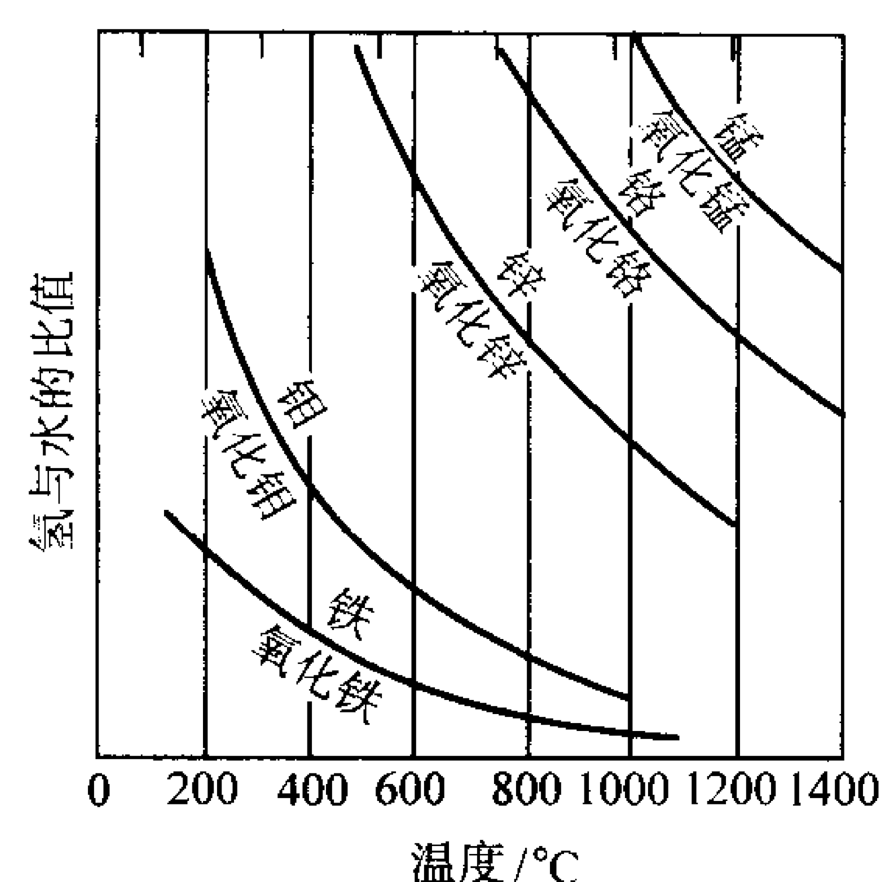


$$MO + H_2 \rightarrow M + H_2O$$

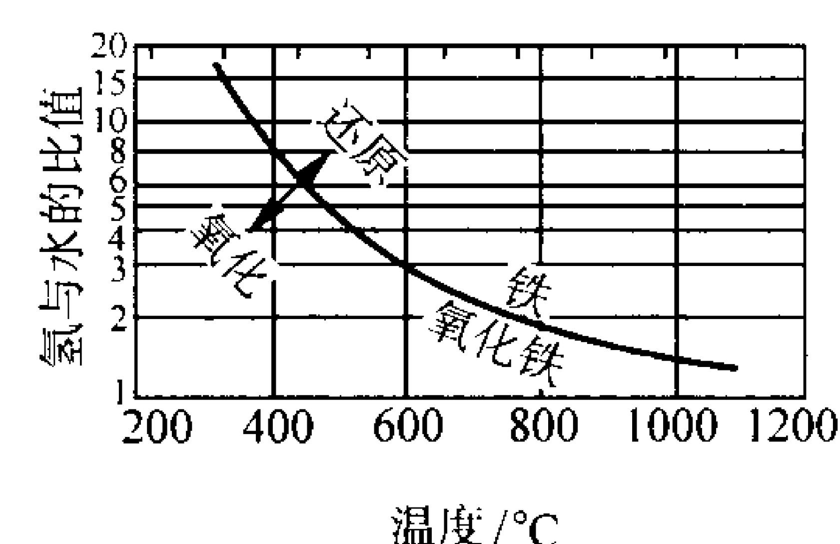
烧结气氛中的氢与水的比值决定了气氛的氧化－还原性。如图4.4-27所示，高于一定比值，金属氧化物被气氛还原成金属；低于一定比值，金属被气氛氧化成金属氧化物。

在粉末冶金工业中，一般通过测定气氛的露点来测定气氛的水含量。图4.4-28示出烧结气氛中的水含量与其露点间的关系。随着氢对水的比值增大（而不是随其中一个的绝对值变化），气氛的还原性增加，还原反应为主。对于给定露点，气氛中氢气的含量越多，温度越高，气氛的还原性越高。

粉末冶金零件有多种氧化形式，其程度也各有不同。例如，铁可能被空气、潮气或二氧化碳氧化。被空气氧化，零件的颜色可能由浅灰色变化到暗黑色，钢零件在冷却带，当氧含量 $>25\times10^{-6}$ 时就会被气氛所氧化。对于给定温度和给定材料，零件是否被潮气（H_2O）或二氧化碳氧化取决于 H_2/H_2O 的比值和 CO/CO_2 的比值。

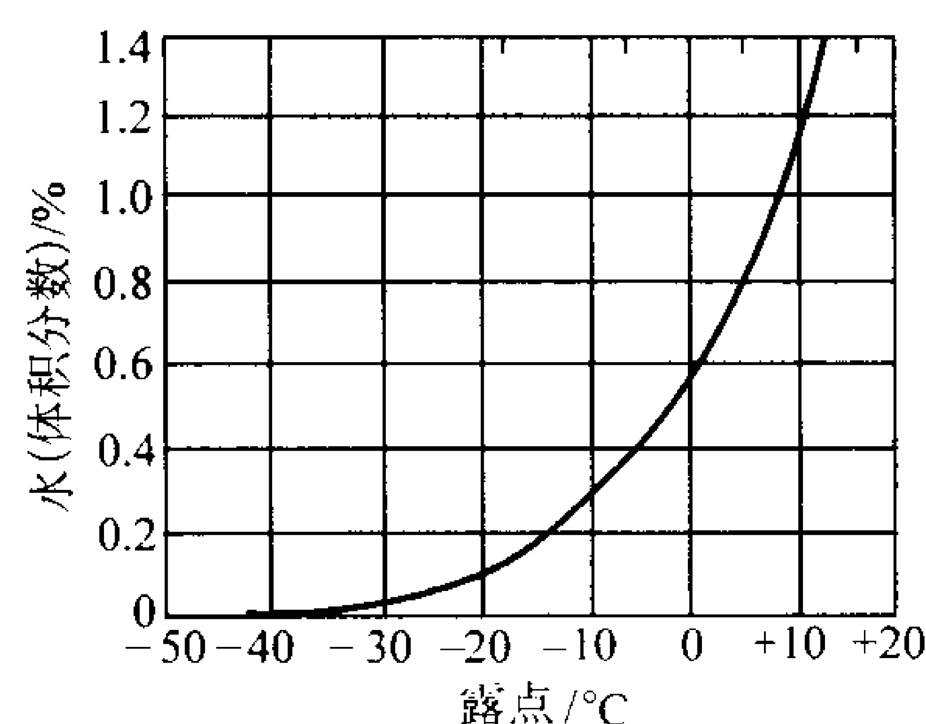


(a) 粉末冶金常用元素的金属－金属氧化物平衡关系，Cu、Pb、Co、Ni、和Sn的氧化物比Fe的氧化物容易还原



(b) 铁　氧化铁平衡图

图4.4-27　粉末冶金常用金属元素与相应氧化物的平衡关系



露点/℃	水（体积分数）/%
−80	0.000 05
−60	0.001 06
−50	0.003 88
−40	0.012 70
−30	0.037 60
−20	0.102 0
−10	0.257 0
0	0.602 0
10	1.212 0
20	2.308 0

图4.4-28　烧结气氛的露点与水含量的关系

氧化物的颜色是零件氧化程度的一个表征。表4.4-5为钢零件氧化后的颜色与氧化温度的数据。

一般在烧结炉的冷却带会出现烧结件的表面氧化。此时，氧化的仅仅是零件的表面，对零件的其它性能没有影响。对于连续烧结炉烧结零件的氧化有各种原因。

表 4.4-5　钢零件氧化的颜色

温度/℃	颜色
205	浅稻黄色
225	稻黄色
245	深稻黄色
270	青铜色
280	孔雀蓝
310	深蓝
340	浅蓝
340 ~ 390	灰色 ~ 黑色

1）空气进入出料端造成氧化　零件表面氧化散乱而无规律，氧化了的颜色因烧结件重量而异。优先沿网带一边氧化，或者可能仅只烧结件前沿氧化。空气之所以能够进入出料端而氧化烧结件可能是由于：烧结气氛的气体流量不够大，或其流量不均衡，烧结炉两端的压力差发生变化，排气管通风忽高忽低，或出料端门帘设计不当。改进的方法包括：增大气氛气体流量，控制排气管道通风忽高忽低，修理或更换出料端门帘，重新对前端与出料端的风扇定位，以免逆风；使出料门尽量低，使前门比出料门高出 12.7 mm。

2）从水冷却带漏进空气造成氧化　此时发生连续的氧化。零件的所有表面都被氧化，其底面可看到网带的印痕。氧化层光亮、洁净。因水冷套紧固螺栓蠕动导致法兰盘松动，气氛气体管道漏气，水冷套连接处开裂都会造成这种氧化。解决的办法是检漏和堵漏。及时检查法兰处，发现泄漏，最好是将漏气处焊死。检测进炉气体，确保氧含量低于 10×10^{-6}。

3）冷却带漏水造成氧化　此时也发生连续的氧化。氧化色较深，氧化层黏着较牢固。且随烧结时间的延长，氧化愈趋严重。冷却套有空洞或裂纹会漏水，进炉的气氛气体太湿也会造成这种氧化。为判定在水冷带是漏气氧化还是漏水氧化，应当进行一种叫做铜/钢法的试验。试验步骤为：将炉子的温度降低到 1 040℃，并排地将一块光亮的铜片与一块钢片试样装入炉内，观察出炉后两个试样的氧化情况。如果钢被氧化了，而铜没有被氧化，则可判定为冷却带漏水氧化。因为钢既被氧气氧化也被水蒸气氧化，而铜只被氧气氧化不会被水蒸气氧化。

烧结零件更加严重的氧化表现为零件颜色发黑及强度降低。这很可能是由于氧气或水蒸气从炉子的前、后端，或由于马弗的泄漏进入了高温烧结带，进炉的气氛气体太湿，炉子两端的气体压力差不适当等原因所致。预热带及水冷却带的工作状态不好更会加重零件的氧化程度并使问题复杂化。解决的办法是检测出和消除氧化剂的来源。对于烧结气氛而言，可能需要提高氢气的百分含量。

烧结零件可能在预热带先被氧化，随后又在高温烧结带被还原。这时，出炉的烧结零件的表面粗糙无光泽，趋向于脱碳且硬度较低。具体原因可能是：预热带的气氛气体的露点太高，空气从前端或马弗中的孔洞进入预热带，前端排气管的通风量变小，或气氛气体的组成发生变化。解决问题的途径是：减小从前端的氧化，解决排气系统的不平衡和重新调整气氛气体 流动方向。

4）网带被氧化　烧结炉的网带材质 314 不锈钢中含有铬，铬比钢零件更容易被氧化。如果出炉的烧结零件光亮而网带发暗，表明在烧结过程中有微量空气从出料端进入了炉体。增加出料端烧结气氛气体的入炉量相当稀释了漏入空气的氧含量，可以减轻网带的氧化程度。如果网带是干净的但是黏着有氧化皮，表明网带在预热带被氧化而在高温烧结带被还原。解决问题的方法如前所述。

2.4.3　碳含量的控制

高水平的粉末冶金零件生产厂家对准确控制碳含量极为关注。因为碳含量对零件尺寸公差和力学及物理性能影响很大。例如，如果不锈钢零件增碳，其耐腐蚀性能就会下降。

零件的碳含量受原料的石墨含量、粉末的氧含量和碳含量、烧结温度和烧除润滑剂过程的影响。但是，控制碳含量主要是通过调整烧结气氛的气体组成来实现，尤其对于含氮和氢的气氛气体，很容易进行这种调整。

在烧结过程中，零件中的碳和气氛气体的反应主要发生在高温烧结带和缓冷带（见图 4.4-26）。例如使用一种活性较大的含 60% 可燃性气体（氢和一氧化碳）、露点为 5℃的吸热性煤气，在高温烧结带于 1 120℃下烧结钢零件，将发生脱碳反应。零件的化合碳将由 8% 降低到 0.2%（见图 4.4-29），脱碳层深度将达到 0.5 ~ 2.5 mm。

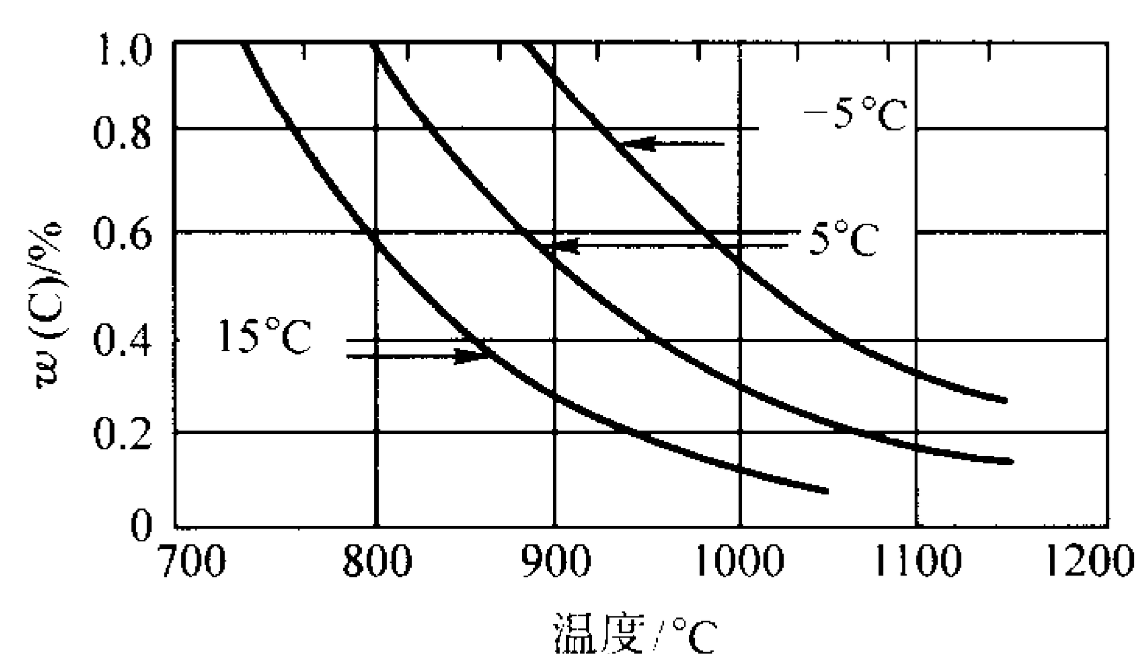


图 4.4-29　不同露点下吸热性煤气气氛中的碳平衡关系
气氛气体成分：40% H_2　20% CO　40% N_2

脱碳的程度和脱碳层的深度取决于气氛气体的露点、烧结温度、烧结时间和零件的孔隙度。高的露点、高的烧结温度、较长的烧结时间和大的孔隙度都会增加烧结钢零件的脱碳程度。

在烧结炉的缓冷带，由 1 120℃缓冷至 815℃，烧结件的表面会增碳。在高温烧结带脱碳而后接着又在缓冷带增碳，在使用含 20% 以上的可燃性气体如氢或一氧化碳的烧结气氛时都会发生零件碳含量的这种变化。烧结炉的缓冷带，在某种意义上来说也是为使零件增碳而设计的。

使用对于碳而言是中性的气体，如含 < 10% 氢的氮基气体，作为烧结气氛，不会出现在高温烧结带脱碳而后接着又在缓冷带增碳的过程。即使出现，程度也极其轻微。中性气氛的碳势不随温度而变化。因此，中性气氛适用于需要准确控制碳含量的粉末冶金钢零件的高温烧结。而且用中性气氛，可以在同一炉子中同时烧结碳含量不同的零件，不需要调整炉子的状态。零件碳含量的高低取决于混合料的配碳和气氛气体的露点。露点越低，碳损失的越少。

烧结一些特殊材料，如磁性材料、不锈钢、高延展性铁时，必须将碳控制在尽可能低的水平。这时，不能使用含碳的气体如一氧化碳气体。气氛气体的露点应适当高一些，以便在烧结过程中发生一些脱碳反应。但是，不能影响零件的其它性能。

对于某些应用，如希望对零件造成一些氧化以提高其耐腐蚀性及增加零件的使用寿命，可在 540℃以下冷却过程中使用一种具有轻微氧化作用的气氛气体。

2.4.4　气氛气体类型

在粉末冶金烧结工序中，使用最广泛的保护气氛气体是吸热性煤气、放热性煤气、分解氨气体、氢、氮基气氛气体及真空。

净化的富放热性煤气、干燥的吸热性煤气、氮基混合气体及真空都适用于烧结铁基零件。它们都倾向于将烧结零件

的脱碳减低到最低限度。一旦选定了最合适的保护气氛气体，为将烧结零件的变色与脱碳减低到最低限度，获得最佳的力学与物理性能，必须保持保护气氛气体的质量。

H_2 和 CO 对铜与青铜压坯的烧结没有不良影响。但氧会使它们氧化、变色或起皮。

CO_2、O_2、硫及水蒸气由于选择性腐蚀锌，对于黄铜压坯的烧结都有不良影响。在一敞口型烧结炉中烧结黄铜压坯时，一般只能用纯的、干燥 H_2 或分解氨气体或 N_2-H_2 混合气体作为保护气氛气体。由于锌的挥发，对于黄铜制品不宜采用真空烧结。

烧结铁或 Fe－C 制品时，O_2、CO_2 及水蒸气都会使制品氧化。当 H_2 与 CO 的比例不当时，会使烧结的制品变色或起皮。H_2、CO 及 C 都能还原铁氧化物。O_2、CO_2 及水汽都会使烧结的制品脱碳。另一方面，CO 与碳氢化合物（诸如 CH_4）会使烧结的制品渗碳。在真空中烧结 Fe－C 制品时，既不会增碳也不会脱碳。

表4.4-6和表4.4-7分别列出了用于生产烧结气氛气体的各种气体和液体的一般物理性能。表4.4-8汇总了各种烧结气氛气体的组成。对气氛气体提出的各种化学反应要求，诸如烧除润滑剂蒸气，还原表面氧化物、渗碳与脱碳，都是通过气氛气体各种组分的比值来控制的（表4.4-8）。

表4.4-6　产生烧结气氛气体的各种气体的典型物理特性（20℃，0.101 MPa）

性　能	天然气（CH_4）	氨蒸气	空　气	丙烷气	甲醇蒸气	氮　气	氢　气
密度/g·cm^{-3}	0.95	0.60	1.00	1.55	1.11	0.97	0.07
气体密度/kg·m^{-3}	0.72	0.74	1.20	1.91	1.33	1.17	0.08
比容/m^3·kg^{-1}	1.39	1.35	0.83	0.52	0.75	0.85	12.50
相对分子质量	16.08	17.03	28.95	44.00	32.04	28.01	2.02
蒸气比热容/J·(kg·K)$^{-1}$	2.48×10^{-3}	2.20×10^{-3}	1.01×10^{-3}	1.69×10^{-3}	1.38×10^{-3}	1.04×10^{-3}	1.43×10^{-3}
发热量/J·m^{-3}	3.837×10^7	1.814×10^7	—	9.501×10^7	3.029×10^7	—	1.211×10^7
发热量/J·kg^{-1}	5.343×10^7	2.549×10^7	—	5.001×10^7	2.279×10^7	—	14.210×10^7
100%燃烧时空气燃料比	10.3	3.6	—	24.0	7.14	—	2.4

注：1 kg液氨可产生1.4 m^3 的氨蒸气。氨蒸气分解时体积要加倍，1.4 m^3 氨蒸气分解成2.8 m^3 氮氢混合气体（比值1:3）。1 kg的甲醇液体可产生0.68 m^3 的甲醇蒸气。甲醇蒸气分解时体积成为3倍，0.68 m^3 的甲醇蒸气变成2.0 m^3 的一氧化碳和氢气的混合气体（比值为1:2）。

表4.4-7　产生烧结气氛气体的各种液体的典型物理特性（20℃，0.101 MPa）

性　能	丙烷	甲醇	氨	氮	氢
液体密度/kg·m^{-3}	509	794	609	809	71
密度/g·cm^{-3}	0.509	0.794	0.609	0.809	4.42
相对分子质量	44.0	32.04	17.03	28.01	2.02
冰点/℃	－123.3	－97.8	－77.8	－209.9	－252.1
沸点/℃	－46.1	64.5	－33.3	－195.6	－252.7
20℃/kPa	855.2	13.3	889.5	很高	很高
50℃/kPa	1 692.4	53.5	2 033.9	—	—
比热容（液）/J（kg·K）$^{-1}$	2.46×10^{-3}	2.55×10^{-3}	4.73×10^{-3}	2.00×10^{-3}	$(7.32\sim9.76)\times10^{-3}$
在沸点下的蒸发热/J·m^{-3}	2.19×10^8	8.75×10^8	8.36×10^8	1.62×10^8	0.318×10^8
分解热/J·m^{-3}	12.05×10^8	31.71×10^8	16.59×10^8	—	—
燃烧热/J·m^{-3}	255.03×10^8	179.49×10^8	155.37×10^8	—	100.71×10^8

（1）吸热性煤气

将天然气、丙烷、丁烷、焦炉煤气等与空气相混合，通过加热的触媒进行分解、转化，可制得 H_2、CO 含量高的混合气体。触媒是以镍为主体的。由于这时是吸热反应，必须将触媒床进行加热，故将用这种方法制取的煤气叫做吸热性煤气。图4.4-30示出吸热性煤气发生器示意图。

在吸热性煤气发生器中，天然气（CH_4）与空气间的化学反应如下：

$$2CH_4+4.8\text{空气}(O_2+3.8N_2)=2CO+4H_2+3.8N_2$$

利用适当的触媒、足够高的反应温度及精确保持空气与天然气之比值，可将生成气体的成分控制在要求的范围以内。当空气与天然气之比为2.4:1到约2.9:1时，CO_2 含量接近于零；当为2.9:1到4.5:1时，CO_2 含量为3%左右；当为2.4:1时，CH_4 的含量约为0.5%；当为2.9:1时，CH_4 含量为0%。

表 4.4-8　各种烧结气氛气体的组成

气氛气体	AGA 分类	空气与天然气的比值	露点	名义组成（体积分数）/%						关键比值		
			/℃	N_2	H_2	H_2O	CO	CO_2	CH_4	H_2/H_2O	CO/CO_2	H_2/CO
贫放热性煤气	101	9.0	20	84.7	1.2	2.5	1.4	10.2	—	0.5	0.1	0.9
富放热性煤气	102	6.0	20	69.8	12.2	2.5	10.2	4.9	0.4	4.9	2.1	1.2
吸热性煤气	302	2.5	5	38.2	40.4	0.8	19.8	0.3	0.5	51	66	2.0
分解甲醇		—	15.5	—	65.6	1.7	32.4	0.4	—	39	81	2.0
分解氨	601	—	-50	25.0	75.0	0.001	—	—	—	75 000	—	—
氢		—	-60	—	100	0.001	—	—	—	100 000	—	—
氮		—	-60	100	—	0.001	—	—	—	—	—	—

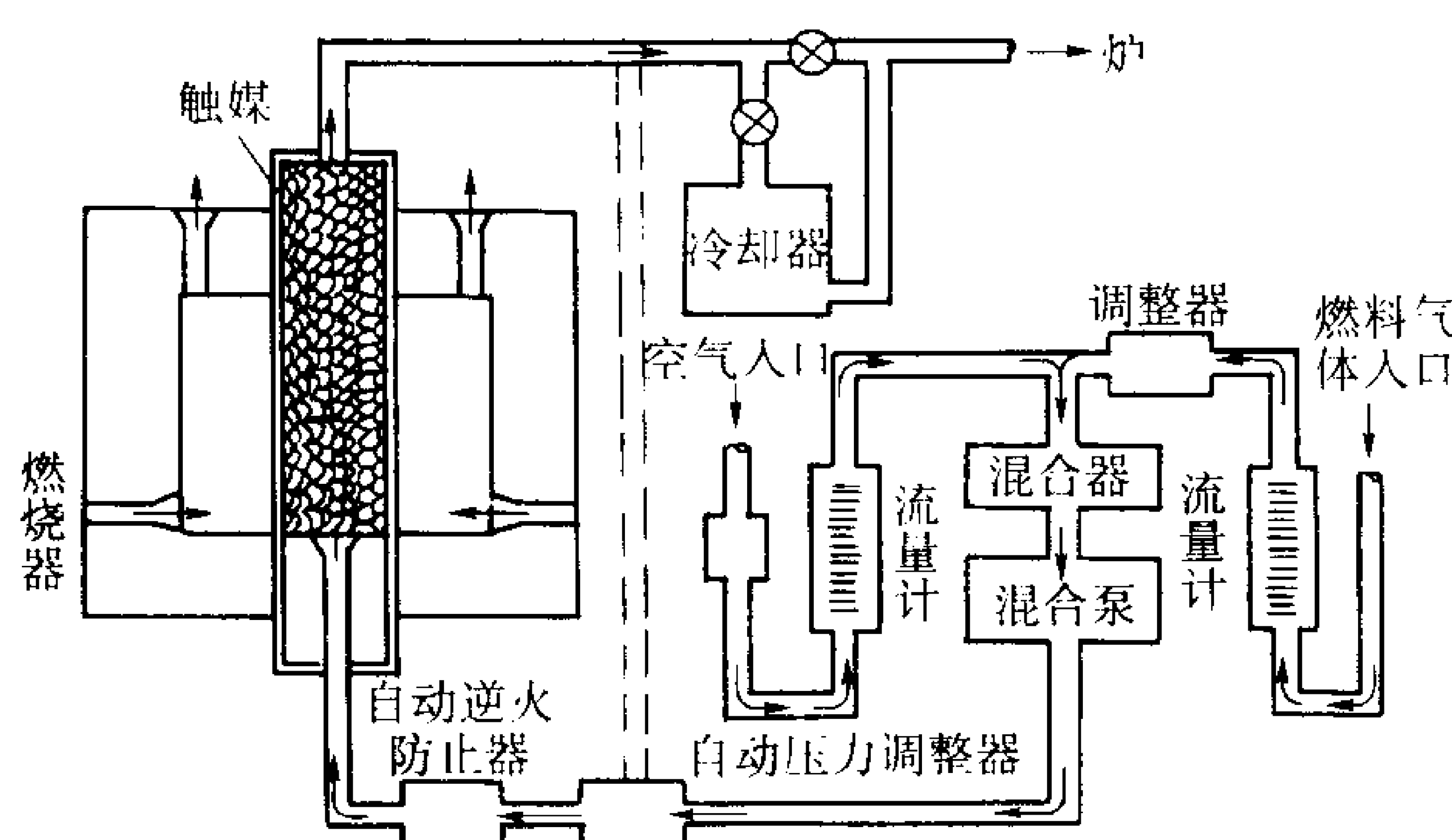


图 4.4-30　吸热性煤气发生器示意图

当空气与天然气之比位于 2.75:1 与 2.4:1 之间时，露点迅速下降。依据冷却水的温度，比值为 2.75:1 左右时，露点约为 27℃；比值为 2.4:1 时为 -23℃。露点的这个范围表明，空气与天然气的比值在这个范围之内，对于制取碳势适宜的气体是有用的。由上看出，空气与天然气比值的较小变化就会使露点发生大的变动。同时，水分（与 CO_2）愈低，碳势就愈高，反之亦然。若气体的碳势和金属的碳含量不平衡，则气体就会使金属脱碳或渗碳。大部分铁基粉末冶金零件密度较低，也就是具有一定的孔隙度，从而使之对碳势的变化比普通钢敏感，其渗碳层或脱碳层比普通钢深。

触媒床的温度为 980～1 000℃。温度低时，触媒表面会附着炭黑，减低触媒的作用。用部分原料气体进行加热时，必须将触媒筒外壁加热至 1 200℃。将分解、转化的高温气体急冷至 315℃，以防止产生炭黑。这是因为在 480～700℃范围内会由于 $2CO = C + CO_2$ 反应析出炭黑。丙烷气体比天然气需要的空气量多。

应经常检查保护气氛气体的露点或 CO_2 含量。在发生故障之前，将任何不正常现象改正过来。此外，也可用碳势自动控制仪来调节露点或 CO_2 含量。

在烧结炉的作业中，必须当心避免炉子气氛气体被从烧结零件中蒸发出来的润滑剂气体污染。典型的蒸发产物是碳与锌。这些杂质会影响露点控制仪的精度。

吸热性煤气发生器的反应罐通常是由 SiC 制造的，当采用合金钢罐时，空气与天然气的最高比值为 3.5:1。这时制成的吸热性煤气还原性颇强，其中约含 27.6% H_2、16.5% CO，此外，还含有少量 CO_2。这种饱和气体还不足以使低碳的铁基制品渗碳。

吸热性煤气的 H_2 与 CO 含量较高，典型为 40% H_2 和 20%CO，故易燃，必须像对待 H_2 与分解氨气体一样来处理。干燥的吸热性煤气比空气轻一些，对空气的密度之比为 0.622。其导热性好，为空气的 3.23 倍。

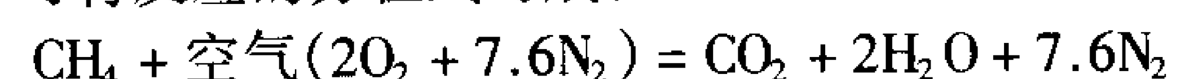
碳势低的潮湿的吸热性煤气的用途有：用作铁、Fe-Cu、青铜、银、镍等粉末压坯的烧结气氛气体和用熔融铜熔渗铁基制品时的保护气体。具有中等或高碳势的干燥的吸热性煤气的用途有：中碳低合金钢粉的退火，碳钢、铜钢、铜、青铜、黄铜等粉末压坯的烧结以及碳钢零件的熔渗等。

（2）放热性煤气

倘若将天然气、丙烷气、丁烷气、焦炉煤气等以适当比例和空气相混合，然后于一具有耐火材料衬里的反应室内进行不完全燃烧，使燃烧气体通过镍触媒层或木炭层进行转化后，就制成了以氮气为主的，含有 H_2、CO 的混合气体。这时，触媒层是依靠原料气体的燃烧热而加热的，不需要从外部加热，故将用这种方法制取的煤气叫做放热性煤气。

制成煤气的组成因为燃烧加入的空气量而异。加入的空气量增大时，氮气与 CO_2 的含量增高，还原性减弱，反之亦然。根据空气量的大小，在美国分为贫放热性煤气和富放热性煤气。

富放热性煤气　天然气与空气的完全燃烧可用化学方程式来表示。天然气的主要成分是甲烷（CH_4）和空气。空气含有约 21% O_2 与 79% N_2，或是由 1 份 O_2 与 3.8 份 N_2 组成。因此，可将反应的方程式写成：



$$CH_4 + 空气(2O_2 + 7.6N_2) = CO_2 + 2H_2O + 7.6N_2$$

当空气的数量小于天然气或 CH_4 容积的 10 倍时，天然气的燃烧将是不完全燃烧或半燃烧，使之通过触媒时，即制得 H_2、CO、CO_2、N_2 的气体混合物。图 4.4-31 示出放热性煤气发生器示意图。

如图 4.4-31 所示，放热性煤气发生器是外有水套内有耐火材料炉衬的一个燃烧室，其作业温度为 1 100～1 425℃。燃烧室前部是燃烧区，大部分燃料与空气发生反应生成氢、一氧化碳及氮气。燃烧室后部装有触媒，其为先前的燃烧加热，将未燃烧的碳氢化合物与燃烧产物通过触媒进行反应，裂解为氢及氢的副产品。热的气体在热煤气冷却器中猝冷，将冷凝的水从气流中分离出来，经过冷凝阱除去。冷煤气中的水含量因冷却水的温度不同而不同。气体出口的温度应使冷却水温保持在 5℃左右。若进行冷冻处理时，放热性煤气的露点可降低到 5℃。它是最经济的烧结气氛之一。

在放热性煤气气氛中烧结粉末冶金碳钢零件时，水蒸气和 CO_2 会导致脱碳，因此，必须通过净化将它们除去。在美国将这种气体叫做净化的放热性煤气。例如，将天然气与 6.7 倍的空气进行不完全燃烧和转化的气体，经净化后，制得的净化的放热性煤气的组成为：11.5% H_2、9.3% CO、0.0% CO_2、0.2% CH_4、79.0% N_2，露点 < -40℃。为了除去 CO_2 气体，可用单乙醇胺与碱液洗涤放热性煤气等方法，依据生产规模可采取 2～3 种方法。

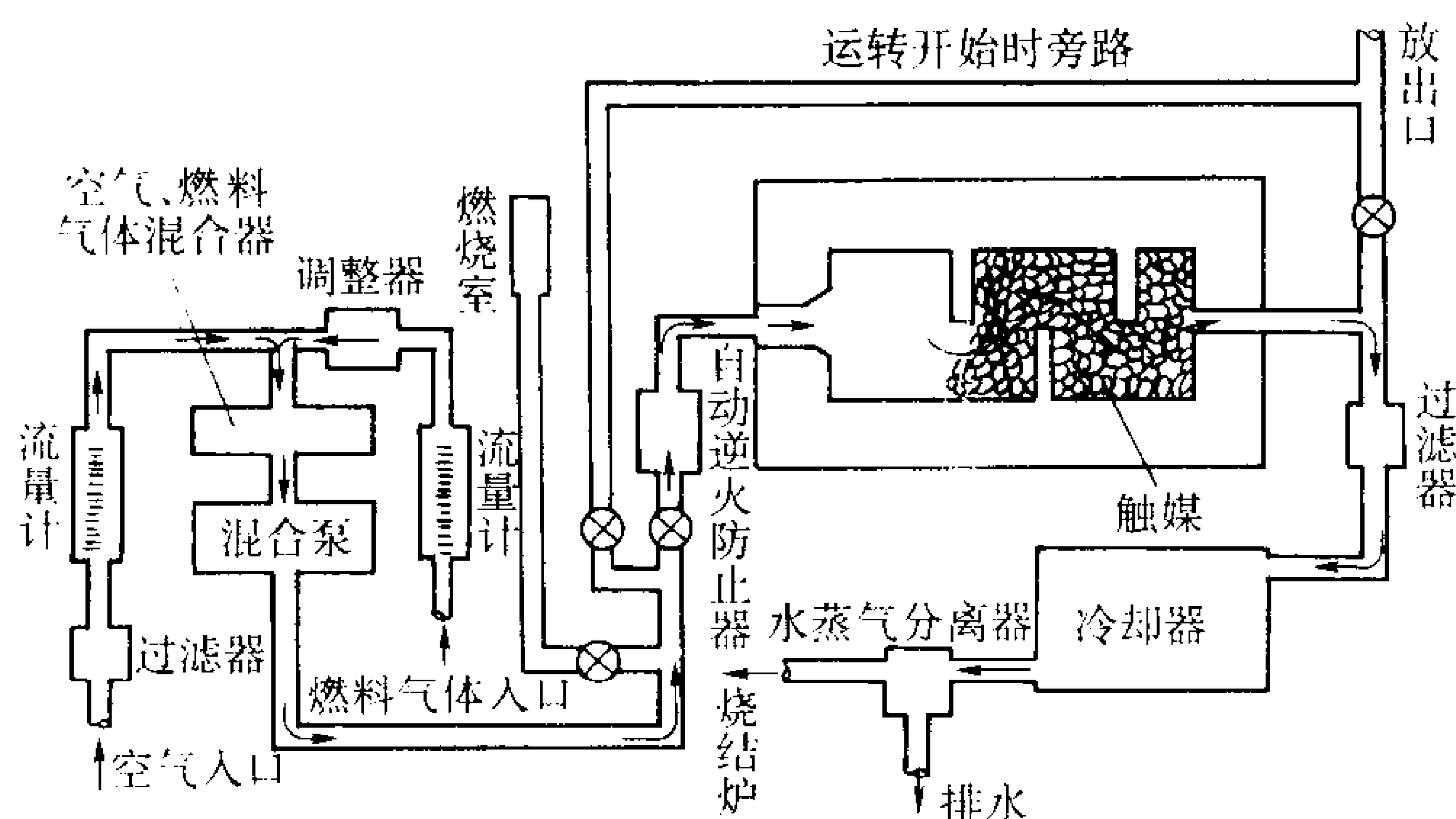
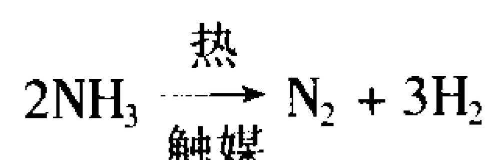


图 4.4-31　放热性煤气发生器示意图

富放热性煤气可用作还原铁、铜等氧化物的气体，铁、铜、黄铜、青铜或它们之中含有石墨者的烧结气氛气体，铁、铜、黄铜、青铜等粉末的退火用气氛气体，烧结制品的退火、调质、淬火用气氛气体，硬质合金等钎焊的气氛气体。

（3）分解氨气体

用铁基触媒加热分解氨气体时，可制得 75% H_2 和 25% N_2 组成的气体混合物。其中 O_2 与水蒸气的含量非常少。热导率比氮气高。露点通常低于 －51℃。分解氨的化学反应式为：



$$2NH_3 \xrightarrow[\text{触媒}]{\text{热}} N_2 + 3H_2$$

图 4.4-32 示出氨分解室的示意图。液氨通过一热交换器管道气化变为氨气进入耐热钢制成的分解室，在 925～1 040℃的加热温度下，与铁基或镍基触媒作用，分解为氢气和氮气，其比例为 3:1。如果用电加热，生产每立方米分解氨的耗电量为 0.5～1 kW。设备维修费用低。1 kg 液氨可气化为 1.4 m^3 的氨气，分解后可得到 2.8 m^3 的分解氨气体。分解好的气体通过减压阀和流量计的控制可部分或全部作为烧结气氛气体通往烧结炉。分解氨气体非常干燥，露点低，氢对水的比值高，具有很高的还原性，因此，可用来还原稳定的氧化物和烧结不锈钢。从热力学角度讲，氢在分解氨气体中的含量高，当烧结碳钢时可能造成零件的脱碳。但是，从动力学角度讲，当气体露点低于 －40℃时，脱碳反应进行得很慢，如果往分解氨气体中混入干燥的惰性气体如氮气，用来烧结碳钢，零件则不会脱碳。另一方面，由于分解氨非常干燥，不推荐用它来作为预热带烧除润滑剂的烧结气氛。因为预热带需要露点稍微高的和具有轻微氧化性的气氛以利于完全烧除润滑剂。

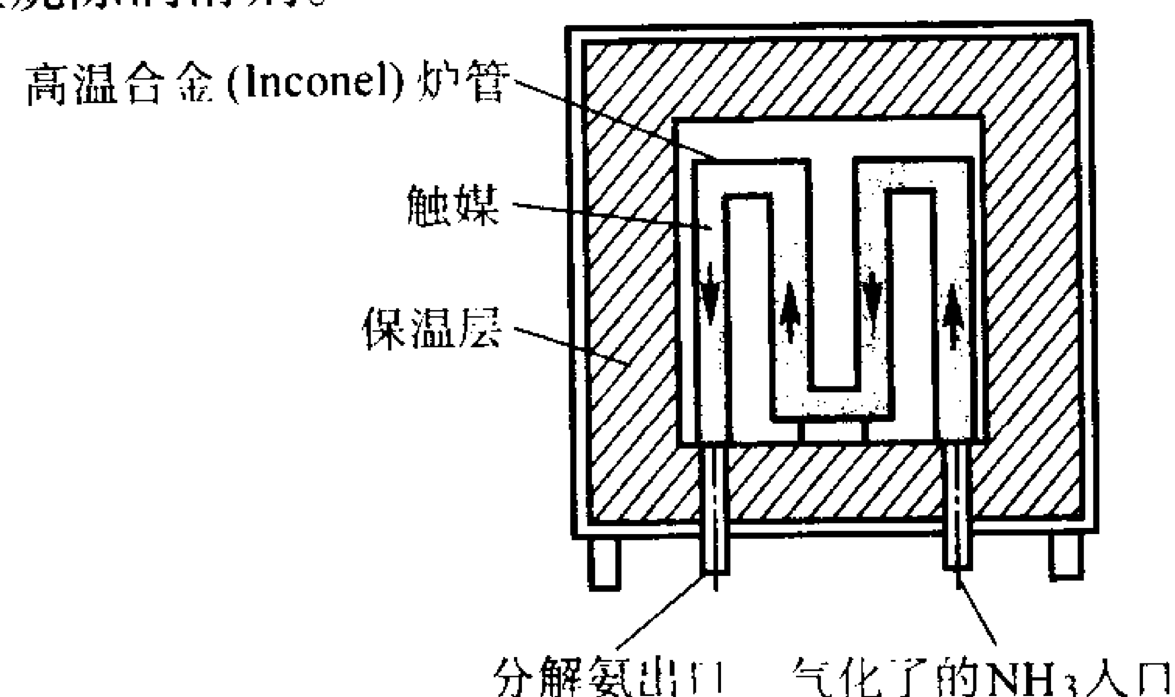


图 4.4-32　氨分解室示意图

（4）氢气

在高温下，对一些金属氧化物来说，例如，对于铁与铜的氧化物，氢是一种强还原剂。鉴于氢的这种性能和使用方便，氢在粉末冶金工业中获得了广泛应用。

氢易燃，火焰传播速率非常高，与空气一接触，立即以短的火焰燃烧，处理时要十分小心。氢气在大量生产的炉中已使用多年，由于措施和操作得当，安全记录很好。火焰几乎是淡蓝色。

H_2 很轻，是已知最轻的元素。若将空气的密度视为 1.0，则 H_2 的密度为 0.069。H_2 易为空气所置换，一打开炉门 H_2 就会很快地从炉门开口处的上部冲出。

H_2 是一种非常好的热导体，其热导率为空气的 7 倍。因此，H_2 可加速炉内工件的加热与冷却速率。炉子用 H_2 作保护气氛气体时，比采用较重的、导热性较差的气体时热损失大。

H_2 气的杂质含量一般为 0.1%～0.5%左右，其中有 O_2、H_2O，有时还有 CO 及 CH_4 等。需要时，很容易将 H_2 中的 O_2 与 H_2O 除去。一般 CO 与 CH_4 不需要除去。

（5）真空

空气极为稀薄的状态是真空状态。它也用作为一种粉末冶金烧结气氛。例如，在真空中烧结不锈钢、工具钢、磁性合金、钛、锆、铀、钼等纯金属、耐热合金以及与氢、氮、一氧化碳起反应的材料。通常的粉末冶金铁基结构零件也可在真空中进行高温烧结（1 200～1 350℃）。

如果真空度高到炉内的气压低于材料组成某一元素的蒸气压，在真空烧结过程中，该元素将会挥发，造成零件成分的偏差。所以，真空烧结的压力应高于所有被烧结元素的蒸气压。

为了避免污染真空炉的真空系统，当烧结的粉末压坯中含有较大量的润滑剂或成形剂时，如烧结硬质合金或某些难熔金属时，需要在另一个有保护气氛气体的炉子中预先烧除润滑剂。

目前大部分真空烧结炉是间歇式操作的。新式的连续式真空烧结炉正在逐步开发和在粉末冶金工业中推广使用。

（6）氮基气氛

它的主要成分是分子氮。分子氮是用深冷或变压吸热、隔膜分离等方法以空气为原料制取的。空气的组成大体上是：78% N_2、21% O_2、0.93% Ar、0.03% CO_2 及少量的稀有气体氖和氦。当氮气的需要量不大时，液氮可能比较经济；当需要量较大时，可购置制氮装置（诸如变压吸附装置、隔膜分离系统等）。

液氮的含氧量小于 0.001%，露点低于 －68℃。氮气自身没有还原、氧化、增碳及脱碳的作用。为提供这些性能必须在氮气中添加各种富化气体添加剂（诸如 H_2、分解氨气体、吸热性煤气、甲醇等）。由于 N_2 的露点低，在炉内为维持适当的还原势（用 H_2/H_2O 比度量），只需要在其中添加少量的 H_2。同样地，鉴于 N_2 气露点和 CO_2 含量都很低，只要添加少量 CO 或碳氢化合物气体就能正确控制碳势。氮基烧结气氛气体一般含 75%～95% N_2，其组成可以按照要求来进行调整。N_2 气与富化气体的数量可通过炉子的混合控制盘来进行控制。

在氮气中加入少量可控活性气体的氮基气氛气体，可以执行对烧结气氛气体提出的所有功能。而且，还可以通过改变活性组分的量和类型来改变气氛气体的反应性。一般烧结粉末冶金零件所需要的最重要的活性组分是氢。

使用低露点氢气源和其它氧化剂含量低的气体系统时，只需要加入少量的还原气体氢，就可制成有效的和效率高的氮基气氛气体。这种气氛气体有可能高效率地还原金属氧化物。通常，氮基气氛气体系统主要是由惰性氮气和一种或几种少量的活性气体组分组成的。

该气氛气体系统不需要传统的气氛气体发生器，而气体原料（氮和活性气体）是通过一流量控制盘被输送到炉内。这些进入控制盘流量调节系统的气体作为气氛气体而流出。事实上，这种流量控制盘就是气氛气体发生器。

这些气氛气体系统都有极大的灵活性。它通过简单的改变活性气体组分的比率及类型，就能适应工厂所需要的各种各样的烧结要求。氮基气氛气体还可以供应同一台炉内不同部位所需要的不同气氛气体，如图 4.4-33 所示。氮的体积产量变化是 100%，大大地超过了吸热性和放热性煤气。

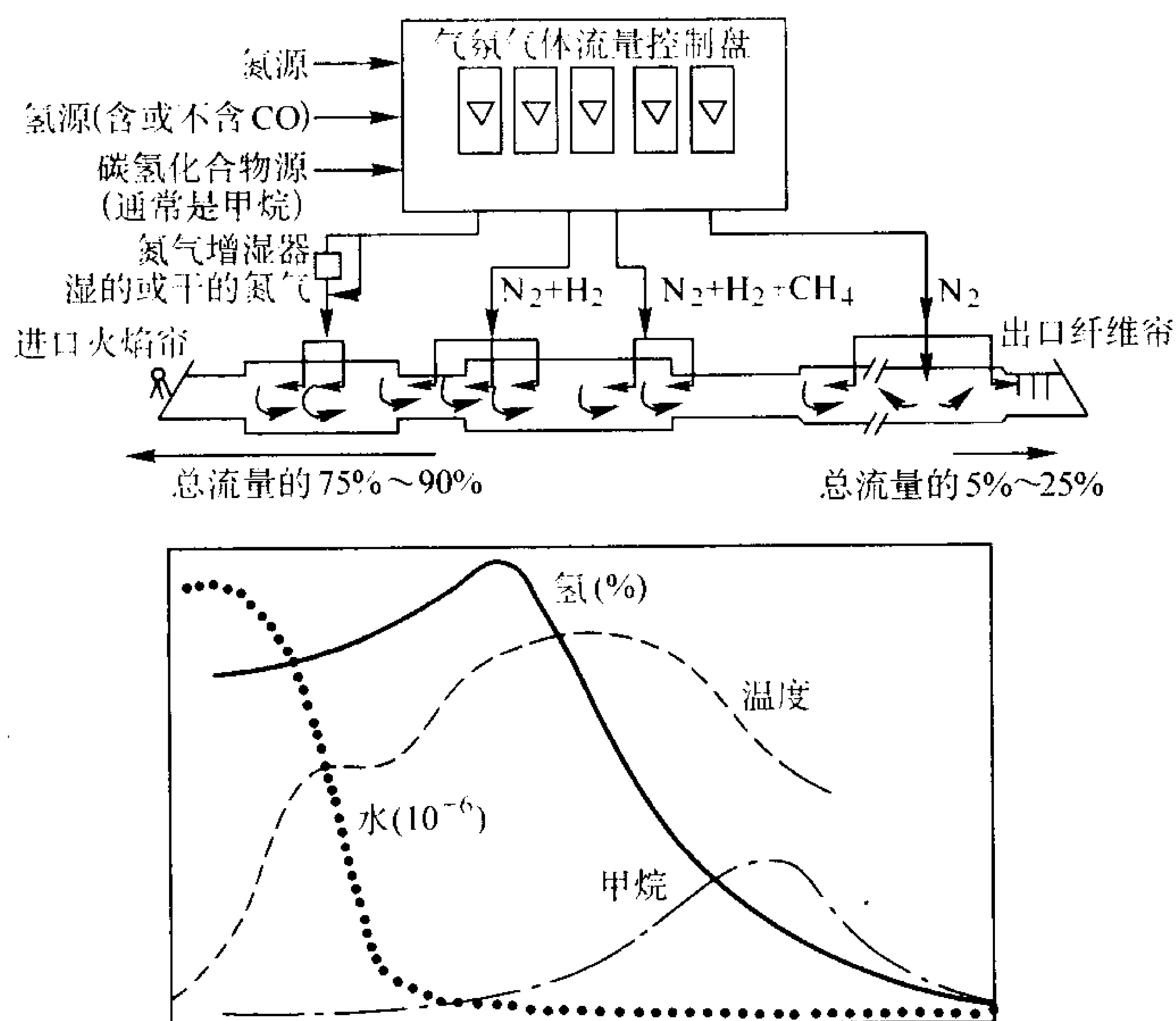


图 4.4-33 烧结炉各区（带）用氮基气氛气体系统的示意图

（对应于氮基气氛气体系统的气氛气体和温度的分布曲线见下方的图）

氮基气氛气体可含有以下 3 种基本类型的活性组分。

1）氧化物还原剂 对于还原粉末颗粒表面的氧化物，氢是最合乎需要的组分，它可以改善烧结零件的颗粒结合，并使零件具有最大限度的完整性。氢气可由瓶装氢气、储藏罐液氢、分解氨、吸热性煤气、或醇（例如甲醇）的分解物来提供。每一种氢的来源都有其优点和缺点。从技术上讲，氢气源可分成下面的两个系统。

① 系统 1 氢可以由吸热性煤气或分解甲醇来提供，在系统 1 的气氛气体氮/吸热性煤气或氮/分解甲醇中可燃物的总量（主要是 H_2 和 CO）在 15%到 30%之间变化，通常为 24%。

氢与 CO 的比例为 2:1，露点相当高。因此，氢对水的比值比较低（40～50，如表 4.4-8 中所示）。尽管这个比值对于钢零件可以获得满意的氧化物还原的效果，但其他一些气氛气体，特别是系统 2（它是在氮基气氛气体中加入分解氨，H_2/H_2O 比值更大）对氧化物还原的效果更佳。

甲醇，作为氢的来源，是在输入炉内之前与氮气相混合的。甲醇在炉内的高温带发生如下的分解：



$$CH_3OH \xrightarrow{加热} 2H_2 + CO + 少量的\ H_2O、CO_2\ 和\ CH_4$$

要发生这种反应，炉子的温度必须在 800℃以上，最好是在 900℃以上。这是一种吸热反应，分解每一加仑甲醇大约需要 5 kW 热能。

1 L 甲醇可产生约 1.7 m^3 的 H_2 和 CO，其比值为 2:1。在分解甲醇中（不添加氮），水、二氧化碳和甲烷的含量通常分别为 1.7%、0.4%和 0.2%。分解甲醇的碳势（不加入氮气）在 925℃是 0.2%～0.3%C。当 H_2 来源于甲醇而不是吸热性煤气时，组成的控制通常是可以改善的。

因为由吸热性煤气或者分解甲醇得到 H_2 时，常常伴随生成 CO，而含 CO 的气氛气体仅仅用于对烧结的粉末冶金零件的组成不发生有害作用者。在下面讲的一些粉末冶金工厂中不推荐采用吸热性煤气和甲醇作为氢源。这些工厂仅使用了一种基本的氮气系统，它不但要能够烧结碳钢，而且还能够烧结青铜（在比较低的温度）、磁钢、不锈钢、高延性铁零件及在烧结过程中会产生鼓泡或皱纹的高密度高碳钢零件。

② 系统 2 氢气是由瓶装氢、液氢或由分解氨提供的。这种气氛气体不含 CO，而是纯的和干燥的（露点很低），在系统 2 的气氛气体（氮/氢或者氮/分解氨）中，可燃烧气体（主要是氢）的总量在 3%～10%之间变化，通常是 5%。

氢对水的比值远远高于吸热性煤气或分解甲醇的比值（表 4.4-8）。

使用分解氨的系统 2 气氛气体可将氧化物的还原能力，大范围内的经济合理性，技术上的适应性，操作者的安全，炉子寿命长和易于操作最佳地结合起来。因为这些气氛气体不含 CO，所以与系统 1 相比，用系统 2 气氛气体可以烧结的粉末冶金制品的组成范围较宽。

2）碳控制剂 如果炉子中气氛的露点能维持在 -30℃以下，仅用氢或分解氨作为活性组分的氮基气氛气体系统（系统 2），不会使粉末冶金钢零件发生表面脱碳。然而，如果氮-氢（分解氨）气氛气体的露点稍微高一些，则表面脱碳就会发生，制成的零件的耐磨性就要降低。在此情况下，在系统 2 中为了防止脱碳和为了使烧结零件表面增加一些碳，就要除氢或分解氨外再添少量的碳氢化合物，最好是天然气。

为了防止粉末冶金钢零件脱碳，通常系统 1 中所含的 CO 的量就可以满足要求。如果零件表面需要增碳，则可将

少量的天然气添加到氮，吸热性煤气中，或氮/分解甲醇（系统1）中。

3）氧化剂　氧化剂可以强化粉末冶金零件中润滑剂的燃烧。可用在炉子的烧除带以控制加入的或由炉内产生的所需数量的水和/或 CO_2 来达到此目的。

空气中的氧是比水和 CO_2 还要强的氧化剂。为了烧除润滑剂，通常在进入炉内烧除带的气氛气体中不推荐采用添加氧和空气。

可将少量的氧化剂，例如水，加入到进入高温带的气氛气体中，以使以后需要压制和精整的零件表面发生有限的脱碳。可将少量的氧（空气）或水加入炉子冷却带中的有一定循环的氮基气氛气体中，以使零件表面产生可控的、但有限的氧化。这种方法可改进零件的外观，根据加入的空气或水的量和零件与含氧化剂的气氛气体接触时的温度，可使零件表面变成草黄色、蓝色或灰色。这可以改进零件的耐蚀性和使用寿命。

2.5　烧结炉各区（带）气氛气体配置

可设想典型烧结炉有3个或更多的相互连通的带（决定于所烧结的材料），每一个带都有其单独的功能。烧结过程是由几个顺序阶段所组成，每一阶段均要求特定的综合工艺参数，如烧结的温度与时间，气氛气体组成、流量，流向与循环情况。烧结过程的每一阶段都是在炉子的特定带中进行的。分成这些带和阶段原则上可增强设计的灵活性。每个带的温度与气氛气体和每一阶段的功能间的紧密配合会导致得到一最佳的综合烧结过程。在一简单系统中，基体氮可用其他气体或活性组分进行改性，以求在引入炉子的适当带之前对每一烧结阶段都能形成一合适的、最佳的气氛气体组成。

为了了解每一烧结阶段的温度、时间和气氛的最佳组合，对粉末冶金零件通过烧结炉的工艺过程顺序必须具体化。如果第一个烧结阶段在炉子的第一个带实际有效地完成了，那么，第二个阶段在炉子的第二个带，以及以后的每一个阶段都有可能获得成功。总的效果是改善了生产能力（生产率、质量、一致性，安全、通用性以及成本等）。图4.4-26示意地表示烧结钢工艺过程的顺序。

例如，一个含1%石墨、2%铜和1%润滑剂组成的粉末冶金铁基零件在这台炉子里进行烧结，要完成这一烧结工艺过程至少需要有5个阶段。这5个阶段要在炉子内的5个不同的带发生。对每一烧结阶段和炉子每一带的要求，在图4.4-26中皆已扼要地给出，在表4.4-9中又进行了汇总。

表4.4-9　烧结含2%铜、1%石墨和1%润滑剂的铁基零件对炉子带、烧结阶段和气氛气体的要求

炉子带	温度/℃	时间/min	烧结阶段	烧结亚阶段	对气氛气体要求	气氛气体组成①/%			流量	循环
						氢②	甲烷	水		
1. 清除润滑剂	425～650	10～30	清除润滑剂	润滑剂蒸发；润滑剂蒸气燃烧；润滑剂蒸气溢流至入口	快，均匀传热；轻度氧化	2.7	0.01	0.5～1.5	高流量，流向入口	强烈要求
2. 预热	650～1 070	5～15	消除颗粒表面氧化物	氧化物还原；石墨扩散；铜熔化并包覆颗粒表面	高效率还原表面氧化物；对碳的固定中性，均匀传热	5～15	0.1～0.3	0.01～0.03	高流量，流向入口	要求
3. 高温	1 070～1 150	10～30	颗粒黏结	铜扩散；接触颈（黏结）长大，孔隙圆整化	对碳还原中性	3～8	0.2～0.5	0.01～0.02	中流量，流向入口	要求
4. 缓冷带	1 150～815	5～15	碳回复	碳迁移，均匀化	均匀缓慢地冷却；轻微渗碳	2～7	0.3～1.0	0.01～0.02	中流量，流向入口	强烈要求
5. 冷却带	815～50	30～90	冷却下来按要求氧化③	形成珠光体；零件冷却下来，防止氧化或控制轻度氧化	对铁轻度还原或中性（随意氧化），均匀快冷	0～2	0～0.1	0.01～0.02	低到中等流量，部分流向出口	强烈要求

① 余量实际是含有或不含少量一氧化碳和二氧化碳的氮。
② 氢可来自氢的储藏容器、分解氨、吸热性煤气或分解甲醇。
③ 如果需要轻度氧化的气氛，则在水冷带于选择地段和氮气一起引入少量的空气或较多量的水。

烧结这种零件压坯的首要任务是不产生炭黑（里面或外面），混入的石墨应该均匀和有效地扩散进入铁粉颗粒内，并形成化合碳。这样，在碳分损失最少的情况下，冷却过程中就可得到一种最佳的珠光体显微组织。混入的铜，在熔化以后应该均匀地分布在粉末冶金零件内所有粉末颗粒的表面。

高度的结构完整性（颗粒间尽量多的相互黏结点或接触颈，平均黏结面积或接触颈面积大，以及孔隙比较圆整）是所希望的。表面的碳含量应当几乎等于零件心部或内部的碳含量。由烧结炉出来的零件应该是清洁光亮的，或者表面有一层可控的薄的氧化物以改善其耐蚀性。为了经济地满足这些技术指标，则气氛气体的总流量应该维持在最小值，同时加入的活性气体的量也应是最少的。

举例来说明上述要求。进入炉内的气氛气体是氮基系统2气氛气体（无CO），含有5%氢和0.5%甲烷。如果是一台传统式的炉子，则所有的气氛气体都是由一个入口进入的，入口通常是在高温带和水冷却带之间的缓冷带。当气氛气体由入口进入而流向两端时，通过炉子各个不同的带或区时气氛的组成（水、氢和甲烷的含量）通常是均匀一致的。这就意味着无论是在哪个带，也不管这个带的气氛气体是否需要特殊的组分，气氛气体中每一种活性组分的含量都是相同的。对于真正起作用的炉子，这就需要在炉子某一个区域要

求的气氛气体和另一个区域要求的气氛气体之间进行兼顾的综合考虑。

然而在一分带的烧结炉内使用的气氛气体系统中，为了得到最佳结果，在炉子不同的带（图4.4-33）就要使用不同的气氛气体（组成、流量、流向和循环）。靠近炉子装料端应采用湿的氮气，中间用氢气，而靠近出料端用干燥氮气。设计的气体喷射器可提供这些气氛气体正当的流量、循环和流向。也可将喷射器设计成起气体屏障的作用，和减小总的气氛气体流量。这种分带输入气氛气体的结果，就可以在需要的区域形成各种组分的峰值（图4.4-33）。这一例中，在烧除润滑剂的预热带靠进口处，水（露点）是处于最高值。所用氢的峰值是在高温带的入口处和整个高温带，在那里氢对表面氧化物会进行有效的还原。在高温带的终端和缓冷带开始的地方加入的甲烷应达到其最高含量，因为在这些地方需要对碳进行控制。在冷却带只需要通入氮气，靠近炉子的出口处几乎是100%氮，而且在出口端不需要有火焰。这样由炉中出来的零件是比较冷的，操作者比较安全和舒适。

与传统的烧结系统相反，分带的烧结气氛气体有利于实现最佳烧结，而不管组成或其它部分的技术要求如何，没有必要在气氛气体组成和炉子功能的平衡关系中进行综合考虑。在分带的烧结系统中，采用的气氛气体是根据需要来确定组成、数量和区带。分带的气氛气体与适当的温度和时间相结合，就有可能使烧结过程中每一阶段都能有效地、高效率地和经济地完成，而且所用气氛气体的流量可能是最经济的。

氮基分带气氛气体系统对现有的炉子是适合的，而且气氛气体的组成可以变化，以适应烧结种类繁多的材料。一种设计优良的氮基气氛气体系统可以满足一个工厂烧结各种各样的铁基和非铁金属零件的需要。从技术上考虑，分带气氛气体可得到和吸热性煤气、分解氨以及放热性煤气相同的结果，而且是更加省能、容易操作、较安全和适应性更强。

氮基分带气氛气体系统是可以满足炉子的各种结构件所提出的各种要求的。气氛气体对炉子的结构件必须是适度的。例如，传送带合金在烧结温度下容易氧化。然而，在很干燥的还原性气氛气体作用下，氧化物保护层会被清除，网带的铰链会倾向于焊在一起，带会产生裂纹，并且逐渐丧失强度。在渗碳性气氛气体作用下，网带、加热元件和马弗都会变脆，并使其使用寿命缩短。除此之外，如果气氛气体的还原性太强，则保温砖中的氧化物会被还原，从而缩短其使用寿命。

2.6 保护气氛气体安全注意事项

烧结气氛气体，诸如吸热性煤气、放热性煤气、分解氨气体、分解甲醇气体及氮基气氛气体，通常都是气体混合物。这种气体混合物可能是易燃的、有毒的、窒息性的或具有所有这些特性。爆炸、着火及有毒都是潜在性的危险。

生产与使用普通气氛气体的4种实质性危险是：

1）在一封闭的区域内聚集气氛气体与空气的混合气体并发生爆炸；

2）较少量气氛气体意想不到地燃烧或突然燃烧失控；

3）人员可能因吸入CO、NH_3或甲醇而中毒；

4）当窒息性气体浓度高时可能发生“单纯”窒息。

表4.4-10中列出了常用的烧结气氛气体组分的特性。大部分主要组分是易燃的，四种是有毒的，四种是单纯窒息性的。CO、氨与甲醇都是既易燃又有毒的气体。易燃气体组分的体积百分含量，在分解氨气体中H_2为75%，在净化过的放热性煤气中（H_2 + CO）约为21%，在吸热性煤气中（H_2 + CO）约为60%，而在氮基气氛气体中H_2可能只有5%。

表4.4-10 烧结气氛气体组分的作用和潜在危险

气体	潜在危险			气氛功能
	易燃的	有毒的	单纯窒息性的	
N_2	—	—	是	惰性
H_2	是	—	是	强还原性
CO	是	是	—	渗碳和弱还原性
CO_2	—	是	是	氧化和脱碳
天然气	是	—	是	强烈渗碳和脱氧
NH_3	是	是	—	强烈氮化
甲醇	是	是	—	产生一氧化碳和氢

当所用气氛气体只含少量的有害气体组分时，如氮基气氛气体，危险依然存在，因为它们会聚集和浓聚。可将氮基气氛气体的活性组分稀释到低于易燃的浓度水平，从而将发生爆炸、中毒、燃烧及窒息的危险性减小，但并不能完全排除。几种常用气氛气体组分的爆炸范围如表4.4-11所示。在易燃性的低限与高限之间着火时都会燃烧，在某些条件下会引爆或爆炸。由点燃的易燃性混合气体产生之压力波的破坏能力取决于气体的数量、燃料气体的燃烧热、燃烧状态（快速燃烧或爆炸性燃烧）及封闭空间的结构。所释放的能量或者为环境所吸收或者将之毁坏掉。

对用于烧结炉的大量易燃气体的爆炸潜力，必须慎重地从安全方面认真对待。为了保证安全地进行烧结，处理气体的设备与系统的设计、操作及维护都必须能防止爆炸性混合气体的聚焦。难以被操作人员发现的危险性聚焦可能还会发生，设计合理的安全系统，由受过良好训练、能胜任工作的人员正确地进行操作与维护，就可大大减小爆炸的危险。

表4.4-11 几种常用气氛气体组分的爆炸浓度

气氛气体组分	在空气中的浓度（体积分数）/%	气氛气体组分	在空气中的浓度（体积分数）/%
H_2	4.0 ~ 74	NH_3	15.0 ~ 28
CO	12.5 ~ 74	甲醇	6.7 ~ 36
CH_4	5.3 ~ 14		

通常，流经炉子的大量气氛气体从装、出料炉门流出，和空气相混合，均匀地进行完全燃烧。但是，可能有一些工况会妨碍气氛气体正常的燃烧。有时，可能在炉子的入口或前段形成空气与可燃性气体的混合气体。它可能快速燃烧与猛烈排出或通过炉门突发燃烧及排出热气。在附近的没有防护的人员可能会被烧伤；特别是眼睛易受到伤害。虽然这种突然燃烧比爆炸更经常发生，但其潜在的破坏力较小。尽管如此，在这些区域附近的没有戴安全眼镜、防护面罩、手套及穿防火服的人员还是有被这种突发性燃烧烧伤的危险。倘若已制定安全措施，并经常地清理堵塞、检查炉子内部及从炉子中取出产品，则这种危险性可以大大减少。

对于在炉门附近工作的人员必须配备日常操作用的防护用品和防护罩。然而，在不可燃的富氮气氛的场合，发生逆燃的可能性极小。

经常用于粉末冶金工业的CO、氨及甲醇都是剧毒气体。液氨用于分解氨气体生产或用于产生氮化所需之氨蒸气，CO是放热性煤气、吸热性煤气及甲醇分解气体中的一种组分。甲醇用于制造甲醇分解气体，含有CO与H_2。当空气中氨或CO的浓度低至0.5%时，即使在其中停留的时间不超过0.5 h都将是致命的。表4.4-12与表4.4-13中给出了这些气体各种不同浓度的生理效应。

美国国家和工业卫生学家联合会发表的门限极限值将 CO、CO_2、NH_3 及甲醇列为常用的有毒化学物品。氨的浓度小至 35×10^{-6}，CO 浓度小到 4×10^{-4}，以及甲醇的浓度小至 25×10^{-5} 都还是有害的，因此，只允许在这些气体之中停留很短的时间。

表 4.4-12　氨气的生理效应

浓度/10^{-6}	生理效应
20	首先感觉到气味
40	少数人眼睛受到轻度刺激
100	停留几分钟后，眼睛和鼻孔感受到明显的刺激
400	咽喉、鼻孔和上呼吸道感受到激烈的刺激
700	眼睛受到激烈的刺激；如果停留时间小于 1/2 h 没有长期效应
1 700	咳嗽厉害，支气管痉挛；停留时间小于 1/2 h 都可能致死
5 000	严重水肿，闭住呼吸，窒息；几乎立即致死

表 4.4-13　一氧化碳气体的生理效应

浓度/10^{-4}	生理效应
1	允许停留几个小时
4	呼吸 1 h 时无明显效应
6	停留 1 h 后稍有明显效应
10	停留 1 h 后没有危险，但有不适征兆
15	停留 1 h 有危险
40	停留 1 h 即可致死

对于防止由于原料液氨或甲醇蒸气中毒或防止与液氨或甲醇接触，部分可通过贮存装置与运送装置的设计来解决。供应商可提供关于氨与甲醇的装置和氨分解设备的详细的安全资料。

CO 的毒性不像氨那么大；但是，鉴于 CO 无色、无味，因此，其危害性更大。在一些隔离区域内，CO 可能会聚集到致命的浓度。在有人被这种气体熏倒之前，可能都不会被人们发现。根据文献，在远没有达到窒息致死水平的浓度以前，CO 依然是危险的，特别是如果长期停留于这种气氛气体中时，CO 中毒可能是使人致死的因素之一。另外，CO 会妨害人的呼吸能力，从而影响人体利用氧的能力。CO 对于血红蛋白的吸附能力要比 O_2 大 200 倍以上。所以，相当少量 CO 就能消耗掉人体内大量的氧。

为保证人身安全，气体发生器和炉子之间的管路必须是密封的，所有炉内排出的气体必须烧掉或适当地排入大气中。对毒性强烈的 CO 需要在小心控制的工况下加以利用。处理 CO 的最安全、最方便的方法是，根据气体可燃烧的比例，将炉子气氛废气与空气充分混合，之后将之点燃。燃烧产物的毒性要小得多，仍需适当地排入大气中。

在一些烧结应用中，因为在惰性气体中已将 CO 稀释到即使和空气相混合也不可能燃烧的水平，所以不可能将 CO 烧掉。这时，必须采取特殊措施将它排放到大气中和稀释到低于毒性极限值的水平。为了保证一直有效地进行排放，必须经常监测炉子设备附近 CO 的浓度。另外，应该装置专用的气体监控与分配设备。

工作人员应熟悉早期 CO 中毒的征兆和进行适当的急救训练。早期征兆包括轻度晕眩、虚弱及头痛。中毒后期，中毒者的嘴唇与皮肤会变成特征性的樱红色。

最后，窒息性危险虽然并不是粉末冶金工业中所用气体的固有特点，但仍存在这种危险。若空气中含有高浓度的无害气体（诸如一种没有显著生理效应的气体）时，这种无害气体也会引起窒息。空气中一般氧体积含量为 21%。在标准大气压下，氧的最低含量应为 18%。

3　烧结生产实践

烧结是使松散粉末或粉末压坯固结成为致密体的复杂高温过程。在烧结过程中，粉末颗粒通过孔隙收缩而接合得更加致密。没有普遍适用的烧结理论。有许多方面还需要进一步探索。烧结过程，通常包含下面六个不同的、但不一定顺次发生的烧结阶段：

1）颗粒开始粘接，形成烧结颈；

2）烧结颈长大；

3）连通孔隙封闭；

4）孔隙球化；

5）致密化或孔隙收缩；

6）孔隙粗化。

由于影响烧结的变量太多，对于烧结的过程所涉及的问题，可归纳为物质迁移机理、反应类型和烧结参数 3 个方面。

1）物质迁移机理　黏性流动、表面扩散、晶格或体扩散、晶界扩散、蒸发和凝聚。

2）烧结反应类型　金属、氧化物或者氢化物的单组分烧结；固溶体、金属间化合物或机械合金化体系的多组分烧结；有添加剂的活化烧结。

3）烧结条件　烧结温度、烧结时间、烧结气氛、加热和冷却速率。

从实践角度看，烧结时间和温度是最重要的影响因素，其中又以温度是最重要的变量。颗粒尺寸、压坯孔隙度、粉末类型（混合的、预合金化的和扩散合金化的）也影响烧结行为。

表 4.4-14 列出了不同粉末冶金材料和陶瓷的典型烧结温度。对于单组分系统，烧结通常发生在 2/3 ~ 4/5 熔点或者固相线温度上下。对于多组分系统，烧结通常发生在熔点最低组分的熔点左右。

气氛保护下的典型烧结时间为 20 ~ 60 min。广泛应用的气氛包括：吸热性煤气体、放热性煤气、分解氨、氢气、氢氮混合气体和真空。烧结气氛的主要作用，一般是防止零件通常在空气中加热出现的氧化和氮化，同时也起到包括防止和降低粉末碳化，有效排除润滑剂的作用。有些烧结炉，具有所谓预热快速烧除区，达到快速有效去除润滑剂的目的。这通常需要烧结气氛氧化势较高，即含有较高浓度的水蒸气和二氧化碳等气体。

烧结不充分一般会造成强度低、硬度低和尺寸不合适等缺陷。烧结不充分常常涉及到下面几个因素：

1）烧结温度过低；

2）还原剂不充分；

3）高温带气氛气体露点太高；

4）高温带氧含量太高；

5）压坯密度不合适；

6）烧结时间不够长；

改进措施包括：

1）测量和控制高温带露点和氧含量；

2）测量和增加氢含量；

3）调整零件传送速度或粉末成分。

表 4.4-14 某些粉末冶金合金和陶瓷的烧结温度

烧结材料	烧结温度/℃
铝合金	590 ~ 620
青铜	740 ~ 780
黄铜	890 ~ 910
铁、碳钢、低合金钢（Cu，Ni）	1 120 ~ 1 150
低合金钢（Cu，Ni，Mo，Distaloy）	1 120 ~ 1 200
高合金铁素体和马氏体钢（Cr，Cr – Ni）	1 200 ~ 1 280
硬磁材料（Alnico）	1 200 ~ 1 350
硬质合金①	1 350 ~ 1 450
钼和钼合金	1 600 ~ 1 700
钨②	200 ~ 2 300
高比重合金	约 1 400
铁氧体（软磁和硬磁）③	1 100 ~ 1 300
氮化硅（有不同的添加剂）③	1 750 ~ 2 000
碳化硅（有不同的添加剂）④⑤	1 750 ~ 2 100
氧化铝⑤	1 400 ~ 1 800
二氧化锆（有不同的添加剂）	1 400 ~ 1 750

① TiC基硬质合金烧结温度达 1 600℃。
② 直接烧结的烧结温度约为 3 000℃。
③ N_2 压力下或在粉末床中的最高温度。
④ 液相烧结时的低温烧结。
⑤ 对于高活性粉末的低温。

3.1 铁基材料的烧结

压制和烧结的铁基零件在粉末冶金工业生产中占的份额最大。由铁粉，合金钢粉，铁粉、石墨的混合粉，铁粉或钢粉、铜粉的混合粉，铁粉、铜粉及石墨粉（添加或补添加其他金属）的混合粉都可制得铁基零件。一个完整的烧结过程，包含几个阶段和一定的温度制度（表 4.4-15）。除了烧除润滑剂，铁基粉末烧结时会发生如下过程：

1）压坯粉末颗粒间的结合从机械联结发展成冶金结合；

2）金属氧化物通过与混合料中的石墨形式的碳反应而被还原；

3）由来自石墨粉的碳的扩散实现铁粉的碳合金化；

4）通过收缩与孔隙度减小实现的粉末压坯的致密化。

表 4.4-15 粉末冶金钢的烧结阶段及温度范围

烧结阶段①	温度范围/℃
液态润滑剂流出	150 ~ 200
润滑剂通过气相分解排出	300 ~ 600
铁氧化物的还原	750 ~ 1 000②
碳扩散	900 ~ 1 050
合金元素扩散	1 050 ~ 1 300
从气氛中渗碳（某些情况下）	1 000 ~ 1 300
增碳	1 050 ~ 800
形成显微组织	950 ~ 600
在惰性或还原气氛中最后冷却	由 600 冷却到 50

① 不是所有烧结依次发生，有些会相互重叠。
② 除了铁氧化物以外的其它金属氧化物可能需要更高的温度才能还原，应依据烧结气氛组成调整。

一般用网带炉于 1 120℃进行烧结。用镍铬合金丝编织的网带承载和连续输运烧结零件。受网带材质的限制，网带炉的最高温度只能达到 1 150℃。高温烧结需用步进梁炉，由陶瓷材料制成的步进梁，最高使用温度可达 1 310℃。铁基粉末冶金材料的烧结通常不超过 1 350℃。

烧结温度的选择取决于材料成分和所期望达到的性能指标。烧结合金钢需要较高的烧结温度（表 4.4-16）和较长的烧结时间，以使合金充分均匀化。本节讨论几种铁基材料的烧结实践，重点讨论烧结气氛、烧结材料的显微组织和性能。在实际生产中，要根据经验，从技术要求和经济成本两方面作综合考虑确定烧结工艺参数。

表 4.4-16 不同铁基合金的烧结温度

材料	烧结温度/℃
Fe，Fe – Cu，Fe – Cu – Ni	1 120 ~ 1 280
Fe – C，Fe – Cu – C，Fe – Cu – Ni – C	1 120 ~ 1 150
Fe – Cu – Ni – Mo（Distaloy） – C	1 120 ~ 1 200
Fe – Mn，Fe – Mn – C	1 120 ~ 1 280
Fe – Cr，Fe – Cr – C	1 150 ~ 1 280
Fe – Mn – Cu	1 120
Fe – Cr – Cu	1 200 ~ 1 280
Fe – Mo，Fe – Mo – C	1 120 ~ 1 280
Fe – Cr – 碳化物	> 1 280
Fe – V – 碳化物	> 1 280
Fe – Ti – 碳化物	1 200 ~ 1 280
Fe – W – 碳化物	1 200 ~ 1 280
Fe – Mn – Cr – Mo – C，Fe – Mn – V – Mo – C	> 1 280
Fe – Cr – Ni	> 1 280

3.1.1 烧结气氛

烧结气氛的主要作用是控制被烧结材料与炉内环境气体的化学反应。有时，烧结气氛气体可能提供被烧结材料合金化所需要的某种或几种化学元素。例如，铁烧结时，可能从气氛气体中吸收碳而形成钢。烧结气氛气体还可能防止烧结合金内某种成分的损失。用流动的烧结气氛气体将压坯中润滑剂分解的气相产物带出炉子，防止气相产物沉积在炉内，保证烧结炉的正常使用。

实际上，在通常的烧结生产过程中，选用烧结气氛气体的最主要的目的是还原金属颗粒表面氧化物，以及当气氛中除了氢还含水蒸气、一氧化碳及二氧化碳时，控制铁和铁基合金的渗碳和脱碳。氢、一氧化碳及碳可以还原铁氧化物。甲烷（碳氢化合物）和一氧化碳可使铁渗碳。

烧结铁和钢最常用的气氛包括吸热性煤气、放热性煤气、分解氨、纯氢和氮基气氛气体。其中最便宜的是吸热性煤气，其次是分解氨。所有这些气体的特性、制备原理和使用方法，可参见本章第 2 节。

3.1.2 铁和铁 – 石墨混合粉

1）纯铁粉的烧结　纯铁粉的烧结依次经历了颗粒的开始结合、形成烧结颈和烧结颈长大、颗粒结合后的晶界迁移和晶粒生长、孔隙球化、小孔消除和大孔长大等阶段。润滑剂残留物、杂质和表面氧化物妨碍颗粒良好结合。

随着烧结温度升高，孔隙度减小、收缩率提高，颗粒发生黏结固结，固结点数目增加。烧结温度太高，会使晶粒长大，孔隙球化。

2）铁 – 石墨混合粉末的烧结　铁粉和石墨混合粉的烧结过程为：①铁粉颗粒间形成烧结颈并长大；②石墨碳扩散进铁颗粒并成为化合碳；③孔隙球化。铁粉的氧含量对铁与石墨的反应性有决定性的影响。

在铁与石墨反应之前，大部分氧化物必然先被石墨和烧结气氛还原。为了获得高的反应性，快速还原氧化物和加快烧结渗碳过程，通常使用不含碳化硅及灰分低的细石墨粉。

原料铁粉的氧含量（一般用氢损值表征）很重要，影响铁 – 石墨混合粉的配料组成。铁粉的氢损值高，铁粉的氧含量就高，在配料时就应加入更多的石墨粉，保证在还原氧化

物后还有足够的石墨碳参与形成化合碳的反应，以形成规定成分的铁碳合金。

3）化合碳的影响　除了颗粒结合强度外，影响烧结钢性能的主要因素是钢中形成化合碳量的多少。像铸锻钢一样，烧结钢强度随化合碳量的增加而迅速提高。图 4.4-34 示出熔铸钢抗拉强度与化合碳含量的关系曲线。化合碳达到 1.0%以前，抗拉强度迅速增加；当化合碳为 1.6%时，抗拉强度达到最大值。图 4.4-35 示出烧结钢的抗弯强度与化合碳的关系曲线。与熔铸钢的类似，烧结钢的抗弯强度也随化合碳的含量增加而增加。化合碳为 0.85%时，横向断裂强度达到最大值，化合碳为 0.9%～1.0%时，强度急剧下降。化合碳的量是通过石墨的不同的加入量来改变的。

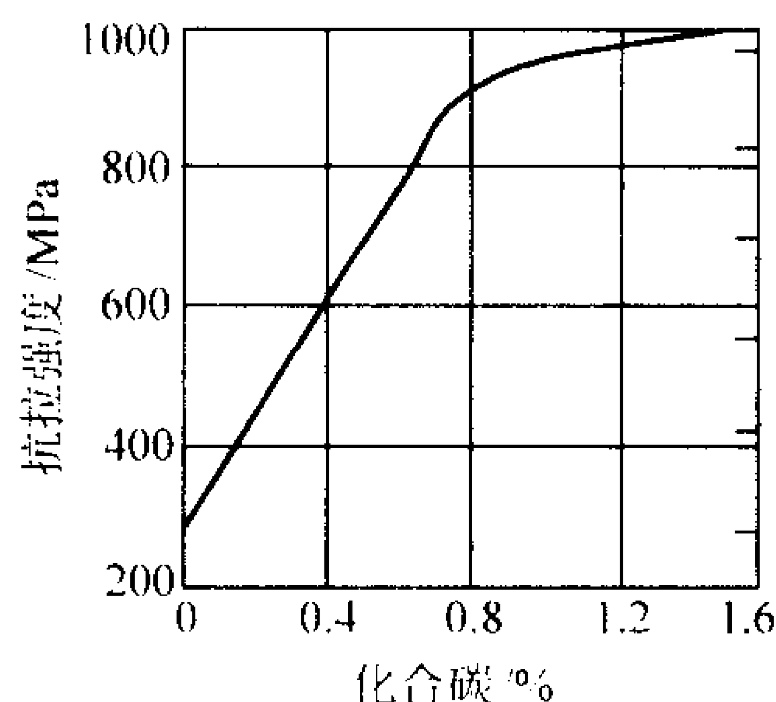


图 4.4-34　化合碳对轧制钢材抗拉强度的影响

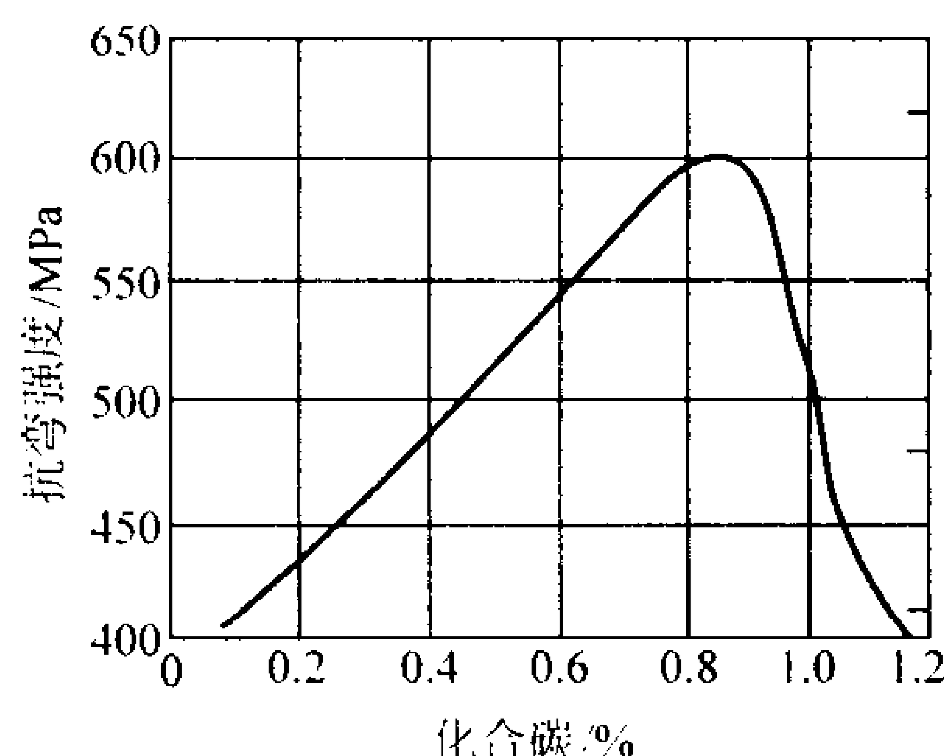


图 4.4-35　化合碳对烧结钢抗弯强度的影响

在化合碳达到 0.8%之前，烧结钢强度及硬度，随显微组织中珠光体含量的增加而增加。珠光体是片状铁素体和片状渗碳体的层间复合物。化合碳的增加促进了珠光体的形成。当化合碳到达 0.8%时，烧结钢的组织全部为珠光体。当化合碳为 1.0%时，在晶界上出现游离渗碳体，使烧结钢强度降低。化合碳超过 1.2%时，形成网状游离渗碳体，烧结钢的抗弯强度进一步降低。

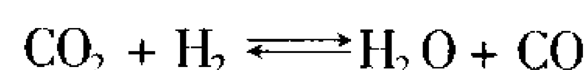
因此，将绝大多数的烧结钢的化合碳控制在 0.8～0.89%，石墨的配料比例要高于 0.9%。烧结气氛气体的碳势必须控制得足够高，为 0.7%～0.9%，防止碳的过量损失，以保持烧结钢的高性能。

随着烧结温度的提高和烧结时间的延长，全部组织转变为珠光体，孔隙球化，压坯致密化，烧结钢的强度继续增加。珠光体形成时，零件由于其组织发生相变而膨胀。而此时，压坯的进一步致密化减小了零件的这种膨胀。

4）气氛气体组分的影响　烧结气氛气体的组成，对铁氧化物是被还原还是铁被气氛气体氧化有明显影响。烧结气氛气体强烈影响零件的化合碳含量，其关键是气氛的碳势。如果气氛碳势控制得不好，烧结钢或是脱碳或是渗碳。

取决于气氛气体的组成，水蒸气对氢气、二氧化碳对一氧化碳、甲烷对氢气等一系列比值，分别决定了相应气氛气体的还原能力及碳势。此外，烧结零件中的石墨也影响炉内气氛的碳势。图 4.4-36 示出不同温度下的氧化－还原及脱碳－渗碳反应的平衡值。

对于发生炉煤气，气氛的组分之间会有如下反应：



$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons H_2O + CO$$

如果气氛中 CO_2 的含量高，按上式反应就会不断产生 CO，造成渗碳；而 CO_2 含量太低，反应向左进行，造成脱碳。改变气氛中水蒸气的含量，便可控制气氛中 CO_2 的含量，调整气氛的碳势。露点表征水蒸气的含量。将气氛发生器的露点控制到足够低，如 －4～－1℃，即可保证气氛的碳势在 0.70%～0.90%之间。若想降低化合碳含量，配料时可少加石墨，或提高气氛气体的露点，增加气氛气体中 CO_2 的含量。

甲烷与水蒸气的比值也决定零件是增碳还是脱碳。在正常烧结温度下，往炉内气氛气体中加入很少量的甲烷就会使零件渗碳。加入的甲烷的量越多，渗碳的碳势越大。

气氛气体中氮含量应当尽可能低。因为作为间隙原子的氮排斥碳原子在铁中的扩散，阻碍铁与碳的化合。例如，净化的放热性煤气含氮量较高，需要在配料时多加石墨；而吸热性煤气含氮量较低，可以很快获得化合碳，不需要多配石墨。

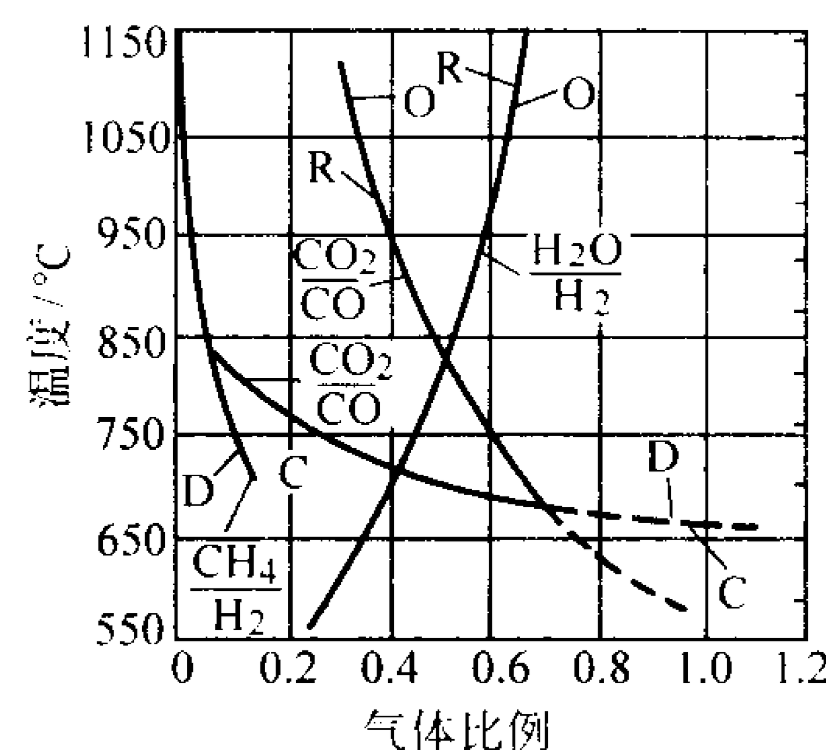


图 4.4-36　不同温度下氧化－还原及脱碳－渗碳反应的气体平衡比值

平衡反应：R—还原；C—渗碳；O—氧化；D—脱碳

5）烧结温度的影响　图 4.4-37 示出烧结温度对抗弯强度的影响。试样成分为 Fe 加 1.25%石墨，压坯密度为 6.1 g/cm³，在每个烧结温度烧结 30 min。于 900～1 010℃下烧结，试样强度没有增加。超过该温度烧结体的强度明显增高。

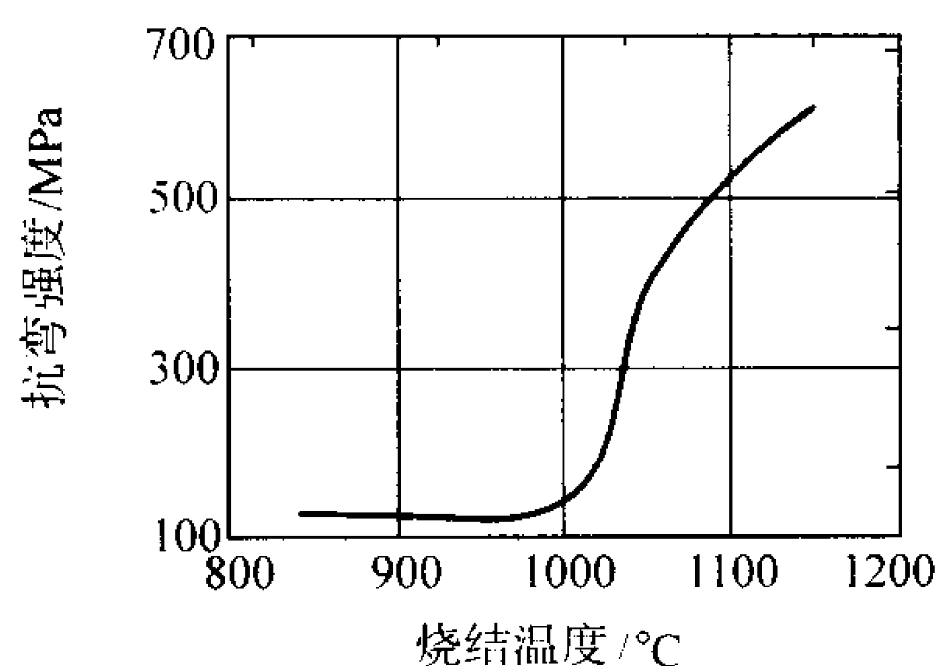


图 4.4-37　烧结温度对 Fe－1.25 石墨试样抗弯强度的影响

生坯密度　6.1 g/cm³　烧结 30 min

图 4.4-38 示出相应的显微组织变化。于 1 010℃，开始形成一些碳化物（图 4.4-38a），于 1 040℃形成了大量的碳化物（图 4.4-38b）。于 1 120℃，有的颗粒间界消失形成晶界（图 4.4-38c）；于 1 175℃，小孔隙球化（图 4.4-38d）。

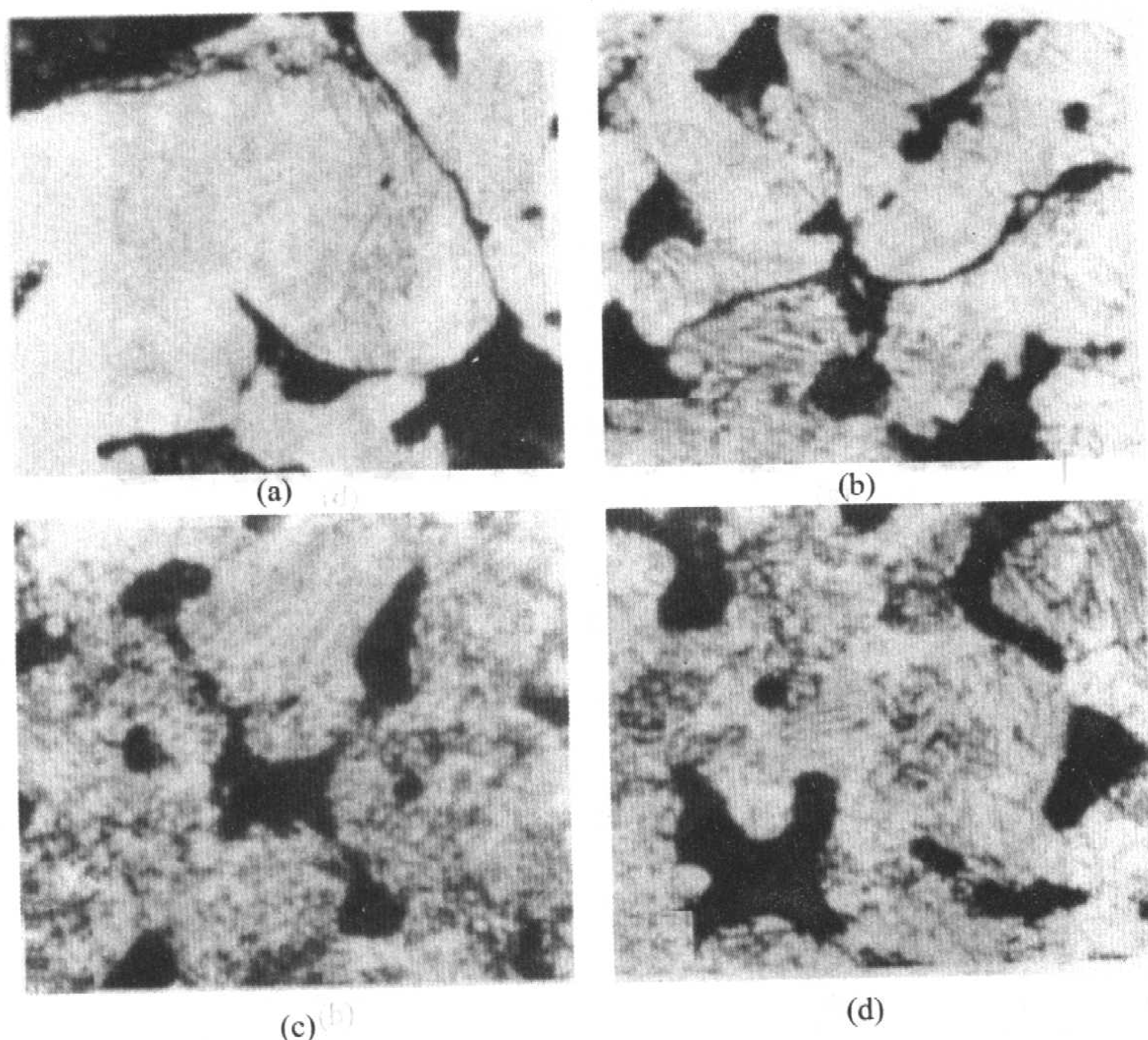
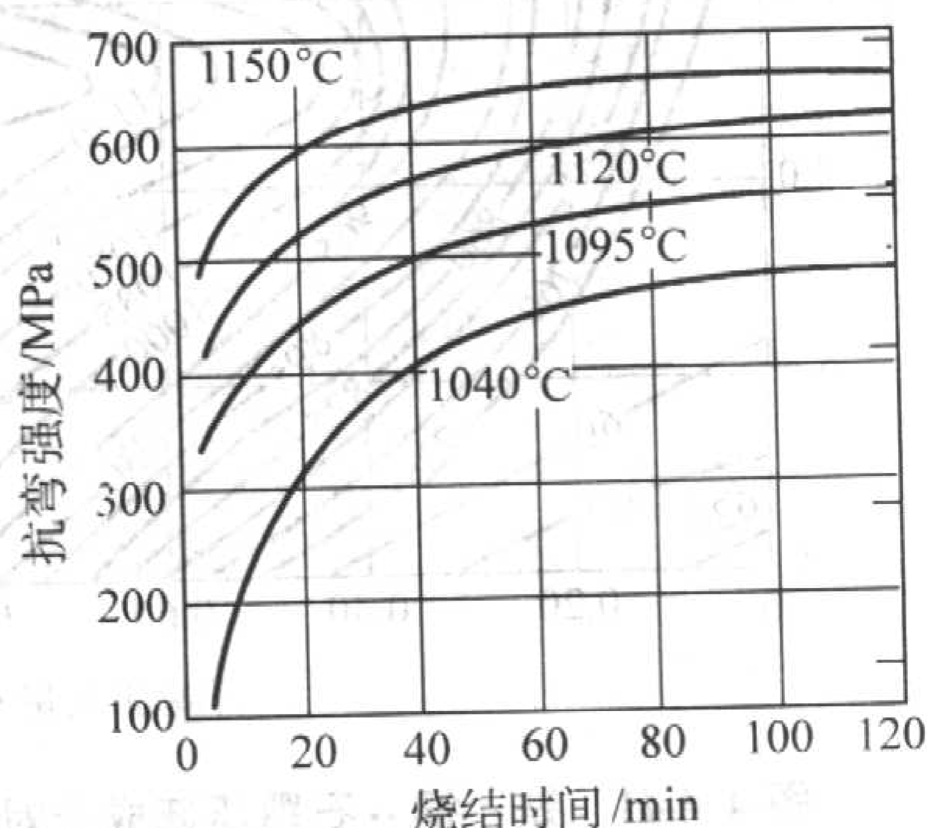


图 4.4-38 烧结温度对 Fe－1.25%石墨试样抗弯强度的影响

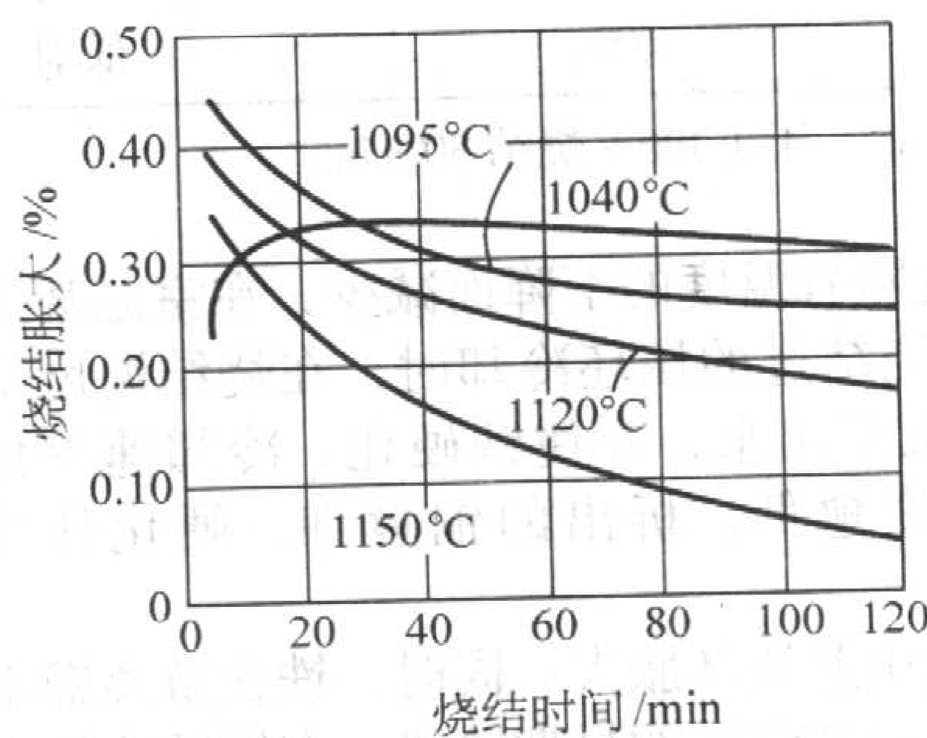
腐蚀剂：4%苦味酸，加0.5%硝酸，800×

（a）烧结温度1 010℃，化合碳0.10%，强度138 MPa；（b）烧结温度1 040℃，化合碳0.75%，强度352 MPa；（c）烧结温度1 120℃，化合碳0.75%，强度552 MPa；（d）烧结温度1 175℃，化合碳0.75%，强度655 MPa

6）烧结时间的影响　烧结时间也影响化合碳的数量。一般，在正常的烧结时间内可形成化合碳的量最大。烧结时间的影响主要在于对强度及尺寸变化的影响。图4.4-39a是一组烧结时间与抗弯强度关系曲线，显示出于四个烧结温度下，在30 min内，强度都迅速增加；而延长烧结时间，强度的增加都趋于缓慢。图4.4-39b是一组烧结时间与尺寸变化关系曲线，表明开始烧结时，尺寸长大较明显，而延长烧结时间时，尺寸长大减缓。



(a) 抗弯强度



(b) 尺寸变化

图 4.4-39 烧结时间对 Fe－石墨试样性能的影响

生坯密度 6.1 g/cm^3

图4.4-40示出烧结时间对显微组织形成的影响，烧结温度为1 120℃。图4.4-40a示未烧结的生坯的显微组织，可观察到单个的粉末颗粒、颗粒内的晶界及孔隙中的石墨。烧结5 min后，组织几乎完全转变为珠光体；形成许多晶界，孔隙为多角状，见图4.4-40b。烧结30 min后，一些晶界消失，孔隙稍有球化，见图4.4-40c。图4.4-40d示出烧结120 min后，颗粒内晶界几乎完全消失，孔隙明显球化。

烧结温度越高，烧结到同样强度所需时间越短。在1 200℃下烧结10 min的强度与在1 120℃下烧结120 min的强度相当。

7）冷却速率的影响　一般，冷却速率快时烧结钢的强度高，硬度高。表4.4-17给出了一些数据，表明冷却速率对铁－石墨试样强度及硬度的影响。

3.1.3　铁－铜和铁－铜－石墨

1）铁－铜混合粉末的烧结　铁－铜混合粉的烧结包括：①铁与铁的固体黏结；②铜与铁的固体黏结；③铜的熔化；④铜在固体铁中的溶解和扩散；⑤铜从铁中再沉淀。

在通常的烧结温度1 095～1 120℃下，根据相图会有7.5%～9.0%的铜溶于铁中。然而，即使用如此高的铜含量和烧结温度，一些熔化了的铜仍未完全溶入铁，而成为游离铜。熔化了铜却可以溶解大约3%的铁。

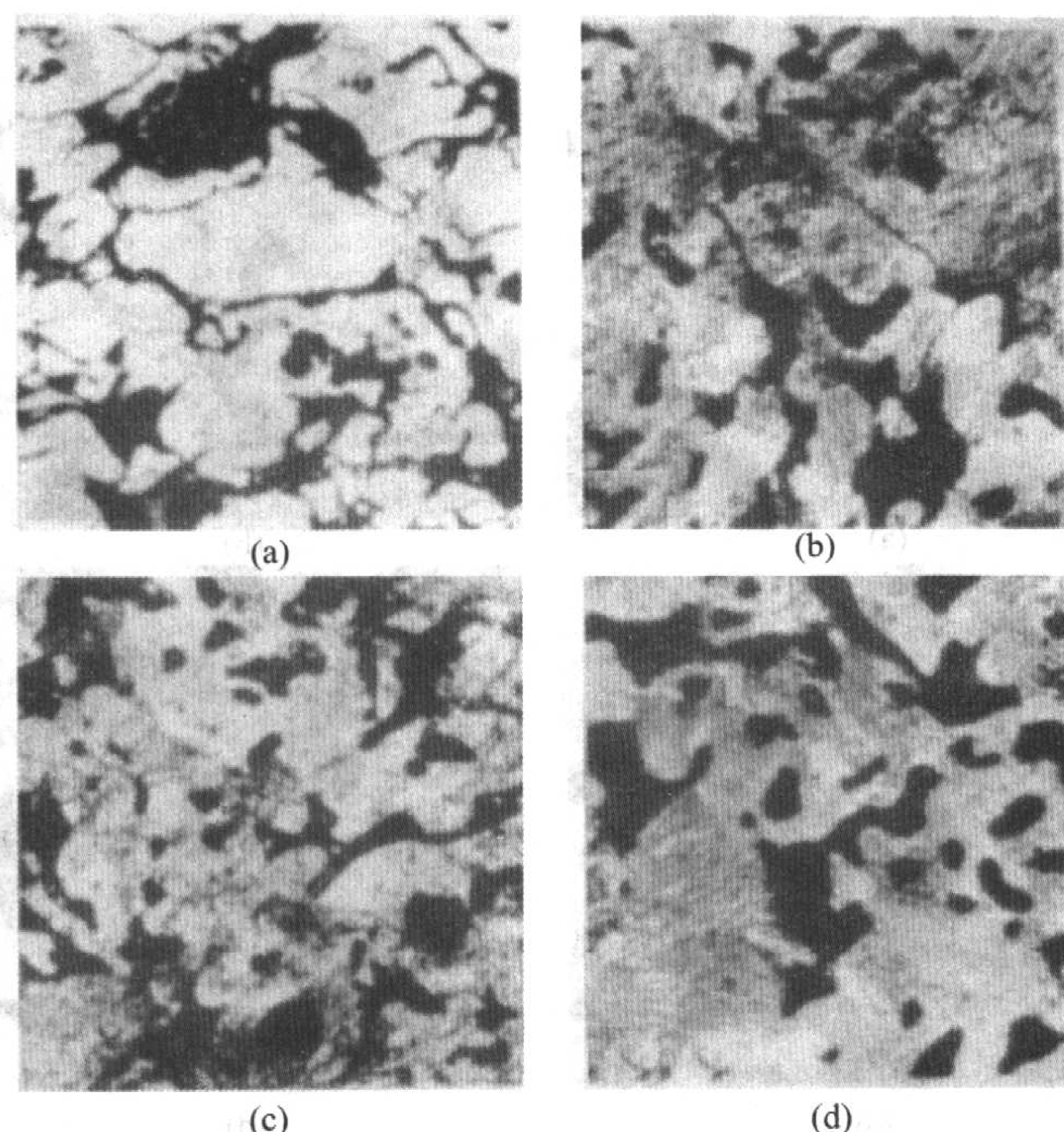


图 4.4-40　烧结时间对铁－石墨试样显微组织的影响

烧结温度 1 120℃

（a）压制态，生坯密度 6.1 g/cm³，化合碳 0%，抗弯强度约 124 MPa；（b）烧结 5 min，化合碳 0.7%，强度约 420 MPa；（c）烧结 30 min，化合碳 0.7%，强度约 550 MPa；（d）烧结 120 min，化合碳 0.7%，强度约 630 MPa

表 4.4-17　冷却速率对铁－石墨试样性能的影响

试样编号	冷却速率 /℃·min⁻¹	抗弯强度 /MPa	硬度 HRB	珠光体层距
1	1.9	462	37	很粗
2	64	565	50	中间
3	125	600	57	很细

注：生坯密度 6.1 g/cm³，于 1 120℃烧结 30 min。

铜在铁中的溶解度随着温度的下降而减少，在室温甚至小于 0.1%。所以，当烧结过的压坯冷却时，在烧结温度下溶解在铁中的铜必然沉淀出来，并使铁硬化。冷却速率愈快，铜沉淀析出的温度愈低，析出的铜愈细，硬化作用愈强。

铜在铁中的溶解会引起压坯胀大。同时，铁在游离铜中的溶解会产生收缩。只有在烧结的早期阶段，在铜的溶解占优势时，这些过程才会发生。例如，添加 7.5% ~ 10% Cu 会引起明显的胀大，但是当加入 20% Cu 时，由于增大了游离铜的数量，以致胀大的量并不比添加 7.5% Cu 时的胀大量大。

2）铁－铜－石墨混合粉末的烧结　铁－铜－石墨粉末混合料的烧结，涉及到与前面提到的铁－石墨和铁－铜两种混合料有关的烧结机理。碳的扩散通常在到达铜的熔点之前完成。碳对铜在固体铁中的溶解度的量几乎没有影响，但会降低其溶解速率。因此，当有碳存在时，通常会出现较多的游离铜，起到减少压坯胀大量的作用。

图 4.4-41 示出石墨粉和铜粉的添加量对铁粉压坯烧结的综合影响。铁粉压坯在吸热性煤气中烧结到 6.8 g/cm³ 密度，其化合碳的量大约是加入石墨量的 80%。添加 0.9% 石墨和 5% 铜时，可得到的最高抗弯强度值 1 240 MPa。

这种成分的钢很脆，所以只能应用于对韧性要求不高的场合。烧结态的铁－铜－碳零件主要是具有高强度。这是由于铜既有沉淀强化作用，又增加了钢的淬透性的综合作用所致。

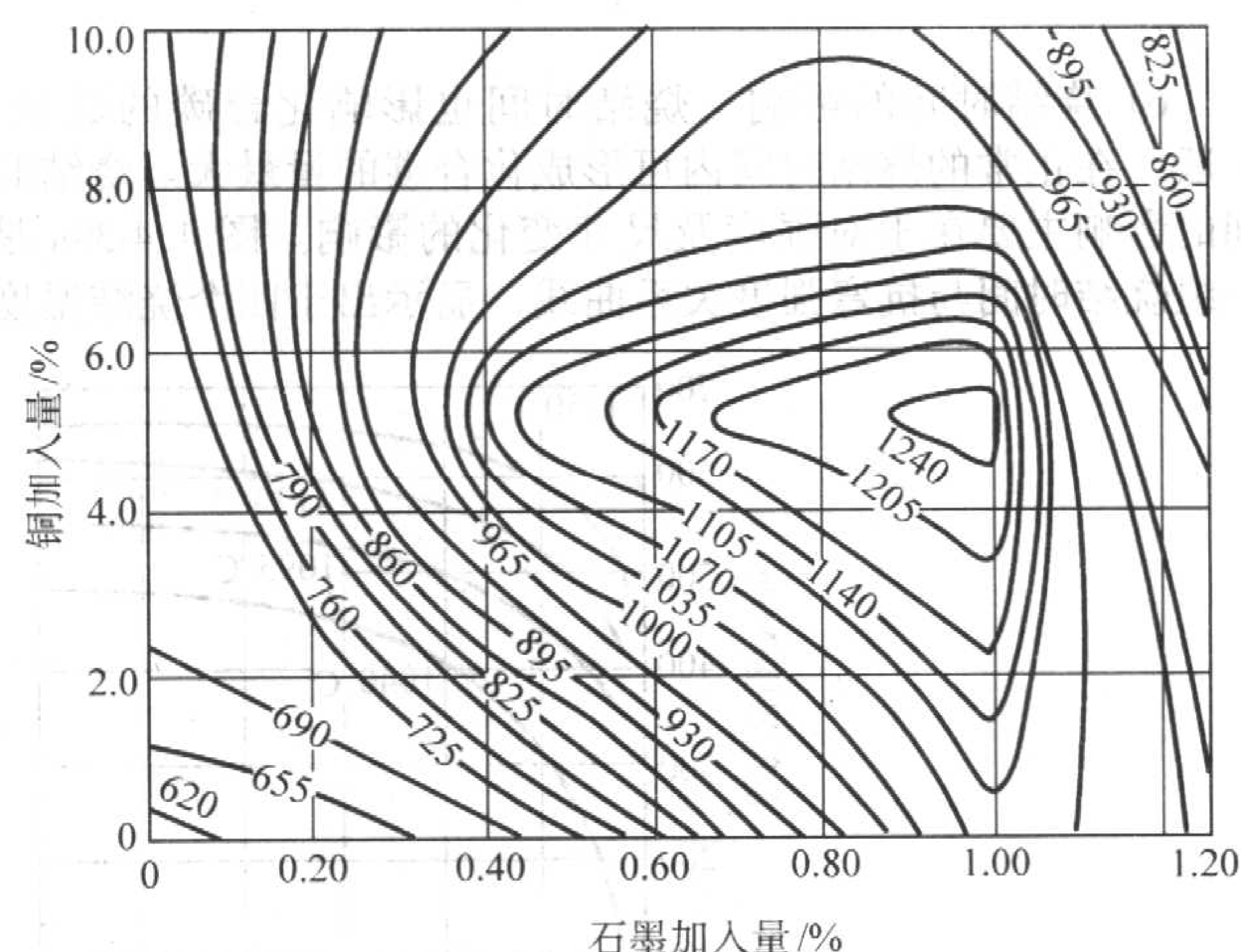


图 4.4-41　铁－铜－石墨压坯成分对其抗弯强度的影响

曲线为对应于不同成分的等强度线，

吸热性煤气中烧结，烧结体密度 6.8 g/cm³

强度单位：MPa　化合碳：添加石墨量的 80%

3.1.4　合金钢的烧结

烧结合金钢由元素粉末、完全预合金化粉末、部分合金化粉末或它们的组合粉末制成。最常用的方法是使用规定成分的元素粉末，通过混料、压制成形、烧结扩散合金化制成合金钢。之所以广泛使用这一方法，是因为元素粉末没有被固溶强化，压缩性高。但是，为了得到合金成分高度均匀化，必须保证粉末在烧结过程有高的扩散性。当合金成分有易氧化元素铬或锰时，在混合料中往往以含有这些元素的母合金粉末形式加入。

使用雾化法制成的完全预合金化粉末，不需要烧结均匀化过程。烧结零件的成分及显微组织的均匀性较高。预合金化粉末较贵，压缩性较低。但制造高性能结构零件时还是常用雾化预合金化粉末。部分预合金化粉末处于中间状态，合金元素通过扩散部分地黏结在铁粉颗粒表面，使粉末既有高

的压缩性又有好的化学成分均匀性。部分合金化粉末常用的合金元素包括镍、钼和铜，或者仅有铜。可像元素粉末那样烧结。而完全合金化粉末的合金成分种类及范围较宽。

（1）含铜、镍、钼、磷的铁基合金的烧结

通常的粉末冶金铁基烧结合金所选用的合金元素是那些与氧亲和力较小的元素，因为其生产过程受烧结炉及烧结气氛的限制。如表 4.4-18 所示，常用元素有铜、镍、钼和/或磷，它们的氧化物容易在通用的工业网带炉中被还原，还原条件为温度不超过 1 150℃，气氛气体的露点在 -10 ~ -40℃之间。而与氧亲和力较大的合金元素如铬、锰、硅等，其氧化物不能被充分还原，用完全预合金化粉末、真空烧结或高温烧结可在某种程度上克服这一限制。

表 4.4-18　烧结铁基合金选用的元素的合金化特性

合金元素	硬化因子①	扩散系数比值 D_x/D_{Fe}②	氧化物形成熵（ΔG）/（kJ/氧的克原子）
Cu	1.7	1	-150
Ni	1.4	0.5	-250
Co	2	0.5	-270
W	—	4.5	-270
Mo	3.7	5	-310
Fe	—	—	-350
Cr	3.1	5	-540
Mn	4.5	2.5	-500
V	—	5	-620
B	—	—	-650
Si	1.7	10	-680

① 合金元素 1%（质量分数）的硬化因子。

② 合金元素在 γ-Fe 中的扩散系数 D_x，γ-Fe 的自扩散系数 D_F。

1）镍钢　由于镍在铁中的扩散速率慢（见表 4.4-18），铁粉与镍粉混合粉压坯烧结时，合金元素分布不容易均匀。应当使用细羰基镍粉，烧结温度至少为 1 100℃，最好达到 1 200℃。

2）铜镍钼钢　铜镍钢的烧结温度为 1 150℃，再含钼时，至少要在 1 200℃下烧结。

3）磷钢　磷在铸钢中是有害元素，造成晶界脆化。但是，在粉末冶金铁基合金中，磷是常用合金元素。由于在烧结初期（1 050℃）能形成铁-磷共晶液相，以及在 1 120℃下能稳定铁素体，保持铁原子的高扩散性，含磷粉末冶金钢的强度和韧性都较高。

（2）含铬、锰和硅的铁基合金的烧结

合金元素铬、锰和硅与氧的亲和力大（见表 4.4-18），烧结时需要洁净的气氛和足够高的温度。含少量氢和碳氢化合物的氮基气氛气体可还原其氧化物。另一方法是使用铁合金粉末如铬铁、锰铁或硅铁或碳化物引入相应的合金元素。使用含碳铁合金粉成本较低，但混合粉中有碳化物会增大模具的磨损，而且需要在高于 1 200℃的温度烧结。这增加了生产的困难，因而应用不广泛。

1）铬钢烧结　使用元素混合粉、预合金化粉、母合金粉和其它碳化物粉都可制造铬钢零件。使用混合粉，烧结温度要高才能获得均匀的合金组织；因为有碳存在，在烧结过程中可能出现液相。碳量控制得合适，铬钢零件的强度会很高，见表 4.4-19。

解决铬钢烧结问题的一个方法是先制备低熔点的含铬母合金粉末。例如，当生产高硬度的 Fe-1.5Cr-0.25C 零件时，不使用铬铁粉或碳化铬粉，而是制成低熔点的成分为 33%Cr5%C8%Mn+Ni+Mo+P 的母合金粉末，然后与铁粉相混合，在 1 120℃下便可得到令人满意的烧结效果。

2）锰钢　锰是铁的最便宜的合金元素。但锰与氧的反应性太高，以至于还没有被广泛地应用于粉末冶金钢的生产。通常，加纯锰粉、锰铁粉或其它低熔点的母合金粉，引入合金元素 Mn，见表 4.4-20。

用工业烧结气氛气体可在 1 120℃烧结锰钢。这其中有一种“自吸气”的效应。锰在烧结温度下升华，锰蒸气与气氛气体中的氧反应形成氧化锰，锰自己“吸收”了氧，净化了炉内烧结气氛。表 4.4-21 示出混合雾化铁粉和电解锰粉制成的锰钢合金性能。用锰铁粉代替电解锰粉，性能变化不大。含 2%~3%Mn，尺寸保持稳定。

3）锰硅钢　一般不用粉末冶金法制造铁硅材料，因为零件在烧结过程中收缩太大。如果在硅铁成分中加锰和含锰的母合金，可以减小零件的收缩。为了强化烧结，也可考虑添加一些成分，变固相烧结为液相烧结。

表 4.4-19　用元素粉制备的铬合金钢的性能

Cr 粉粒度 /μm	烧结参数①	密度 /g·cm⁻³	线性尺寸变化 /MPa	拉伸强度 /MPa	0.2 应变屈服强度 /MPa	伸长率 %	冲击韧度 /J	硬度 HV30
Fe-2%Cr-0.7%C								
<25 μm	1 h/H_2	7.23	0.83	940	740	2.9	38	274
	2 h/真空	7.36	0.26	860	550	10.9	58	230
45-63 μm	1 h/H_2	7.26	0.65	640	540	3.5	10	273
	2 h/真空	7.34	0.3	750	490	9.2	38	210
Fe-1.0%Cr-0.5%Mo-1.0%C								
<25 μm	1 h/H_2	7.16	0.92	930	780	3.4	38	278
	2 h/真空	7.35	0.18	920	640	8.0	29	266
Boodaloy	1 h/H_2	7.29	0.38	940	800	4.2	29	285
	2 h/真空	7.45	-0.33	960	650	5.1	29	275
Fe-1.0%Cr-0.5%Mo-1.0%C								
<25 μm	1 h/H_2	7.17	0.89	860	720	1.0	1.9	278
	2 h/真空	7.41	0	890	770	2.7	10	335

① 压制压力 1 200 MPa　烧结温度 1 270℃。

3.1.5　高温烧结

在粉末冶金工业中，对铁基制品进行高温烧结的兴趣不断增长。当烧结温度高于 1 120℃时，生产率和性能两者均有可能得到改善。孔隙球化可以提高强度，特别是耐冲击强度。较高的扩散速率也会提高混合粉末制品的强度和淬透性。在较高的温度下有更多的氧化物被还原，这对粉末锻造

和其他方面的应用都是有利的。

为了证明对铁基制品进行高温烧结的生产可行性，曾对3种铁基成分的合金在氮－甲醇气氛中的烧结进行了研究。进行试验的3种合金的名义成分：Fe－0.9C，Fe－4Ni－0.7C和Fe－2Cu－0.9C。

表 4.4-20 用于锰钢烧结时形成液相的母合金的化学成分

化学成分（质量分数）/%							T_l /℃	T_s /℃	ΔT /℃
Mn	Ni	Cr	Mo	Fe	Cu	Si			
40	30	15	5	10	—	—	1 171	999	172
44	25	—	11	19	—	—	1 204	1 166	38
55	18	3	8	14	—	2	1 129	943	186
56	24	3	6	11	—	—	1 157	1 032	125
47	20	13	6	14	—	2.5	1 210	1 166	45
75	25	—	—	—	—	—	1 054	982	72
74	12.5	—	—	—	12.5	1	1 060	927	133
36	30	18	6	10	—	—	1 207	1 096	111
41	25	18	6	10	—	—	1 216	1 077	139
38	23	18	6	15	—	—	1 229	1 093	136
64	16	—	10	10	—	—	1 188	1 132	56
56	14	—	15	15	—	—	1 260	1 093	167
56	14	15	5	10	—	—	1 227	1 102	125
59	11	15	5	10	—	—	1 249	1 116	133
53	17	15	5	10	—	—	1 216	1 093	123
56	14	22	8	—	—	—	1 335	1 049	286
50	20	15	5	10	—	—	1 204	1 143	61
46	24	15	5	10	—	—	1 204	1 088	116
72	14	—	—	—	14	2	1 043	966	77

注：T_l 液相线温度，T_s 固相相温度。

表 4.4-21 烧结温度和时间对烧结锰钢力学性能的影响

合金	烧结		密度 /g·cm⁻³	屈服强度 /MPa	抗拉强度 /MPa	伸长率 /%
	温度 /℃	时间 /min				
Fe－2Mn	1 200	50	7.03	170	300	11.0
	1 200	100	7.05	220	340	10.0
	1 250	50	7.06	200	320	10.0
	1 280	100	7.06	200	330	15.0
Fe－4Mn	1 200	50	6.9	340	490	3.5
	1 200	100	6.91	320	530	4.0
	1 280	50	6.92	330	530	4.0
	1 280	100	6.92	330	550	4.0
Fe－6Mn	1 200	50	6.79	370	600	3.2
	1 200	100	6.81	420	650	4.0
	1 280	50	6.8	450	610	2.5
	1 280	100	6.87	440	620	4.0

注：压制压力 600 MPa。

抗弯强度试棒的压制密度为 6.8 g/cm³。将甲醇与氮气混合，形成下列2种气体组成：1%一氧化碳和2%氢气，余为氮气；3%一氧化碳和10%氢气，余为氮气。在上述的每一种气氛中加入的甲烷量分别为0.25%和0.5%。在炉子的高温带，气氛气体的组成用红外线分析、气相色谱法和露点分析来进行检测。

在一台网带炉中于760℃保温 35 min 烧除润滑剂。用90%氮气和10%氢气及露点为－12℃的混合气体做烧除润滑剂的气氛，在推杆式炉中进行烧结。炉子装有陶瓷马弗炉膛并缠绕钼丝作为加热元件。烧结制度为：零件在1 290℃以上保持7 min和在1 280℃以上保持10 min（图4.4-42），可达到的最高温度为1 301℃。用来作比较，进行了常规烧结。一组试棒在1 123℃下烧结30 min。由5%一氧化碳，10%水蒸气，0.25%甲烷，余为氮气所组成的简单氮－甲醇气氛，用作烧结气氛。

检测了烧结试棒的抗弯强度、表观硬度和尺寸变化。用金相法和燃烧与热传导分析测定了试棒表面和芯部的碳含量。

1）烧结温度的影响 在相类似的气氛中，在1 290℃下烧结10 min所得到的性能与在1 120℃烧结更长的时间30 min所得到的性能相当，或许还稍好些。它们的抗弯强度相近，对于Fe－Cu－C和Fe－Ni－C只有1%～1.5%的变化，而对于Fe－C钢的变化量为5%（表4.4-22）。

表 4.4-22 烧结温度对试棒抗弯强度的影响

试样生坯密度：6.8 g/cm³

合金	在1 120℃烧结的抗弯强度	在1 290℃烧结的抗弯强度
	MPa	MPa
Fe－0.9C	690	730
Fe－4Ni－0.7C	910	920
Fe－2Cu－0.9C	980	960

注：在1 120℃烧结32 min的试棒的抗弯强度，而在1 290℃是在所有气氛中试验的试样烧结10 min的平均抗弯强度。

金相分析表明，1 290℃高温烧结的试样，孔隙球化更明显；Fe-C和Fe-Ni-C试样的尺寸变化为负值，接近－0.2%（表4.4-23）。因此，在较高的温度下烧结时，即使烧结时间较短，也会增加颗粒间的扩散。对于Fe－Cu－C试样，尺寸变化没有明显不同。

表 4.4-23 烧结温度对试样尺寸变化的影响

试样生坯密度：6.8 g/cm³

合金在1 120℃时的变化/%	在1 290℃时的变化/%
Fe－0.9C＋0.24	＋0.04
Fe－4Ni－0.7C 0.0	－0.2
Fe－Cu－0.9C＋0.4	＋0.4

注：在1 120℃是烧结32 min的试棒的尺寸变化，而1 290℃是在所有气氛中烧结10 min的试样试验的平均值。

在较高温度下烧结时，3种合金的表观硬度都稍有增高（表4.4-24）。总之，试验表明，在1 290℃烧结10 min，就足以得到与在1 120℃烧结30 min的同样效果。如果要想提高生产率，可以采用这种高温短时间的烧结工艺，而且可以期望得到与低温长时间烧结等同的力学性能。

表 4.4-24 烧结温度对试样表观硬度的影响

试样生坯密度：6.8 g/cm³

合金	表观硬度 HRB	
	1 120℃	1 290℃
Fe－0.9C	57.9	63.2
Fu－4Ni－0.7C	73.1	75.9
Fe－2Cu－0.9C	75	81.3

注：在相类似的气氛中，在1 120℃（2 050℉）烧结32 min，而在1 290℃是烧结10 min的试棒的表观硬度。

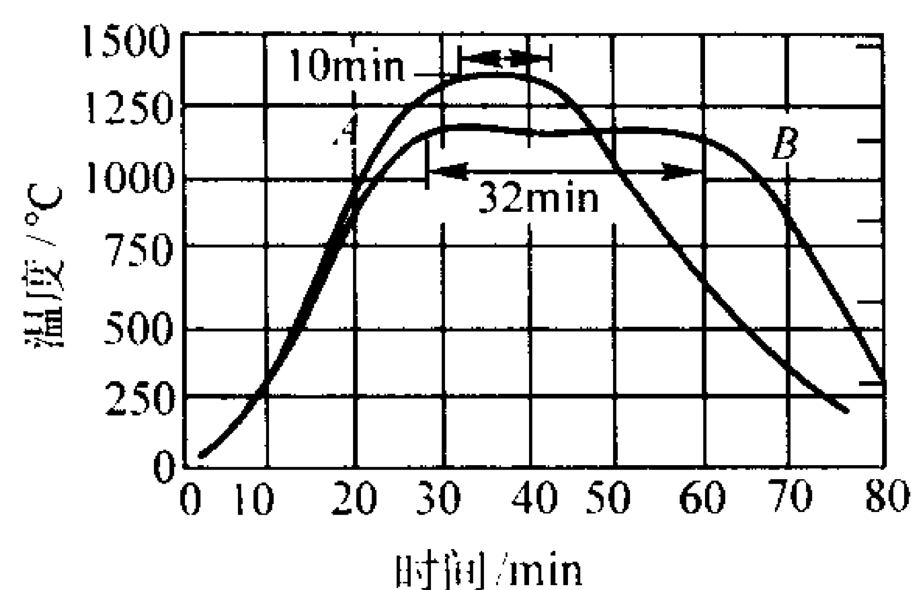


图 4.4-42　烧结温度曲线

曲线 A：高温烧结；曲线 B：常规烧结

2）气氛组成的影响　改变载流气体氮中的甲醇（形成一氧化碳和氢气）和甲烷的加入量，对任何一种合金的抗弯强度都没有显著影响。这是由于在所有的试验气氛中，试棒芯部的含碳量（0.6%～0.7%）都均匀一致所致。

合金的尺寸变化不受气氛组成的影响。Fe-Cu-C 和 Fe-Ni-C 合金的尺寸在所有的试验气氛中烧结都是一致的。对于 Fe-C 压坯，虽然趋势不明显，但还是有一些变化。

已经发现，气氛的组成对表层碳含量和表观硬度有显著影响。在气氛气体中，不添加甲烷，仅保持甲醇富化，会引起明显脱碳。但仅增加甲醇含量并不会显著增加表层碳含量。Fe-0.9C 试样在 15%分解甲醇中，于 1 290℃烧结 10 min 时，会发生表面脱碳，使其表层化合碳含量降低到 0.45%～0.55%。为了增加表面的含碳量，在气氛气体中应当添加甲烷。

虽然发生一些脱碳现象，但是采用含有 15%分解甲醇（5%一氧化碳和 10%氢）和添加 0.5%甲烷的气氛进行烧结，所得到的结果可以使人接受。已经发现，炉内局部温度、保温时间和局部催化剂表面的有效性，均会影响甲醇的分解和所得到的二氧化碳和水蒸气的含量。当应用恰当时，在 1 290℃下烧结，采用分解甲醇是非常有效的。

气相色谱分析证实，气氛中二氧化碳和水蒸气的浓度很低，而且几乎不形成甲烷。用氮气－甲醇组成的气氛和混合氮气与吸热性煤气组成的气氛没什么区别。

这些结果表明，气氛气体中的甲醇能有效分解，而且应当添加甲烷，进一步降低二氧化碳和水蒸气的含量。因此，可以认为在高温烧结铁基合金时，氮－甲醇－甲烷气氛是氮－氢－一氧化碳和氮－氢－甲烷气氛的有效代用气氛气体。

3.2　不锈钢的烧结

在不锈钢零件的生产过程中，烧结是最关键的工序。不锈钢的烧结要比大多数其它材料的烧结更为复杂。正确烧结的不锈钢零件的耐腐蚀性能，可达到铸锻不锈钢的水平。烧结不当的不锈钢的耐腐蚀性能通常要低一两个等级。

大多采用浸泡或盐雾（5% NaCl 水溶液）的方法，测定烧结不锈钢的耐腐蚀性，以出现锈斑时间的长短评价其耐腐蚀性的高低。也有用测量烧结不锈钢在不同浓度的硫酸、硝酸或盐酸溶液中浸泡的失重来判定耐腐蚀性的。金相和阳极极化曲线的实验方法虽然稍微复杂，但能从中得到各种腐蚀机理的信息。

烧结不锈钢的显微组织与耐腐蚀性之间关系的研究表明，要获得最高的耐腐蚀性，重要的前提是避免或将出现碳化铬、氮化铬沉淀以及形成硅氧化物、铬氧化物的可能性减至最小。真空烧结时贫化铬的表面，是使腐蚀性降低的原因之一。

本节介绍使用通常烧结气氛气体烧结不锈钢时，优化烧结工艺的基本要求。对于一些具体问题，如前面提到的有害相沉淀的问题，结合改进措施及对不同烧结气氛气体的对策，一并加以讨论。

3.2.1　粉末质量

1）无污染的不锈钢粉末　要使生产的不锈钢零件具有最高的耐腐蚀性，从一开始就应控制粉末的质量。首先，不锈钢粉末应当具有正确的成分。表 4.4-25 列出了广泛应用的各种牌号不锈钢粉末成分。大多数牌号的成分类似于熔铸不锈钢成分，而含锡牌号粉末比不含锡牌号的耐腐蚀，因为在烧结后的零件表面有一富锡层，提高了零件的耐腐蚀性。

表 4.4-25　不锈钢粉末的成分（质量分数）　%

牌　号	Cr	Ni	Si	Mo	Cu	Sn	Mn	C	S	P
奥氏体钢牌号										
303	17～18	12～13	0.6～0.8	—	—	—	0.3①	0.03①	0.1～0.3	0.03①
303LSC	17～18	21～13	0.6～0.8	—	2②	1②	0.3①	0.03①	0.1～0.3	0.03①
304L	18～19	10～12	0.7～0.9	—	—	—	0.3①	0.03①	0.03①	0.03①
Ultra 304L	19②	11②	0.8②	—	0.8②	2②	0.2②	0.02②	0.01②	0.01②
316L	16.5～17.5	13～14	0.7～0.9	2－2.5	—	—	0.3①	0.03①	0.03①	0.03①
316LSC	16.5～17.5	13～14	0.7～0.9	2－2.5	2②	1②	0.3①	0.03①	0.03①	0.03①
317L	19②	14②	0.8②	3②	—	—	0.3①	0.03①	0.03①	0.03①
SS100	20②	17②	0.8②	5②	—	—	0.2②	0.02②	0.03②	0.02②
马氏体钢牌号										
410L	12～13	—	0.7～0.9	—	—	—	0.3①	0.03①	0.03①	0.03①
铁素体钢牌号										
430L	16～17	—	0.7～0.9	—	—	—	0.3①	0.03①	0.03①	0.03①
434L	16～18	—	0.7～0.9	0.5～1.5	—	—	0.3①	0.03①	0.03①	0.03①

①最大值。
②典型。

粉末在生产过程，由于人员与设备等原因，或是在生产零件过程中，操作不当或由于环境不好，不锈钢粉末都会被外来杂质污染。例如，不锈钢粉中混入了铁粉或低合金钢粉。用这样的粉末生产的零件耐腐蚀性能低。因为，在零件内部，不锈钢与混入的贱金属杂质形成了微电化学腐蚀电池，贱金属杂质作为被腐蚀电极，先被腐蚀。业已发现，奥氏体不锈钢被极少量的低达 100×10^{-6} 铁污染后，在 NaCl 水溶液中的耐腐蚀性将降低 50%。同样的道理，将奥氏体不锈钢粉末与少量铁素体粉末混合在一起，压制、烧结成零件，也会发生同样的问题。除非烧结温度超过 1 260℃，使细的铁

素体颗粒完全溶解在奥氏体之中。

一定要在压制－烧结工序之前确认粉末是否被污染。如果将粉末烧结成零件再来处理这一问题，将非常困难。建议在混料工序之前，作些简单的实验，判断不锈钢粉末是否被铁一类的杂质所污染。

2）硫酸铜及铁锈实验　硫酸铜实验（美国标准 ASTM 380）原理很简单：浓硫酸铜溶液中存在比铜惰性更大的金属时，铜离子将在惰性较大的金属表面转化为铜原子而析出。将不锈钢粉末或不加任何润滑剂压制的压坯，放入浓硫酸铜溶液中，几分钟之内，用肉眼或低倍显微镜，就可观察到是否出现了铜的析出，从而得出结论，不锈钢粉末是否被贱金属污染。不推荐对混有润滑剂的不锈钢生坯作硫酸铜实验，因为润滑剂妨碍硫酸铜溶液对不锈钢生坯的润湿。

还有一种铁锈实验。实验中铁或铁离子与六环氰化铁（Ⅲ）反应生成蓝色沉淀。沉淀形成的速度取决于溶液浓度。这个方法也常用来清洗和清除致密不锈钢零件的锈斑。

3.2.2　去除润滑剂

不锈钢压坯润滑剂的去除过程影响碳氧平衡及表面成分的变化。烧除润滑剂时，可能出现敏化问题，即在压坯表面形成碳化铬沉淀，使晶界的铬贫化。

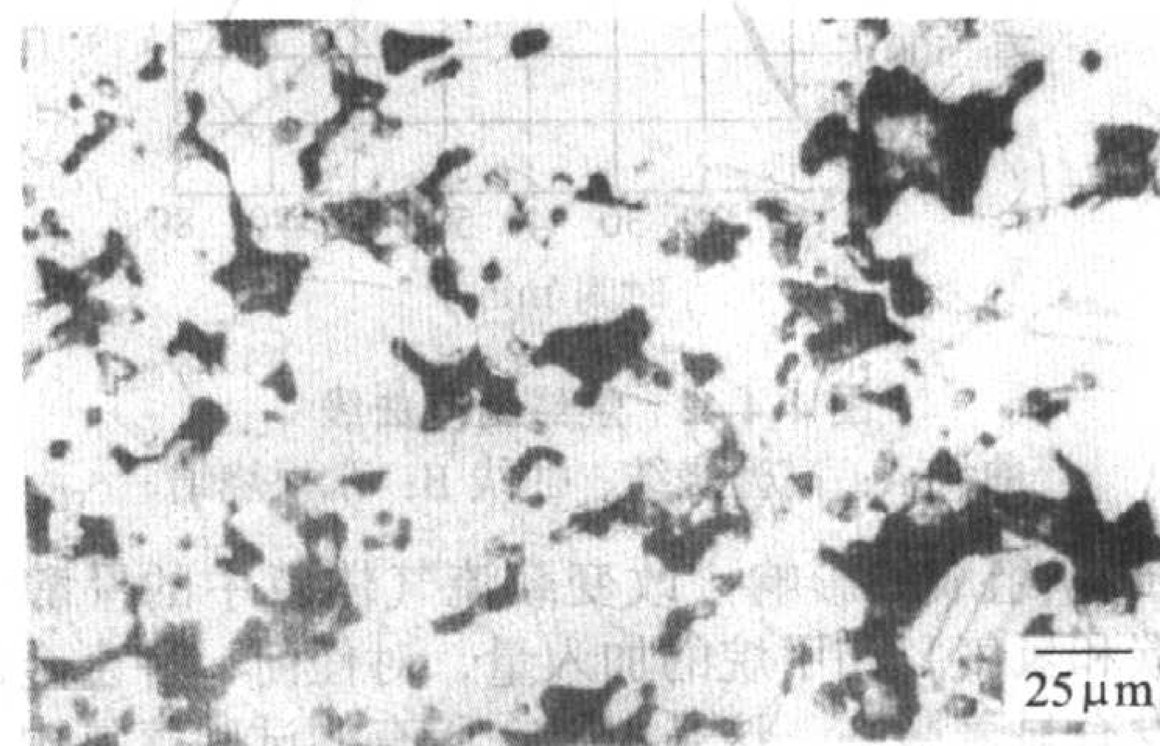
1）沉淀敏化　对于许多奥氏体不锈钢，碳含量不高于0.03%时才能避免出现敏化过程。如果烧结后快冷，而且冷却速率足够高，零件烧结后不再受热，例如被焊接，不锈钢的碳含量还可以再高些。可用时间－温度－敏化曲线估计所需要的冷却速率。用光学显微镜可观察到沉淀相。正确烧结的不锈钢是低碳奥氏体组织，没有碳化物沉淀，晶界薄而清洁，晶内有孪晶（图4.4-43a）。在不正确烧结的不锈钢颗粒颈部处发现存在高碳组织（图4.4-43b），晶界处有连续的碳化铬沉淀（图4.4-43c）。

对于铁素体不锈钢，为避免敏化，应降低碳加氮的最高允许总量，大约为 $100\times10^{-6}\sim150\times10^{-6}$。在生产中很难维持如此低的间隙原子含量。对于熔铸铁素体不锈钢，常采用铌和（或）钛作为稳定剂。而对于粉末冶金铁素体不锈钢，水雾化过程中，铌比钛不容易氧化，可用铌作稳定剂。读者从本卷“粉末冶金材料的耐蚀性”一节可了解到沉淀敏化及腐蚀的更多内容。

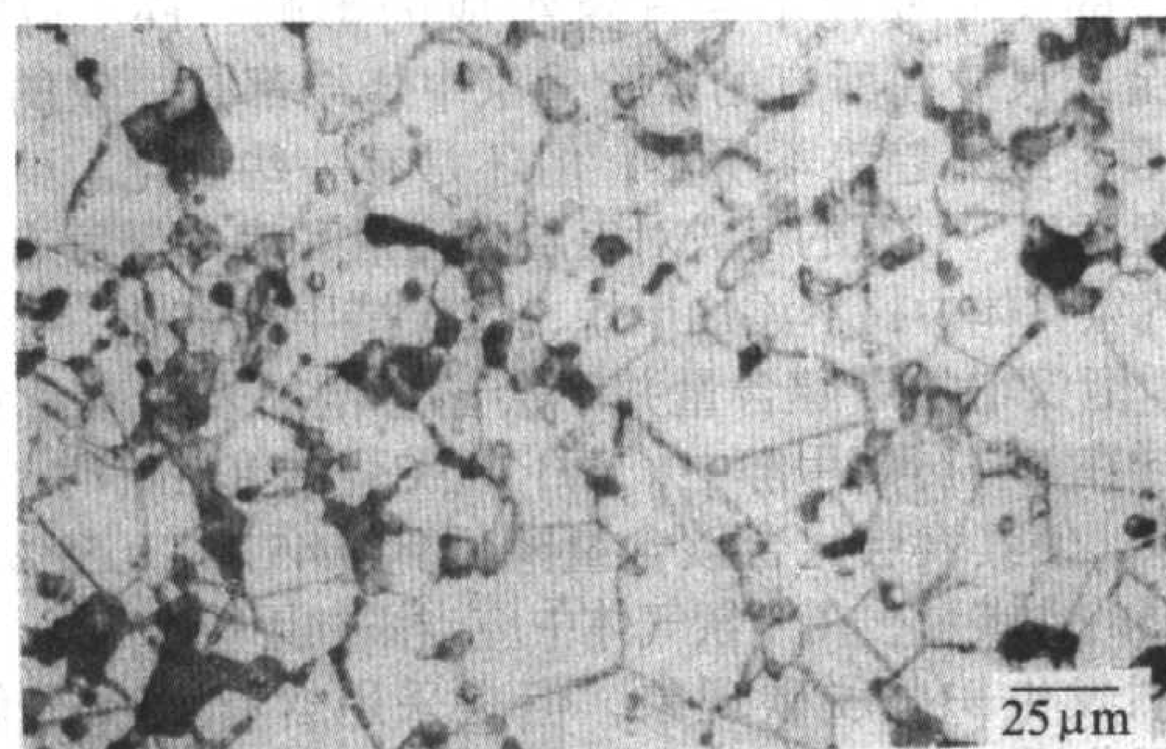
2）去除润滑剂用的气氛　在早期的生产过程中，大多在分解氨中烧结不锈钢，烧结温度为1 120～1 150℃。在连续炉的预热带，润滑剂挥发分解并被气氛带出炉子。一般挥发物去除得并不彻底，残留下来的碳使合金总碳超过0.03%。在低于1 205℃的烧结过程中，这些残留碳也不能被充分去除。结果，使烧结零件碳含量增加；便在接下来的冷却过程中，形成富铬碳化物，零件的耐腐蚀性降低。于是，采用在炉外的空气中烧除润滑剂。润滑剂在空气中充分燃烧，去除得较彻底。但是，在润滑剂完全烧掉之前，零件被氧化。零件不轻微氧化，就不能彻底去除润滑剂。而烧除润滑剂形成的氧化物又不总是能通过烧结被还原。烧结温度必须高于1 205℃，残留的氧和碳才能相互反应而被完全去除。图4.4-44示出在空气或还原气氛中去除润滑剂时氧和碳含量的变化趋势。

在烧结温度较高（>1 205℃）时，残留氧与碳间反应较完全，因此，最好在还原性气氛中进行烧除润滑剂。如图4.4-45a所示含1% Acrawax 的几种不锈钢压坯（密度为6.5～6.7 g/cm³），在分解氨中烧除润滑剂时，在低于510～538℃温度下，没有明显氧气。尽管这时碳的残留量较高，但是只要烧结温度足够高，通过高温下的碳－氧反应，碳含量也能降低到0.03%以下（图4.4-45b）。这是高温烧结的不锈钢比低温烧结的耐腐蚀性高的原因之一。

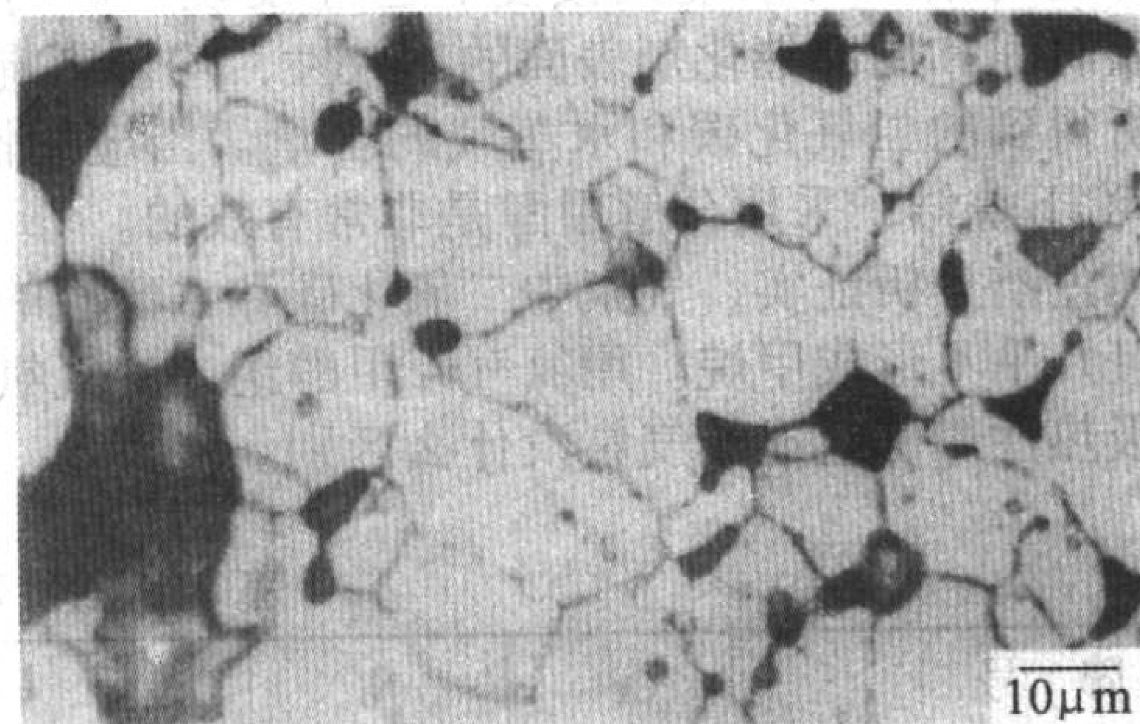
研究表明，真空高温时烧结不锈钢中残留的碳和氧反应非常强烈，因此可以采取在某些不锈钢配料中另外添加石墨，利用高温碳－氧反应降低氧含量的措施，使最终的碳含量不超标。氧含量低有利于提高耐腐蚀性和动态力学性能。



(a) 0.015%C，晶界清洁而薄



(b) 0.07%C，晶界上有项链状富铬碳化物沉淀



(c) 0.11%C，晶界上有连续的富铬碳化物沉演

图4.4-43　氢中1 150℃烧结3161L不锈钢的显微组织

3.2.3　烧结

工业生产广泛采用的烧结设备有网带炉、推杆炉、步进梁炉和真空炉。烧结工艺参数的调整范围很宽。典型的烧结气氛气体包括氢气、分解氨气体、H_2-N_2 混合气体及真空。在高温烧结带，所有的气氛气体的露点都必须很低，至少要到－40～－60℃，甚至更低。烧结温度范围为1 120～1 350℃，烧结时间为20～60 min。

（1）氢气烧结

尽管氢气烧结成本较高，但是，在工业生产中，愈来愈多地采用氢气烧结而不采用分解氨烧结。因为，在分解氨中很难烧结出耐腐蚀性高的粉末不锈钢零件。而且，铁素体不锈钢在磁性方面的应用不断增加，要求零件不能含氮。为了得到最高的耐腐蚀性，在氢气中烧结时，也应当认真控制烧结过程。

316 L不锈钢中的铬和硅与氧的亲和力最大。图4.4-46示出在流动氢气中烧结316 L不锈钢时氧化－还原反应的平衡曲线。由露点和烧结温度决定的对应点落在铬的或硅的平衡曲线左侧时，铬或硅就被氧化。由图4.4-46可以发现，在较低温度，如1 120℃烧结时，氢气的露点必须分别低于－40℃或－60℃，铬或硅才不会被氧化。

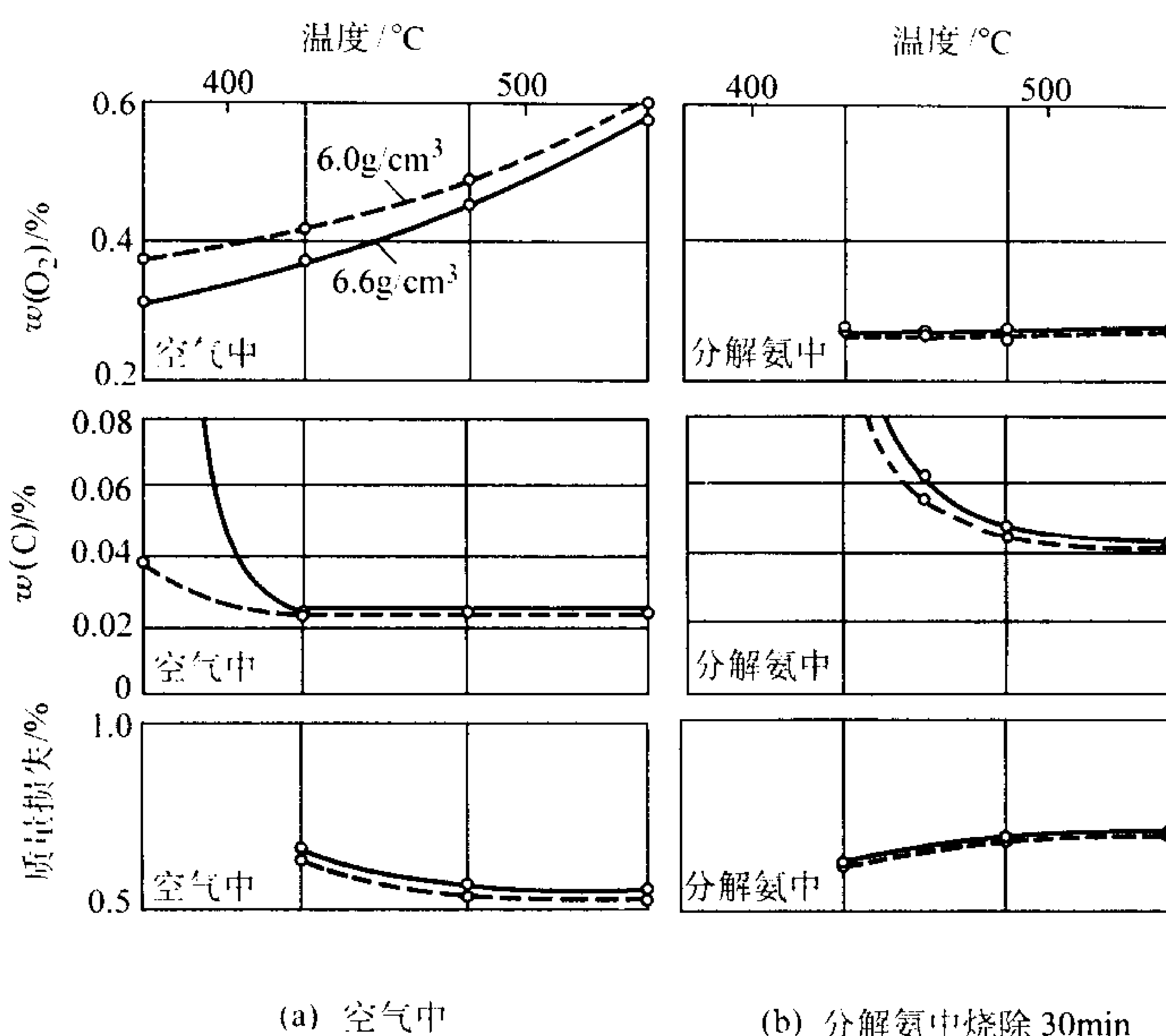


图 4.4-44 烧除润滑剂的温度对316LSC粉末压坯氧含量、碳含量和压坯重量损失的影响

生坯密度：虚线 6.0 g/cm^3，实线 6.6 g/cm^3；润滑剂：Acrawax

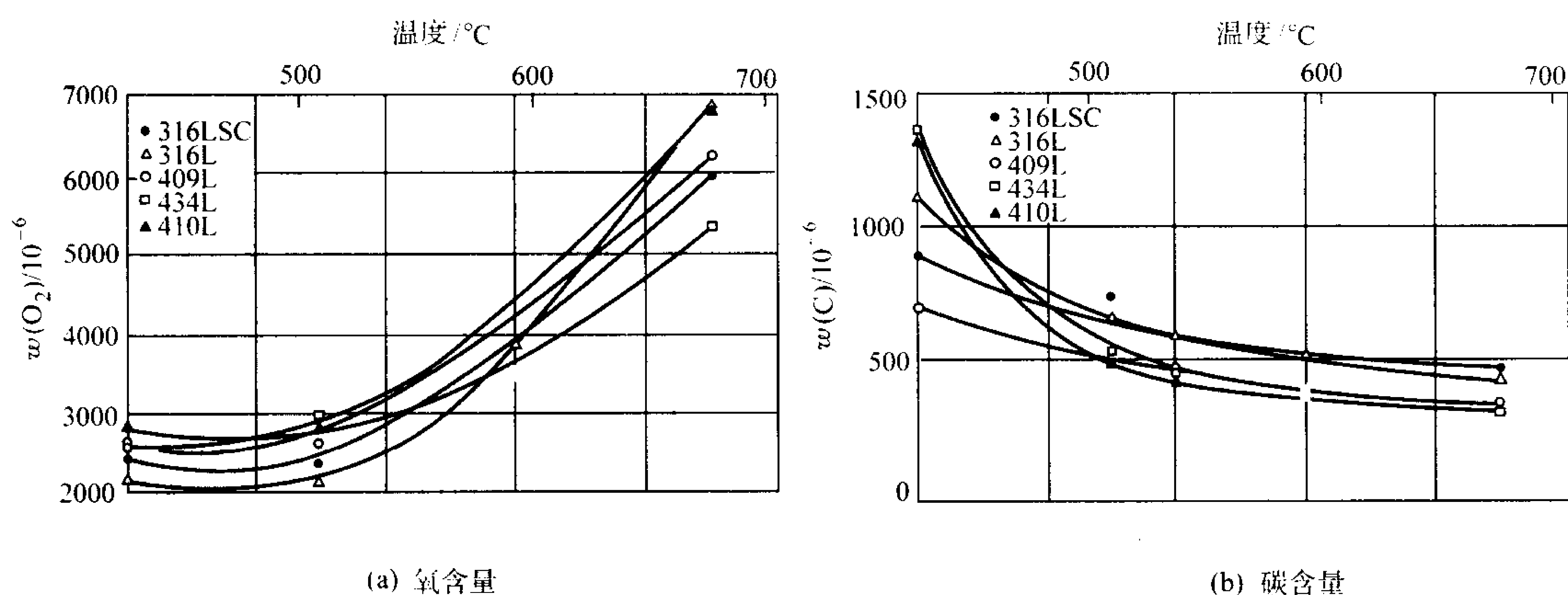


图 4.4-45 去除润滑剂的温度对氧含量和碳含量的影响

试样密度：6.5 ~ 6.7 g/cm^3 润滑剂：1.0% Acrawax 在分解氨中脱除润滑剂

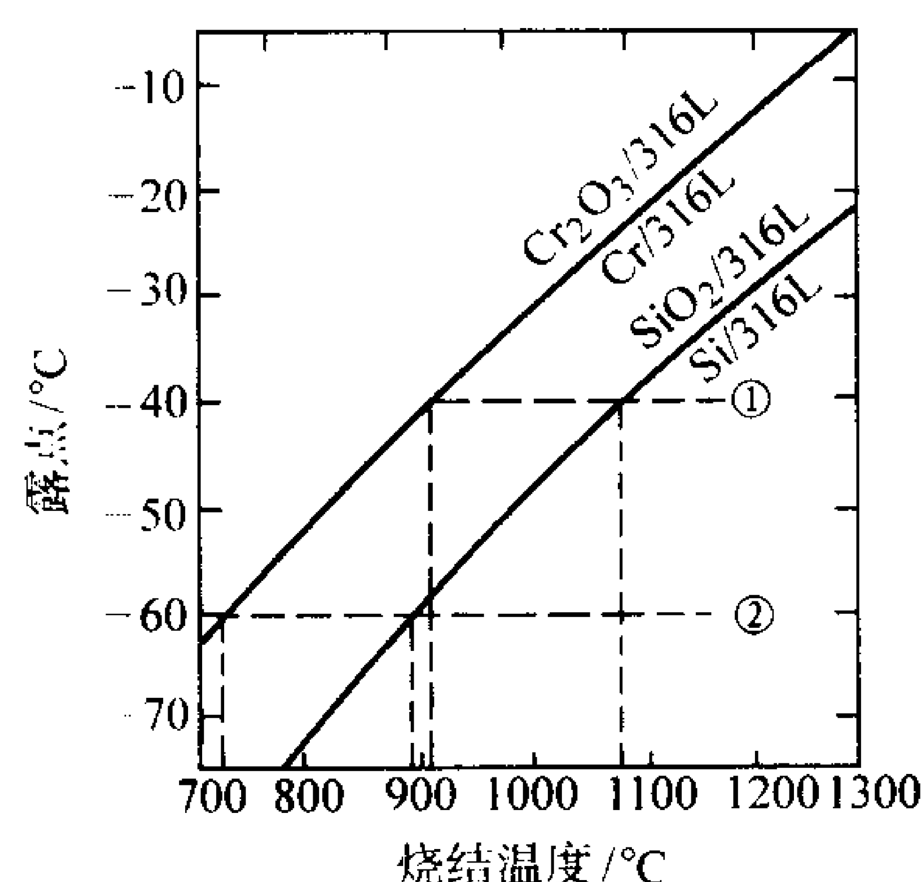


图 4.4-46 在大气压力氢气中316L钢内铬和硅的氧化－还原曲线

烧结过后进入冷却降温过程，情况将发生重要变化。例如，假设在露点分别为－40℃和－60℃两种情况下进行烧结，烧结温度为 1 200℃。如图 4.4-46 所示，对于情况①露点为－40℃，随着零件冷却，由露点和烧结温度决定的点，从图中还原区域将跨过 SiO_2/Si 氧化－还原反应的平衡曲线到达被氧化的区域。在冷却过程中，于约 1 070℃硅的氧化速率非常快，必须快冷，迅速通过这一温度，防止或减少硅氧化，不使零件表面形成硅的氧化物。这种氧化物并不会改变零件的颜色，而以细小的沉淀形式存在。图 4.4-47 为316L钢零件表面的扫描电镜照片，示出硅氧化物的颗粒形貌。这些小颗粒的存在，往往造成零件在某种溶液中的点蚀，如在 $FeCl_3$ 溶液中。对于高合金化的粉末诸如 SS－100 (20Cr-17Ni-0.8Si-5Mo)，好像不会产生这种类型的腐蚀。

对于图 4.4-46 的情况②，露点为－60℃。由于露点低，零件降温跨过 SiO_2/Si 氧化－还原反应平衡曲线的温度也低，大约为 890℃。此时，硅氧化的速率很慢。微弱的氧化对零件的耐腐蚀性影响不大。图 4.4-48 示出露点与冷却速率对 3 种氢气烧结的奥氏体不锈钢耐腐蚀性的影响。其中，露点的高低决定为得到最高耐腐蚀性所需要的临界冷却速率大小。

确定了临界冷却速率，还要确定在多高的温度开始快冷，才能获得最高的耐腐蚀性。图 4.4-49 示出由临界冷却速率与露点决定的和露点与快冷初始低温度决定的耐腐蚀

性。曲线都是可能得到的耐腐蚀性的等值线，以最大耐腐蚀性百分数表示。每条曲线都将图面分为两个区域。冷却过程中，临界冷却速率与露点决定的点，或露点与快冷初始温度决定的点落在曲线的右侧区域，则烧结可以得到最大的耐腐蚀性；若该点落在曲线左侧区域，则烧结零件的耐腐蚀性比最邻近曲线标注的还低。

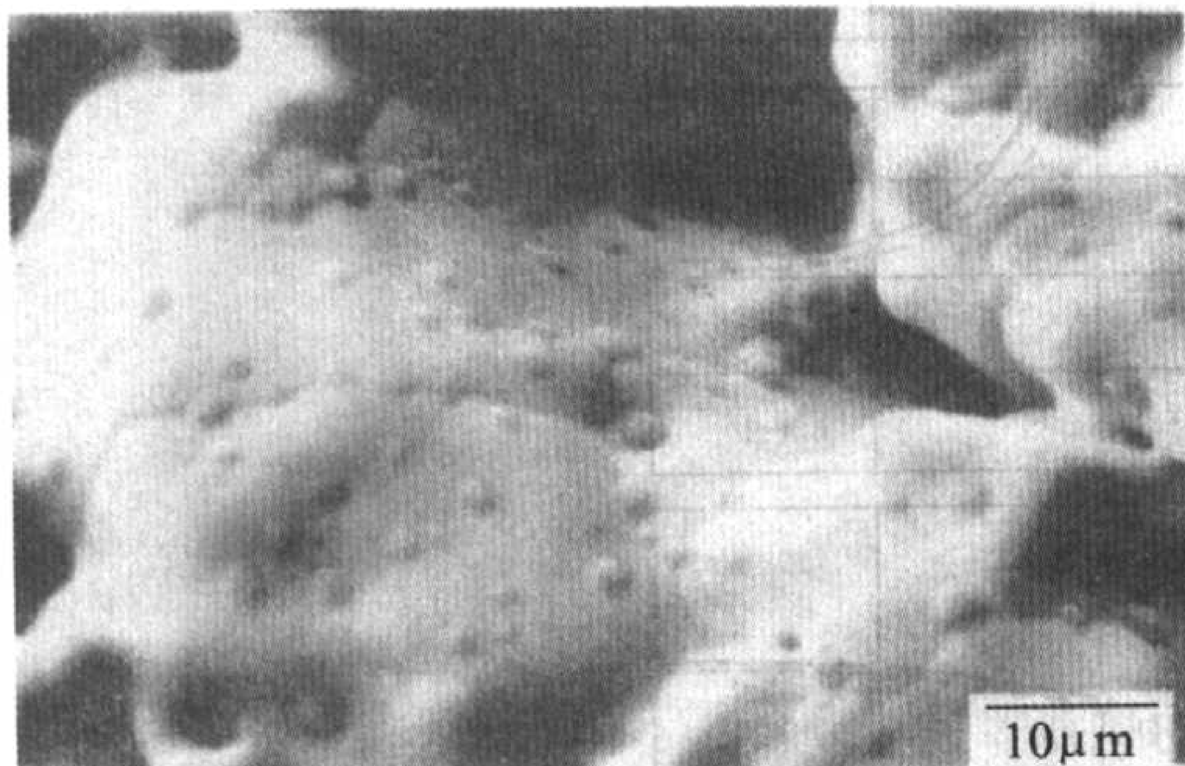


图 4.4-47　316L 钢零件表面在冷却过程中形成的球形氧化硅颗粒

总之，氢气烧结不锈钢，需要露点非常低的氢气和烧结后的快速冷却。氢气烧结不锈钢的力学性能，在本卷第 6 篇第 2 章“烧结不锈钢”一节中讨论。

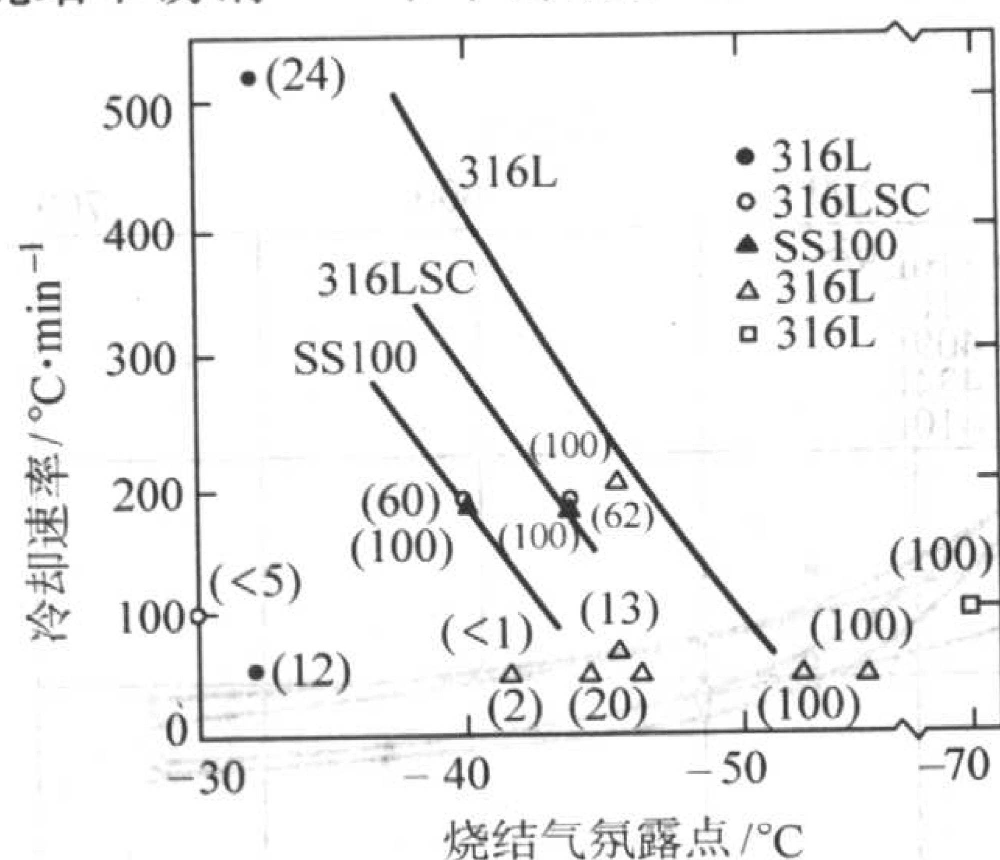


图 4.4-48　冷却速率和露点对氢气烧结不锈钢在 5%NaCl 水溶液中耐腐蚀性的影响（括号内的值是给定牌号合金的最大耐腐蚀性的百分数值）

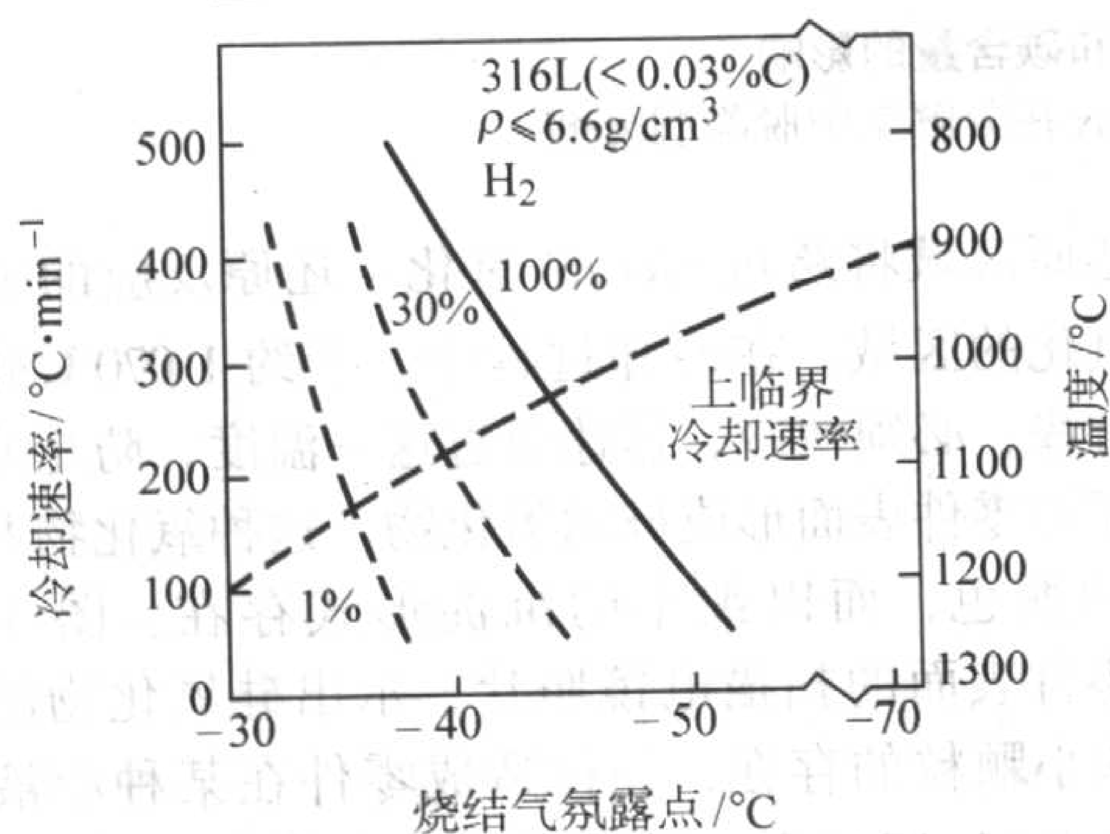


图 4.4-49　以临界冷却速率开始冷却的温度及在 5%NaCl 水溶液中的等耐腐蚀曲线

（2）真空烧结

在粉末不锈钢零件的工业化生产初期，人们注意到，使用真空炉不消耗大量的气体，真空烧结不锈钢是一个不错的选择。但实际使用之后，零件制造厂家又觉得使用真空炉，不仅一次性投资大，其维修成本也相当可观。不过，从工业应用的需求讲，不锈钢最重要的特性是它必须具有优良的耐腐蚀性。正如前面讨论的那样，氢气烧结不锈钢，对烧结气氛和烧结炉的要求非常苛刻。在当时的条件下，无论用什么类型的氢气烧结炉，如网带炉、推杆炉或步进梁炉等，都不能生产出耐腐蚀性优良的粉末冶金不锈钢零件。这也是粉末不锈钢制品，在较长时间内不能扩大其应用的重要原因之一。只有工业化生产的氢气烧结炉，配备有露点非常低的烧结气氛气体并有足够的快速冷却功能，才能从根本上提高粉末不锈钢零件的耐腐蚀性。

随着真空技术的进步，真空炉制造技术的日益精良，现在的真空炉可以轻而易举地将炉内的露点控制在很低的水平，可以实现比气氛炉快得多的冷却速率。真空烧结不锈钢有其独特的技术优势。当然，即使如此，具体实施不锈钢的真空烧结时，还存在一些问题，应当引起注意。

为了使真空烧结的不锈钢耐腐蚀性最好，必须将由于铬的高蒸气压造成的铬的表面贫化与起始的表面氧化物减低到最小。真空炉内必须保持一定压力，最大程度地减少铬损失。烧结时，往真空炉内充氮气或氩气，使之保持约 1 500 μmHg（1 mmHg = 133.322 Pa）分压，即可有效地减少铬的损失。

有研究表明，在高温（>1 205℃）烧结过后冷却之前，在较低温度保温一段时间，或在较低温度下将炉内氩气分压提高到 1 at（1 at = 98.066 5 kPa），都可大大改善耐腐蚀性。在每种情况下，零件内部的铬都有时间扩散到表面，弥补表面的铬损失，明显改善耐腐蚀性。

水雾化不锈钢粉的氧含量较高，但真空烧结的零件却是光亮的。这是因为，烧结过程中，表面氧化物扩散进了材料的内部所致。

由于不使用烧结气氛气体，高温下碳－氧反应较弱，真空烧结不锈钢的碳、氧含量都较低（图 4.4-50）。脱碳之后碳含量更低。如果原料粉末的氧含量较高，这些碳不足以用来全部还原掉零件表面的氧化物。于是，未被还原的颗粒表面氧化物，会导致烧结零件出现点蚀。配料时，在不锈钢粉末中配入少量石墨，使其在高温真空烧结过程中强化与颗粒表面氧化物的反应，可将全部氧化物还原掉。此外，真空烧结时通入少量的氢气，也可达到同样的目的。

添加石墨时，应事先估计到零件可能增碳。最大石墨配入量，以不锈钢在冷却过程中不出现碳化铬沉淀相为准。当然，是否出现沉淀相还取决于其它一些因素，如合金成分、粉末的氧含量、烧结温度和冷却速率等。

真空烧结不锈钢，应当在非氧化性气氛气体中快速冷却，以防止零件形成有害的表面氧化物。但是，在氮气中冷却，将在零件表面形成氮化铬沉淀，造成表面铬贫化，明显降低不锈钢的耐腐蚀性。真空烧结不锈钢的力学性能，在本卷第 6 篇第 2 章“烧结不锈钢”一节讨论。

（3）H_2-N_2 混合气体烧结

在 20 世纪 60～70 年代，广泛采用在分解氨气体中烧结不锈钢的工艺。这不仅比氢气烧结便宜，而且烧结的零件的强度高，尽管损失些塑性。烧结零件的密度为 85%～90%理论密度时，其强度达到相同成分铸锻不锈钢的水平。这是因为，烧结过程中，氮溶解于不锈钢起到了强化作用。氮溶解的量遵循 Sievert 相平衡定律，与烧结气氛中氮分压的平方根成比例。对于 304L 不锈钢，图 4.4-51 示出温度对溶解的氮含量和氮含量对抗拉强度的影响。

氮的溶解对不锈钢的耐腐蚀性有重要影响。对奥氏体不锈钢，推荐的允许氮溶解量为 $3\,000\times10^{-6}$。这个允许量能满足酸介质对耐腐蚀性的要求，但不能满足 NaCl 水溶液的要求，因为即使存在很少量的 Cr_2N 沉淀，短时间内，零件就会出现锈斑。图 4.4-52 示出烧结奥氏体不锈钢 Cr_2N 沉淀的形貌。

早期的研究结果表明，对于在分解氨气体中烧结的 316L 不锈钢，为阻止吸收氮以及形成 Cr_2N 沉淀，需要冷却速率达到 200℃/min。较近期的研究表明，在分解氨中，于 1 250℃下烧结的 316L 需要冷却速率 >450℃/min（图 4.4-

53)，这可能是由于后者的露点为 -100℃，前者为 $-40°\sim-60$℃。图 4.4-53 示出冷却速率对 Cr_2N 形成的影响。降低露点，有害的氮溶解反应速度增加；而提高露点，氧化反应速率增加。这种对露点的相反要求，使分解氨气体烧结不锈钢时，合适的露点范围变得较窄（图 4.4-54）。

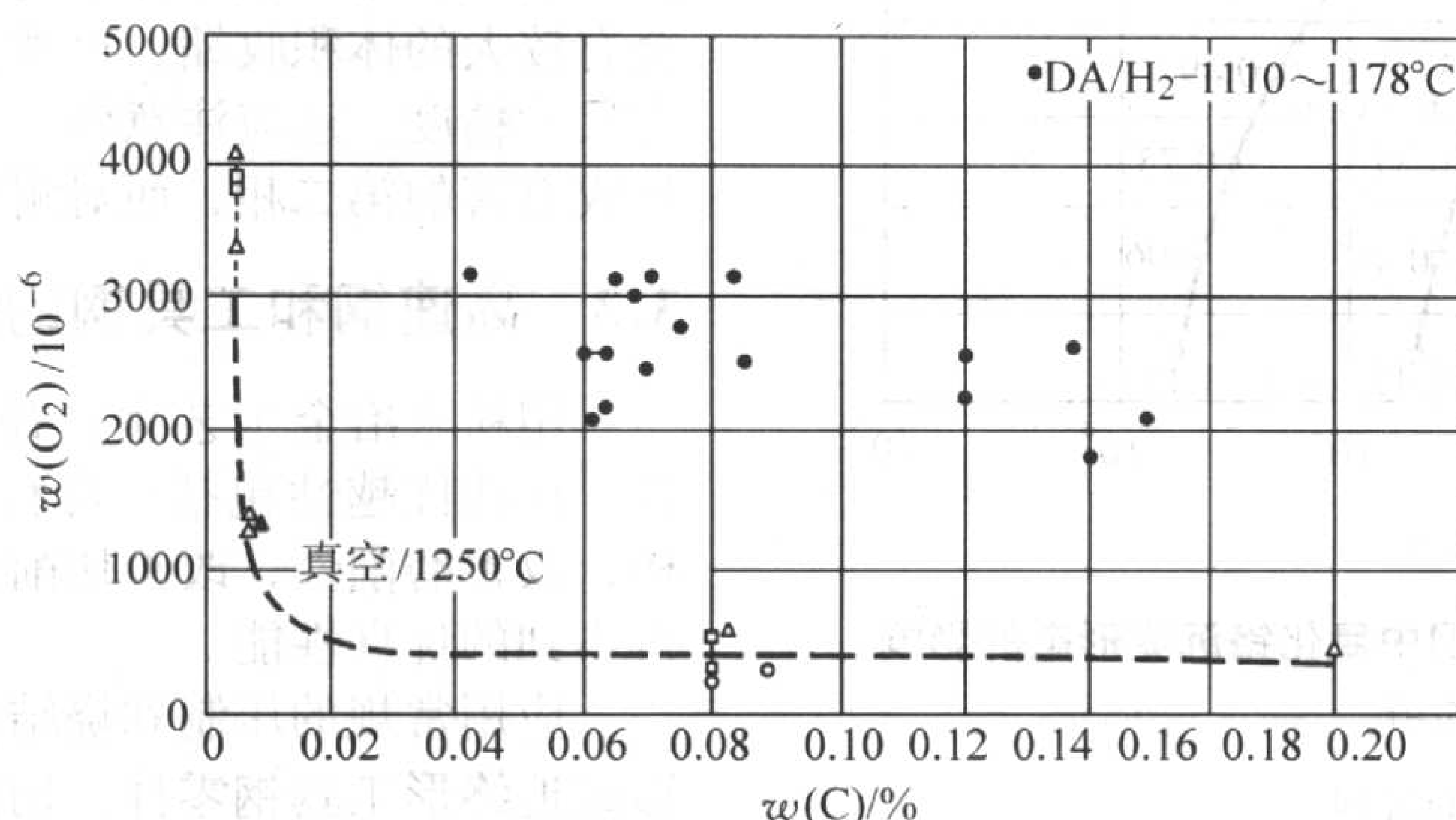
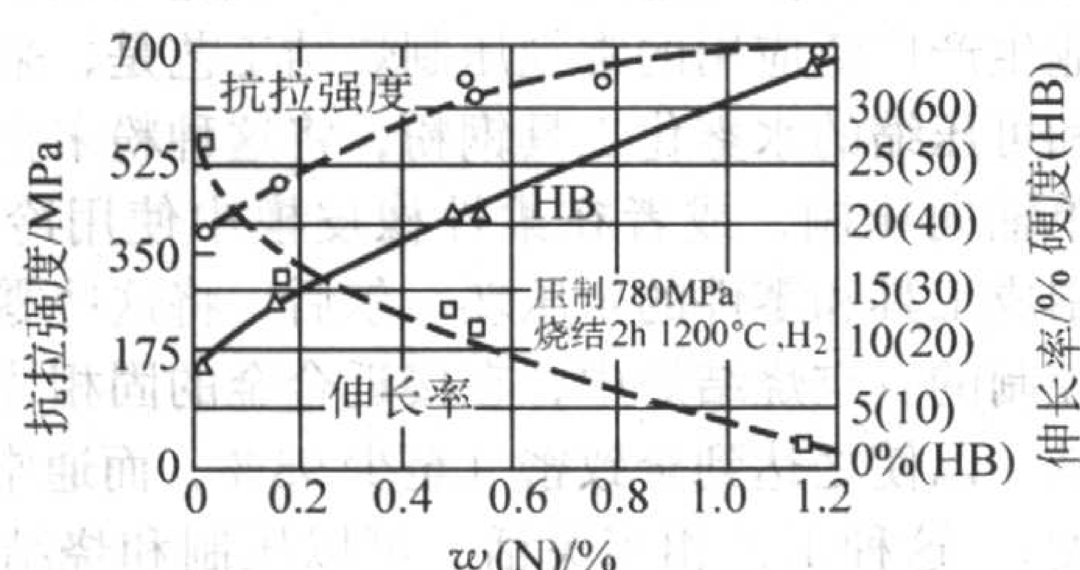
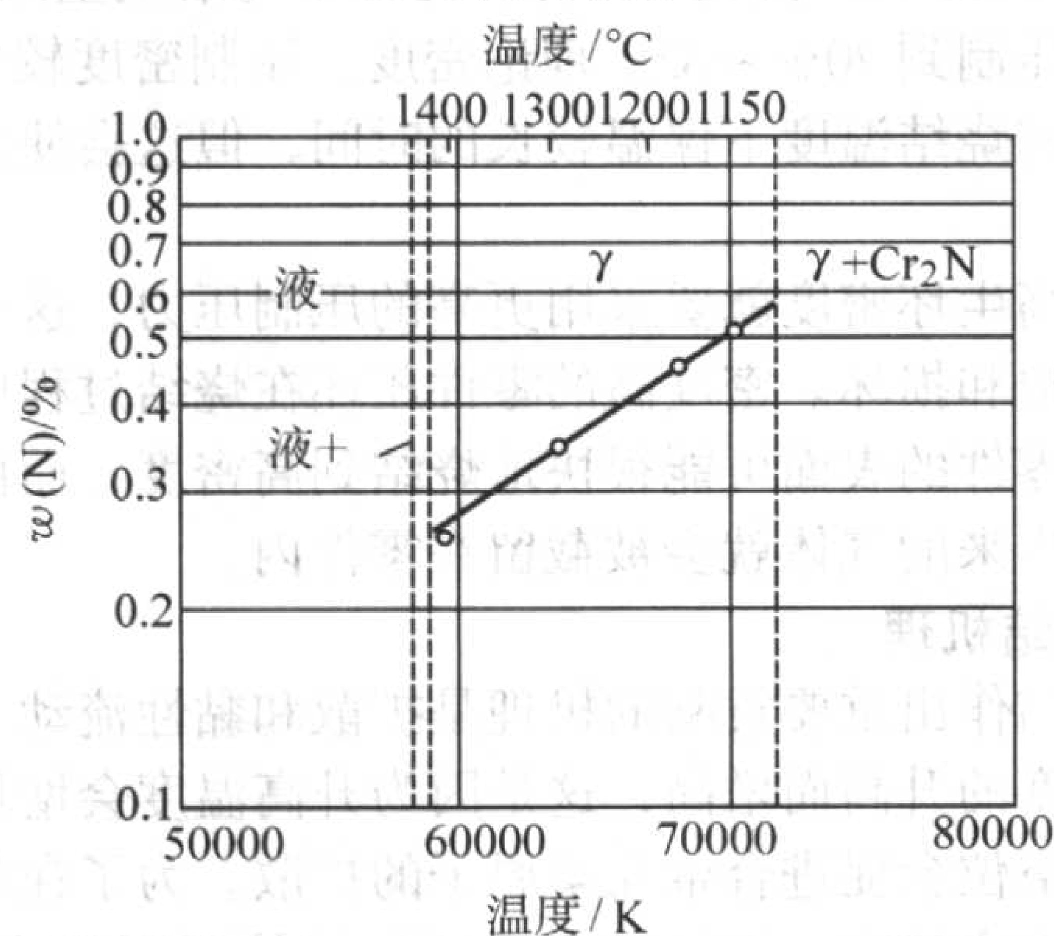


图 4.4-50　成分变化时真空烧结与气氛烧结的奥氏体不锈钢氧与碳含量之间的关系



(a) 氮对性能的影响



(b) 温度对氮溶解的影响

图 4.4-51　烧结温度对氮的溶解和氮对抗拉强度和伸长率的影响

一种改进的方法是用 $10\%N_2-90\%H_2$ 烧结，其需要的冷却速率比用分解氨气氛气体需要的慢，利于实现。同时低氮含量又能保持其固溶强化的优点。有实践表明，在这种气体组分下烧结的不锈钢有好的耐腐蚀性。

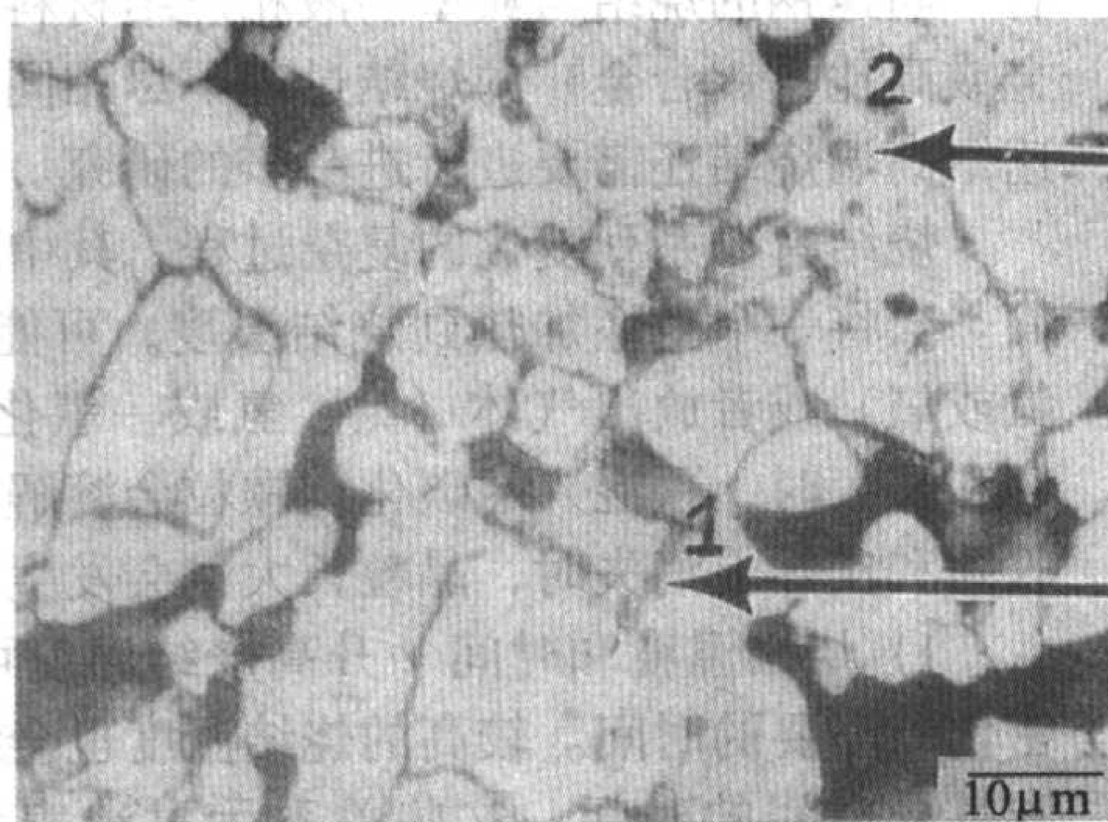
一般而言，氮真正溶解于晶格内，对熔铸不锈钢的耐腐蚀性有好的影响。对于烧结不锈钢，将不锈钢粉末在流化床中氮化，而后若等静压得到全致密高氮不锈钢，其性能优于同样成分的熔铸不锈钢。这是高氮钢的一个新进展。烧结 316L 和 434L 不锈钢的力学和其它性能见本卷第 6 篇第 2 章“烧结不锈钢”一节。

3.2.4　烧结体密度

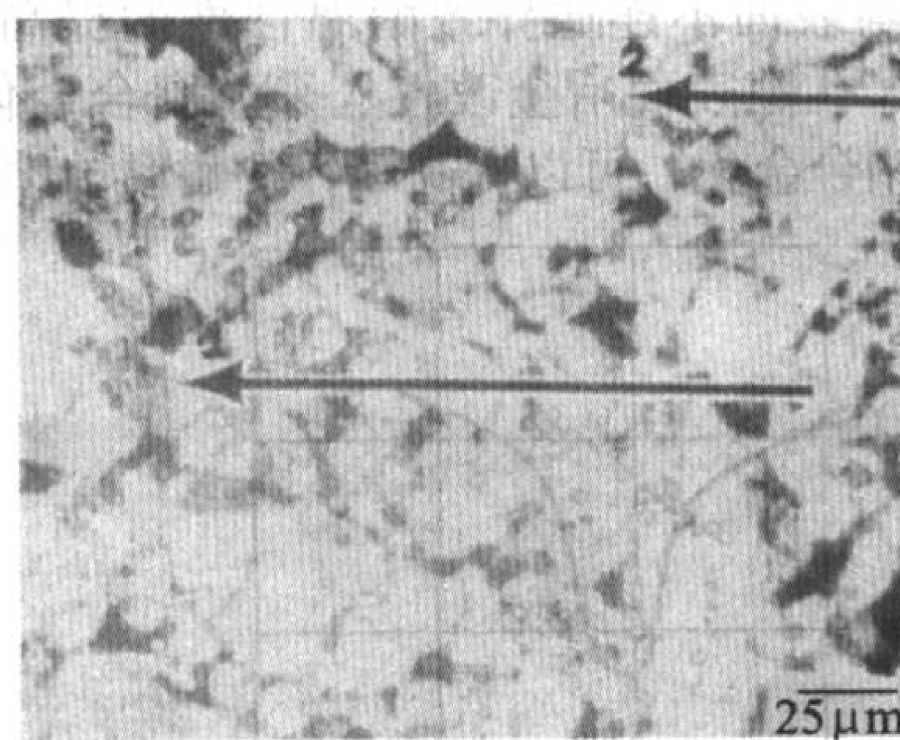
多年来甚至到现在，一直认为烧结不锈钢的耐腐蚀性不高，是因为零件有很多孔隙，容易形成缝隙腐蚀，但这种看法不一定正确。大量的实验表明，试样的成分、孔隙度、孔隙大小、孔隙形状都相同，烧结过后，其耐腐蚀性会相差一到两个等级。而且，将致密的熔铸的和相对密度为 85% 的烧结不锈钢零件同样置于 $10\%FeCl_3$ 溶液中，发现熔铸的致密的零件比多孔性的烧结零件更容易产生缝隙腐蚀。

最近的研究表明，正如前面讨论的那样，烧结不锈钢的耐腐蚀性不高，绝大多数是烧结不当造成的。

另外，关于烧结体密度对耐腐蚀性影响的解释，一直存在相互矛盾的说法。在酸环境的腐蚀实验中，如在 H_2SO_4、HCl 或 HNO 的稀溶液中，耐腐蚀性总是随烧结体密度增大而提高。然而，在中性盐溶液中长时间浸泡或作盐雾实验中，



(a) 烧结温度 1150℃，分解氮中，含氮 4500×10^{-6}
1—沿晶界沉淀；2—晶粒内沉淀



(b) 烧结温度 1120℃，分解氮中，含氮 6500×10^{-6}
1—近表面层状沉淀；2—沿晶界沉淀

图 4.4-52　316L 不锈钢中的氮化铬沉淀

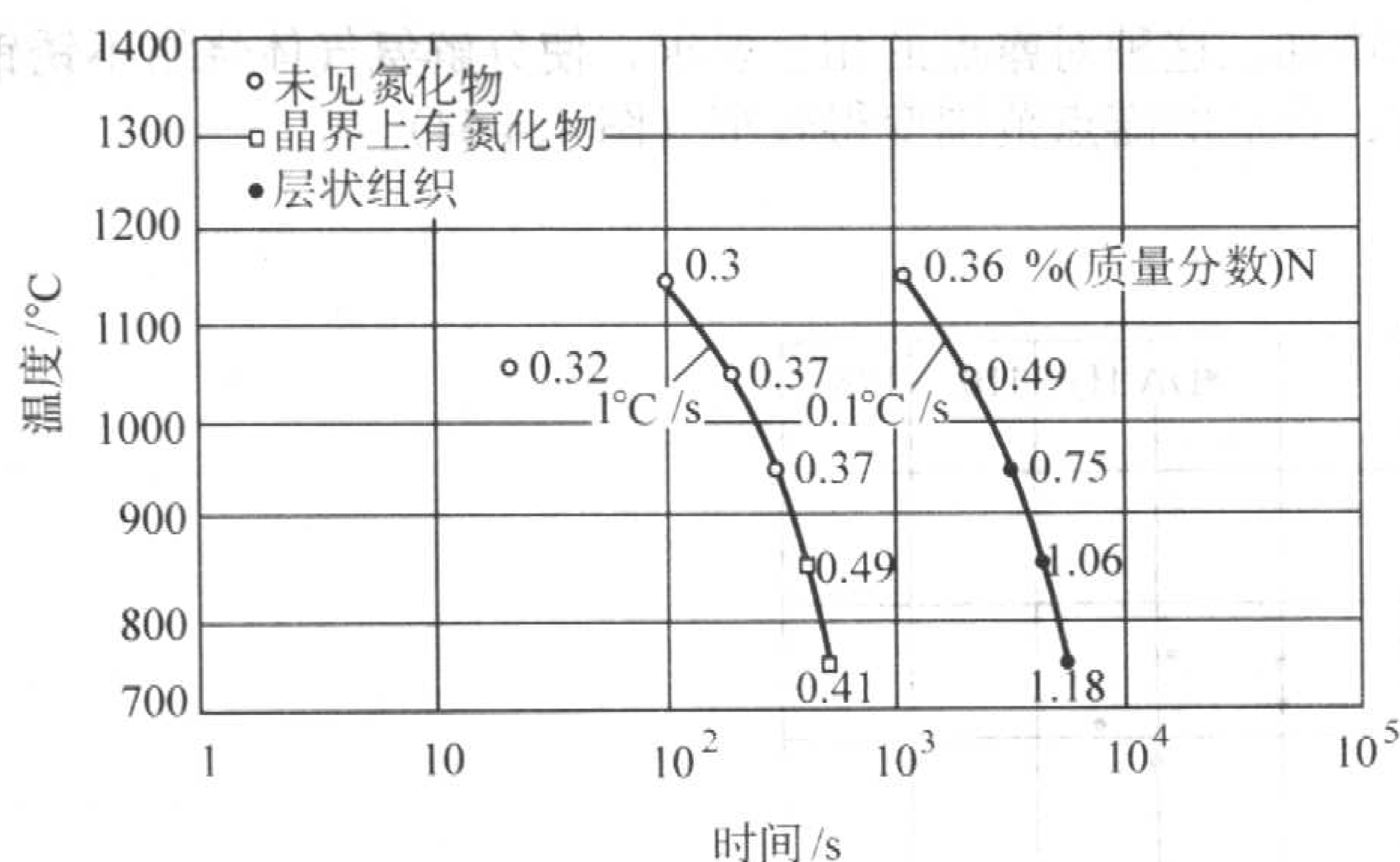


图4.4-53　冷却速率对316L不锈钢中氮化铬沉淀形态的影响

分解氨中烧结

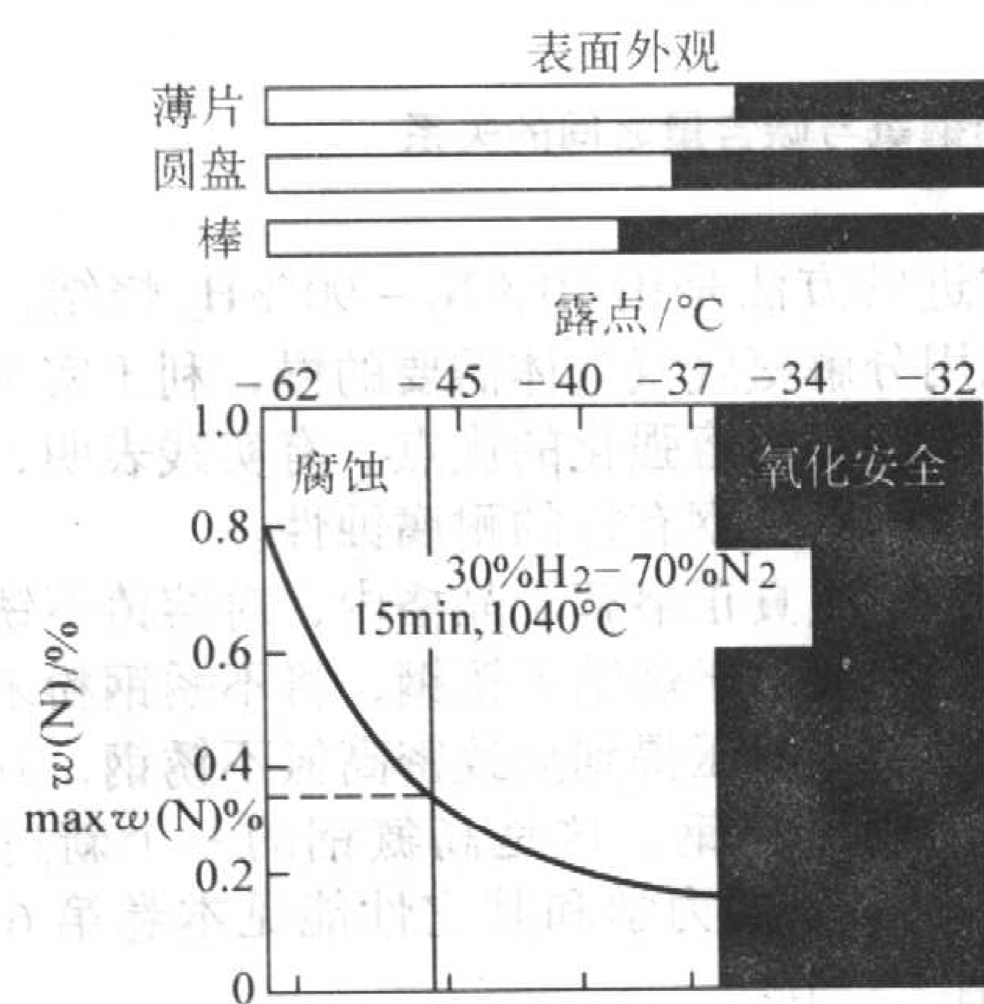


图4.4-54　露点对316L不锈钢的氮溶解及氧化的影响

薄片、圆盘、棒状试样在1 038℃于30%H_2－70%N_2中烧结15 min，随即在2.3 min，2.8 min及4.7 min内冷却至538℃

耐腐蚀性随密度的增大而降低，而在短时间的极化曲线实验中，却发现密度的增大有好的影响。对此，有一种类似于对一般缝隙腐蚀的解释，认为在短时间的极化曲线实验中，腐蚀时间太短，不足显示孔隙中腐蚀的积累效应。为验证此说法，进行过慢极化曲线实验。在缓慢的极化过程中，实验观察到耐腐蚀性随密度的增大而降低的现象。

将经压制—一次烧结—二次压制—退火工艺过程制造的317L不锈钢零件长时间浸泡在5%NaCl水溶液中，实验结果如图4.4-55所示。耐腐蚀性随密度增大而降低，由6.7 g/cm³开始降低，在6.9～7.2 g/cm³的密度范围内达到最小值，然后在7.4 g/cm³再增加。曲线最小值的左边，耐腐蚀性的降低是由于维持钝化所需要的钝化层氧含量有所减少。曲线最小值的右边，孔隙封闭与表面不连通导致耐腐蚀性的提高。将零件作含浸树脂处理、孔隙表面冶金改性、采用高合金化成分特别是用高比例的钼合金化，可以提高零件的耐腐蚀性。

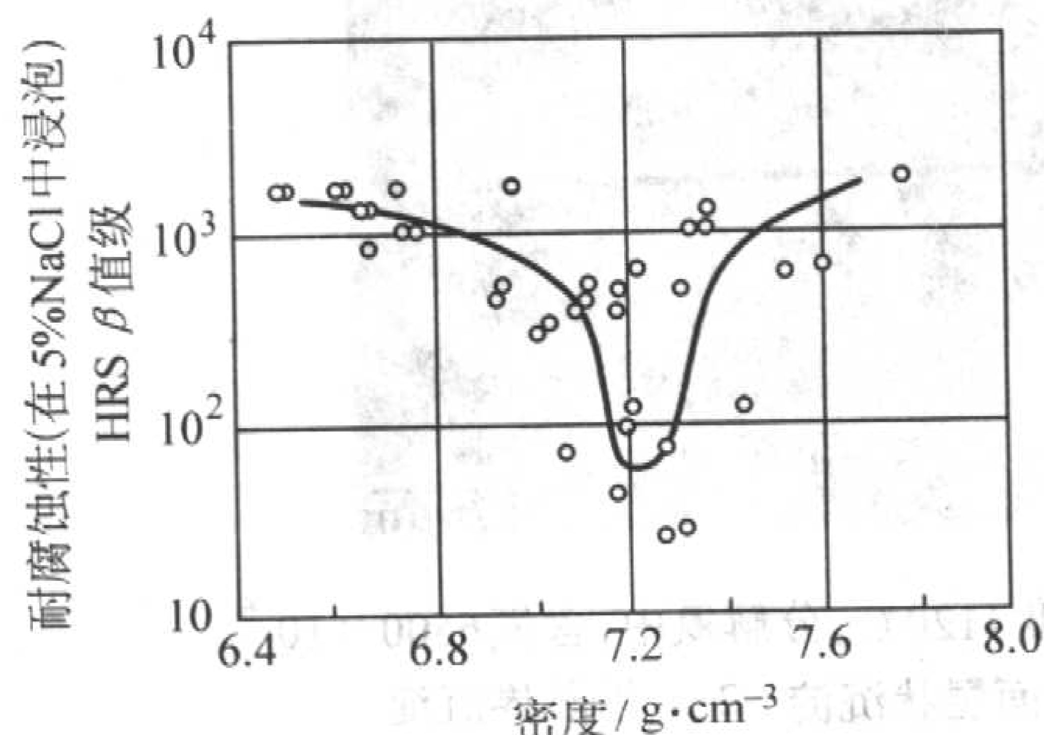


图4.4-55　317L零件密度对耐腐蚀性的影响

制造工艺：压制—烧结—复压—退火

解决长时间浸泡在中性盐溶液的腐蚀问题，还可以用各种形式的液相烧结，使零件的密度达到7.4 g/cm³以上。至于成分的调整，对于奥氏体不锈钢，可加入百分之几的硅或少量的硼；对于铁素体不锈钢，添加磷是有效的。液相烧结会有较大的体积收缩，尺寸变化较大。可采用精整加工，提高尺寸精度。还应注意到，是否由于添加了液相烧结助剂会形成有害的第二相，而对耐腐蚀性产生负面影响。

3.3　高速钢和工具钢的烧结

用粉末冶金工艺生产昂贵的高合金工具钢有许多优越性。这些优越性包括：可得到均匀的和较细的显微组织结构，改善磨削性，改善切削性以及提供用传统铸锭冶金工艺得不到的优良性能。

应用常规的压制和烧结技术还可制造不需后续加工的终形或近终形工具钢零件。切削工具、轴承和耐磨零件也可用全致密烧结技术进行工业化生产。用常规粉末冶金技术生产的耐磨零件，其密度可达到80%～90%理论密度。

工业生产广泛应用的常规压制烧结工艺是，采用生坯强度高的和可压缩的水雾化工具钢粉，将这种粉末在刚性压模中采用单轴向压制，或者在柔性橡皮模中使用冷等静压压制，以制成工具和零件的生压坯。尔后，将这些零件压坯放在微机控制的真空烧结炉中，在接近合金的固相线的温度下进行烧结，以使之达到全致密（至少98%，而通常是>99%理论密度）。这种工艺相当灵活，可以压制和烧结制造各种形状的工具和模具零件。一般来说，在烧结至全致密之前，要将零件压制到70%～85%理论密度。压制密度较低时，需要在全致密烧结温度下保温较长的时间，但这会使其显微组织粗化。

要提高生坯密度就要采用更高的压制压力，这就会增加模具的磨损和损坏。密度高的零件压坯在烧结过程中需要额外小心。零件的表面可能很快地烧结到高密度，而由零件中心部释放出来的气体就会被截留在零件内。

3.3.1　烧结机理

对烧结作出重要贡献的机理是扩散和黏性流动。扩散速率随着温度的升高而增高，这是因为升高温度会增加空位的数量，而空位会促进合金元素原子的扩散。为了在合理的时间内达到完全致密，烧结温度必须保持接近固相线的温度。据报道，当烧结温度高出固相线温度5.5～11℃时，会形成少量的液相。液相提高扩散速率，强化烧结过程。这些都使高温下致密化的过程进行得相当快。然而，从金相组织上来看，高速钢的烧结与典型的液相烧结材料（如碳化钨硬质合金或高比重钨合金）的烧结过程不尽相同。要彻底地了解高速钢高温烧结还需要进行进一步的研究。

烧结有一系列变化的复杂过程，其中致密化只是一个方面。当将一个生坯加热到烧结温度，可能要吸附气体（氮、氢或氧）或者放出气体（氮、氢或一氧化碳）。当碳化物溶解和长大时，预混入的碳化物颗粒会溶解和均匀化。当孔隙收缩和实际上消失时，晶粒长大也会发生。

1）烧结温度和时间　升高烧结温度可减少达到完全致密化所需要的时间。较高的烧结温度也会缩短达到理论密度和过烧之间的时间。这些关系示意地表示在图4.4-56。图4.4-57示出M2高速钢的烧结曲线。M2工具钢的各种不同的烧结温度以及所得到的典型性能列于表4.4-26。

2）碳含量的影响　碳含量对烧结温度有重要影响。增加碳含量会降低固相线温度，随之降低烧结温度。

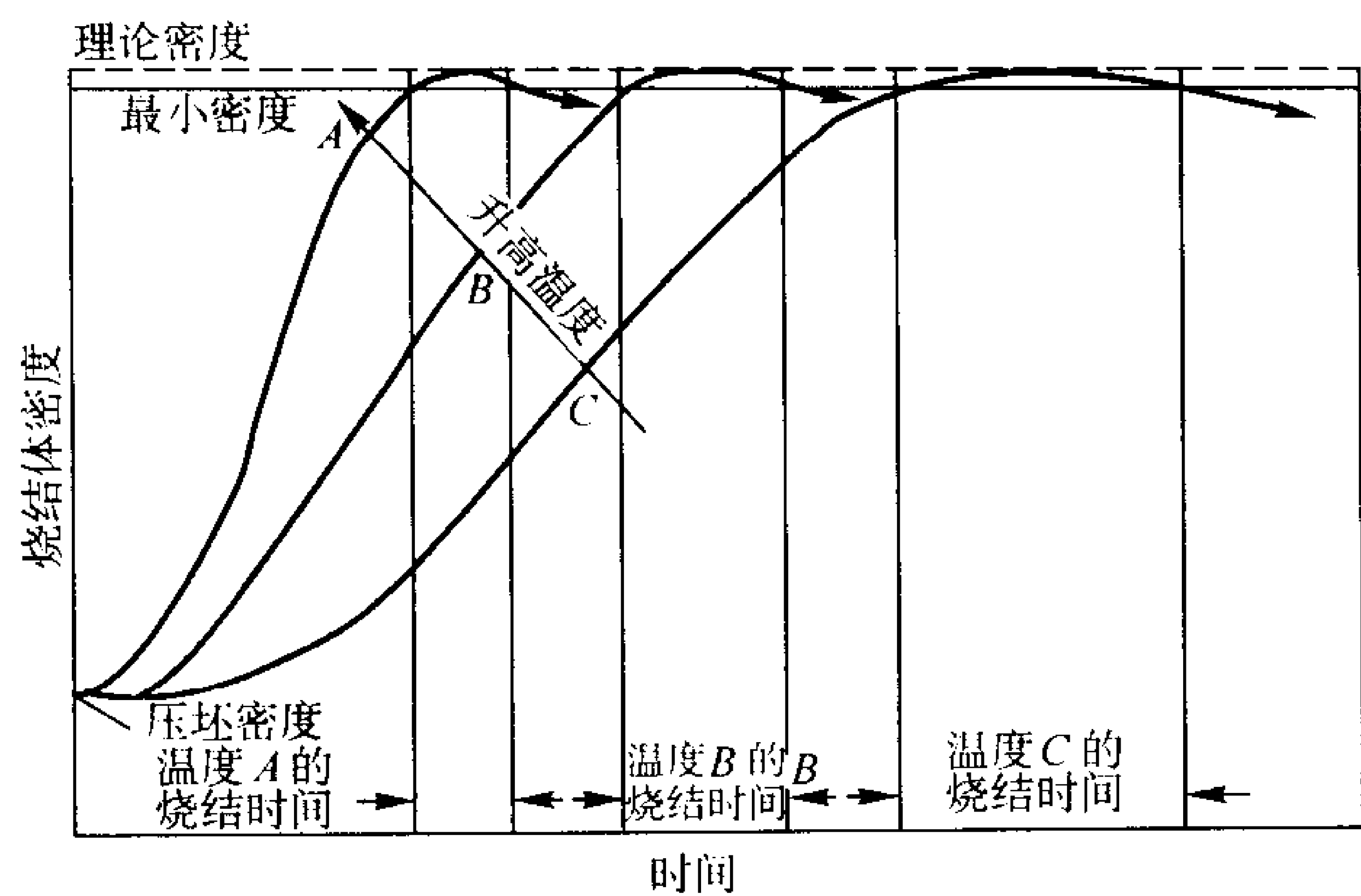


图 4.4-56　烧结体密度与烧结时间和烧结温度之间的关系

在压制之前，可以通过在粉末中混入石墨或灯炭黑，严格控制碳量。在高于 980℃时，碳很快地溶解。由于碳具有高的扩散率，可快速实现均匀化。然而，当混入的碳大于 0.15%～0.2%时，会产生严重的有害作用，例如碳的分布不均匀，烧结特性曲线发生变化，零件与零件间密度不一致，以及零件变形。

当配碳量大于 0.15% C 时，可以混入 0.05%～0.30% 油，如矿物油。然而，混入的油会使粉末流动困难，而且在真空烧结过程中，会排放出过量的气体。

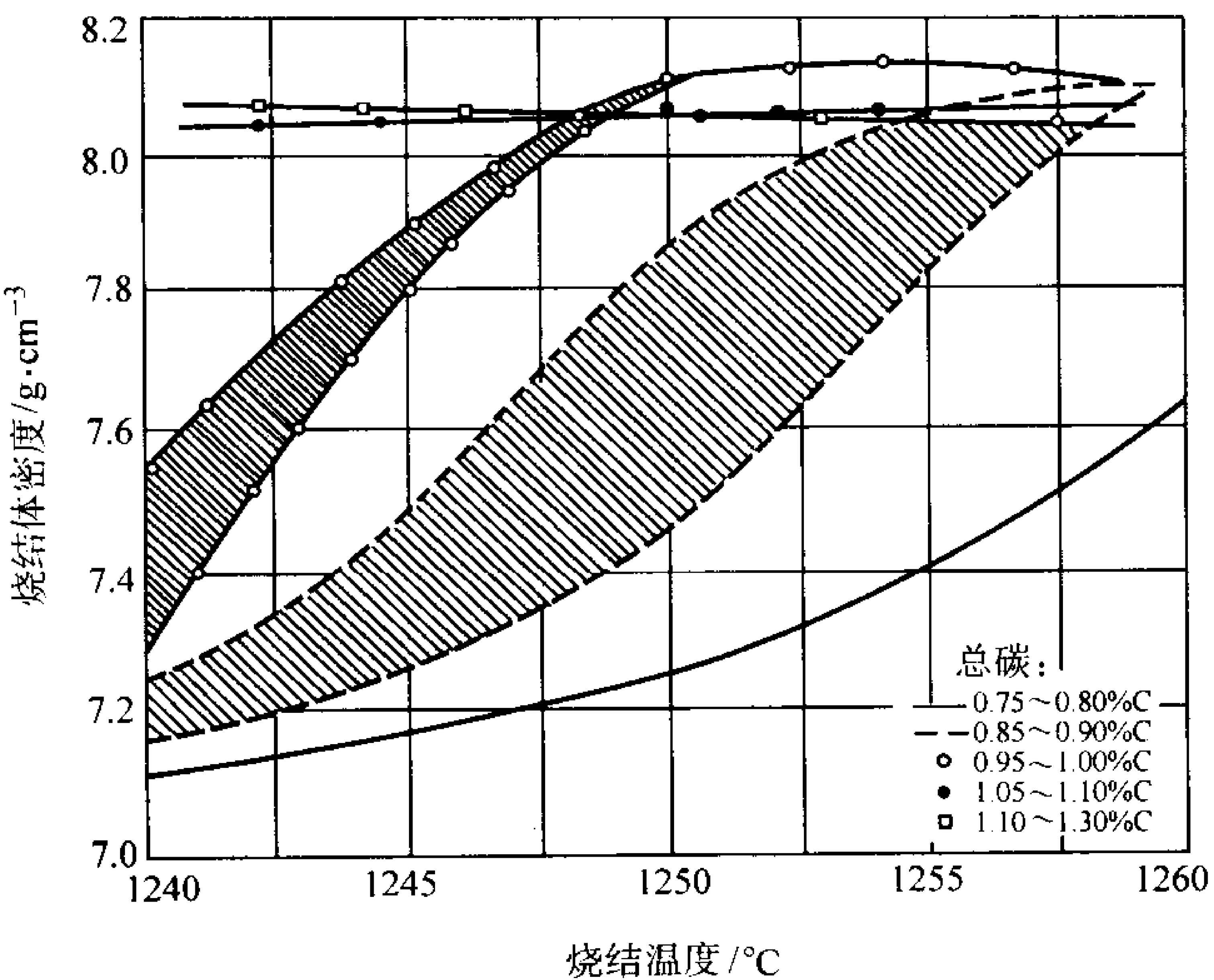


图 4.4-57　M2 高速钢压坯的烧结曲线（烧结时间 1 h）

对于 M2 高速工具钢，碳含量对其显微组织的影响示于图 4.4-58。混入的碳量对显微组织有着决定性的影响。对于一给定的烧结工艺，碳含量不足，会使烧结不完全，而碳含量过高会产生过烧。碳的加入量对 5 批 M2 工具钢在 3 种烧结温度下的影响见表 4.4-26。

表 4.4-26　M2 工具钢的烧结数据和性能

（进行 5 批料的实验，压制压力 827 MPa，烧结时间 60 min）

总碳含量①/%	石墨加入量/%	烧结件性能					
		1 240℃		1 250℃		1 260℃	
		密度/g·cm⁻³	特性	密度/g·cm⁻³	特性	密度/g·cm⁻³	特性
批 1							
0.77	0.0	7.19	MLP，FG	7.29	FG，SP	7.47	MSP，VFG
0.87	0.1	7.25	VFG，LP	8.03	FP，LP	8.04	FP，SP
0.97	0.2	7.48	VFG，LP	8.11	FP	8.09	FP
1.07	0.3	8.01	FG	8.09	FP，SP	8.07	E，LP
批 2							
0.79	0.00	7.00	VFG，MP	7.25	FG，MP	7.77	MP
0.89	0.1	7.18	VFG，MP	7.76	MP	8.08	FP
0.99	0.2	7.58	MP，VFG	8.08	FP	8.06	FP，LG
1.09	0.3	8.07	VFP	8.00	LG，SP	8.05	F，LP，FP
批 3							
0.86	0.0	7.17	VFG，MP	7.47	MP	8.09	FP
0.96	0.1	7.29	VFG，MP	8.08	MLP	8.08	FP，LP
1.06	0.2	7.84	VFG，MP	8.09	SP	8.06	F，LP，LG
1.16	0.3	8.07	FG，VFP	8.07	SP，E	8.07	E，LG
批 4							
0.87	0.0	7.22	VFG，MP	7.87	MP	8.09	FP，LP
0.97	0.1	7.47	FG，MP	8.08	FP，SP	8.07	SP
1.07	0.2	8.07	FP	8.06	FP，SP	8.06	E，MSP
1.17	0.3	8.06	FP	8.08	E，SP	8.05	E，MSP
批 5							
1.00	0.0	7.82	VFG	8.09	FP，SP	8.06	E，FP，LG
1.10	0.1	8.08	FG	8.07	FP，SP	8.05	E，EP，LG
1.20	0.2	8.07	VFP	8.06	LG，E	8.05	E，FP，LG
1.30	0.3	8.06	LG	8.06	LG，E	8.04	E，FP，LP

注：M—多；V—很多；FG—细晶核；LG—大晶粒；LP—大孔隙；SP—小孔隙；FP—少量孔隙；MP—许多孔隙；E—共晶。

① 粉末中的 C%（质量分数）计入混入的石墨；均未考虑烧结时由于脱氧产生的碳的损耗。

3）氧含量的影响　烧结时，氧与碳反应，使碳含量降低，从而影响工具钢的烧结过程。经退火的粉末有残留氧，烧结时与碳反应会生成一氧化碳。大约退火的粉末每含0.01%氧会造成0.01%碳损失。真空烧结时，这个反应使氧含量降低到200×10^{-6}以下。

4）硅含量的影响　硅与碳一样，能降低工具钢的熔点。因而，添加硅有助于烧结。由于加硅，用于估计烧结温度的碳当量（CE）可按下式计算：

$$CE = \%C(粉末) + \%C(石墨) + \frac{\%Si}{30}$$

由于硅的扩散率低，混合的硅不会很快均匀化。硅主要是促使形成液相。

5）硼的影响　硼与钢形成低熔点共晶液相。为不改变碳化物的形貌，仅可加入少量的硼。可以氧气硼酒精溶液的方式加入硼，然后于95℃左右干燥。这样，粉末颗粒表面都被包覆上一层氧化硼。处理过的粉末烧结得很均匀。

6）碳化物形成元素的影响　烧结和热处理所需要的碳含量随钨、钼和钒的含量增加而增加。这些元素与碳反应形成碳化物使基体的碳含量减少。钒形成碳化物的能力最强，因为富钒MC型碳化物非常稳定，在高的烧结温度下也不溶解。碳化钒的稳定性有效地抑制了晶粒长大。一般而言，增加钒的含量，并与碳量有合适的平衡关系有利于烧结的进行。含3%或更多钒的高速钢（M3和M15）可烧结到全致密，其晶粒尺寸比铸锻高速钢的还细小。高速钢中所含的铬不影响合金的烧结，因为铬的碳化物没有钨、钼和（或）钒的碳化物稳定。碳化铬只在退火过程中形成。只有高速钢的钒、钼或钨的含量较少时，如高铬模具钢，铬含量才会影响烧结过程。

3.3.2　全致密真空烧结

全致密真空烧结的主要目的，是使零件均匀地受到足够高的温度和时间的作用。通常，为了防止过烧或碳化物过分长大，根据所要求的密度选择最低的温度和最短的时间。

1）烧结制度　图4.4-59示出两个典型的烧结工艺制度。通常，压坯先在较低的温度下保温一定时间，接着在一个或多个更高的温度下保温，以使压坯致密化。

2）脱氧　对加热到脱氧温度的加热速率的要求并不严格。只要炉内工件的温度没有大大地超过脱氧的均热温度，就应当以最大实际加热速率来加热，以尽可能减少零件在炉内的停留时间。对于间歇式真空炉，可以往炉内反充以惰性气体或氢气，使其达到高于46 kPa（350 Torr）的压力，以改进零件的加热速率和零件受热的均匀性。

脱氧阶段的主要任务，是使氧与碳反应形成一氧化碳，而一氧化碳由真空泵排除掉。在粉末压坯中可能存在有氧、氮和其它气体，必须在与表面连通的孔隙被烧结封闭之前将这些气体消除掉。一旦孔隙不再相互连通，气体的释放就会引起零件鼓泡。

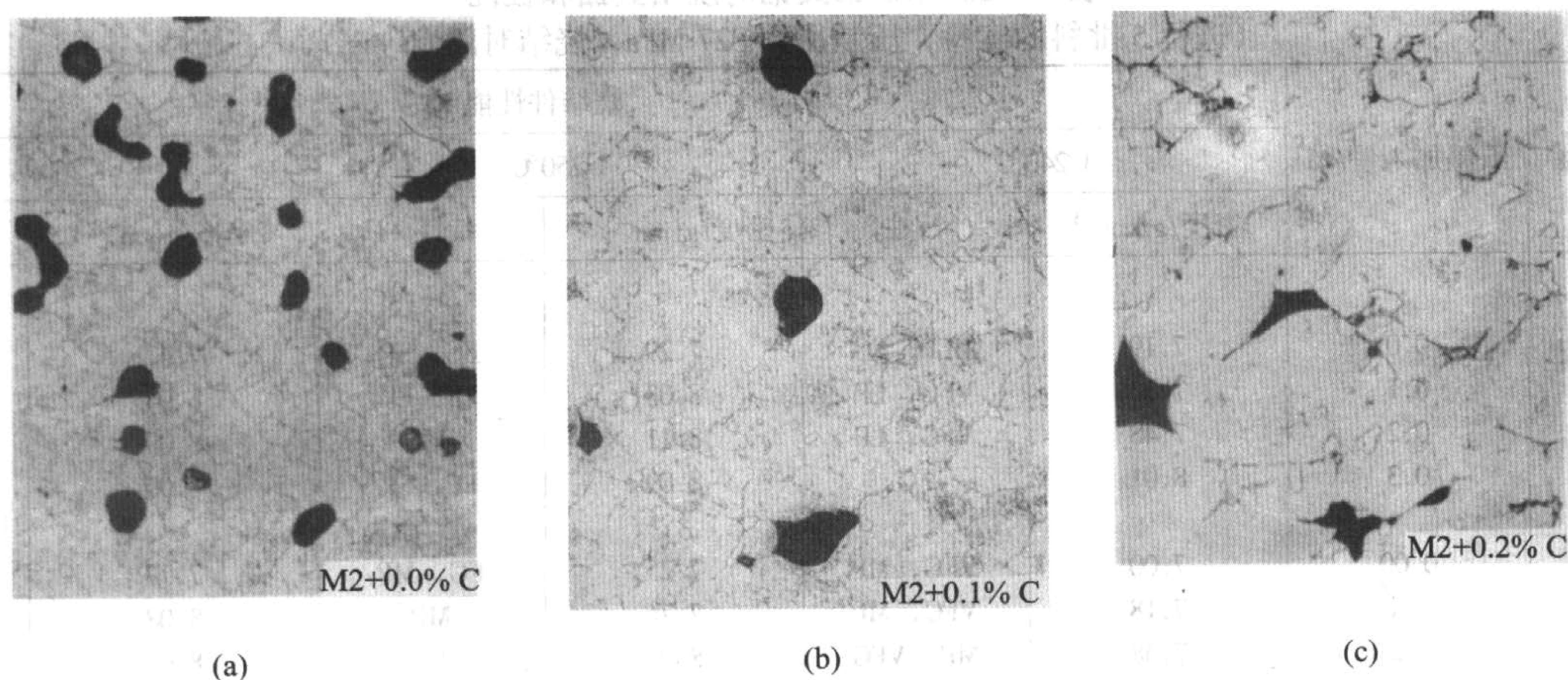


图4.4-58　增高碳含量对M2烧结体显微组织的影响

所有试样的烧结条件相同，碳通过混入石墨粉加入，显微组织从含碳量为0.01%C与0.1%C的未烧结（圆形孔隙）改变为含碳量为0.2%C与0.3%C的过烧结（尖角形孔隙，共晶体）250×

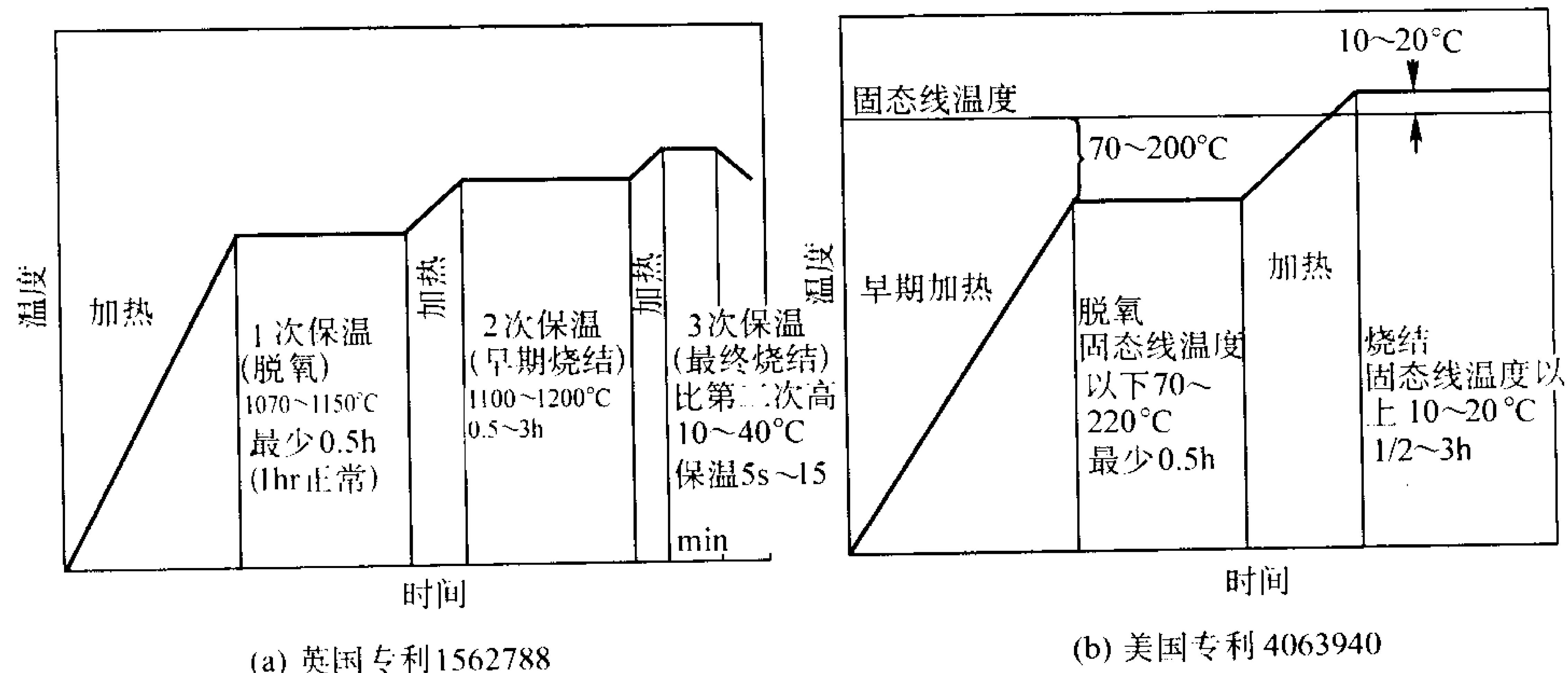
脱氧的均热或保温也会使零件的温度变得均匀一致。在加热到烧结温度之前，零件任何部分的温度变化范围都不应超过±9℃。可将零件在1 040℃保温数小时，以改进温度的均匀性，而不致严重影响其显微组织。

3）加热到烧结温度　为了保证温度的均匀性，要采用缓慢的加热速率，并在严格控制下加热到烧结温度。通常升温速率是0.5～5.5℃/min。

4）烧结均热　烧结处理可以是等温均热，或者是以缓慢的加热速率（通常为3～33℃/min）均热。对于成功的烧结，温度的均匀一致是相当重要的。零件的任一局部的温度变化范围都不应该大于8℃。表4.4-27给出了几种合金钢的两种均热烧结制度的典型烧结温度。

5）冷却　通常对炉内零件采用反充惰性气体和使用强迫对流（用风扇冷却或用气体急冷）冷却，使之由烧结温度尽可能快地冷却，以将其在炉内停留的时间缩减至最短。通常，气体淬火的完全致密的工具钢和高速钢的硬度为50～60HRC。这样的硬度明显地低于奥氏体化后淬火所得到硬度55～60HRC。这是由于过量的碳化物溶解，从而导致保留有过量的残余奥氏体所致。

6）氮化　在脱氧以后，烧结以前，通过维持氮的分压可以对工具钢和高速钢进行氮的合金化。分压在133 Pa（1 Torr）以上时，可发生明显的合金化。增加分压会增高氮的含量。氮的含量决定于合金牌号，通过反充到大气压，氮的含量可以由$4\ 000\times10^{-6}$（M2）增高到超过$8\ 000\times10^{-6}$（T15）。



(a) 英国专利1562788 (b) 美国专利4063940

图 4.4-59 高速钢完全致密化的烧结温度

表 4.4-27 几种高速钢的典型成分和烧结温度

合金	烧结温度①/℃	组成/%						相对烧结性②
		C	Cr	Mo	W	V	Co	
M2	1 245	0.85	4.2	5.0	6.3	1.9	—	3
M2（高碳）	1 240	1.00	4.2	5.0	6.3	1.9	—	3
M3/2 型	1 255	1.20	4.1	5.0	6.0	3.0	—	2
M4	1 260	1.32	4.5	4.5	5.5	4.0	—	3
M35	1 225	1.15	4.2	5.1	6.4	2.0	5.0	4
M42	1 220	1.10	3.8	9.5	1.5	1.2	8.0	5
T15	1 265	1.60	4.4	—	12.5	4.8	5.0	1

① 对于在常压下退火和在 830 MPa 压力下压制的粉末的近似的烧结温度。
② 1 表示最容易烧结，5 表示最难烧结。

当烧结使连通孔隙封闭后，通过采用适当的氮气分压可以使零件表层氮化。在强迫对流冷却过程中，使用氮气作为快冷气体，并不会得到任何明显的氮化。

3.3.3 热处理

烧结高速钢的热处理工艺类似于相应的铸锻高速钢。在两种情况下，热处理都是将一退火组织硬化，而后跟着进行回火，得到所需要的性能。由于具有较细的显微组织，粉末冶金高速钢的最佳热处理温度可能要比铸锻件需要的温度稍低些。

1）退火 烧结零件在奥氏体化之前必须进行退火处理。这种处理可使晶粒细化，促使大量残余奥氏体相变。因为零件由烧结温度快冷后会有大量的残余奥氏体，使材料的性能降低。烧结的温度和时间都比最佳奥氏体化热处理时的温度要高，时间要长。对于烧结零件，一种适宜的退火制度是加热到 900℃，保温 4 h，而后以 50℃/h 的冷却速率冷却至 500℃，接着快冷至室温。

2）奥氏体化 高速钢的奥氏体化温度受合金的精确成分（特别是碳）以及碳化物尺寸的影响。细小的碳化物比粗大的碳化物溶解得快，因此，具有细小碳化物的零件应该在较低的奥氏体化温度下进行处理。表 4.4-28 给出了几种高速钢的硬度值，淬火和回火温度，以及平均的斯奈德－格雷夫（Snyder－Graaf）截线法晶粒尺寸。

测定截线法晶粒尺寸的斯奈德－格雷夫（Snyder－Graaf）方法是根据实际数出的晶粒数求得的。在淬火态的情况下，高合金工具钢的晶界，当用硝酸乙醇溶液进行深腐蚀时会清晰显露出来。测定是在金相显微镜下进行的，在一毛玻璃屏幕上显示出其晶粒组织，放大倍数为 100。在毛玻璃屏幕上画一条长度为 127 mm 的直线，代表试样上 127 mm 的长度。数出被这条 127 mm 直线穿过或接触到的晶粒个数。127 mm 除以被数出的晶粒个数，得到一个晶粒尺寸读数。在试样上随意作 10 条这样的直线，取其读数的平均值就是截线法的晶粒尺寸。

3）回火温度 粉末冶金零件的回火温度与铸锻材料的相似。根据要求的性能，回火温度的范围为 540～595℃。图 4.4-60 示出 M2 和 T15 的回火曲线。烧结的 M2、M35 和 T15 的热处理态性能列于表 4.4-29 中。

3.3.4 烧结体的显微组织

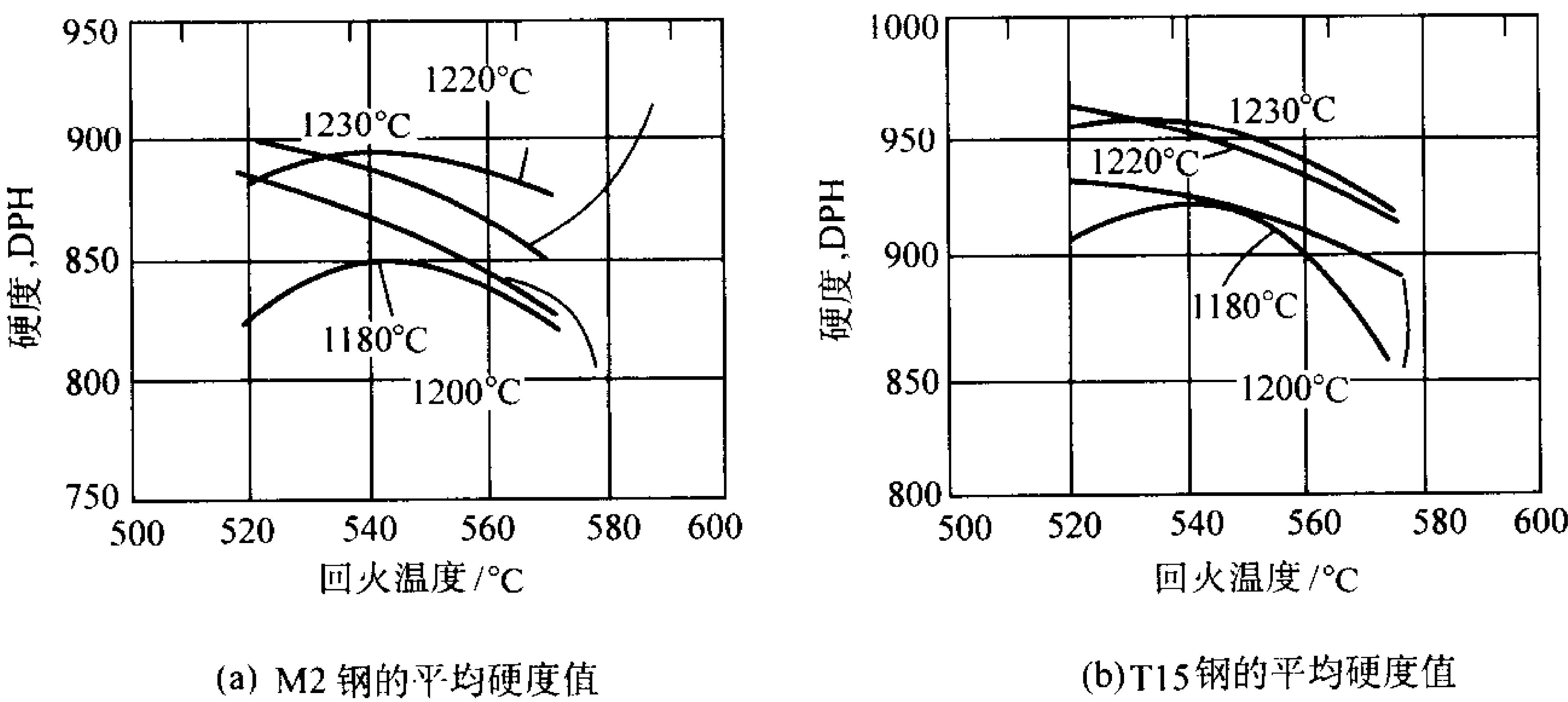
完全致密的烧结工具钢和高速钢的冶金学和显微组织，在许多方面均与相应的铸锻工具钢和高速钢相似。但是，烧结 T15 比铸锻合金具有较细的碳化物和晶粒尺寸。烧结 M2 的碳化物和晶粒的尺寸，一般说来，不如烧结 T15 的那样细小，而且通常比铸锻 M2 的还要粗大。T15 含有大量的富钒碳化物（MC），这种碳化物很稳定，而且不容易粗化，在烧结过程中这些碳化物会抑制晶粒长大。

烧结态 D2 钢的显微组织比铸锻的 D2 钢的显微组织具有稍细小的碳化物，而且碳化物分布得弥散均匀。铸锻的 D2 和铸锻的 T15 相似，常有大块碳化物聚集偏析或“带状”结构。可以认为，粉末冶金工具钢的性能之所以有所改进，其原因是它们的显微组织较细与较均匀。

表 4.4-28　关于烧结高速钢盐浴硬化推荐的工艺条件

合金	要求的硬度		硬化温度①	回火温度②	截线晶粒尺寸
	HRC	DPH	℃	℃	
M2	63 ~ 64	790 ~ 815	1 170	570	—
	64 ~ 65	815 ~ 840	1 180	560	—
	65 ~ 66	840 ~ 870	1 200	550	—
M3/2 型	64 ~ 65	815 ~ 840	1 170	570	15
	65 ~ 66	840 ~ 870	1 180	570	15
	66 ~ 67	870 ~ 905	1 200	560	15
	67 ~ 68	905 ~ 940	1 220	550	14
M4	63 ~ 64	790 ~ 815	1 180	570	10.5
	64 ~ 65	815 ~ 840	1 200	560	8
	65 ~ 66	840 ~ 870	1 200	540	8
M15	63 ~ 64	790 ~ 815	1 180	560	17
	64 ~ 65	815 ~ 840	1 200	580	17
	65 ~ 66	840 ~ 870	1 200	570	17
	66 ~ 67	870 ~ 905	1 210	560	15
M35	63 ~ 64	790 ~ 815	1 180	580	12
	64 ~ 65	815 ~ 840	1 180	560	12
	65 ~ 66	840 ~ 870	1 200	560	12
T15	65 ~ 66	840 ~ 870	1 170	570	17
	66 ~ 67	870 ~ 905	1 180	565	17
	67 ~ 68	905 ~ 940	1 200	550	16
	68 ~ 69	940 ~ 980	1 220	520	13.5
T42	66 ~ 67	870 ~ 905	1 160	570	15
	67 ~ 68	905 ~ 940	1 180	570	15
	68 ~ 69	940 ~ 980	1 210	560	14

①　所有试样的硬化保温时间为 150 s。
②　所有试样均进行了 3 次回火，3 × 1 h。



(a) M2 钢的平均硬度值　　(b) T15 钢的平均硬度值

图 4.4-60　不同淬火温度硬化的高速钢的回火曲线

表 4.4-29　烧结的 M2、M35 和 T15 工业产品的典型力学性能

性　能	牌号		
	M2	M35	T15
密度/g·cm^{-3}	8.05 ~ 8.2	8.05 ~ 8.2	8.15 ~ 8.3
极限拉伸强度①/MPa	750 ~ 800	770 ~ 820	770 ~ 830
伸长率①/%	12 ~ 14	6 ~ 9	3 ~ 6
极限拉伸强度②/MPa	750 ~ 2 000	770 ~ 2 000	770 ~ 2 000
硬度 HRC	62 ~ 65	63 ~ 66	64 ~ 67

①　充分退火。
②　决定于热处理。

1）烧结态的显微组织　烧结态的显微组织是由原奥氏体晶界内未回火的马氏体和大量的残余奥氏体所组成。用硝酸酒精溶液腐蚀试样抛光表面，可显露出在烧结过程中形成的原先的奥氏体晶界和基体中的灰相和白相。分析表明，灰相是真空淬火开始或进行的不充分形成的非常细小的弥散分布的碳化物颗粒，而白相是没有沉淀析出的区域。

图 4.4-61 示出 T15 高速钢的欠烧、正确烧结及过烧的显微线织。欠烧的显微组织（图 4.4-61a）由细或很细的碳化物、晶粒及孔隙组成。孔隙表面圆滑元尖角，也可能呈不规则形状，合金烧结体的密度不高。正确烧结的组织没有孔隙，没有共晶组织或熔融的痕迹；具有均匀弥散的碳化物和均匀的晶粒尺寸，如图 4.4-61b 所示。过烧的显微组织中的碳化物和晶粒粗大，孔隙呈尖角状，位于晶界交汇处；由于

局部熔化形成了共晶组织，围绕晶界分布着连续网状碳化物，如图4.4-61c所示。过烧的零件密度稍低，比正确烧结的零件密度低大约0.2~0.5 g/cm³，这是因为在晶界的交汇处形成了孔隙。

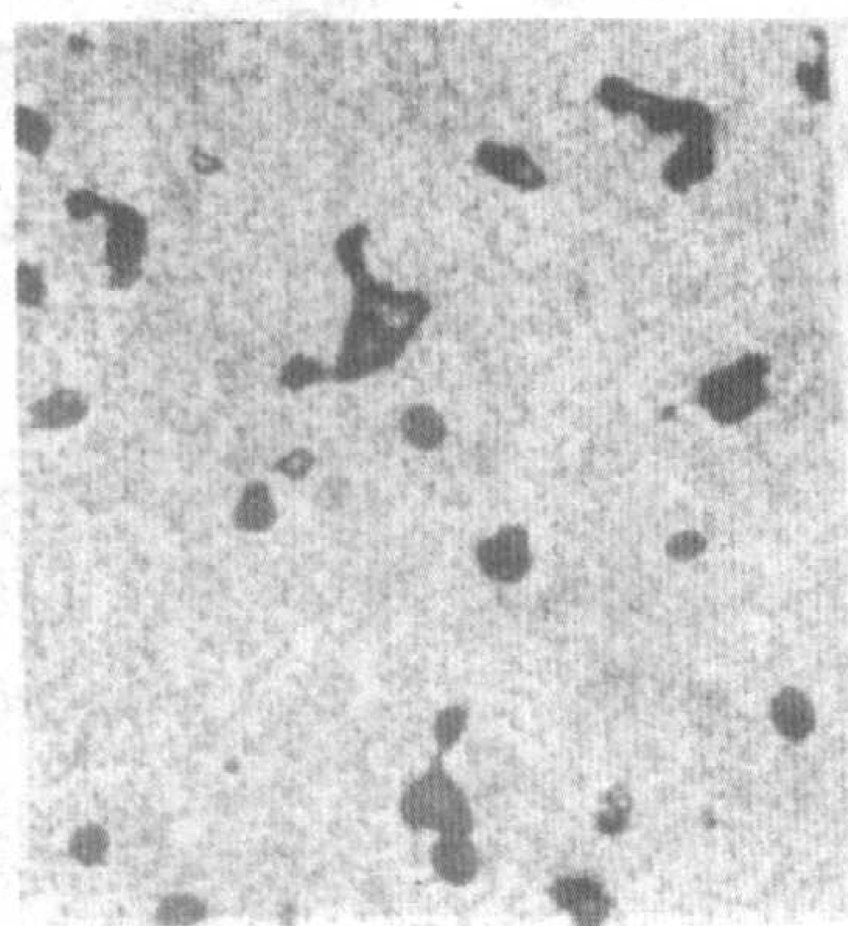
2）污染　很容易检测出烧结工具钢中的金属污染。污染通常在无碳化物的孔隙区和（或）在网状碳化物区。当在高熔点工具钢基体中，有低熔点合金颗粒或是合金颗粒与工具钢含的碳反应形成低熔点相时，就会出现这种缺陷。例如，在M2、T15和其他一些高速钢中，混入的铁、不锈钢、低合金钢粉末就形成这种缺陷，造成合金的污染。当M2高速钢中有T15合金铜颗粒时，也会出现这种缺陷。

粉末工具钢零件制造厂家通过使用洁净粉末成形、专用设备烧结和改善生产环境，已明显降低了烧结零件被污染的程度。工具钢粉末的用户，必须经常将装料仓和混料器清理干净才能维持高质量的粉末冶金零件的生产。

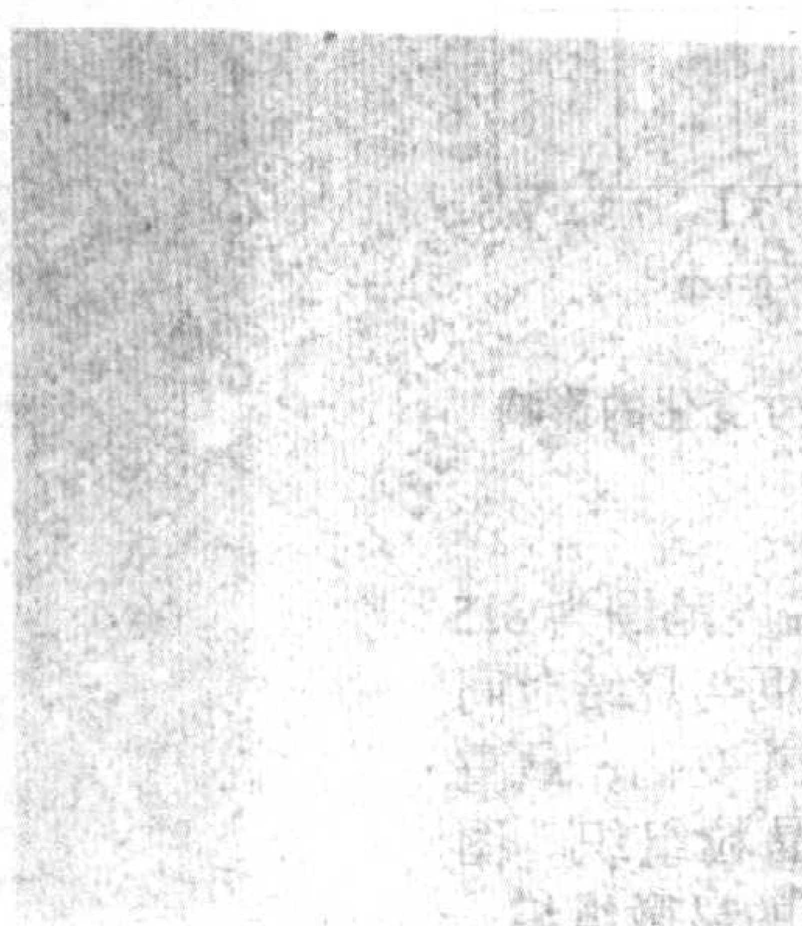
3.3.5　气氛气体加压烧结

尽管最好使用真空，工具钢耐磨零件和一些高速钢零件也可以采用在露点-40℃的气氛气体中烧结和在一定气体压力下烧结，以达到常规粉末冶金零件的烧结体密度或达到全致密。在气氛气体中烧结的零件比真空烧结的零件的氧含量和氮含量高。

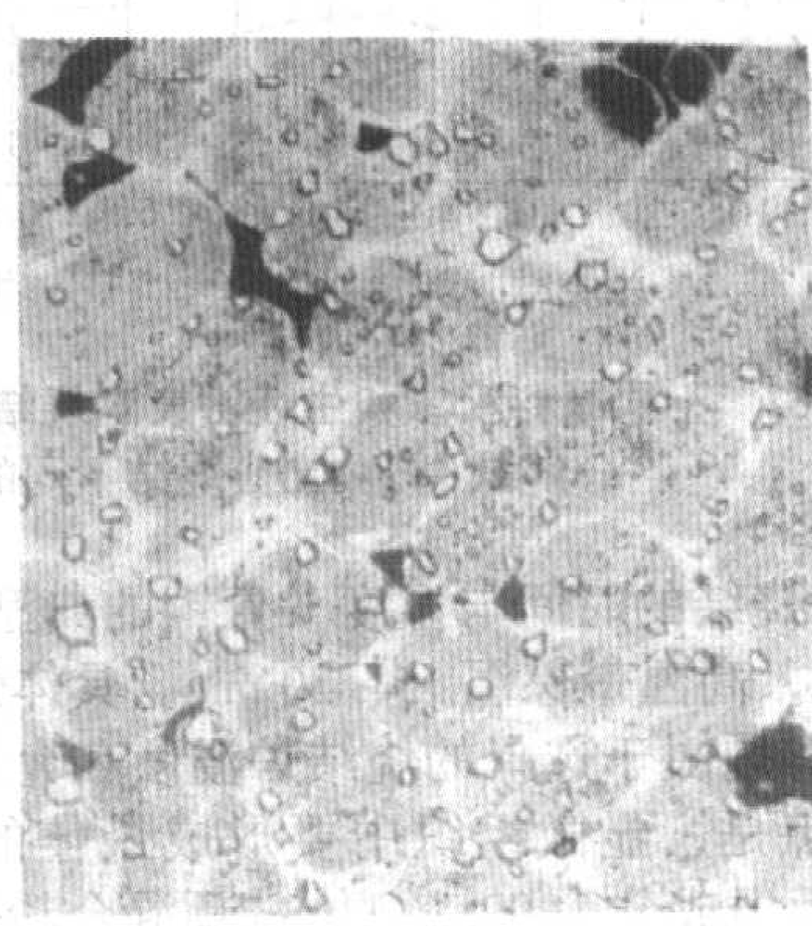
氮基气体、分解氨气体和氢气都可替代真空作为烧结气氛。气氛组成对烧结体密度影响不大，但是，在纯氮气或氮基气氛气体中烧结会导致零件渗氮。氮含量增大，横向断裂强度降低。因此，对于烧结态零件来说，在氮气中烧结者的横向断裂强度最低，而在氢气中烧结的零件最高。烧结态的高速钢和工具钢零件应当进行两次回火，以获得最高的横向断裂强度。



(a) 欠烧结组织



(b) 正确烧结的组织



(c) 过烧组织

图4.4-61　烧结态T15高速钢的显微组织照片

3.4　铜基合金的烧结

铜基粉末冶金材料在工业应用上的重要性排列在第二位，仅次于铁基制品。正如其它粉末冶金材料一样，铜基制品的最终特性和使用性能，皆取决于成功的烧结技术。本节讨论铜-锡、铜-锌-铅和铜-镍-锌合金的实际烧结过程。

3.4.1　青铜的烧结

烧结青铜零件，可由铜粉与锡粉的混合粉或用预合金化锡青铜粉生产。合金的标称成分为90Cu-10Sn，根据特定的牌号，还可添加以其它组分，如干的有机润滑剂、石墨、铅和铁。

（1）预混合/扩散合金化青铜

需要制造具有优异的轴承性能和力学性能的多孔性青铜自润滑轴承和其它复杂形状青铜结构零件时，大量使用预混合粉或部分扩散青铜粉末。制成的自润滑轴套和轴承的标称密度为5.8~7.2 g/cm³（浸油的），含油量为24%~11%（体积分数）。相应的径向压溃值（K强度系数），密度最低大约为69 MPa，随标称密度增加，最高的可以达到228 MPa。

基本制造工艺由以下工序组成：将粉末压制成形到适当的生坯密度，烧结得到均匀的α青铜组织，接着进行浸油，以精整完成其全部过程。通过精整可保证尺寸精确和整个表面光洁、平滑。

1）尺寸变化　工业上，可以用几种方法制造90Cu-10Sn青铜轴承和结构零件。在实际生产中，或是混合纯铜粉和纯锡粉，或是混合预合金化粉和锡粉。两种方法各有其优、缺点。混合纯金属粉末，压缩性高，但可能在烧结中产生合金元素偏析。含有预合金化粉的预混合粉（94Cu/6Sn+4Sn）烧结时液相量少，烧结强度比同密度的纯金属粉末混合粉制作的零件低。这可能是液相量较少的缘故。然而，使用部分预合金化的青铜粉减少了产生偏析的风险，而零件的强度也能令人接受。

不一定非用雾化法生产预合金化青铜粉不可。将纯铜粉与纯锡粉混合，在400~750℃下进行预烧结，使铜粉与锡粉合金化。然后，破碎粉块、球磨及筛分。这样处理过的粉末，在烧结中也不会产生偏析，其效果和使用购进的含有合金化粉的预混合粉相同。

涉及到混合粉压坯的尺寸变化，不必一一列举所有牌号粉末的尺寸变化的绝对值。粉末供货商在供给各种粉末的同时，会根据用户的设计和其模具的需要，为用户提供相应粉末的尺寸变化数据。尽管各种混合粉在烧结时尺寸变化的绝对值有所不同，但就青铜这类成分的粉末而言，不同厂家的铜粉和锡粉，总有相应的烧结尺寸变化绝对值的特征曲线。因此，可以进行一定的调整，保持混合粉尺寸变化的一致性。例如，原料来源改变时，可以混合烧结尺寸胀大量不相同的两种或多种铜基粉末或锡粉，保持最终烧结尺寸变化的一致性。

一般来说，由比较粗的粉末混合的铜-锡混合粉，其烧结尺寸的胀大比细粉末混合粉大。混粉后，混合粉要经过试

烧，并作必要的调整得到所期望的尺寸变化。在大批量生产以前，应作最后的调整，以求烧结后能得到精确的尺寸。图4.4-62比较了同一来源粉末、相同粒度分布的混合粉和部分扩散青铜粉的尺寸变化、烧结时间和生坯密度之间的关系。

影响压坯烧结体最大尺寸值的因素，包括合金各种组分的物理特性和压制密度。对于预混合粉体系，通过烧结时间和（或）烧结温度来控制其烧结体尺寸。

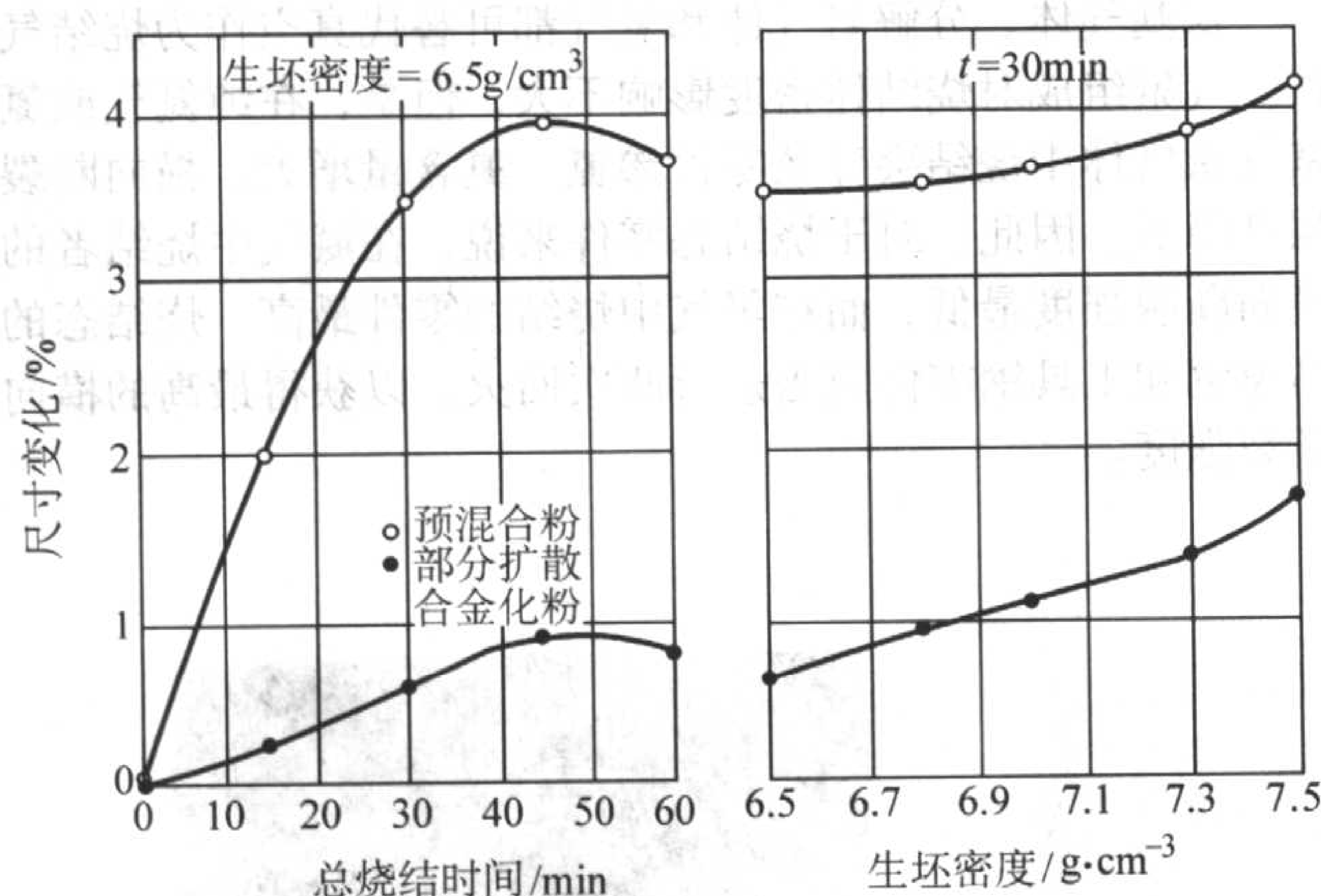


图4.4-62　不同原料粉末和生坯密度对烧结青铜尺寸变化的影响
分解氨中于820℃烧结不同的时间

2）烧结的时间与温度　青铜的典型烧结温度范围为815～860℃，高温带保温15～30 min。具体烧结温度与烧结时间的选择，取决于选择的烧结炉温度和允许的尺寸变化；最重要的一点是，显微组织中要形成最佳的α相晶粒组织。图4.4-63示出成分为90Cu－10Sn预混合粉烧结后的显微组织。

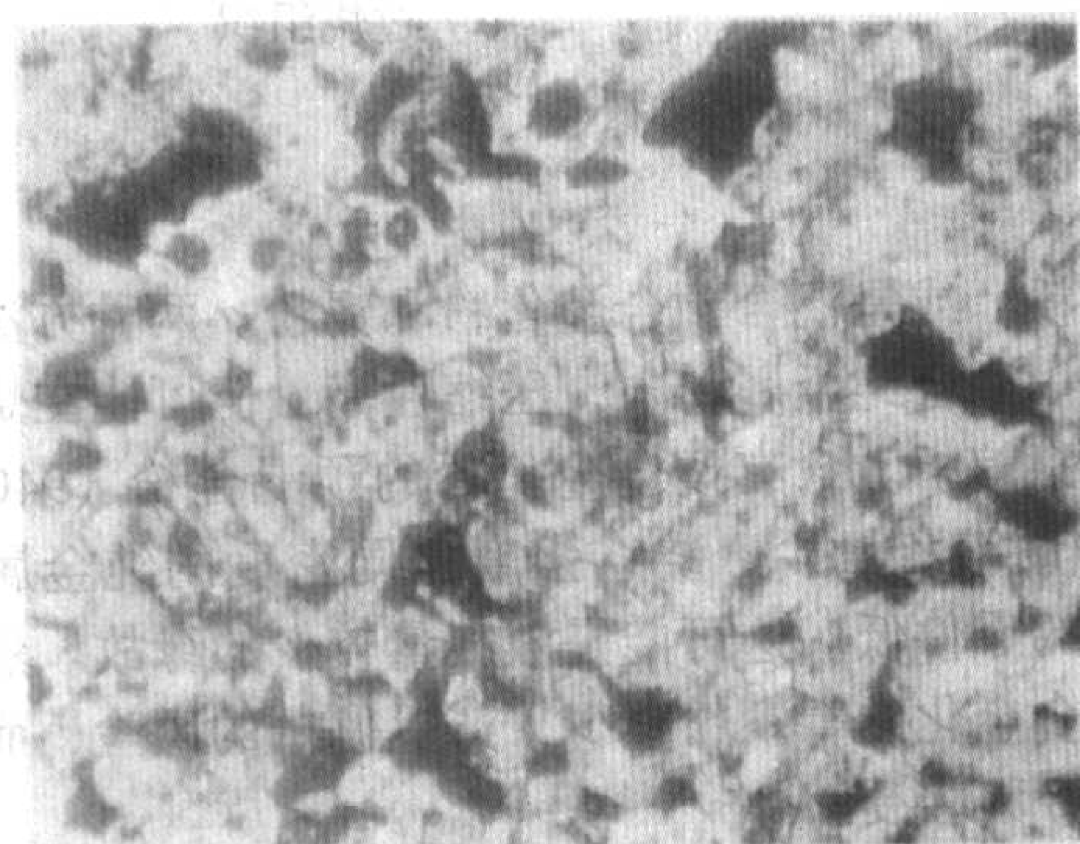


图4.4-63　烧结90－10青铜预混合粉的典型显微组织
$K_2Cr_2O_7$ 腐蚀　175×

烧结气氛气体必须是保护性和还原性的，以利于烧结。粉末颗粒表面的氧化铜和氧化锡的还原均有利增加合金元素的互扩散速率，因此，可加快烧结的速率和得到更加均匀的显微组织。

（2）预合金化青铜

烧结青铜合金在粉末冶金合金生产中占的比例不大，应用得不算太广。这主要是因为，与烧结低合金钢相比，其成本较高。然而，对于一些要求高耐腐蚀、高强度和高塑性的非磁性的应用，烧结青铜的性能有其优势。

制造高强度粉末冶金青铜结构零件时，应用预合金化的89Cu－9Sn－2Zn青铜粉末，成形时使用特定的润滑剂。与烧结元素铜粉和锡粉烧混合粉不同，烧结预合金化青铜粉末，可以获得很高的烧结体密度（85%～90%理论密度），从而保证零件具有高强度和高硬度。

预合金化青铜粉末压坯烧结后塑性极好，容易加工。例如，在414 MPa下，可将预合金化89Cu－9Sn－2Zn青铜粉末压制到85%理论密度，烧结体的伸长率超过30%，可进行相当高程度的冷加工。采用同样的压制和烧结工艺，制作的预合金化青铜粉末零件的屈服强度和硬度都比烧结黄铜零件高。例如，对于预合金化87Cu－9Sn－2Zn－2Fe青铜粉末，以550 MPa压制，在分解氨中于840℃下烧结30 min，零件硬度值为45HRB；而对于70Cu30Zn黄铜粉末，零件的硬度值为90HRH。

在预合金化青铜组成中加入2%一定牌号的铁，可以改善青铜烧结体的显微组织，使晶粒尺寸更加均匀，提高烧结零件的屈服强度和硬度。图4.4-64示出预合金87Cu－9Sn－2Zn－2Fe青铜的显微组织。预合金化青铜粉末的烧结气氛和烧结温度与混合青铜粉末的相同。图4.4-65示出取决于压坯密度的预合金化青铜粉末压坯的烧结尺寸变化和抗弯强度。

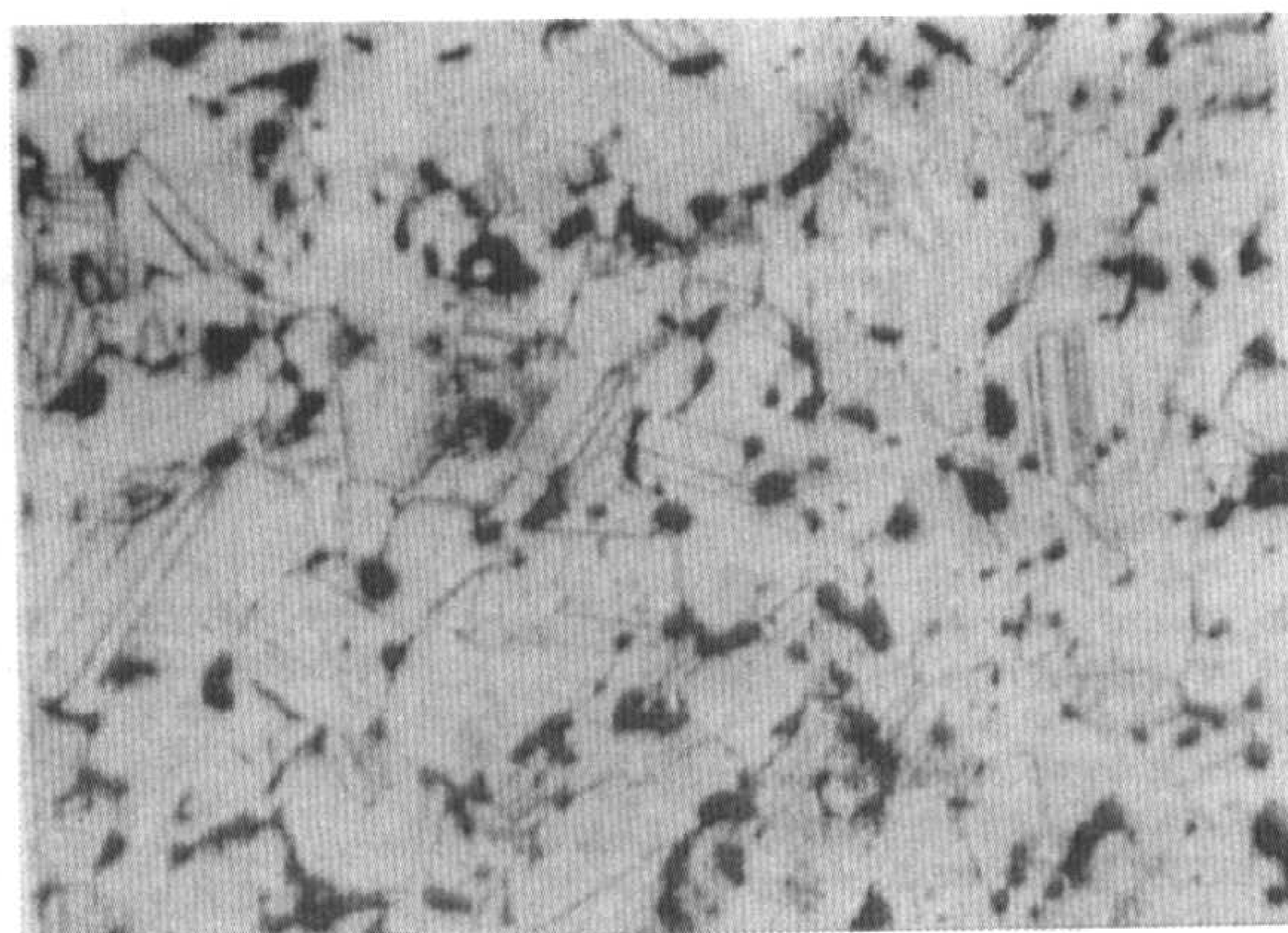


图4.4-64　烧结的预合金化87Cu－9Sn－2Zn－2Fe青铜合金粉的典型显微组织
$K_2Cr_2O_7$ 腐蚀　350×

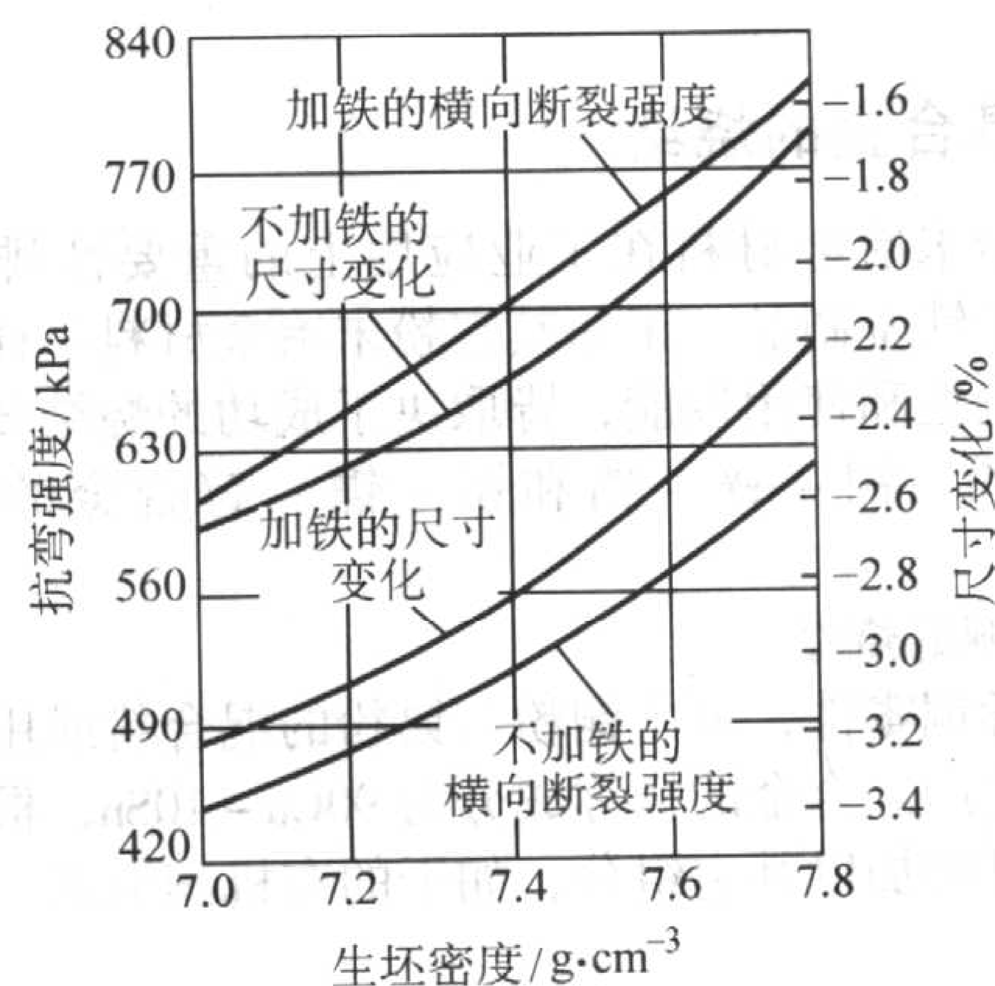


图4.4-65　预合金化青铜的性能
分解氨中于840℃烧结30 min

3.4.2　黄铜和锌白铜的烧结

黄铜粉和锌白铜粉末都是预合金化的，具有单相（α相）组织粉末。因此，烧结后能得到中等的力学强度、最佳的延性和好的耐蚀性能。可对零件进行后续抛光，以满足不同用途对零件颜色、表面粗糙度和外观的要求。

在合金的成分中可加入铅，以改善烧结制品的切削性。通常的切削加工作业有钻孔、车螺纹、车削、攻丝和磨加工。优异的烧结体的延性还便于后续作业，诸如精整、冷致密化、旋锻和打桩。采用多次压制和烧结的工艺，粉末冶金制品的屈服强度和硬度可以接近相应铸锻合金制品的值。

要对预合金化锌白铜粉和黄铜粉末的成分进行控制，以使之与现有的材料标准相一致。这种一致性是指不得添加别的金属组分，诸如锡和铁，而这些组分都会影响烧结体的力学性能和尺寸变化。尽管这些标准合金粉末有各种不同的成分，但是大多显示出相似的特性。加入润滑剂进行混合后，粉末的松装密度比原雾化粉大约要高 10%。例如，一种雾化粉的松装密度为 3.0 g/cm^3，添加少量干润滑剂混合后，松装密度至少可达 3.3 g/cm^3。压缩性是优良的，经过润滑的粉末在 414 MPa 压力下可以压制到 85% 相应铸锻件的密度。经过润滑的粉末的压缩比，其范围为 2.0:1 至 2.2:1。

1）润滑剂的影响　通常，在双锥型混料器中，混合添加有机润滑剂的干粉末。为了减少润滑剂团聚粗大颗粒的夹杂和其它的不良颗粒，混合料要过 40 目筛或在混合前进行过筛。应用于黄铜粉和锌白铜粉的主要润滑剂是硬脂酸锂。

硬脂酸锂起着一种明显的清除或净化效应，提高这些粉末的烧结能力。但是，它也可能在烧结件的表面上形成污点状的或者斑点状的表面锈斑。这种现象影响制品的外观，但不损害其力学性能。为了减少表面斑点，建议硬脂酸锂的添加量要小于 0.5% 质量分数，而且可以添加部分硬脂酸锌以增加所需要的润滑性。

不同润滑剂对非铁金属预合金化粉末的物理和力学性能都有明显作用。常用的润滑剂包括硬脂酸锂、硬脂酸锌和硬脂酸。图 4.4-66 示出这 3 种润滑剂对烧结黄铜力学性能的影响。该图表明，对力学性能来说，1% 质量分数的硬脂酸锂的效果最好，1% 质量分数的硬脂酸效果较差。

对于加入有润滑剂的粉末，用标准型号的压力机压制成形，使用钢或硬质合金的阴模和模冲进行压制。预合金化黄铜粉末的压缩性极好，在低至 207 MPa 的压力下压制，生坯密度就可达到 75% 的理论密度。

虽然，粉末中通常没有能够引起模具磨损的矿渣和其它夹杂，但是粉末比较软，这也会使压制时模具产生一些困难。倘若对这种粉末不进行适当的润滑，则位于模具间隙中的细粉会使阴模壁和与模冲相邻接的表面被擦伤，经常需要将模具拆下和进行清理。加入到粉末中的润滑剂的量应与模具组合件的总表面积成比例，而这些表面在成形和脱模过程中都需要进行润滑。形状简单的，与模壁接触最小的零件只需要加入 0.5% 质量分数的润滑剂；而与阴模壁接触面积较大，同时还要用芯棒成形带孔或内腔的零件，则需要添加 1% 质量分数的润滑剂。

一般来说，对用这些粉末压制的零件外形没有任何限制，可是在模具设计方面，特别是在阴模的装粉高度方面，必须考虑到添加有润滑剂的黄铜粉和锌白铜粉末具有较高的松装密度。对于添加有润滑剂的粉末，其松装密度为 3.3 ~ 3.6 g/cm^3。

黄铜粉和锌白铜粉烧结通常没有困难。然而，基本的实际烧结操作却不同于其它普通合金系统，诸如铜－锡元素混合粉和铁粉混合料。这些差异包括烧结温度、烧结保温时间和保护气氛的选择。

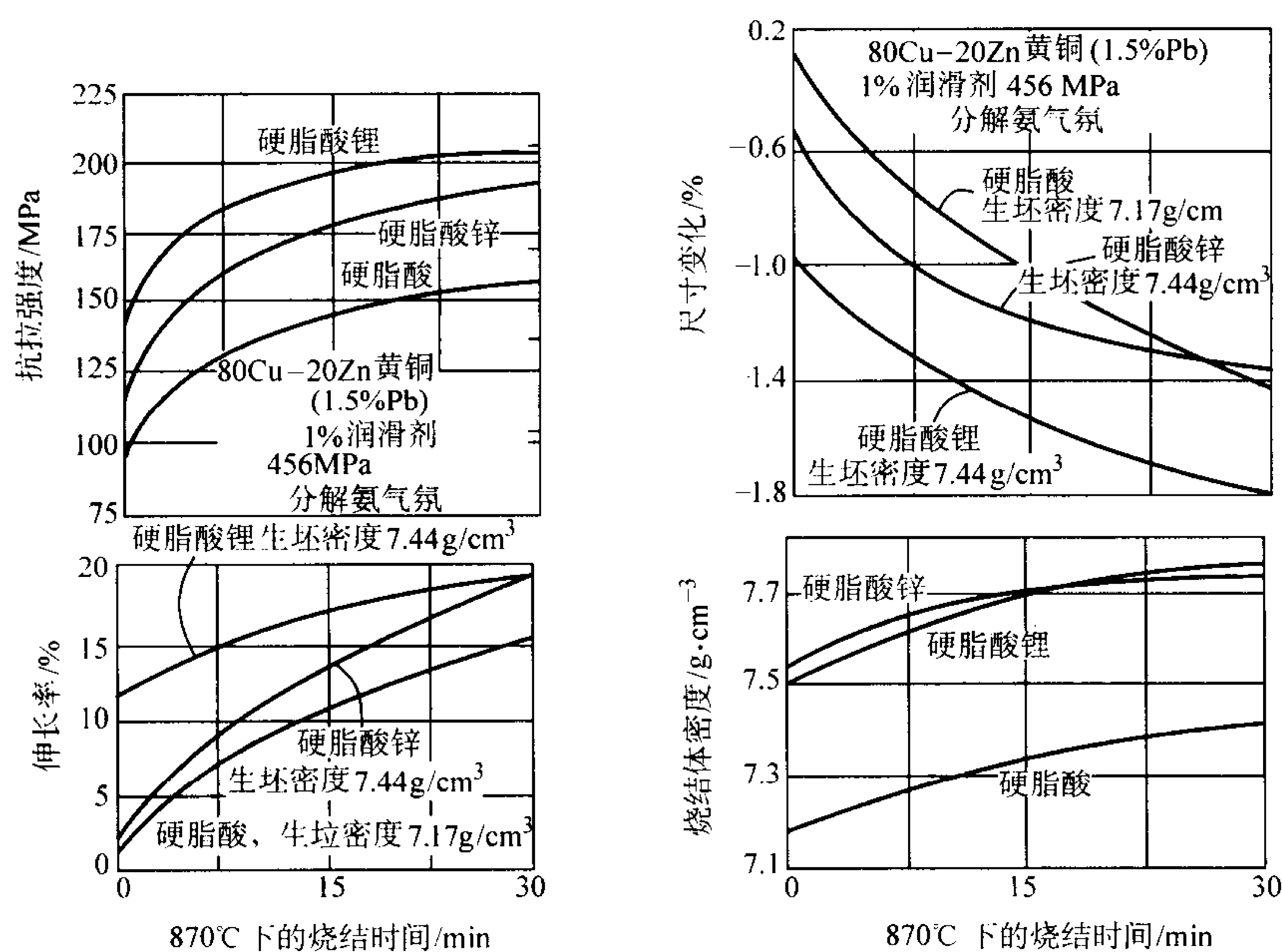


图 4.4-66　润滑剂和烧结时间对黄铜压坯拉伸性能、烧结体密度和尺寸变化的影响

2）烧结温度　标准黄铜的烧结温度范围为 760 ~ 925℃。温度的选择取决于被烧结的黄铜合金和烧结后所希望得到的力学性能。锌含量高的和熔点较低的黄铜在较低的温度下烧结。通常，起始温度在固相线温度（由铜－锌合金相图确定）以下 100℃较为合适。

锌白铜在 870° ~ 980℃下进行烧结。目前，只有一种基本合金被用来制造粉末冶金结构零件。它的标称成分是 64Cu－18Ni－18Zn。加铅的合金成分中含有 1.5% Pb。烧结体的特性与黄铜相似，影响黄铜的尺寸变化和力学性能的烧结参数特性曲线可以等效地应用于锌白铜。

3）烧结体性能　黄铜和锌白铜的尺寸变化和力学性能主要受压坯密度、保温时间以及烧结温度的影响。正如前面谈到的，影响尺寸变化和力学性能的其它元素通常不加入到粉末中。然而，烧结体的性能，特别是尺寸变化，可以通过在适当的温度下，调整其烧结保温时间来进行有效的控制。每一种合金都有其各自的尺寸变化特性，例如，90Cu－10Zn 黄铜，用 414 MPa 压力压制，在烧结温度下保温 15 min后收缩 0.5%；而 70Cu－30Cu 收缩 2.5%。

图 4.4-67 和图 4.4-68 示出在烧结温度下 80Cu－20Zn 黄铜烧结体性能与烧结时间的关系，其生坯密度 7.6 g/cm^3 是一平均值。生坯是由混合有 0.375% 硬脂酸锂和 0.375% 硬质酸锌的预合金粉末在 414 MPa 下压制而成。常用含铅的 80Cu－20Zn 黄铜制造结构零件。如图 4.4-67 和图 4.4-68 所示，可通过在烧结温度下调整烧结时间来控制零件的性能，例

如，烧结15 min后，可以准确控制尺寸精度而力学性能只有最小的损失。延长烧结时间，可提高合金的延展性，以满足后续工序如精整、冷复压致密化或整形的需要。

4）不含铅的可切削加工的黄铜 目前，市场上已出现了少含铅或不含铅的可切削加工的黄铜。用别的合金元素替代铅，合金仍能保持相同的力学－物理性能，而且可切削加工性能得到改善。图4.4-67、图4.4-68和图4.4-69分别比较了这些合金的横向断裂强度、烧结体尺寸变化和切削性。

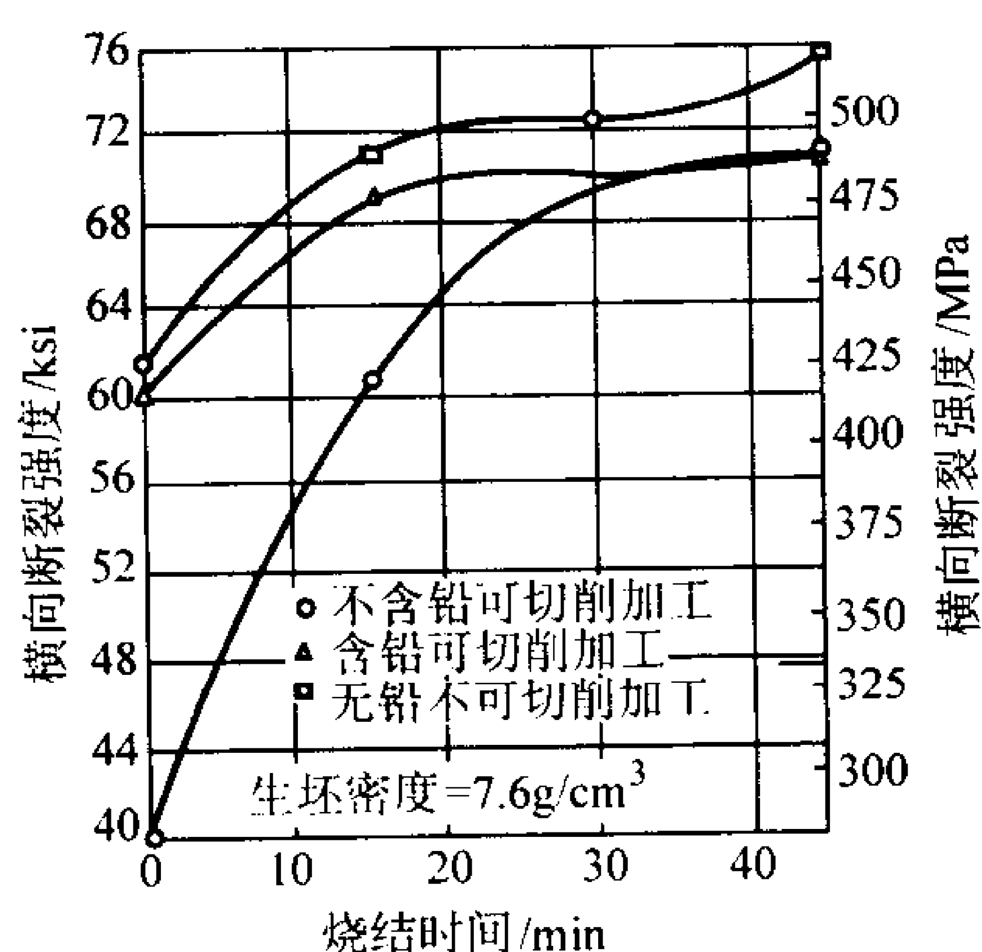


图4.4-67 基体成分为80Cu－20Zn黄铜的横向断裂强度
分解氨中烧结，高温带温度870℃

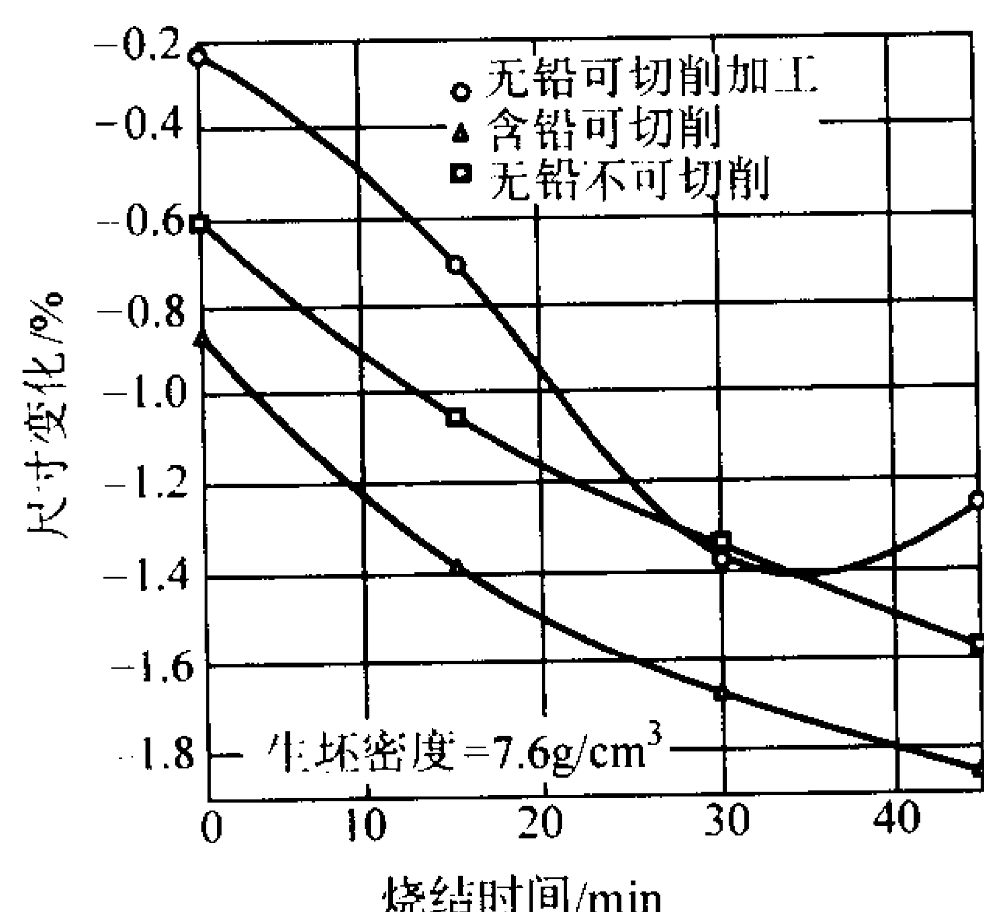


图4.4-68 基体成分为80Cu－20Zn黄铜的尺寸变化
分解氨中烧结，高温带温度870℃

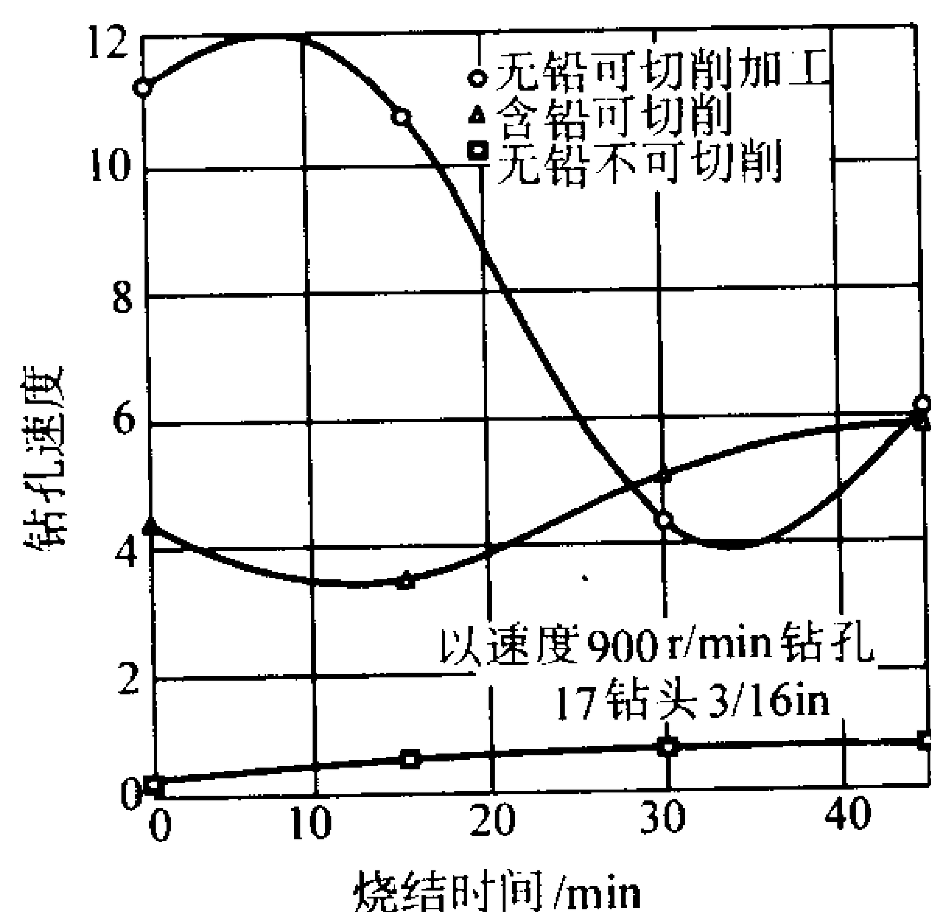


图4.4-69 基体成分为80Cu－20Zn黄铜的切削性
分解氨中烧结，高温带温度870℃

5）保护气氛 在烧结黄铜和锌白铜的过程中，为了防止氧化和保证有效的烧结，必须使用保护气氛。使用硬脂酸锂作为基本润滑剂时，允许使用露点范围很宽的常规的烧结气氛。尽管氢或分解氨可作为最佳的烧结气氛，但是，使用氮基气氛或部分燃烧的碳氢化合物气氛可得到相类似的性能。

当烧结时，为了减少锌的损失，必须部分或全部覆盖装料舟，以防止压坯受炉子的火焰帘和炉内气氛气体的直接冲击。因为在标准的烧结温度下，锌的蒸气压高（纯锌的沸点是906℃），当锌扩散到颗粒表面上时，锌会蒸发到气氛中去。锌的过量损失会改变合金的表面成分。在黄铜的情况下，零件表面就会出现粉红色铜或贫锌区域。虽然表面锌的损失不会有害于零件的性能，但是表面粗糙度会变坏，由于颜色上的差异，零件成品可能会报废。

6）炉子设计 可以使用各种不同的保护性的烧结舟结构，例如，包括带盖的石墨舟和带钢盖的石墨舟。通常不在敞露的网带上烧结黄铜，其理由如下：过热可能使黄铜零件熔化，并且与网带融合在一起。过分的加热和直接受到通过网带的火焰帘气体的冲击，导致发生氧化和部分润滑剂的过早去除，都会有损于有效烧结。直接暴露在烧结气氛中也可能会发生有害的表面脱锌现象。

相反地，也应该避免采用气密性好的保护性烧结装置，因为这时会使润滑剂的分解产物不可能全部挥发出来，而残留在零件内。过多残留的润滑剂会妨碍烧结，损害零件的力学性能。通常，不可能在进行着的连续烧结过程中，再附加工序来消除零件内部残留的过量润滑剂。因此，为了避免或减少残留润滑剂的有害影响，应当适当设计料舟的舟盖结构，使之有利于将润滑剂的分解气体顺畅地排入炉子的流动气氛之中。

3.5 铝和铝合金的烧结

粉末冶金铝零件的应用正日益增加，这主要是由于粉末冶金铝零件兼有强度高、重量轻、耐腐蚀，以及高的热导率和电导率。粉末冶金铝合金要成功地进行烧结，必须正确地选择烧结条件，诸如气氛、露点和温度。

本节将讨论在氮气、分解氨和真空气氛中生产粉末冶金铝零件的烧结实践。将着重讨论烧结气氛、露点和温度对601AB和201AB粉末冶金铝合金的力学性能和尺寸变化的影响。有关铝粉生产和各种不同的粉末冶金铝合金的性能和用途，可参阅本卷第6篇第3章“粉末冶金铝合金及铝基复合材料”一节。

3.5.1 材料和实验步骤

烧结试验采用工业级的601AB和201AB粉末（表4.4-30），在其中添加有某些合金元素粉末，诸如铜粉、硅粉、镁粉及1.5%（质量分数）润滑剂的预混合粉末。试验用烧结气氛有氮气、分解氨和真空。表4.4-31示出氮气中烧结的粉末冶金铝合金的典型性能。

表4.4-30 粉末冶金铝合金粉末的标称组成 %

元素	601AB	201AB
Cu	0.25	4.4
Si	0.6	0.8
Mg	1.0	0.5
润滑剂	1.5	1.5
Al	余量	余量

用扁平粉末金属拉伸试棒（MPIF #10标准）测定了烧结体的拉伸性能。表4.4-32给出了所采用的热处理工艺制度。用来测定尺寸变化的试样尺寸为宽75 mm，长100 mm，厚16 mm。

3.5.2 烧结炉

间歇式和网带式保护气氛烧结炉，倘若具有润滑剂烧除带、烧结带和冷却带，则适合用来烧结铝。间歇式炉的投资

费用较低，而且气氛的消耗量适度，但生产率低到中等。连续式烧结炉具有高的生产率，但是设备投资费用较高，气氛气体流量较大。倘若能够控制气氛气体的露点和烧结温度，则用这两种类型的炉子均可生产出适合广泛应用的强度高的各种牌号的粉末冶金铝零件。

表 4.4-31　氮气中烧结的粉末冶金铝合金的典型性能

合金	生坯密度		热处理代号	抗拉强度	屈服强度	标距 25 mm 内的伸长率/%
	%	$g \cdot cm^{-3}$		MPa	MPa	
601AB①	90	2.42	T1	138	88	5.0
			T4	172	114	5.0
			T6	232	224	2.0
	95	2.55	T1	145	94	6.0
			T4	176	117	6.0
			T6	238	230	2.0
201AB②	90	2.50	T1	167	147	330
			T4	201	167	3.0
			T6	265	262	1.5
	95	2.64	T1	209	177	3.0
			T4	253	198	2.5
			T6	336	322	2.0

① 在 620℃，露点为 -40 ~ -50℃下，烧结 10 ~ 30 min。
② 在 595℃，露点为 -40 ~ -50℃下，烧结 10 ~ 30 min。

表 4.4-32　烧结的粉末冶金铝合金的热处理工艺

标号	操　　作
T1，烧结态	在不控制冷速的条件下，由烧结温度冷至室温
T4	对 601AB 在 520℃或对 201AB 在 505℃于空气中热处理 30 min，水中淬火，而后在室温至少时效处理 4 天
T6	对 601AB 在 520℃或对 201AB 在 505℃于空气中热处理 30 min，冷水中淬火，而后在 160℃时效处理 18 h

(1) 间歇式烧结炉

间歇式烧结炉为实验性的和低到中等产量的铝零件的烧结提供了一种经济的烧结设备。这种炉子的设备投资费用低。由于其炉门很容易密封，所以需要的气氛流量通常低于连续式烧结炉。

装有 305 mm × 305 mm × 457 mm Inconel 合金马弗的炉子被用来进行实验研究。炉内具有 3.5 ~ 7 kPa 正压，这是通过流量为 1.7 ~ 2.8 m^3/h 的氮气气氛来得到的。炉内氮气的露点维持在 -40 ~ -50℃，而进入炉内时氮气的露点为 -57 ~ -62℃。

图 4.4-70a 示出间歇式炉的典型的加热制度。当零件压坯的温度为 345 ~ 425℃时，润滑剂被烧除掉，然后将温度升高至 620℃进行烧结。加热的速率不严格。烧结以后，用围绕炉子马弗末端的外面直接鼓风，一般将零件冷却到 425℃。

由炉子中取出零件，在空气中冷却至室温。在炉内的时间大约是 90 min，倘若零件需要进行热处理，在炉内就要冷却至固溶热处理温度（对于 601AB，为 520℃）。而后，淬入冷水中冷却，或者自然时效，或者按照标号 T4 或 T6 的规范进行人工时效。

许多种形式和尺寸大小的工业用间歇式炉都可以用于铝粉末冶金零件的烧结，其生产能力可以达到每小时 45 kg。设计的有种钟罩式、升降式、地坑式和箱式炉。

(2) 连续网带式烧结炉

连续输送带式烧结炉被广泛地应用于粉末冶金工业中的大批量零件生产。连续式驼背输送带炉是为在氮气或分解氨气氛中烧结铝零件特别设计的。在操作过程中，将零件压坯装在经过阳极氧化处理的铝舟皿中置于网带上，以预先选择的传送带速度 50 ~ 200 mm/min 通过一个高 100 mm 和宽 150 mm 的马弗口。每一端均有一氮气帘将零件中的空气排除掉，并使在炉内维持一低的露点。

图 4.4-70b 示出典型的烧结工艺制度。在润滑剂于 345 ~ 425℃下被挥发后，使零件压坯在预热室与加热室的区间冷却至约 300℃。为了消除这种低效率现象，将炉子进行了改进，将零件压坯连续加热到烧结温度如图 4.4-70b 中虚线所示）。并未发现零件的加热速率影响烧结零件的性能。

使零件在长 2.3 m 的烧结带中通过。烧结带是用装在 Inconel 合金马弗管上面和下面的镍 - 铬带加热元件进行加热的。通过输送带的温度均匀度为 ± 2.8℃。这是通过调节 12 个饱和铁芯扼流圈来达到的。这 12 个饱和铁芯扼流圈沿烧结带按比例地控制 305 mm 长的各个加热段。烧结零件在 610 mm长的水套冷却带快冷至 150℃，而后在非水冷却的倾斜通道内冷却至大约 65℃。

当采用诸如分解氨之类的气氛时，因它所含氢气的百分数高，所以使用驼背式炉有助于节省烧结气氛。使用氮基气氛时，它的密度与空气相同，所以将炉子设计成驼背式就没有必要了。用氮基气氛时，需要的气氛流量为 14 ~ 20 m^3/h，但是使用分解氨时，却只需要 11 ~ 14 m^3/h。

采用网带式炉烧结铝粉末冶金零件时，生产率取决于网带的宽度和速度，以及零件的形状和尺寸大小。带上的负荷没有限制，因为铝的重量轻，而且所用的烧结温度较低。

使用宽度为 150 mm 的炉子，烧结速率可达到 18 kg/h。根据一件铁基零件的重量相当于 3 件铝零件，这相当于在同样的炉子可烧结 54 kg/h 铁基零件。使用网带宽为 915 mm 的连续式烧结炉，其生产粉末冶金铝零件的能力可高达 225 kg/h。

(3) 真空炉

粉末冶金铝零件也可以用传统的冷壁或热壁真空炉烧结。不需要惰性气氛或煤气干燥设备。真空度约为 27 Pa，只用低真空泵，便可烧结出密度较高的铝零件。因此，不需要用真空冷阱和扩散泵。

用来进行这项实验研究的直径为 205 mm 的热壁真空炉的典型烧结制度表示在图 4.4-70c。对于事先已进行过预烧和已消除了润滑剂的零件，抽气完成后可直接加热到烧结温度。烧结后，在真空被解除以前，零件在炉内要冷却到大约 260℃。

各种不同尺寸大小的间歇式和半连续式真空炉都可以买到。在粉末冶金铝零件的生产中，正越来越多地采用真空烧结。真空烧结作为烧结铝制品的一种工艺方法是不容忽视的。

3.5.3　烧结气氛

分别在氮气（烧结铝最常用的气氛）、分解氨和真空中进行了烧结气氛的研究。所用气氛的类型和烧结条件都直接影响拉伸性能、尺寸变化和显微组织的变化。

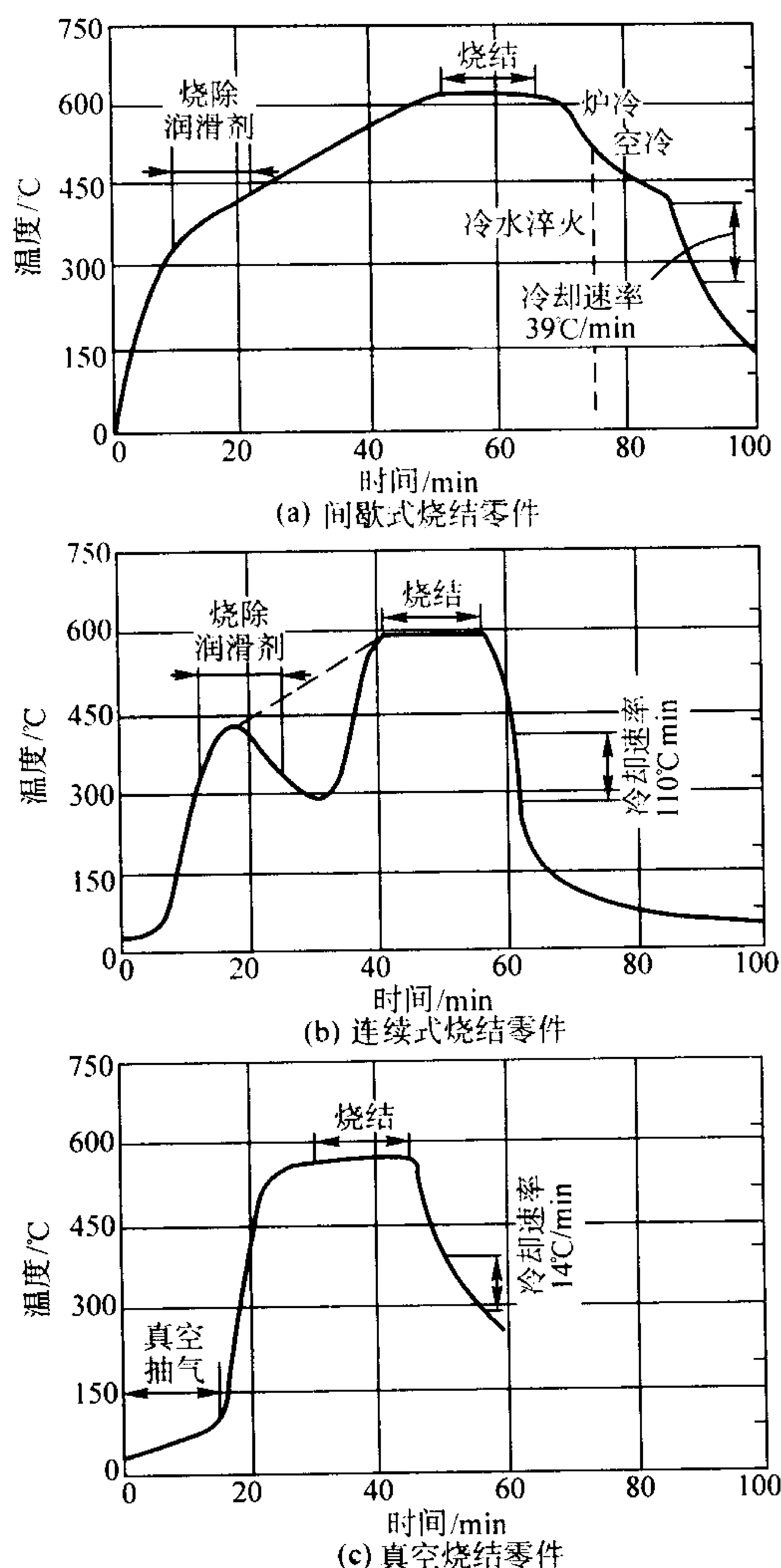


图 4.4-70　烧结粉末冶金铝零件的加热制度

(1) 氮气

高纯和低露点的氮气特别适合于烧结粉末冶金铝零件，因为它容易买到和成本适宜。对它不需要作特殊处理，将氮转换成干燥的气体也不需要发生器和吸附剂干燥器。601AB 和 210AB 两种合金零件在氮气中烧结均可得到最高的烧结体强度。

在氮气中连续烧结铝零件时，生产速率为 4.5 ~ 18 kg/h。在连续 4 ~ 6 h 的模拟生产过程中，气氛流量为 14 ~ 20 m^3/h 时，可生产出一致性好的质量高的烧结零件。烧结时间随零件截面的厚度而变化。对于厚度为 6.4 mm 的零件，需要烧结 10 ~ 15 min，而当零件厚度高达 25 ~ 50 mm时，则需要烧结 30 ~ 40 min。延长烧结时间会使零件表面发生氮化，但对拉伸性能没有明显的影响。由于烧结温度开始的冷却速率随零件尺寸和网带的速度而变化，在烧结态 T1 的情况下，在强度方面会引起一些变化。然而，按照 T4 和 T6 进行处理时，其性能可增高，达到合格的水平。

表 4.4-31 中列出了在氮中烧结的 610AB 和 201AB 合金的拉伸性能。601AB 零件的抗拉强度为 140 ~ 240 MPa，取决于密度和热处理。烧结态零件具有中等强度和高的延伸性，易于复压。

按照 T4 进行热处理和自然时效时，可得到强度和延性的最佳结合；完全按照 T6 进行充分热处理时，可得到最高的强度。当 201AB 合金的零件密度为 95%理论密度和按照 T6 进行热处理时，其强度可增高到接近 340 MPa。这种成分的合金特别适用于制取要求具有最高强度的铝粉末冶金零件。

(2) 分解氨

许多粉末冶金工厂，皆采用分解氨来烧结黄铜和青铜零件，也被用来烧结铝零件。本研究中所使用的这种气氛由优质的、无水的和纯度至少达到 99.99%的氨制成。它是在每小时能生产 14 m^3 的分解器中，于 954℃下分解成的。分解产物为 75%氢气和 25%氮气，露点为 -50℃，其中还含有 75×10^{-6} ~ 90×10^{-6} 的尚未分解的氨。用一每小时为 14 m^3 的双塔式吸附剂干燥器，进一步将气体干燥到露点 -60 ~ -73℃，并且将未分解的氨减少到 1×10^{-6}。

分解氨气体中含有高浓度的易燃氢气，因此，处理时必须小心，特别是用于烧结铝零件时，因为这时烧结温度尚未高到能确保它与空气接触时能自燃。一种预防性的方法是，在通入分解氨气氛之前，先用惰性气体，诸如氮气对炉膛进行吹洗。

电点火器被装在烧除的立管内，以对溢出的氢气能发生强制点火。虽然有一些氢气会由炉门处逸出，但它很快被炉端气帘中的氮气和空气稀释到不能发生燃烧的浓度。但建议在炉门处不要让氢气燃烧，因为在这里反应生成的湿气有可能反扩散到炉膛内，从而使露点升高。

在分解氨中烧结铝粉末冶金零件的工艺条件和生产率与在氮气中烧结时相类似；然而，由于采用驼背炉设计，可以使用较低的气氛气体流量。在模拟生产实验过程中，使用 11 ~ 14 m^3/h 的分解氨流量就可满意地维持炉气的露点为 -40 ~ 50℃。

表 4.4-33 给出了在分解氨中烧结的 610AB 和 201AB 合金的拉伸性能。抗拉强度和延性两者均比在氮气中烧结的低，但是均能满足大多数铝粉末冶金零件的应用要求。对于 601AB 合金，所得到的强度水平可高达 207 MPa，对于 201AB 合金可高达 290 MPa。对于 601AB 零件，相对的抗拉强度相当于在氮气气氛中烧结的 65% ~ 85%，而对于 201AB 的零件，抗拉强度相当于在氮气气氛中烧结的 85% ~ 95%。

在分解氨中烧结的零件具有较低的性能，这好像与烧结气氛中含有氢气和/或未分解的氨有关。有许多实验证明，氢倾向于使铝产生气泡；氨与铝作用也会产生氢。当使用 100%氨作为铝的热处理气氛时，2024 合金板材的抗拉强度下降了 29%，而伸长率下降了 82%。

在这项研究过程中曾进行过气体分析，表明在干燥器处烧结气氛中的未分解的氨的含量小于 1×10^{-6}，但在炉内，它又重新形成氨以至达到了 8×10^{-6} ~ 15×10^{-6}。氢气和未分解的氨两者显然均是在烧结温度下液相吸收氢的来源，因此在液相的凝固过程中，就可能使压坯中的孔隙度增加，这样就会降低粉末冶金零件的拉伸性能。

(3) 真空烧结

在真空烧结的研究方面，曾企图对 601AB 和 201AB 合金制定出最佳的烧结工艺参数。对于厚度为 6.4 ~ 12.7 mm 的试样的烧结时间曾与在氮气中或者在分解氨中烧结的零件进行过比较。为了防止过量变形和熔化，在真空中的烧结温度必须比在气氛中烧结时的温度低 14℃。

在真空烧结之前，为了清除润滑剂，比较了在空气或氮气中进行预烧结的效果，曾于 370 ~ 425℃采用烧除 15 min 的方法进行过测定。图 4.4-71 示出理论密度为 85%的在氮气中预烧结的 201AB 零件的性能，它十分明显地高于在空气中预烧结的零件。当密度为 95%时，在两种气氛中进行预烧结所得到的强度和延性相似。对于密度较高的零件，虽然在

空气中进行预烧结似乎是实用的，但为了防止过分氧化，预烧结的时间应当尽可能短些。

真空度对烧结 601AB 和 201AB 合金的性能的影响见表 4.4-34。在密度为 85%时，于 1.3 Pa 的低压下可制得强度十分高的零件；而密度为 90%～91%时，零件的强度只稍许高一点。大多数的机械低真空泵、不需要用扩散泵和极短的抽气时间，很容易达到真空度 7～27 MPa。

在一定的真空度，烧结时间和预烧结条件的范围内，真空烧结的 601AB 和 201AB 合金的平均力学性能见表 4.4-35，在任何情况下，强度和延性均高于在分解氨中烧结的零件。

表 4.4-33 在分解氨中烧结的粉末冶金铝合金的性能

合金	生坯密度		热处理代号	抗拉强度	屈服强度	标距 25 mm 内的伸长率/%
	%	$g \cdot cm^{-3}$		MPa	MPa	
601AB①	90	2.42	T1	93	76	2.5
			T4	108	88	3.5
			T6	159	—	1.0
	95	2.55	T1	121	87	3.5
			T4	146	99	5.0
			T6	207	205	1.5
201AB②	90	2.50	T1	161	141	2.0
			T4	198	163	2.5
			T6	247	—	0.5
	95	2.64	T1	174	152	2.0
			T4	221	180	3.0
			T6	288	287	1.0

① 在 620℃，于露点 -40～-50℃下，烧结 10～30 min。
② 在 595℃，于露点 -40～-50℃下，烧结 10～30 min。

表 4.4-34 真空度对 601AB 和 201AB 合金试样的抗拉强度的影响

合金	密度 /%	抗拉强度① /MPa	抗拉强度② /MPa
601AB	85	176	208
	90	223	225
	95	227	245
201AB	85	186	263
	90	303	304

注：所有的试样在烧结后均按 T6 进行热处理。
① 27 Pa。
② 1.3 Pa。

真空烧结的 601AB 合金零件的性能值是其在氮气中烧结者的 80%～95%。然而，对于 201AB 合金，当其密度为 90%时，在真空中烧结的具有较高的强度；但当密度为 95%时，却稍低于在氮气中烧结者的值。201AB 合金零件的伸长率在真空中烧结者最高。

大多数真空烧结的零件具有稍低的性能，这很可能是由于镁在高温下挥发而损失，和比在氮气中烧结的具有较高的孔隙度所致。几个试样的化学分析证明，在真空烧结过程中，零件表面的镁含量减少了 25%～50%。

3.5.4 烧结过程中的尺寸变化

粉末冶金铝零件的尺寸受压坯密度、烧结气氛、温度和露点的影响。压坯密度和气氛对 601AB 和 201AB 合金烧结零件尺寸的影响见图 4.4-72a 和 b。在所有烧结气氛中，零件的尺寸均随着压坯密度增高而增加。当压坯的密度为 85%时，烧结零件会发生收缩或者不胀大；而当压坯密度高，并且是在分解氨和真空中烧结时，压坯密度高，压坯会胀大。在氮气中烧结时，在所有的密度范围内，零件均会收缩，但 95%密度的 601AB 合金例外，它没有显示出任何尺寸变化。

表 4.4-35 在真空中烧结的粉末冶金铝合金的性能

合金	生坯密度		热处理代号	抗拉强度	屈服强度	标距 25 mm 内的伸长率/%
	%	$g \cdot cm^{-3}$		MPa	MPa	
601AB①	90	2.42	T1	112	68	4.5
			T4	140	91	4.0
			T6	223	211	2.0
	95	2.55	T1	131	80	5.0
			T4	161	99	7.0
			T6	230	219	2.0
201AB②	90	2.50	T1	185	143	4.0
			T4	241	187	5.5
			T6	296	287	2.0
	95	2.64	T1	184	146	4.0
			T4	250	185	6.5
			T6	312	290	2.0

① 烧结温度 605℃，真空度 0.001 3～27 Pa，烧结时间 10～30 min。
② 烧结温度 580℃，真空度 0.001 3～27 Pa，烧结时间 10～30 min。

当烧结温度一直是恒定的和炉内气氛的露点不高于 -40℃时，这些尺寸变化是一致的。当高于正常温度时，会引起过量的收缩和变形，甚至在极端情况下，会发生熔化。而低于正常温度时，烧结的零件具有较大的尺寸和较低的性能。

例如，将 201AB 合金的烧结温度由 595℃降至 570℃，在分解氨中烧结密度为 95%的试样，会发现其尺寸变化由收缩 0.25%变成胀大 1%。在 580℃烧结时，发现胀大 0.25%。虽然发现抗拉强度根据热处理工艺的不同可以减少 2%～10%，但对力学性能的影响不大。炉中气氛的露点高时，可使零件发生过度胀大，因而明显地降低其性能。

3.5.5 显微组织

在氮气、分解氨和真空中烧结后，对 601AB 和 201AB 合金的代表性试样进行过金相观察。在通常的显微组织方面，没有发现与烧结气氛有关的明显差异。然而，值得注意的是，在分解氨和真空中烧结的试样中发现有较高的孔隙度，这是由于在烧结后试样均产生出胀大所造成的。

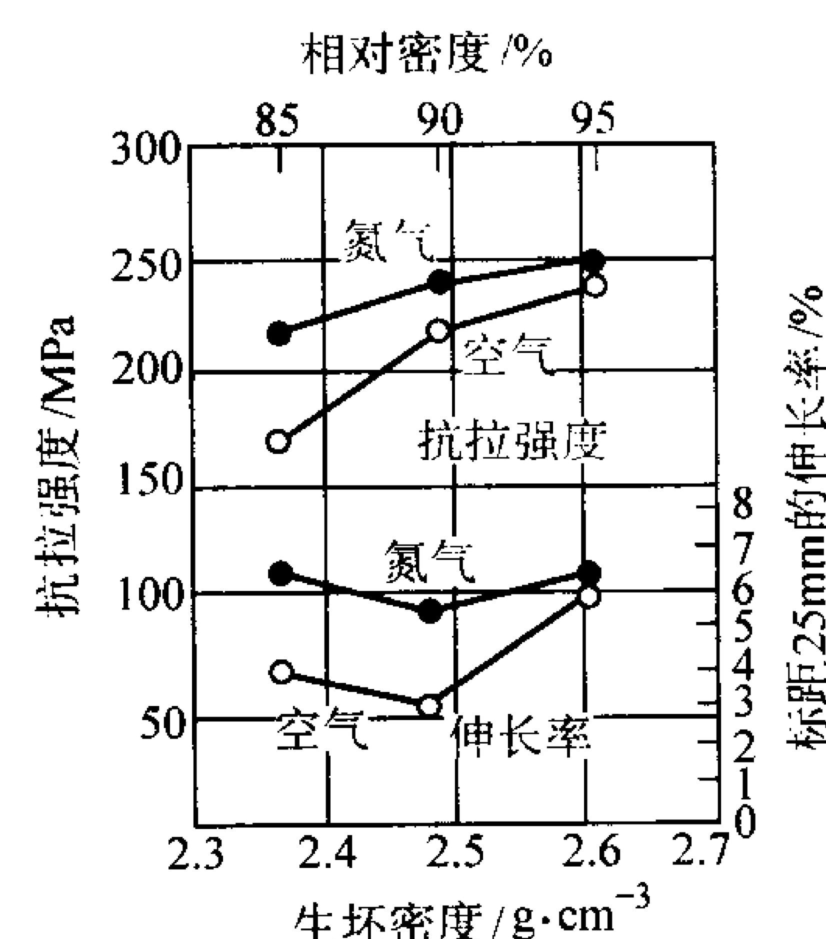


图 4.4-71 预烧结气氛对 201AB 合金（T4）性能的影响
真空中于 580℃烧结 20 min

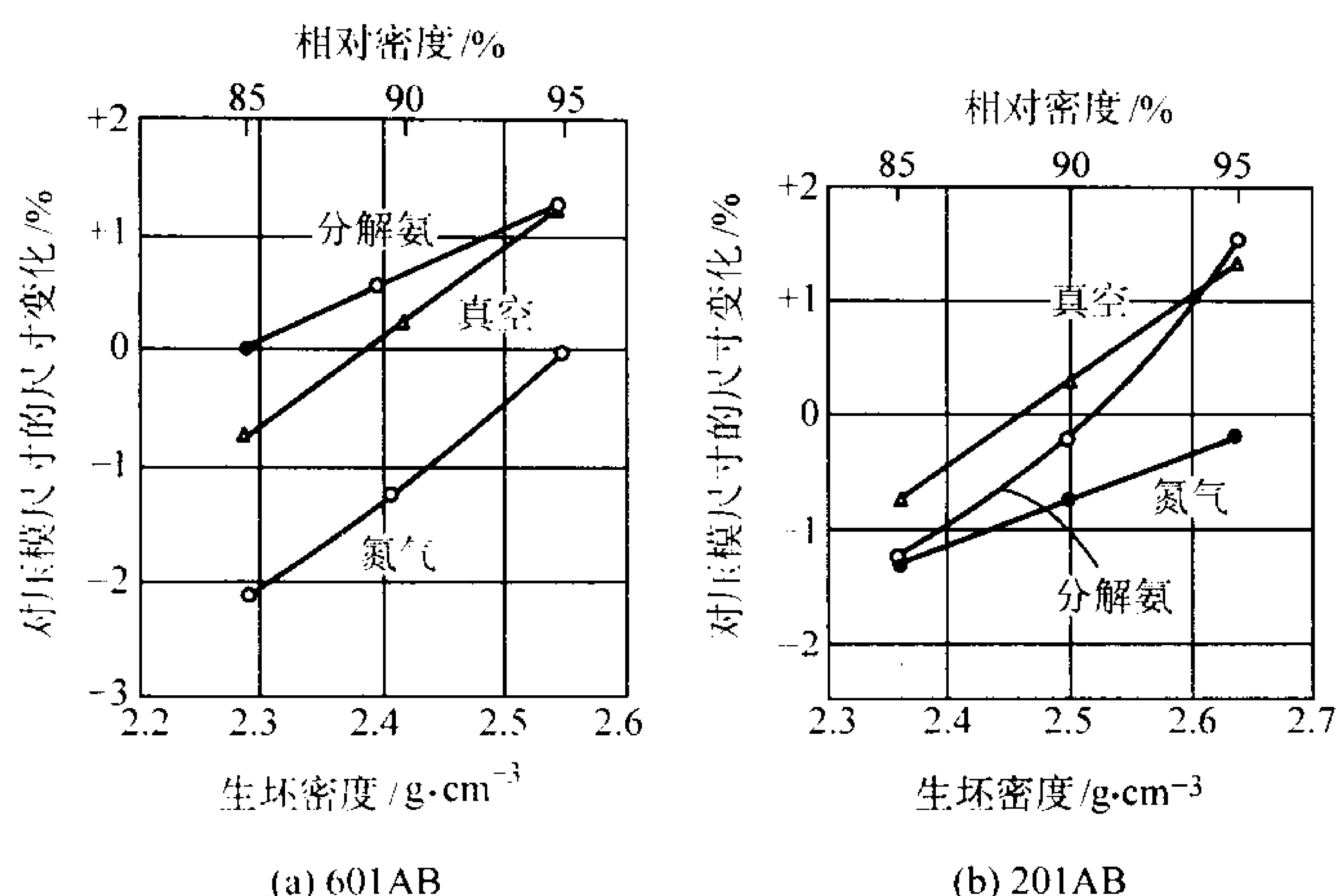


图 4.4-72　生坯密度和气氛对烧结零件尺寸的影响

3.6　硬质合金的烧结

硬质合金由各种碳化物和铁族元素组成，例如 WC - Co、WC - TiC - TaC - NbC - Co 或 TiC - Mo_2C - Ni。这些材料的典型特点是，通过液相烧结可以达到几乎 100%的理论密度。烧结后，低的残余孔隙度是成功应用硬质合金于金属切削、石油开采钻头或金属成形模具等高应力使用工况的关键。此外，必须仔细控制烧结工艺，以获得希望的显微组织和化学成分。

在很多的应用场合，硬质合金是以烧结态来应用的。烧结态的合金表面经常承受条件苛刻的摩擦和应力。在大多数金属切削应用中，刀头表面磨耗深度超过 0.2 ~ 0.4 mm，工具就被判定报废。所以，提高硬质合金表面性能是相当重要的。

3.6.1　烧结方法

烧结硬质合金有两种基本的方法：一种是氢气烧结——在氢气中于常压下通过气相反应动力学来控制零件成分；另一种是真空烧结——采用真空环境或降低环境气体压强，通过减缓反应动力学控制合金成分。真空烧结有着更为广泛的工业应用。有时，还采用烧结热等静压（Sintering HIP）和热等静压（HIP），这些烧结技术都对硬质合金的生产有重要影响。

硬质合金的烧结包括以下步骤：润滑剂的去除，氧化物的还原，致密化过程和组织的重组。以下分别对氢气烧结、真空烧结、烧结热等静压和热等静压过程进行讨论。

（1）氢气烧结

氢气是还原性气氛，当氢气与烧结炉壁或承载装置发生反应时会改变其成分，提供合适的碳化势或氧化势以维持与硬质合金的热力学平衡。在传统的硬质合金生产中，混合料中碳化物的碳成分调节到理论值，在整个氢气烧结过程中维持这个值不变。例如，烧结 94WC - 6Co 硬质合金，入炉时，碳含量为 5.70% ~ 5.80 %(质量分数)，出炉时，则维持在 5.76% ± 0.4%。

氢气烧结工艺的气氛控制能力对于钨钴类硬质合金来说是足够的，但是对于切钢工具用含碳化钛、碳化钽或碳化铌的合金来说，气氛的氧化势太高，导致合金的成分变化。通常用真空烧结来降低这些合金氧化物含量。氢气烧结一般用机械推舟方式通过连续烧结炉来完成。可用一个单独的预烧炉去除润滑剂，防止挥发物污染而后的高温烧结过程。预烧还可以提高生坯强度，使其能进行初步切削加工，例如进行车削和钻孔。预烧温度在 500 ~ 800℃间，这主要取决于润滑剂的烧除是否彻底及所需生坯强度。

图 4.4-73 示出一个典型的机械推舟式氢气烧结过程的时间 - 温度曲线。结合烧结温度曲线和送料速率，确定升温速率为 6℃/min 左右，加热到 1 350℃，保温 75 min，最高烧结温度约为 1 460℃。

（2）真空烧结

在烧结硬质合金的工业生产中，与氢气烧结相比，真空烧结有几个主要优点。首先，真空烧结能极好地控制产品成分。在 1.3 ~ 133 Pa 的真空下，碳和氧在气氛与合金之间的交换速率非常低。影响成分变化的主要因素是碳化物颗粒中的氧含量，而不是碳与真空中稀薄气体的反应速率。

氢气烧结时，由于空气的渗入以及氢与陶瓷炉部件的反应，使得炉内气氛气体的氧化势增高。真空烧结不存在这些问题，炉内氧化势比氢气烧结低，因此，含有对氧化很敏感的碳化钛、碳化钽和碳化铌的合金，真空烧结工艺更为适合。

其次，真空烧结可灵活地控制烧结温度，特别是加热升温阶段的升温速率，以满足生产需要。例如，当烧结含有碳化钛、碳化钽和碳化铌的合金时，必须缓慢地升温，还要有一个中间温度保温阶段，才能得到高质量产品。真空烧结是间歇式操作，可灵活调节所需要的烧结制度，而氢气烧结大多是连续烧结工艺，很难实现对各烧结阶段温度的准确控制。

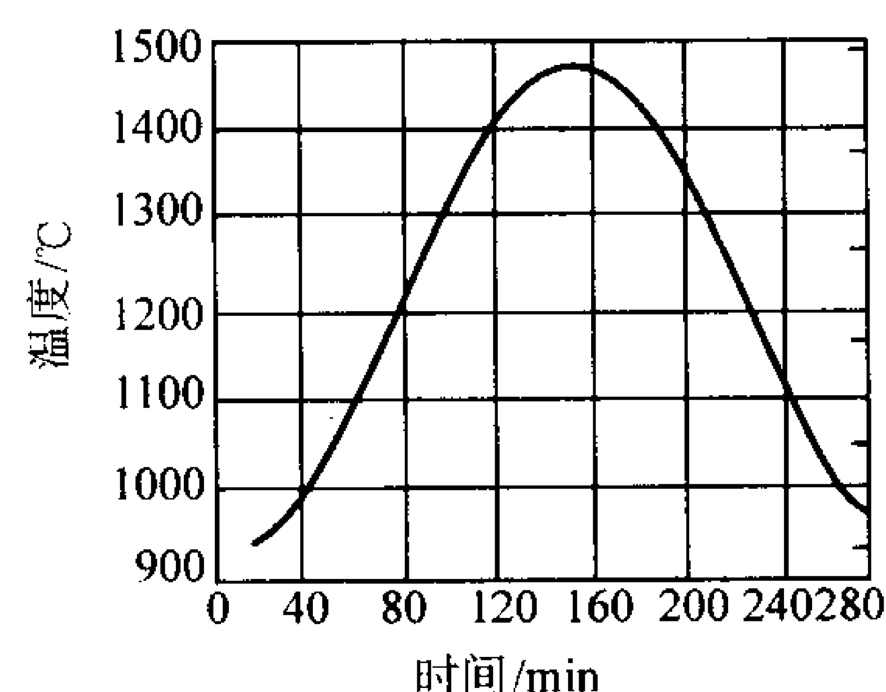


图 4.4-73　机械推舟式氢气烧结炉的典型时间 - 温度曲线

如果能够实现较慢的升温速率，就有足够的时间使碳 - 氧充分反应；形成的 CO 气体也来得及从连通孔隙中逸出。

如果升温速率太快，气体就会滞留下来形成孔隙。在真空炉中很容易调节加热过程的升温速率；而对于机械推舟式氢气烧结炉来说，各烧结带（区）的温度和到达最高烧结温度的时间都受限制，很难调整。

现在工业真空烧结的操作成本较低。以前的真空烧结设备是小的感应加热炉，这种炉子能量消耗大、冷却时间长，而且在烧结前需要单独清除润滑剂。现在应用的真空烧结炉至少在以下几方面比氢气炉成本低：

1）装炉量大；

2）电阻加热；

3）用强制气体冷却；

4）可在炉内清除润滑剂。

图 4.4-74 示出一个典型的真空烧结时间 - 温度曲线。其最明显的特点是有 3 个保温过程——第 1 个在大约 500℃，为了清除润滑剂；第 2 个在大约 1 200℃，为了脱气；第 3 个在 1 400 ~ 1 500℃之间，以得到希望的显微组织。

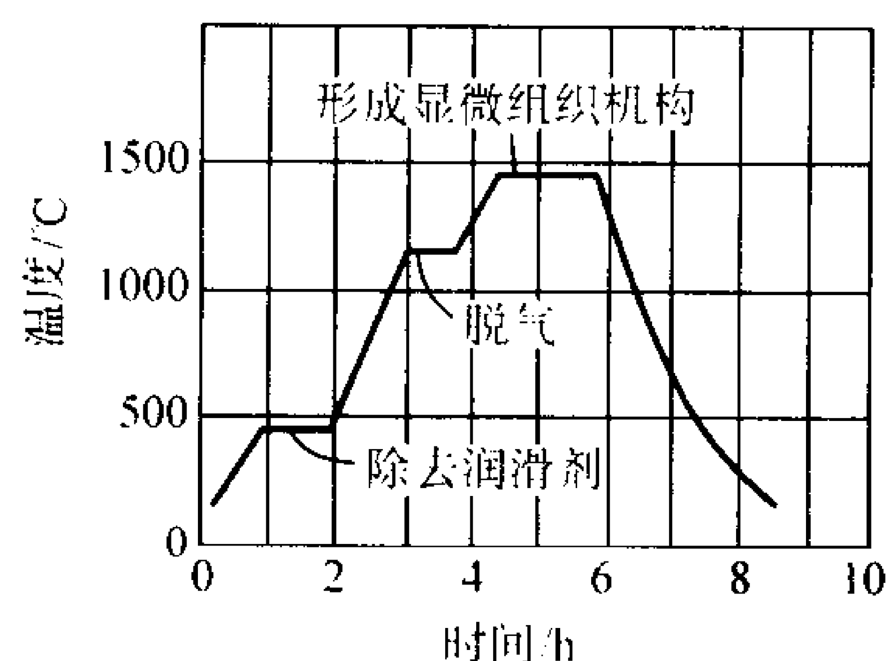


图 4.4-74　真空烧结硬质合金的时间 - 温度曲线

（3）烧结热等静压

烧结热等静压有时也称之为过压烧结或加压烧结。烧结炉实际上是一个可以充气加压的真空烧结炉。为了减少或消除残留孔隙，在烧结温度下，当零件内形成封闭孔隙后，往炉内充以惰性气体（如氩气）对其施加等静压力，氩气压力为 1.5 ~ 10 MPa，这远低于通常意义的热等静压压力。一个具体的烧结过程包括润滑剂的烧除、氧化物的还原和碳化物合金的烧结。当碳化物烧结到出现闭孔时，炉内的低压热等静压力才上升到较高的水平。有报道指出，对于含 Co 3% ~ 6%质量分数的 WC - Co 牌号的硬质合金，烧结热等静压压力大约为 0.2 MPa，温度在 1 420 ~ 1 460℃范围内出现闭孔；而对于含有立方碳化物的硬质合金，在 1 430 ~ 1 480℃时出现闭孔。就作业成本而言，同等生产能力的烧结热等静压设备的作业成本比真空烧结炉的作业成本高得多。

热等静压在一个特殊设计的高压容器中进行，利用氩气加压到 100 MPa，温度和传统的烧结温度大体一样。通常是先烧结，再作等静压后续处理，以消除少量用正常烧结工艺消除不了的残留孔隙。当然也可用热等静压来固结只预烧过的压坯。热等静压机是主要的关键投资，作为烧结后处理工序，它增加了作业成本、能量和气体的消耗和生产周期。无论采用烧结热等静压还是后热等静压，只有建立了时间、温度和压力之间的合适关系，才能得到比氢气烧结和真空烧结产品高的强度。

3.6.2　润滑剂的烧除

硬质合金使用的成形润滑剂的范围很宽，由压制零件的低含量的纯石蜡（1% ~ 2%质量分数）到挤压、注射成形及粉浆浇注的高含量的各种不同的合成聚合物。使用氢气氛脱除润滑剂时，所用的加热速率取决于所用润滑剂的种类和压制件的尺寸大小。对于含有 1% ~ 2%质量分数石蜡的压制的切削刀片，可以使用高达 15 ~ 20℃/min 的加热速率，加热到 500℃。对于较大的零件或润滑剂含量较高的零件，则要求加热速率要慢得多（0.5 ~ 4℃/min）。

常用的润滑剂例如石蜡，在真空中于 100 ~ 250℃很容易蒸发。因此，在此温度范围内应当控制加热速率，防止由于润滑剂蒸发过猛而在压坯内产生过高的压力。真空烧结时，在真空管线上要使用一个冷凝器，以清除部分润滑剂蒸气，这种蒸气在 10 ~ 90℃会冷凝。石蜡蒸气可冷凝于炉子内壁成为液体，而后流入炉子底部的主冷凝器中。有的炉子用输送气体（氢、氩或氮）的方式完全清除石蜡蒸气到外冷凝器。聚乙二醇是取代石蜡的一种常用润滑剂，它可在氢气氛中烧除。

3.6.3　碳的控制

硬质合金中的碳含量必须控制在一很窄的范围内，通常为 ± 0.04%，以防止形成较脆的低碳的碳化物，例如在碳化钨合金中在低碳一侧会形成 η 相，而在高碳一侧会析出石墨。

在烧结过程中，由于碳与粉末中的含氧物质发生反应，或与炉内气氛气体发生反应而导致量的显著变化。所以，控制炉子气氛中的碳势和粉末中的氧含量，对于生产高质量的硬质合金是十分重要的。

氢气预烧结过程中，在低温度范围（400 ~ 600℃）内氢气和硬质合金之间的反应较慢，但是在 600℃以上的温度下反应速率很快。倘若对炉内气氛不进行适当调整，则会引起零件中的碳含量发生显著的变化。

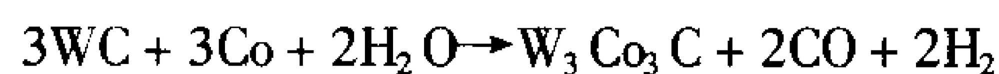
上述这种现象在图 4.4-75 中进行了说明。图 4.4-75 示出在预烧结最高温度下保温 1 h，添加甲烷改变氢气氛的渗碳势对 94WC - 6Co 硬质合金碳含量的影响，渗碳势可表示为：

$$\frac{1}{K} \times \frac{CH_4}{H_2^2}$$

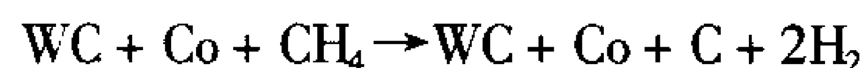
式中，K 是 $2H_2 + C \longleftrightarrow CH_4$ 反应的平衡常数，CH_4/H_2^2 是分压比值。

在 500℃以下，引起碳含量损失的反应很慢，以致合金成分不会发生明显的变化。然而，在 700 ~ 800℃，当渗碳势小于 0.05 左右时，会发生大量的碳损失。这样，大约在 600℃以上，纯氢可导致大量的碳损失。而当渗碳势超过 1.0（饱和值）时，在 500℃和高于 500℃时均会增加大量的碳。于是，在炉子的最高温区就会发生由含碳的润滑剂气体物而来的积碳。

在高于 900℃时，含氢的烧结气氛气体会明显改变硬质合金中的碳含量，其反应如下：



$$3WC + 3Co + 2H_2O \rightarrow W_3Co_3C + 2CO + 2H_2$$



$$WC + Co + CH_4 \rightarrow WC + Co + C + 2H_2$$

为了防止形成不希望的碳反应相，必须严格控制气氛的渗碳势（碳活度）。表 4.4-36 示出实验确定的在 1 000 ~ 1 450℃下为维持碳化钨/钴硬质合金中所期望的碳含量所需的活度，以及能够提供此活度的烧结气氛气体的组成。硬质合金烧结气氛气体的三种主要成分是氢、一氧化碳和甲烷。

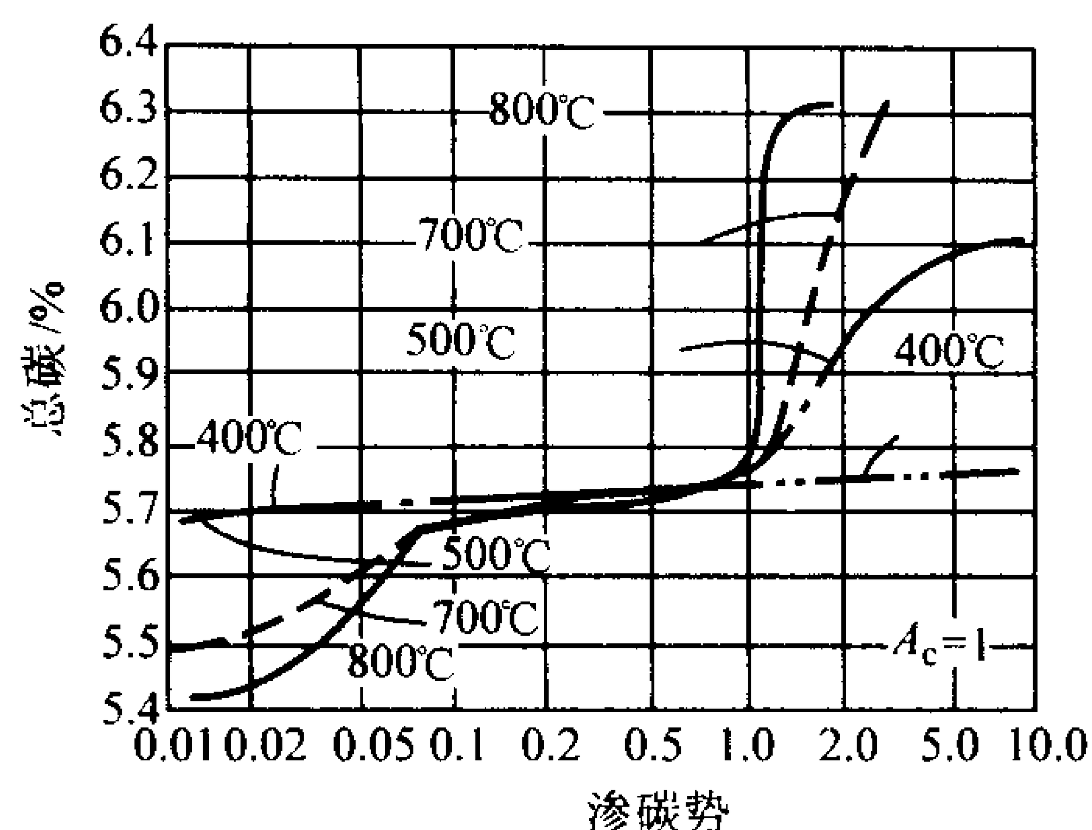


图 4.4-75 氢-甲烷混合气氛的渗碳势对 WC-Co 合金碳含量的影响

保温 1 h，压力 98.0665 kPa。A_c 是碳热力学活度，总含碳量是碳化物中的碳与石墨碳之和，但不包含润滑剂中的碳

在工业生产实践中，典型的氢气烧结碳控制是由入炉气体（氢气加上水蒸气和氧气的杂质含量）的分压反应决定的。入炉气体入炉时的碳活度为零。烧结时，用改进的石墨烧舟承载硬质合金零件。这些烧舟带有一定缝隙，入炉的气体通过缝隙进入烧舟与石墨反应，增加气氛中的碳活度。通过实验确定缝隙的大小，从而得到所希望的实际烧结气氛的碳活度。

另外，也可用石墨烧舟将零件完全密闭，使碳的活度增加到接近 1。在封闭烧舟的情况下，可使用填料的方法改变烧舟内实际气氛的碳活度。例如在烧舟内装入氧化铝粉之类的填料，使其与舟内气氛气体发生反应，从而将碳的活度降低到希望的水平。一般的生产实践是使用氧化铝和少量的碳的混合物作为填料。在石墨烧舟内用这种填充料将硬质合金零件埋起来。通过调整碳的加入量，可将碳的活度调整到所希望的水平。

表 4.4-36 烧结碳化钨/钴硬质合金时，温度和总氧含量对维持中性碳势所需气体组成的影响

温 度 /℃	碳活度	氢 /%	一氧化碳 /%	水 $/10^{-6}$	二氧化碳 $/10^{-6}$	甲烷 /%
1 450	0.6 ~ 0.25	99.944 ~ 99.976	无	无	无	0.056 ~ 0.023
1 450	0.6 ~ 0.25	99.45 ~ 99.47	0.5	3.4 ~ 8	$4.7\times10^{-3}\sim1.1\times10^{-2}$	0.055 ~ 0.023
1 450	0.6 ~ 0.25	89.96 ~ 89.98	10	60.0 ~ 144.0	1.7 ~ 4.0	0.045 ~ 0.019
1 200	0.6 ~ 0.25	99.84 ~ 99.93	无	无	无	0.24 ~ 0.10
1 200	0.6 ~ 0.25	99.27 ~ 99.40	0.5	12.2 ~ 29.2	$3\times10^{-2}\sim7.2\times10^{-2}$	0.24 ~ 0.10
1 200	0.6 ~ 0.25	89.79 ~ 89.87	10	220.0 ~ 570.0	12.2 ~ 29.2	0.19 ~ 0.08
1 000	0.5 ~ 0.2	99.56 ~ 99.82	无	无	无	0.44 ~ 0.18
1 000	0.5 ~ 0.2	99.05 ~ 99.29	0.5	114.0 ~ 290.0	0.34 ~ 0.85	0.44 ~ 0.18
1 000	0.5 ~ 0.2	89.43 ~ 89.34	10	2 080.0 ~ 5 200.0	135.0 ~ 338.0	0.36 ~ 0.14

注：在 98.066 5 kPa 压力下。

在真空烧结过程中，在气氛与硬质合金之间，碳和氧的交换速率是缓慢的。硬质合金的最终碳含量主要决定于粉末中原始的碳含量，以及在加热过程中由于碳和粉末吸附的氧反应所造成的碳损失。以钨和钴氧化物形式存在的大多数氧，在真空加热过程中与粉末中的碳发生反应，并释放出一氧化碳和二氧化碳。而在氢气中烧结时，这些氧化物被氢还原并产生水蒸气。研究显示，钴黏结相化学吸附的氧化物的还原温度在 550 ~ 650℃之间；钨的氧化物还原温度为 ~ 900℃，而立方碳化物的氧化物（Ta_2O_5 和 TiO_2）在1 000℃被还原。当有碳化钽和碳化钛存在时，这些化合物中所含的大部分氧也会通过碳还原而被清除掉。为了补偿这种损失，真空烧结配料要比氢气烧结配料多加 0.1% ~ 0.3% 质量分数的碳。

3.6.4 致密化

在氢气烧结的过程中，压制的硬质合金坯件的致密化，通常用机械推舟通过一用电加热的马弗式炉膛，在 1 400 ~ 1 500℃的最高温度下保温来完成。图 4.4-76 中的曲线表明，成分为 WC-10Co 的生坯，大约在 1 000℃就已开始发生明显的致密化，在 1 300℃可以得到大于 90% 的理论密度。在 1 280℃和 1 350℃之间形成碳化钨/钴共晶相和类共晶相（含大约 35%碳化物），使钴相液态化。实质上，在液相形成以后，坯件就迅速达到了全致密。

在致密化过程中，压坯会发生大约 40% ~ 45% 的体积收缩（16% ~ 18% 线收缩）。对于含 3% ~ 25% 质量分数（5% ~ 40%体积分数）Co 的典型硬质合金，其完全致密是很容易完成的。对于钴含量少于 3% 的硬质合金，要达到完全致密化比较困难。对于钴含量大于 25% 的硬质合金，如果烧结温度偏高，则出现的液相量太多，而很难保持零件的形状，甚至使零件塌陷。

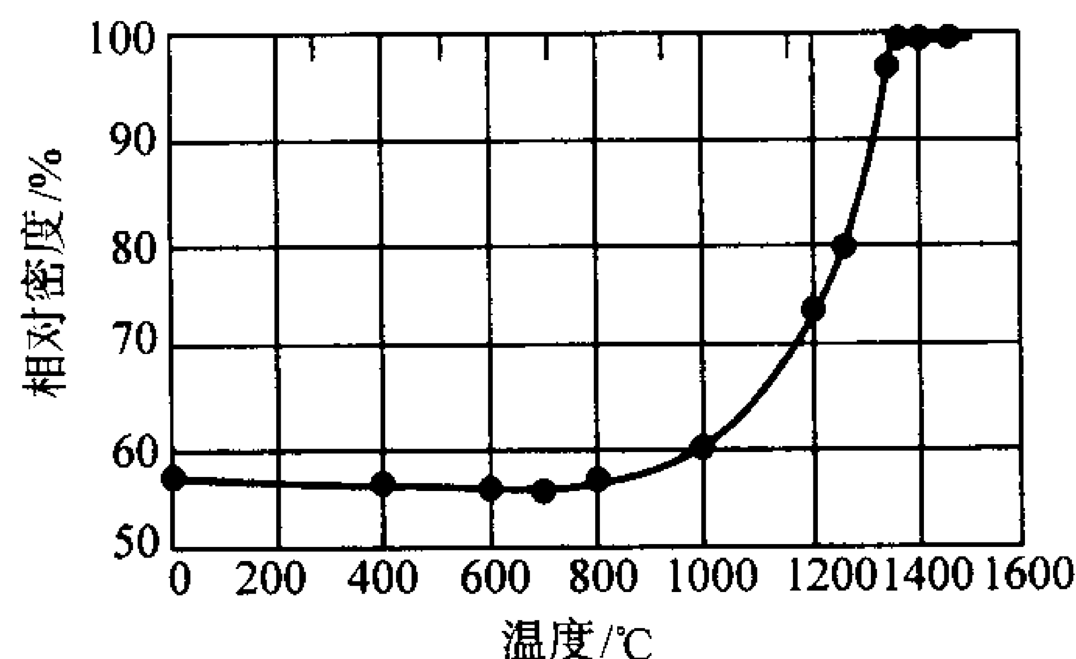


图 4.4-76 WC-10Co 硬质合金的密度与温度的关系

每一点均保温 30 min

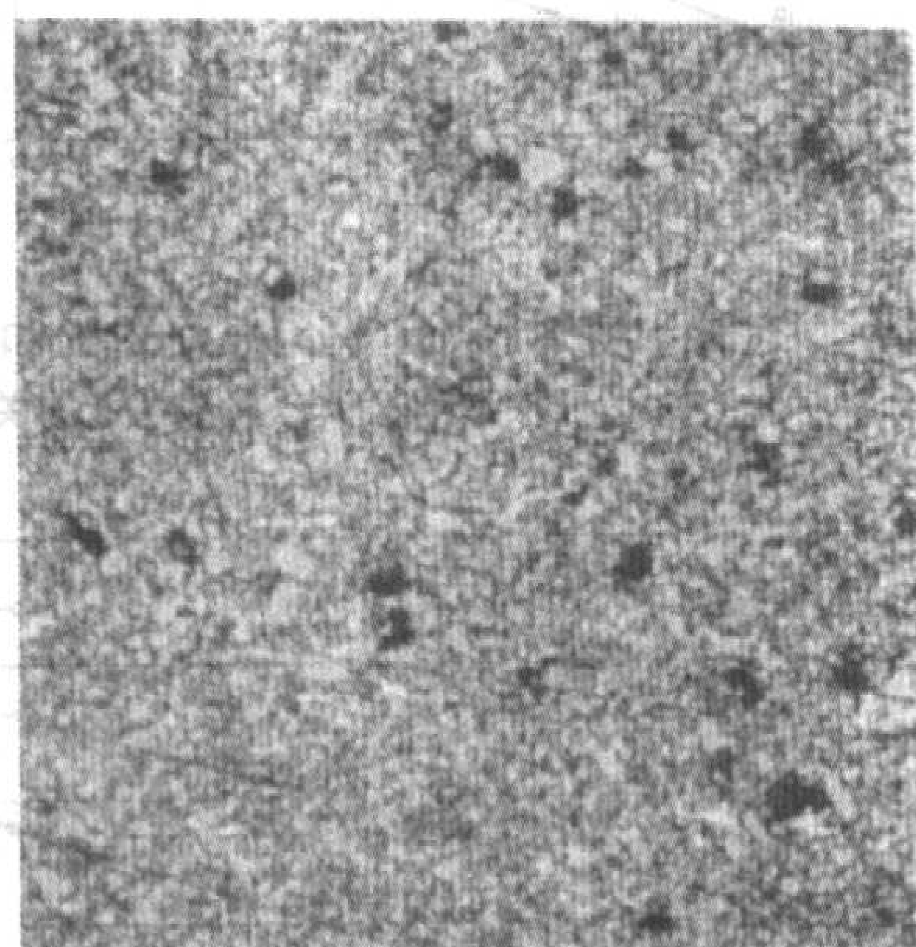
在真空烧结过程中，致密化速率与在氢气中烧结时相同。在 1 280 ~ 1 350℃，钴和镍液态化后，即可达到接近 100%理论密度。出现液态化的准确温度取决于碳含量。当硬质合金中含有碳化钛、碳化钽和/或碳化铌时，碳-氢的脱气反应必须在致密化封闭孔隙之前完成。倘若不是如此，则挥发出来的气体就会被滞留在压坯内，形成大量的残留孔隙。在大约 1 100 ~ 1 250℃下保温 30 ~ 90 min，就可保证碳化

钛、碳化钽和碳化铌彻底脱气。

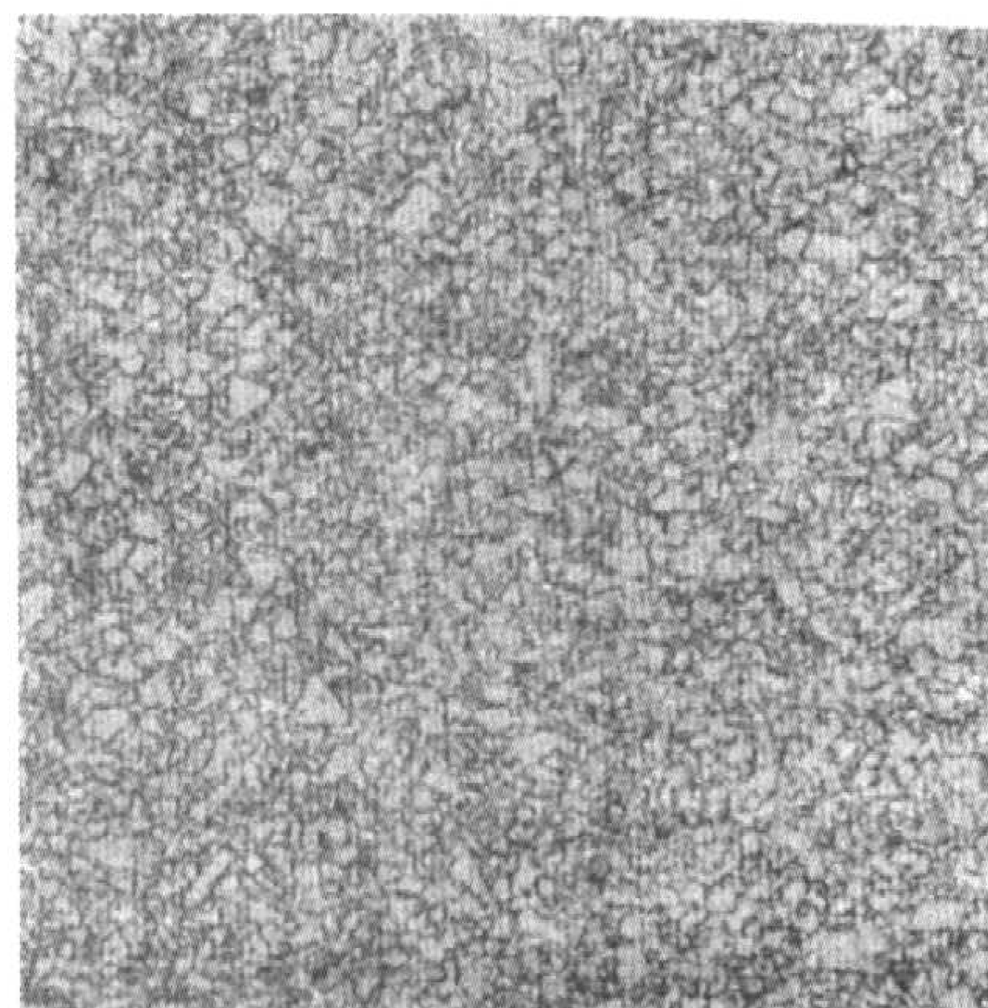
3.6.5 显微组织

在最高烧结温度下保温的开始阶段，显微组织几乎达到完全致密，碳化物颗粒的尺寸和形状与原来混合粉末的形状几乎没什么区别。它们都较细小，但是分布不均匀，倾向团聚。钴相的分布也不好，呈现许多钴池或钴湖，见图 4.4-77a。

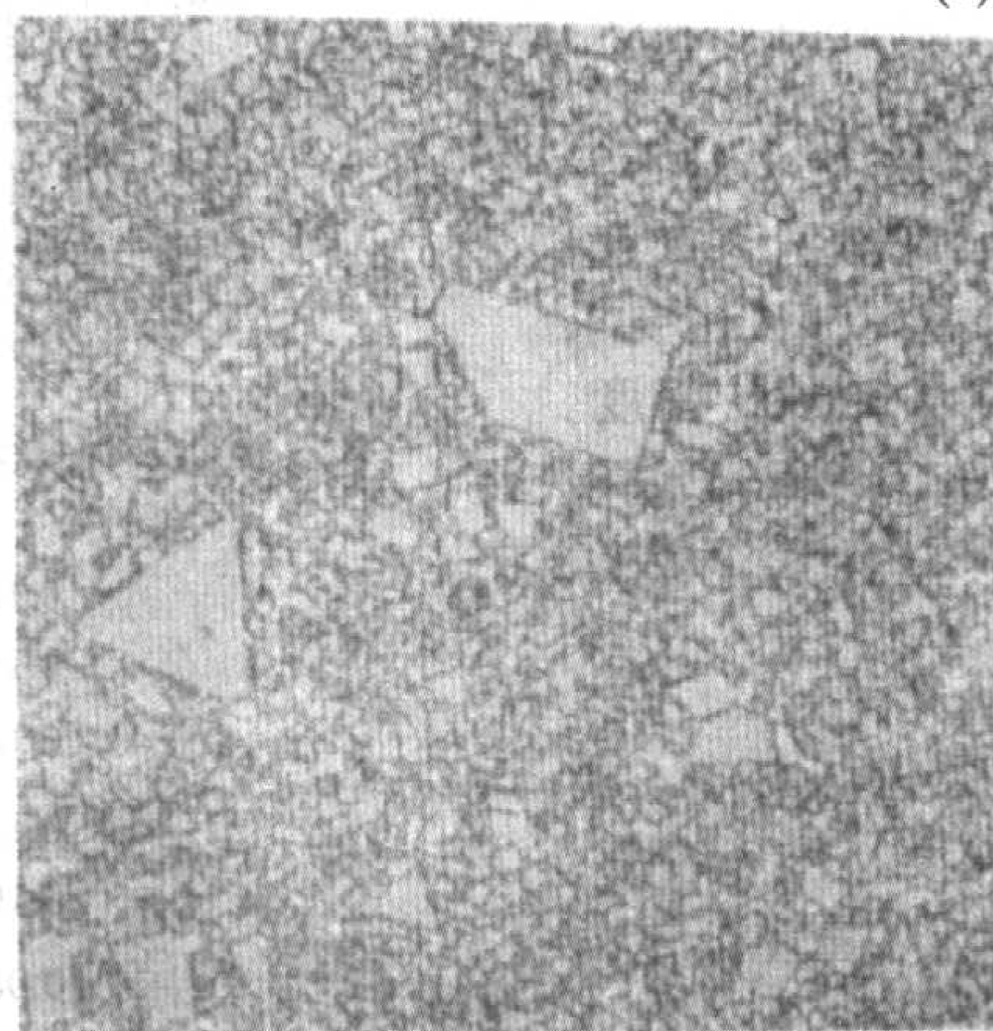
在烧结过程的最后阶段，通过在钴的熔点以上的温度下保温足够长的时间，以形成一种碳化物均匀弥散分布在钴相基体上，并有极少残留孔隙的显微组织（图 4.4-77b）。一般在 1 350℃以上，直到最高烧结温度 1 425℃或更高 1 600℃，保温 30 ~ 90 min 就可完成此过程。在此阶段，由于毛细管力的驱动，使钴相的分布更加均匀，同时也会改进碳化物颗粒的分布。



(a) 欠烧结



(b) 正常组织



(c) WC 晶粒的不均匀异常长大

图 4.4-77 WC－Co 硬质合金在不同烧结阶段的显微组织 1000×

在保温过程中，通过细小的碳化物颗粒溶解入液相，随后在冷却过程沉淀在较大的颗粒上面，可以进一步改善碳化物的分布。其结果在一定程度上增加了碳化物晶粒的平均尺寸（图 4.4-78a）。升高烧结温度对碳化物晶粒的长大有类似的作用（图 4.4-78b）。

通过溶解和再沉淀过程会发生一种不希望的晶粒长大现象，这就是大的碳化物晶粒有一种不成比例的高速长大的倾向。当碳化钨是惟一的碳化物相存在时，这种现象最为明显。在细颗粒碳化钨/钴组分中加入少量的（0.1% ~ 0.5%）VB 族碳化物（碳化钒、碳化铌、碳化钽）会对晶粒的长大发生明显的影响。碳化铬也是一种强的晶粒长大抑制剂。碳化钛也有类似的作用。

在真空烧结过程中，应当控制钴的蒸发损失。如果不进行控制，则坯件中的钴含量多达 10% ~ 20% 都可能被损失掉。这将恶化合金的力学强度，并且由于钴的蒸发和碳化钨的再沉淀，使合金表面变得非常粗糙成为粗晶粒的表面结构。通过把压坯完全密封在石墨烧舟内，可减少钴的蒸发。

这种密封会使硬质合金零件周围形成钴的蒸气，降低钴的蒸发速率。在高于 66 Pa（0.5 Torr）的压力范围内烧结，就可控制钴的损失，而不必在机械真空泵和压缩机可达到的 1.3 ~ 13 Pa（0.01 ~ 0.1Torr）的压力范围内烧结。在炉子和真空泵之间装一个减压阀，或者在炉内注入一种惰性气体可保持炉内有较高的压力。

烧结热等静压可以消除微孔和使大孔隙闭合。通过烧结后处理，根据具体的黏结相的含量，选择适宜时间和温度，应用等静压也可达到同样的效果。早期的等静压实验表明，当达到熔点并且在显微组织形成钴池后，可以将黏结相材料挤入微孔隙和大的孔洞。

3.6.6 冷却

在烧结温度下保温后，可以使用循环的常压或接近常压的惰性气体（氩气或氮气）吹向装有小坯件的烧舟，使其在 2 ~ 4 h 内冷却到室温。为了将热应力减至最小，大坯件的冷却时间要延长一些。当所有重要的材料和工艺参数，诸如粉末的制备、化学成分、加热速率、保温时间和温度以及冷却步骤，均得到了正确调节时，在烧舟中的所有工件的烧结态表层的成分和组织结构均与工件内部的相同。这样就可节约为清除“烧结表皮”进行表面研磨工序的费用。“烧结表皮”是由于成分的不平衡和工件与炉子气氛发生反应而造成的。

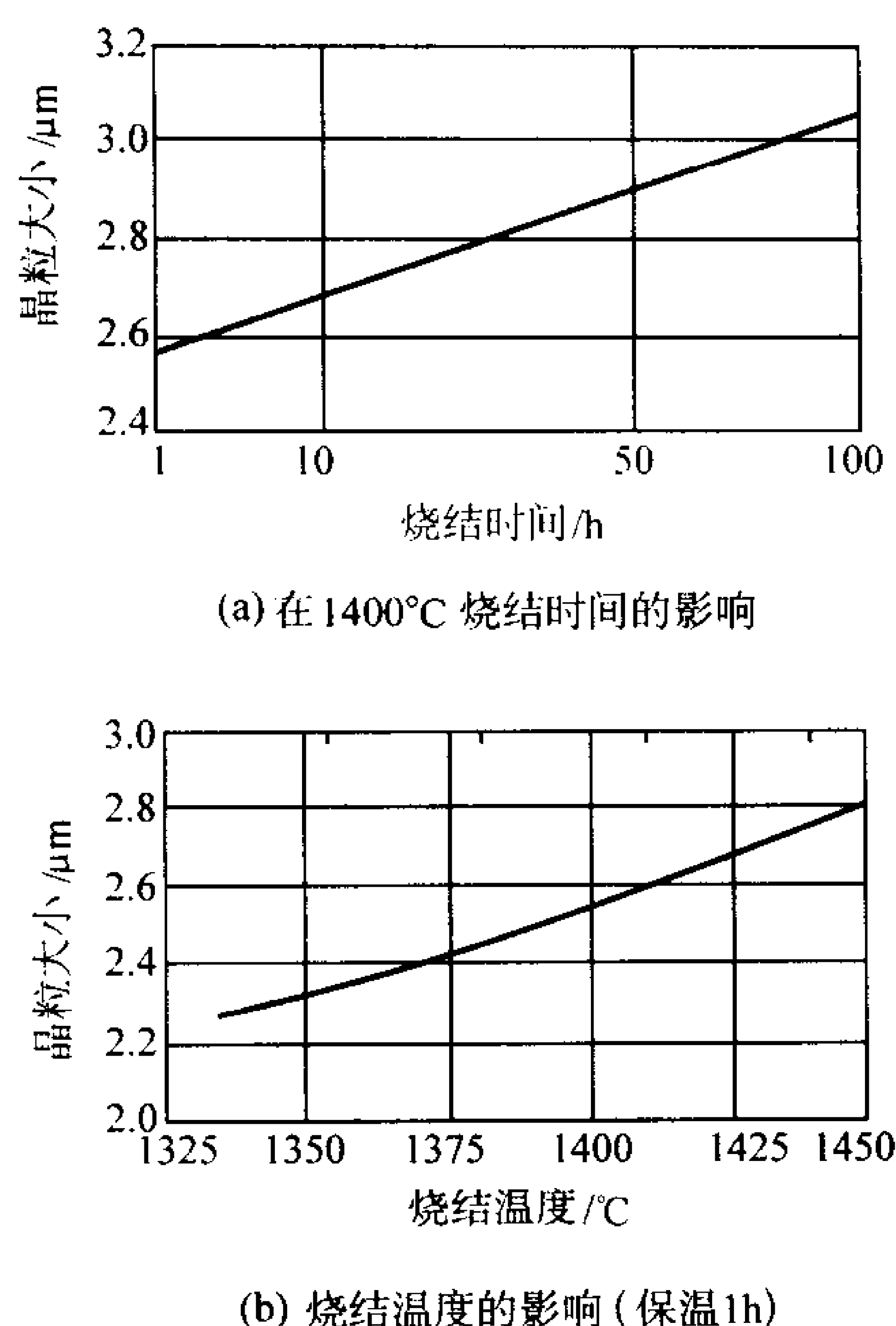


图 4.4-78 烧结对 WC-25Co 压坯晶粒长大的影响

3.7 钨和钼的烧结

钨和钼的烧结实践相类似。因此，将它们放在本节一并进行讨论。当烧结钨和钼时，主要的目的是要得到高密度，因为在性能上常常要求高密度。要进行后续金属加工也要求高密度，在此情况下，烧结坯至少要达到 90% 的理论密度。高密度意味压坯的收缩很大，因为压坯密度很少超过 75% 的理论密度。除了要保证高密度外，在烧结过程中还要进行净化和形成最终的显微组织。

3.7.1 烧结参数

一些因素影响钨和钼的烧结，这些因素包括时间、温度、颗粒大小、烧结气氛、粉末和压坯的纯度、压坯密度、热梯度、加热速率、冷却速率、粒度分布、压坯重量、重力和摩擦，以及诸如弥散氧化物和烧结活化剂等添加剂。在以下各节中讨论这些参数和它们之间的相互关系。

1）时间和温度　除了下面将讨论的颗粒尺寸外，时间和温度都是影响钨和钼烧结动力学的基本的决定因素。在通常的、经济的和技术上可行的烧结温度下，对于难熔金属来说，通过扩散产生的物质迁移过程进行得相当缓慢。所以，时间、温度和颗粒大小的作用对难熔金属就比对其它金属更加重要。而其它金属的烧结温度很容易达到甚至超过其熔点。

图 4.4-79 示出粒度为 4 μm 钨粉和钼粉在温度 1 400～1 800℃下烧结时间与烧结相对密度的关系。对于用钼或钨做加热元件和用氧化铝作为耐火材料的炉子，1 800℃的温度是实际上可使用的极限温度。钨要达到 92% 的密度需要长时间的烧结。在相同的烧结温度下，钼要达到相近似的密度只需 1～2 h。

2）粉末粒度　粉末颗粒大小对钨的烧结影响极大，而对钼的烧结的影响较小。图 4.4-80 示出在 1 800℃于氢气气氛中烧结时粉末粒度对钨的密度的影响。图 4.4-81 示出几种粒度对钨的烧结性的影响，以初始密度相同的压坯在 1 800℃烧结时的相对收缩表示。

3）加热方式

① 感应加热和钨丝网加热　可用感应加热和钨丝网加热到 2 400℃的高温。倘若其它因素不限制烧结速率的话，在此温度下烧结保温 1～2 h 即可达到高密度。其它因素包括加热和冷却速率及坯料的脱气。

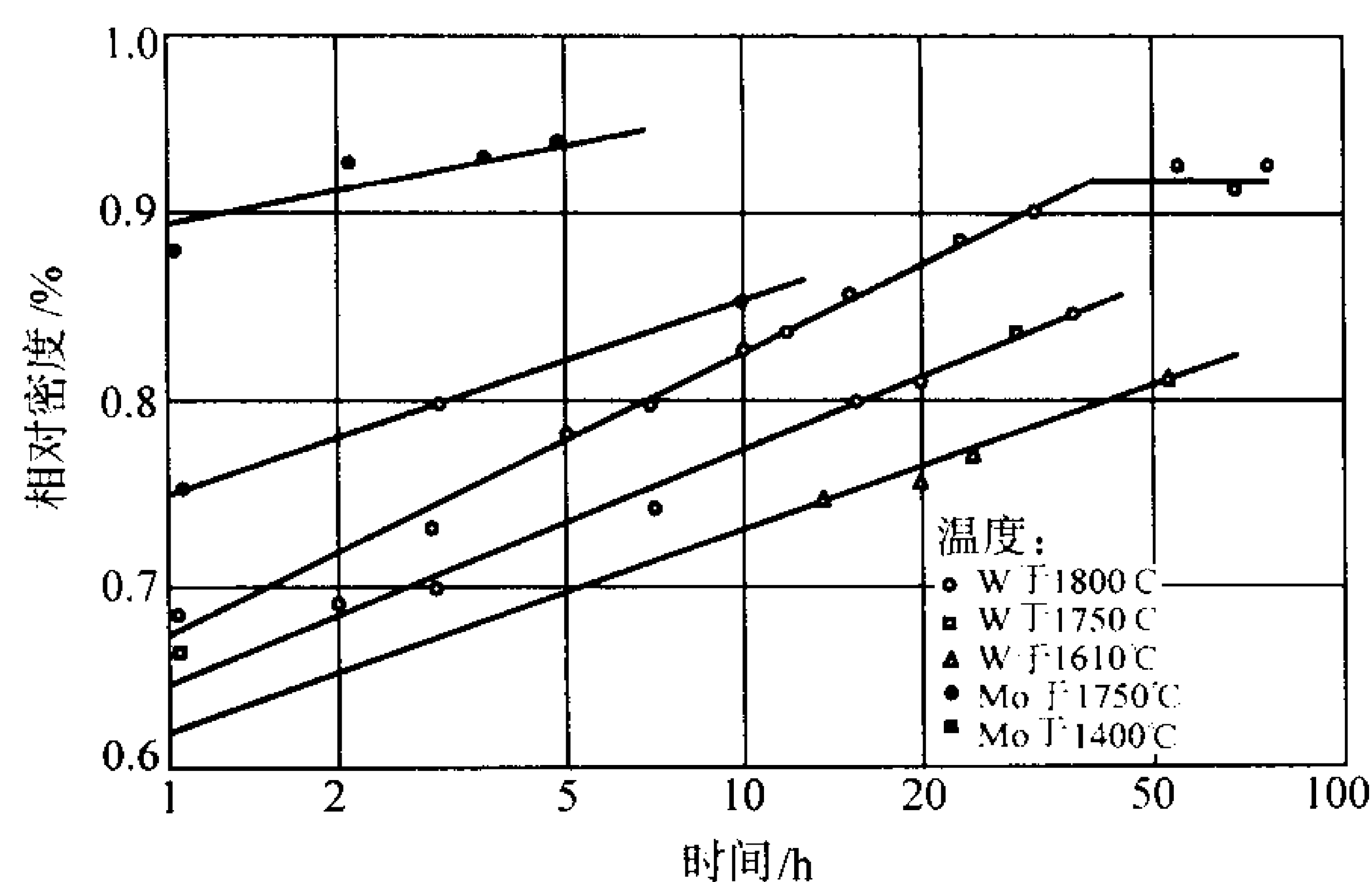


图 4.4-79 粒度为 4 μm 的钨粉和钼粉压坯的相对密度与烧结时间的关系

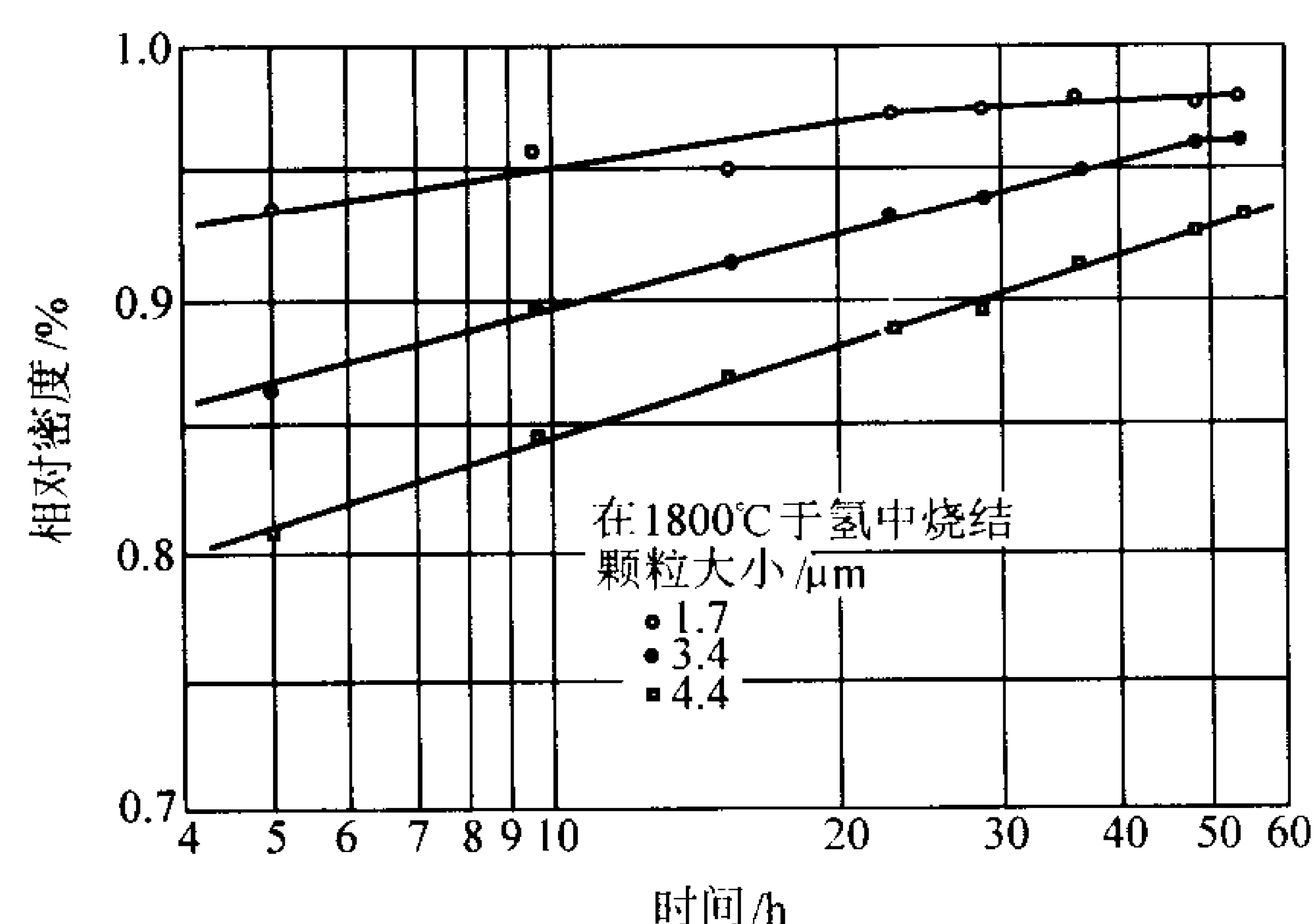


图 4.4-80 几种不同粒度的钨粉的相对密度与烧结时间的关系

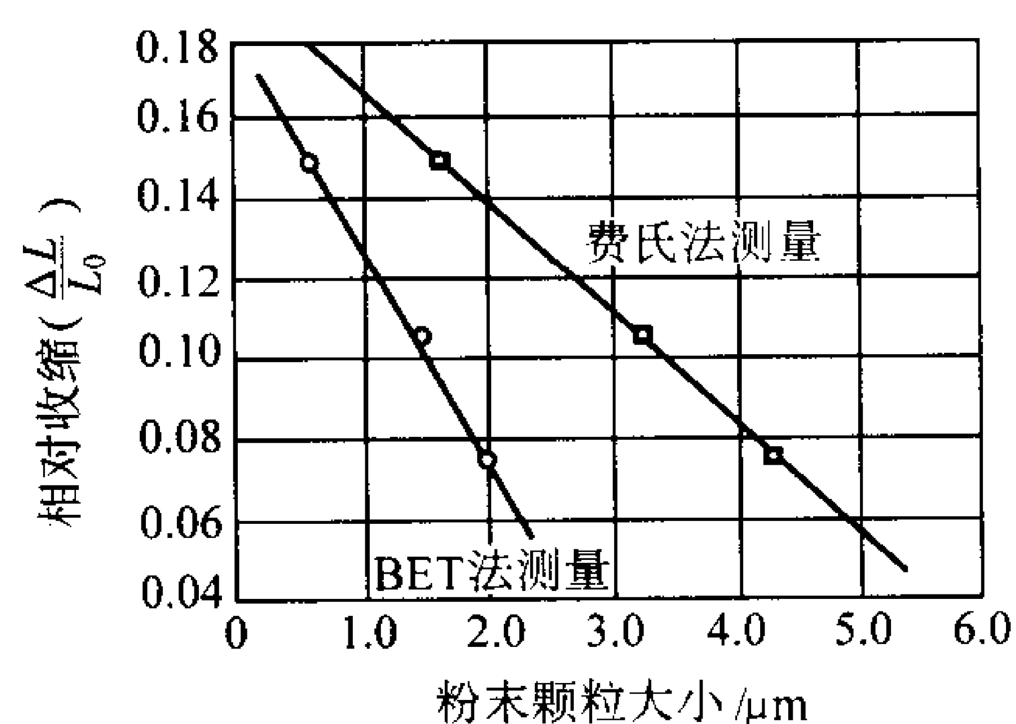


图 4.4-81 相对收缩率与钨粉粒度的关系

相对收缩率（$\Delta L/L_0$）为长度变化与原长度之比

② 自身电阻加热　自身电阻加热可达到 3 000℃以上的温度，根据压坯尺寸大小，只需要 20～30 min 即可完成烧结过程。压坯尺寸受到电源的限制。实际压坯的最大横截面尺寸为 645 mm^2，长度为 610～915 mm。

4）气氛　通常在氢气气氛中烧结钨和钼。直接真空烧结一般说来不成功，也不常用。但是可在炉膛内抽成真空前，先将压坯置于氢气中加热到 1 200℃左右，然后再真空烧结。钨和钼几乎在任何烧结温度下对碳和氧都具有很高的活性。碳或氧的存在通常对烧结和坯料的性能都十分有害。

一般来说，可以使用分解氨作为无害的氢气源。纯钼或者纯钨似乎不会与氮反应形成氮化物。然而，在一些使用中，如在加工棒材和丝材时，氮被滞留或溶解在钨或钼中可能会降低材料的加工性能。

5）粉末的压坯的纯度　杂质严重影响钨和钼的烧结。因为在钨和钼如此高的烧结温度下，绝大多数杂质都会熔化，并且许多杂质呈现出高的蒸气压力。有些杂质可能与烧

结气氛气体反应形成新的化合物，有些对基体金属还或许有合金化的作用，但是所有这些都会对性能产生不利的影响。

钨粉和钼粉都很细，常用的颗粒直径为1～10 μm，并且颗粒表面会吸附有0.1%～0.2%气体（氧、氮和水蒸气）。粉末中含有气体会妨碍烧结制品达到高密度。在这些吸附的气体从颗粒表面清除掉之前，致密化过程不会顺利进行。设计的烧结工艺中的加热和保温过程应该留有足够的时间，以使粉末中的气体能够被释放掉。这一点对尺寸大的坯料尤为重要。在大约1 200℃下充分保温，可以充分降低粉末中的气体浓度，得到均匀的密度和显微组织。大尺寸压坯和装料多时均要求较长的保温时间。

6）碳含量的控制　通常应该避免碳的污染。钼在800℃开始碳化；钨在1 100℃开始碳化。少量的碳即会显著妨碍致密化，显著影响零件的延展性和可加工性。碳源通常来自真空泵油和加热元件。

7）金属元素　金属元素可以用来作为活化烧结剂，或者形成合金或氧化物。如镍、钴和铁之类的金属元素会形成液相，促进局部晶粒长大，在杂质形成液相的原位留下大的孔隙。如果形成合金或氧化物，它们会抑制局部晶粒长大，但往往阻碍烧结。一般说来，受到污染就不能实现均匀的烧结致密化，并在烧结后很难对材料进行后续加工。

8）压坯密度　一般来说，只要不造成封闭孔隙截留住气体，希望压坯有较高的相对密度。图4.4-82示出冷等静压压力对3种不同粒度的钨粉压坯密度的影响。图4.4-83示出烧结时间对钨粉压坯的烧结体密度的影响。所用钨粉的粒度为4.4 μm，压坯的相对密度不同，都在1 800℃于氢气中烧结了相同的时间。可以看到，烧结到给定密度，高密度压坯所需的烧结时间明显地比低密度压坯的短。从实用的观点来考虑，对于压制截面较大的零件，制备高密度压坯需要较大的压制压力。一般很难找到较经济的大于517 MPa的冷等静压机，所以压坯密度通常控制在65%～75%的理论密度范围内。

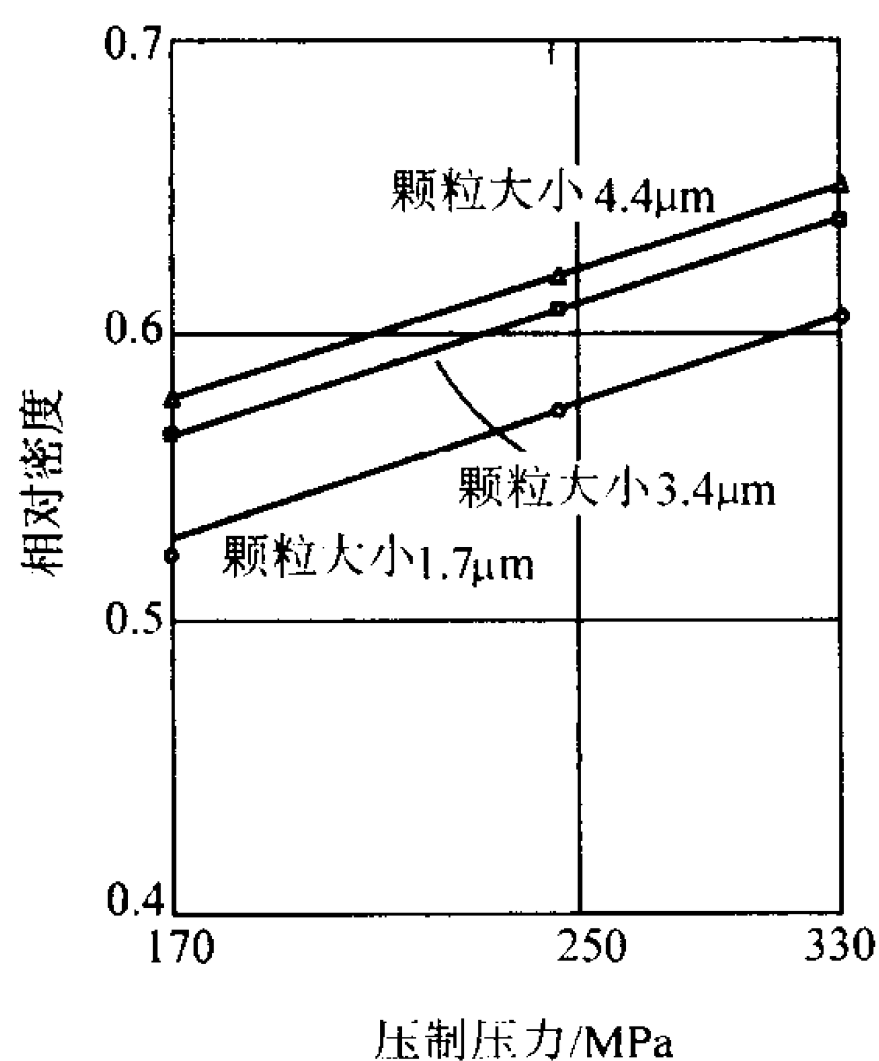


图4.4-82　不同粒度钨粉的压坯相对密度与压制压力的关系

9）热梯度和加热速率　当烧结的装炉量很大时，热梯度和加热速率显得特别重要。钨和钼的烧结通常就有这种情况。烧结速率对烧结温度相当敏感，因此在一给定的烧结时间内热梯度对烧结体密度有显著的影响，同时这又要影响到性能和尺寸控制。根据经验速率方程，可以计算出要达到92%的密度，在1 775℃下需要保温110 h（4.6天），而在1 825℃却只需保温40 h（1.66天），两者相差275%。

当烧结大压坯时，例如烧结锻造直径为130 mm，长度为250 mm的钨坯料，温度梯度是特别有害的。在1 800℃时辐射是占主导地位的传热方式，坯料表面比其内部更快地达到烧结温度。这样，在坯料的四周先开始烧结，如果不进行控制，就会在坯料表层形成一高密度的薄壳，限制坯料内部的致密化。

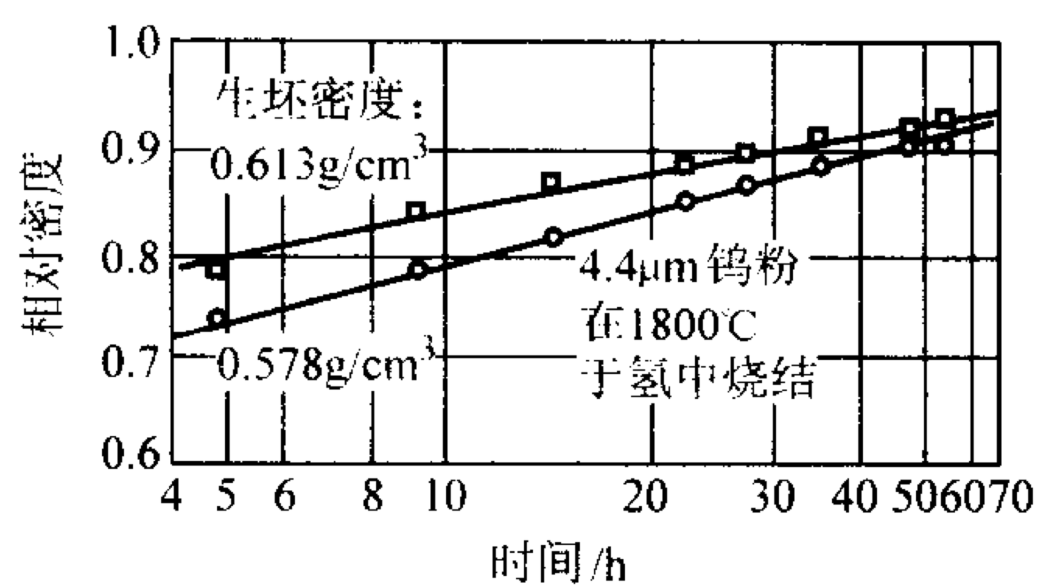


图4.4-83　于不同压力下压制的钨粉压坯的相对密度与烧结时间的关系

调整炉子的加热速率是控制这种外壳形成的主要手段。正确选择粉末颗粒的尺寸大小也很重要。粗颗粒虽可降低温度梯度，但是减慢了烧结的初始速率。

大压坯中杂质的脱气速率也与温度梯度有关。表面层脱气比从内部脱气进行得快，表面层烧结就比内部烧结得快，因而形成一高密度外壳。正确控制炉子的加热速率可以防止外壳的形成。

10）冷却速率　冷却速率对于尺寸很大的零件（直径为305 mm，或更大）特别重要。冷却速率过快会产生热应力，造成坯料开裂。

11）粒度分布　与上面已提到的烧结参数相比，粒度分布的影响是第二位的，但是很难定量地予以确定，因此，只能作为一般的指导原则进行讨论，本节不欲赘及。

12）压坯重量、重力和摩擦　当烧结大的或重的零件时，要认真考虑压坯重量、重力和摩擦力的影响。重23 kg或更重的钨圆柱体，当立着烧结时，它们底部的收缩比顶部小得多。这主要是由于底部粉末颗粒与烧结舟皿支撑面接触，移动时受到的摩擦力较大，限制了底部收缩。将一个12.7 mm厚的钨压坯底座置于圆柱体下面，可能会缓解这一问题。

只有在很少的烧结应用中，才考虑重力的影响。当圆柱体压坯横放时，圆形会变成有些椭圆。当圆棒从顶部吊起来进行烧结时，由于它们的悬挂重量，所以顶端的横截面的收缩较大，沿长度的横截面收缩较小；而接近圆棒的底部，收缩不均匀程度较轻。

13）装炉量　采用辐射加热时，必须注意装炉量，以将不均匀加热减至最小。加热速率很重要。零件某一部分被其它零件遮盖时，该零件的加热就慢，且不均匀。零件部分地埋在耐火砂中时，也会造成不均匀加热。

14）弥散氧化物添加剂　通常，这些添加剂或掺杂剂，可能是氧化钍，或者是叫做KAS的掺杂剂。KAS掺杂剂是氧化钾、氧化铝和二氧化硅的复合物。这些掺杂的存在会妨碍烧结，但对促进其它杂质的脱气，减小热梯度的作用，以及控制显微组织可能是有益的。在2 000℃或更高的温度下进行烧结时，二氧化硅和KAS化合物通常会蒸发。

15）烧结活化剂　可将钨和钼的烧结活化到相当的程度，但是却会明显降低延展性和加工性。在钨中添加0.2%～0.4%的镍，在低至1 100℃的温度下进行烧结时，只需几小时就能到90%以上的理论密度，而没有添加活化剂的钨，得到同样的密度却要在1 800℃烧结50 h。也可以活化烧结钼，但效果没有这样明显。对钼和钨烧结有活化作用的元素有钯、镍、钴、铁、铼、钌、铱和锇。

3.7.2　烧结件密度和晶粒尺寸对显微组织的影响

烧结后晶粒尺寸基本上取决于烧结体密度和原始粉末颗

粒尺寸大小，对于钨如图4.4-84所示。在密度>90%时，晶粒通常以特别快的速率长大，如图4.4-84中下部的直线所示。这是由于孔隙减少，孔隙钉扎晶界的作用减弱所致。一旦晶界离开了孔隙，烧结速率立即显著下降。

钨和钼的压坯的加工性在很大程度上取决于烧结体密度，而与晶粒大小的关系不大。压坯的烧结体密度至少要达到90%的理论密度，一般均希望在92%～95%的范围内。标准的晶粒尺寸为10～30 μm。

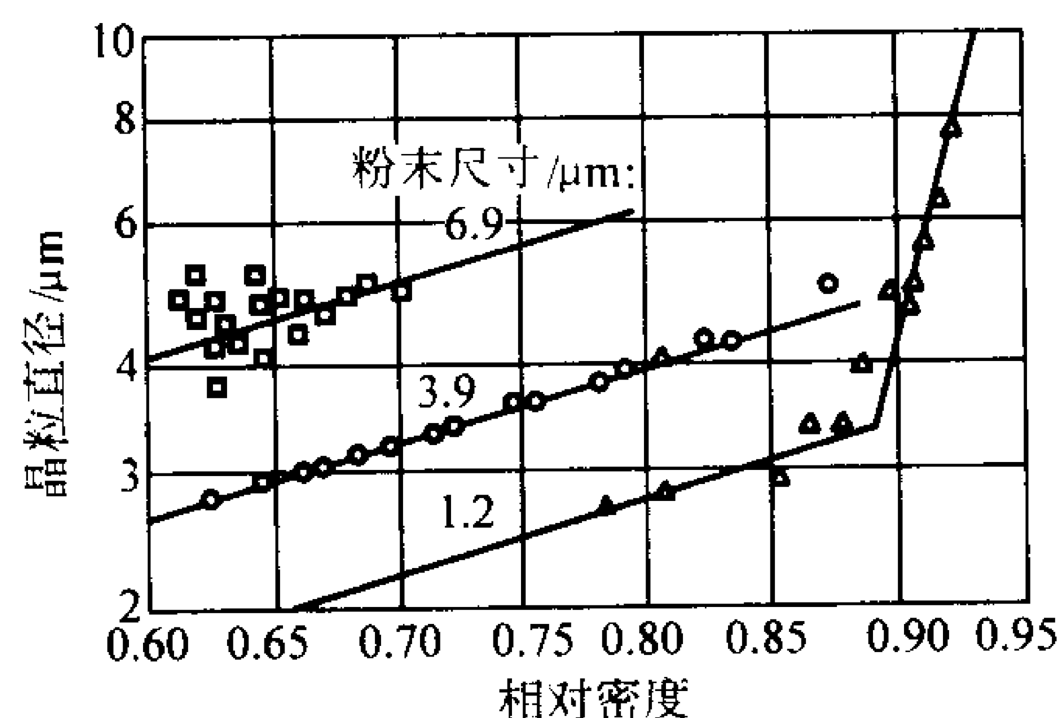


图4.4-84　不同粒度的钨粉压坯经不同温度（1 600～1 800℃）烧结后的晶粒直径与烧结体密度的关系

3.7.3　烧结设备

1）自身电阻加热　实际烧结过程需要极高的温度，因此，自身电阻加热已经广泛应用于钨的烧结。例如，横截面积小于645 mm² 的钨棒需要加热到3 000℃或更高的温度下烧结，在小于0.5 h内，烧结致密化可达到高于90%的理论密度。

氢气烧结在水冷的密封外壳内进行。被烧结的钨棒作为导电的电极。而且其中一个钨电极，要在钨棒发生收缩时，能够相对移动。棒的横断面必须均匀一致，否则烧结温度要沿棒的长度方向发生变化。由于接头的散热，在接头夹紧处一定范围内，温度和密度经常较低。烧结钼棒时已不采用这种方法，一般在电阻和感应加热炉内烧结。

2）电阻元件加热　电阻元件加热炉经常用来于1 800℃氢气烧结钨和钼。炉子可供利用的均匀高温区长达1.2 m，其截面积为0.14 mm²。烧结时的装炉量可高达上千千克。

一种标准的炉子是由水冷的进料端和出料端及一个用氧化铝耐火砖的中间室所构成，耐火砖支撑着加热元件钼棒。将烧结件装在钼板上，装有烧结件的钼板在进料端和出料端由动力驱动的辊道传送。烧结件由步进梁传送通过高温区。载有烧结件的步进梁时而与炉底持平，时而向上升起。当步进梁向上升起，高于炉底时，同时承载着烧结件向前移动一定距离。改变步进梁动作频率就可改变烧结件向前移动的速度。如果装炉量较少，可用比较小的炉子，采用机械推动连续码放的烧舟通过炉膛进行烧结。

3）感应辐射加热　当要求温度高于1 800℃，以及烧结很大的零件（直径>405 mm）时，采用感应辐射加热。重达4 500 kg的钼合金坯料就是用这种加热方式进行烧结的。

一种标准的炉子是由一大直径的水冷室组成，水冷室内装有钨和钼的圆柱形发热体。感应加热该发热体，而坯料被发热体的热辐射加热，取决于被感应加热的材质和烧结的装炉量，烧结温度可以高达2 400℃。

3.8　钨基重合金的烧结

钨基重合金是指含90%～98%钨的钨-镍-铁或钨-镍-铜合金。常用的镍铁比范围为1:1～4:1，而镍铜比范围一般在3:2～4:1。还可加入少量的其它金属。由于是液相烧结，所以这些合金基本上可达到理论密度。这些合金具有良好的切削加工性能，而且具有相当好的延展性。例如，一种90W-7Ni-3Fe合金的伸长率可高达40%。含铜的合金的延展性较低，而且较难烧结到全致密，特别是当横截面比较大时，更是如此。含铜合金的一个优点是没有磁性。钨基重合金主要用于作平衡锤、辐射屏蔽，以及动能穿甲弹。

钨基重合金由元素粉末经过混合制成。由于是使用2～8 μm的细钨粉，所以均匀性是主要关注的一个问题。钨粉的标准生产工艺流程均能生产细颗粒尺寸的钨粉。铁粉和镍粉使用的是羰基粉，铜粉使用的是细的电解粉。为了去除杂质和团聚，在混料之前所有粉末都要过200目筛。可以使用任一种标准的粉末混合作业。

同样，可以使用任何一种粉末冶金的压制成形方法。倘若采用模压，粉末中就必须加入黏结剂。与纯钨粉相类似，钨基重合金不可能压制到高的压坯密度。因此，由于烧结过程中收缩相当大，所以必须留有一定的尺寸余量。模压的压坯密度通常大体上为55%理论密度，而等静压的压坯大约为65%。

3.8.1　烧结炉和气氛

烧结可以在任何一种能维持所要求的温度和气氛的炉子中进行。同时，工件一般放在氧化铝粉或氧化铝支座上进行烧结。为了制得一致性好、质量高的钨基重合金，应当认真控制烧结温度和加热速率。

通常在纯氢气中烧结钨基重合金，但是也可以使用氢和氮的混合气体、分解氨或真空。不使用氩气或氩和氢的混合气体，因为在氩气中烧结会降低产品的密度。用某些钨粉制造的钨基重合金零件在烧结过程中可能产生气泡。在整个烧结过程均使用湿氢可以消除这种缺陷。

不管在烧结过程中使用何种气氛气体，均要考虑在1 000℃左右于氢气中进行净化处理的工序。一些小的零件，在此温度下只需要处理几分钟；而大的零件可能需要1 h或更长的时间。

在真空烧结过程中，氢的净化处理非常重要。对于模压的制品，为了清除由于润滑剂烧除生成的碳，必须进行氢气净化处理。如果当液相形成时仍然有相当多的碳存在，就将会产生严重的密度和力学性能的问题。

1）固相烧结　有时希望在1 200～1 400℃下，将钨-镍-铁合金固相烧结到接近理论密度。由于铜的熔点低，钨-镍-铜合金不可能进行固相烧结。一旦接近理论密度，在液相存在的温度下只要稍许停留就可以完成烧结。

2）液相烧结　在液相烧结过程中，钨颗粒通过溶解和随后再沉淀长大或由于钨晶粒并合长大，会使合金致密化。一般，钨颗粒由3～8 μm长大到直径为50～150 μm的圆形晶粒。当合金中的钨含量增加时，晶粒尺寸倾向于长大。

在钨-镍-铜合金中，铜的熔点低和基体的液相温度范围宽，这使大的零件很难达到全致密。一般在1 380～1 450℃下烧结这些合金。正确的烧结应当是在开始接近铜的熔点温度时使用很缓慢的加热速率。烧结时间由小零件的小于1 h到大型坯料的几小时。烧结这种合金的一个优点是，它们不像烧结钨-镍-铁那样容易产生塌陷的缺欠。

钨-镍-铁合金一般在1 450～1 600℃下进行液相烧结。通常，烧结温度随钨含量的增加而升高。对加热速率的要求不像烧结钨-镍-铜合金那样严格。然而，对于大的零件，还是应当首先缓慢地加热到形成液相的温度（1 450～1 560℃）。快速加热会在零件内产生大的温度梯度，可能会引起成分的变化和产生孔隙。

烧结时间较短。在绝大多数情况下，保温30 min就足够了。对于一些大的零件和钨含量在97%以上的合金，可能需要长达2 h的烧结时间。在钨-镍-铁合金烧结过程中发生的一个缺陷是零件的塌陷变形。当钨含量减低时，这种塌

陷变形的倾向增大。例如，含97%钨的合金只发生极微小的变形，而含90%钨的合金可能出现很严重的塌陷变形。采用尽可能低的烧结温度和将零件支撑起来烧结都可控制零件的塌陷。

3）冷却 由液相温度冷却下来时，可能会遇到一些问题。假若一根长棒是定向冷却的，则在凝固过程中溶质和合金最终成分很可能改变，导致由长棒一端到另一端之间的成分变化。在凝固过程中气体的释放也可能集中在靠近棒的末端，因为这里是最后凝固的部分。

如果将小的零件由液相温度快速冷却下来，则零件会先形成凝固的外壳，不断汲取零件中心部位液相来补偿凝固发生的收缩。结果在零件的中心部位就产生孔隙。

3.8.2 热处理

为了得到最大的拉伸伸长率，钨-镍-铁合金在烧结后必须进行热处理，通常，在氮气、真空或惰性气氛中900～1 300℃下对合金进行热处理。加热时间随温度和横截面大小而变化。对于直径为12.7 mm的棒料在1 200℃保温1 h就足够，而对于直径为50 mm的棒料则大约需要24 h。

3.8.3 力学性能

钨基重合金的力学性能取决于工艺过程，变化很大。例如，对于95W-Ni-Fe合金，按照MIL-T-21014B标准，要求伸长率最小为2%。然而，如果工艺掌握得合适，其伸长率可达到28%～32%。

钨含量对烧结态合金的硬度和屈服强度只有极轻微的影响。标准的硬度为HRC28～31，而屈服强度的范围为550～620 MPa。伸长率的范围，对于含90%钨的合金最大为40%，而对于含97%钨的合金最大为18%。

3.9 钛的烧结

与热压技术正好相反，采取冷压烧结工艺制取粉末冶金钛，一般以细钛粉为原料。细钛粉是生产"海绵钛"的副产品。这种叫做"海绵钛粉"的粉末是用钠或镁还原四氯化钛生产的。颗粒很软，形状不规则，因此，很适合于冷压。在美国优先选用钠还原的海绵钛粉制备粉末冶金钛制品，而在前苏联的文献中报道了用熔盐电解还原法，制成了类似的粉末。

另一种钛粉是预合金化粉末，用合金锭通过等离子体旋转电极法之类的超纯工艺制成。这种粉末的颗粒形状为球形，很难用普通的方法在室温下压制成形。然而，这种粉末可以在松装条件下烧结成多孔性结构或涂层。本节主要讨论用海绵钛粉末制造的零件的烧结实践及所得到的显微组织和性能的关系。

3.9.1 钛粉和压坯

钛很活泼，会形成稳定的氧化物和氮化物。不像许多其它金属，在烧结温度下，钛不能溶解自身的表面氧化物。因此，这些氧化物不能也不必使用活性气氛来还原，而是应当避免形成更多的氧化物。因此，在实际烧结时都采用高真空或高纯惰性气体。

用于制取粉末冶金零件的海绵钛粉的粒度范围为-80～-100目。钠还原的海绵钛粉在颗粒内部仍含有约0.23%的残留氯化钠。虽然，用浸出的方法不可能将这种残余盐清除掉，但是一些盐会在高温下挥发，冷凝在烧结系统的冷却器上。

海绵钛粉可在室温下于刚性模中进行压制或在弹性模中进行等静压制。由于钛是活泼金属，所以不采用混入润滑剂的工艺，但是使用刚性模压制时需要对模壁进行润滑。海绵钛粉的不规则形状，可使压坯具有极好的生坯强度。用552 MPa压力进行模压或以414 MPa压力进行等静压制，得到的生坯密度为60%～85%。

当需要更高的烧结体强度时，可使用合金化的粉末。合金粉末可以是单成分粉末或母合金粉。例如，对于Ti-6Al-4V合金系，通常使用成分为60Al-40V的母合金粉。海绵钛粉在低至1 000℃的温度下烧结后都会显示出强化效应，但是当加入合金粉末时，为了完成合金元素互扩散和得到相应的合金强化效应，必须使用更高的温度和足够的烧结时间。一般，为了使混合的合金粉末充分均匀化，应在1 200～1 260℃的温度范围内，保温1～4 h。

3.9.2 真空烧结

一般推荐采用冷壁真空烧结炉来进行钛粉末的烧结。炉子还应该装备有扩散泵，它有足够能力来适应加热过程的脱气和在峰值温度下保持高真空（133 Pa或0.01 mmHg）。可以使用钼或石墨布作为加热元件，其温度极限至少为1 245℃

为了凝结氯化钠或其它杂质需要使用冷凝器，因为这些蒸气有可能损害扩散泵的性能。由于在加热过程中会有大量气体逸出，破坏炉内真空，所以需要使用一种控制系统，以便当炉内逸出气体的压力达到设定的压力水平（400 Pa或0.03 mmHg）时，能够切断炉子的电源。继续抽真空。当炉内达到更高的真空后，可以恢复加热。

这种控制系统具有自动补偿功能，以适应装炉量、润滑剂或压坯密度的变化。除了对于通过β-α相变温度范围需要快速冷却的合金外，都可以使用一个惰性气体循环系统进行冷却。当一套冷却系统能改善炉子的生产量时，则在安装这一整套设备之前，就应当认真考虑所增加的困难以及用附加的阀门调节流量（泄漏源）和维护水冷热交换器的费用。

1）装炉 鉴于钛的活性，钛制品烧结以后会粘在大多数支撑材料上。优先选用的支撑或支架材料是钼，它在钛中的溶解度很低，而且，在高温下还可保持其强度。在工件与支撑之间放以陶瓷毡板或Ti-6Al-4V板材。在较低的温度（1 000～1 080℃）下，可以使用涂覆一层氧化钇浆的高密度石墨。但是在烧结之前，这种石墨必须分别进行干燥和脱气。为了防止炉气污染烧结零件，每装一炉料都要放入一些松散的钛粉，以起吸气剂的作用。可将钼箔放在烧结件的上面来盛装粉末。

2）泄漏检验 每一炉料在加热之前均要对炉子进行泄漏检验。在室温下对炉子抽真空，一直抽到扩散泵的水平，而后将炉膛与抽真空系统隔离开，即可进行泄漏检验。可由炉子的真空计读数判断炉体是否漏气或者真空度是否下降。漏气速率常数不应超过数值40，该数值等于观测到的漏气速率（μmHg/h）与炉膛体积 ft^3（1 ft^3 ≈ 28 L）的乘积。对于一直径为3 ft（1 ft ≈ 30 cm），长度为3 ft的炉膛，其体积为21.2 ft^3，允许的最大漏气速度计算值为1.89 μmHg/h。泄漏检验有助于保证正常进行真空烧结，防止工件被污染。如果炉子的真空系统泵效率足够高，炉膛稍有漏气，还能维持必要的真空。但是，如果抽气能力不足的炉子出现连续不断的漏气，使炉内吸气剂迅速饱和，则漏入的空气将开始污染工件。

3）烧结过程 除非系统的抽气能力与炉子的体积相比足够大，在加热过程中必须特别小心，以免使工件、炉膛、以及加热元件过量脱气。在真空炉中的热传递主要靠热辐射，所以，靠近加热元件的工件会起到一种热"遮蔽"的作用，它们先被加热，炉料中心的工件被其"遮蔽"，后被加热。因为真空烧结周期较长（大约8 h），为了在冷却之前保证炉中所有工件温度均匀一致，在峰值温度下应当保温2～3 h。

建议在炉料中的几个部位使用炉料-监测热电偶，特别是当装料量多的时候。常用的烧结温度为1 000～1 300℃。对于多孔性和工业纯钛产品，通常采用低温烧结，而对于生产合金产品，要在较高的温度下进行烧结。

3.9.3 其他工艺

虽然，在钛的烧结实践中，广泛地采用真空烧结工艺，但是也可采用其它工艺。例如，使用净化过的氩气烧结粉末轧制的钛带材。使氩气通过加热到800~900℃的钛屑来完成对氩气的净化。

未合金化的钛的 α-β 相变温度是880℃。反复通过这一温度烧结纯钛粉压坯可以促使其致密化。当由 α 相区加热到 β 相区时，只要持续约2 min，就会有最大的致密化强化效果。

因为在大多数真空炉中均存在着大的热滞后效应，所以真空烧结不适用于零件的大批量生产。除常规烧结之外，可用一种无包套热等静压工艺来提高密度和力学性能。因为烧结态的粉末冶金 Ti-6Al-4V 的密度是94%~96%理论密度，孔隙是不连通的，所以，不需用包套就可以通过气体压力和加热达到致密化。

3.9.4 显微组织和性能

因为在 β 相区（bcc，体心立方）的扩散速率较高，所以烧结一般是在880℃以上的温度下进行的。随后，缓慢冷却的组织是一种转变的 β 相显微组织，对于传统的铸锻钛材料，认为这是一种降低性能的组织。实际上，对于纯钛零件，并不完全排斥这种组织，因为这时最重要的材料使用性能是静态强度和耐腐蚀性。只有钛合金的重要使用性能，如疲劳强度和断裂韧性才明显受这种显微组织影响。

压制和烧结的粉末冶金钛的静态性能可以与铸锻的相比拟，如表4.4-37所示。疲劳强度不像铸锻合金那样好，这主要是由于存在有与盐相关的残留孔隙和在较小程度上是由于转变为 β 的显微组织所致。关于现代粉末冶金钛合金更多的信息在本卷的“粉末冶金钛合金”一节中讨论。

3.10 镍和镍合金的烧结

由于具有独特的性能，例如耐腐蚀、耐磨、高温和低温的力学强度、热膨胀、电导性和磁导性，镍基烧结材料在工业上得到了广泛的应用。工业产品有各种各样的形状、尺寸和显微组织。孔隙度高达90%的烧结制品在工业技术上的重要性和完全致密的制品一样。

表 4.4-37 粉末冶金钛和铸锻钛的性能比较

性能	工业纯钛		Ti-6Al-4V		
	粉末冶金	铸锻Ⅱ级	冷压	烧结件	铸锻件
密度/%	95.5	100	94	99	100
弹性系数/GPa	103	102.7	103	110	110
面缩率/%	14	35	3	23	43
极限拉伸强度/MPa	414	345	754	960	948
屈服强度/MPa	60	345	109.4	139.4	137
延伸长率/%	324	50	643	885	869

根据最终产品的要求，有不同的烧结方式，包括：对松装粉末，涂覆在基底上的一薄层粉末，受到轻度压制的涂层，轧制的生带坯，或者是对模压的预成形坯等进行的各种烧结。烧结温度的范围由固相烧结到有60%液相的参与的烧结。

虽然现代化的工艺技术，例如热等静压，可用于特殊场合，但是广泛采用的仍是传统的烧结工艺。大多数场合还是使用还原性气体作为烧结气氛，在某些情况下，使用非反应性气氛，例如真空或惰性气体。原始粉末的物理和化学特性，例如水分含量、氧化程度、偏析、形貌和纯度，以及压坯的显微组织，都对烧结过程有重要影响。

3.10.1 烧结多孔性镍制品

工业上感兴趣的多孔性烧结镍制品有碱性镍-镉、镍-锌和镍-铁充电电池的电极，碱性燃料电池和金属-空气（锌-空气或铁-空气）电池的电极，电解槽和过滤元件。在表4.4-38中列举了这些元件能满足使用要求的功能和结构特点。

表 4.4-38 多孔性烧结镍制品的功能、结构和使用要求

产品	功能	使用要求和使用条件	结构要求
碱性镍-镉、镍-锌和镍-铁可再充电的电池的电极	保持电池中的活性物质（氢氧化镍或氢氧化镉）	电极中的孔隙在电池装配之前能被活性物质浸渍。电极是与氢氧化钾的高度苛性溶液相接触，在放电和充电过程中活性物质会发生膨胀和收缩，从而引起产生大约25%的体积变化	为了充填活性物质要求有75%~85%的孔隙度，机械强度要能承受组装时的操作和电池工作时的体积变化
碱性燃料电池和金属-空气电池的电极	在电解液和气体之间能提供一隔板	必须提供最大的电解液/气体的面。必须避免孔隙完全润湿和通过孔隙发生气体冒泡	小的孔隙尺寸；很窄的孔隙大小分布；总的孔隙体积大约为48%
过滤元件	过滤强腐蚀性溶液	决定于具体的用途	取决于具体的用途。孔隙体积和孔隙大小分布两者都重要

用于充电碱性电池的高孔隙度电极是用羰基镍粉制造的，镍粉具有低的松装密度（$<1\ g/cm^3$）。将这种粉末的料浆涂在支撑带上，而后进行烧结。另一种方法是，烧结一层松装粉末。对于其它的多孔性结构，需要羰基镍粉有较高松装密度。如果镍粉较细，也可通过轻微的模压或轧制，来提高生坯密度。

生产多孔性镍产品的烧结温度普遍选在850~1 050℃之间。用氮-氢混合气体或燃烧了的低可燃性天然气可达到烧结所要求的还原条件。

在烧结过程中，羰基镍粉的松装粉层和压制的预成形坯，烧结温度在600℃以下不会发生致密化。然而，在600℃以下，由于表面扩散，压制的预成形坯的强度会显著增高。当烧结温度高于600℃时，发生体积扩散。在950℃上下，固体固架间的孔隙球化，细的固架细丝变得平滑和加宽。为了得到足够的强度又不过分牺牲孔隙度，烧结温度最好设定在950~1 000℃之间。

松装烧结的和压制-烧结的材料的典型孔隙度、强度和电阻率值见表4.4-39。表4.4-40给出了烧结造成的比表面减小的数据。图4.4-85示出多孔性烧结镍结构中的孔隙尺寸分布。

3.10.2 烧结致密镍制品

高密度烧结镍制品通常都是用于进一步加工的预成形

坯。当将预成形坯热和（或）冷加工成为一定形状的工业产品时，还会进一步发生致密化。预成形坯可能是方形的或圆形的坯料，或者是带坯。对于个别的小零件，也使用传统的压制和烧结工艺生产。

表 4.4-39 多孔性烧结性镍结构件的典型物理性能

材料	条 件	孔隙度 /%	电阻率 /Ω·cm	抗弯强度 /MPa
287 镍	松装烧结	83	150～200	5.8
255 镍	粉浆烧结	82	100～150	12.7
轧制带材	烧结体（49%孔隙度）	38	30～40	137
123 镍	松装烧结	60	60～70	24.5

注：所有材料均在 950℃烧结 5 min。

用于后续热加工的高密度坯料的典型例子是极高纯的(99.97%Ni)，无夹杂物的电子工业用镍材。以前工业上采用熔炼和铸造工艺，都不能保证产品的高纯度和无夹杂物。然而，粉末冶金工艺可以采用除了雾化以外的其它工艺来生产极纯的镍粉。因此，用烧结的坯料可以制造出各种不同的轧制型材，例如板材、圆棒、方管及管材。

对于这种用途，最佳原始粉末是碳含量 < 0.1%、氧含量 < 0.15%和硫含量 < 7×10^{-6}的高纯镍粉，并希望粉末有高的压缩性。粉末一般是用冷等静压压制到密度大约为 6 g/cm^3。烧结是在无硫的还原性气氛，诸如氢、分解氨，或者是 90%氮气和 10%氢气的混合气体中进行的。烧结工序的主要目的是致密化即提高强度（便于以后热加工），以及将碳和氧的含量分别降低至 0.001%和 0.005%。

表 4.4-40 多孔性烧结镍结构件中的表面积

材料种类	松装粉末	烧结态，在 850℃烧结 5 min	烧结态，在 950℃烧结 5 min
255 镍	0.6	0.18	0.16
123 镍	0.3	0.11	0.10

注：表面积采用氮的 BET 法测定。

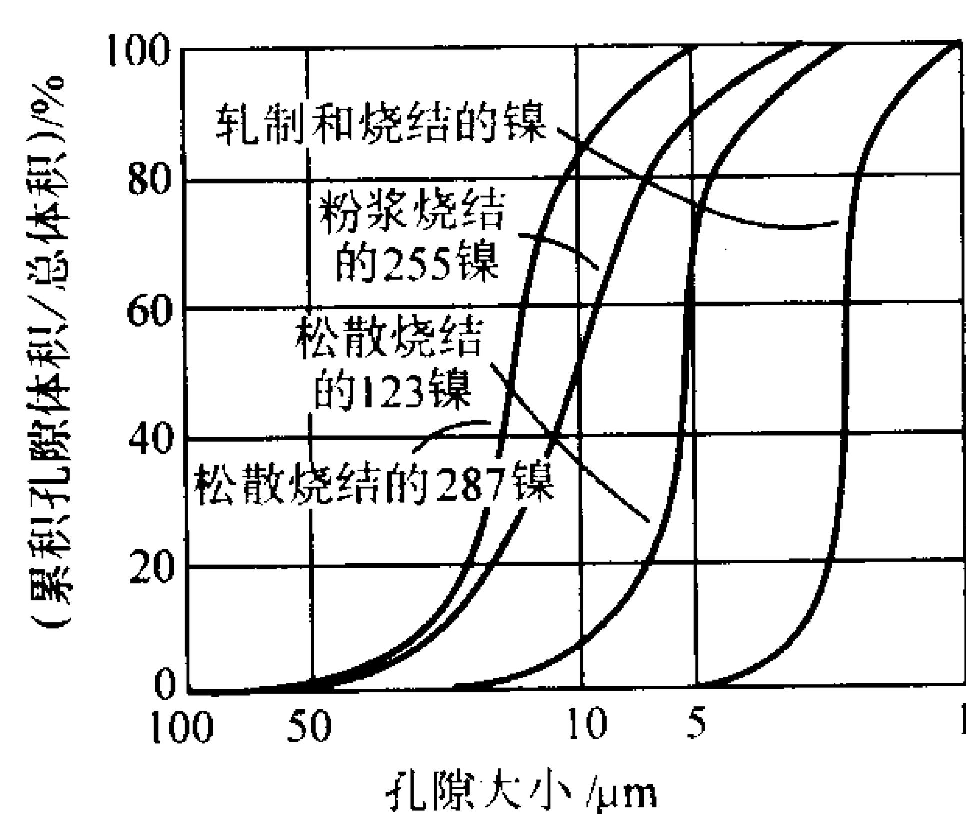


图 4.4-85 多孔性烧结镍结构件中的孔径分布

在生坯的加热过程中，吸附在粉末颗粒表面上的气体会发生脱附挥发。而后，粉末中的碳和氧开始发生反应，形成气体产物，如一氧化碳和二氧化碳。在低温和中温阶段要停留足够长的时间，释放这些气体，并确保在致密化之前发生脱碳反应。对于已达到 96%以上理论密度的坯料，脱碳之后要将烧结温度升高至 1 100～1 200℃。根据烧结温度的高低，烧结时间可在 4～12 h 内变化。

制币带材是另一种应用。在这种用途中，将传统的粉末冶金工艺与传统的金属加工工艺相结合，生产出了一种独特的产品。虽然制币的单个毛坯可以用高速压机由粉末进行压制，但从经济上和生产率方面考虑，用粉末轧制的带材冲压成币坯可能更为有利。用轧制镍粉来生产带材生坯，然后在连续烧结炉中烧结到适当高的密度。密度必须足够高（一般，> 80%理论密度），以便于进行加工处理和制币作业。烧结之后，带材通过热和（或）冷加工加工到全致密并达到最终产品所需要的厚度。

镍粉应具有均匀一致的高流动性和高压缩性，以便能够采用带有自动装粉机构的生产设备，进行大批量生产。虽然，工业上也在使用其它工艺技术生产的粉末，但是，对于这种用途，一般是使用水雾化镍粉。水雾化镍粉一般含有大约 0.1%～0.2%氧。氧大部分存在于颗粒表面或近颗粒表面处。

3.10.3 烧结

1）烧结　对于烧结，可以采用传统的还原性气氛气体(氢、分解氨或燃烧过的天然气)。烧结的目的是提高轧制带坯的强度。要得到最终产品所要求的强度和密度，要适当设计烧结时间－温度制度，并要与轧制的速度相匹配。

在磁性和低膨胀粉末冶金产品的工业生产中，对适于用作电子级高纯镍（高纯度和无杂质）的原料应作同样的考虑。软磁合金，例如生产 Ni－50Fe、Ni－17Fe－4Mo 和 Ni－17Fe－5Cu－4Mo 等合金的原料都是高纯度元素金属粉。将羰基镍粉和铁粉与高纯度铜粉和（或）钼粉机械混合，进行等静压制和在氢气中于 1 200～1 400℃进行烧结。在烧结过程中，密度由压制态的大约 70%增加到烧结态的 90%～95%。烧结气氛气体为液体氢气，入炉时露点大约为－73℃。而后，烧结的坯料再通过热和冷加工变成轧锻产品。

2）烧结气氛的选择　对于给定材料的烧结过程，烧结气氛气体的组成和露点决定了烧结是以还原状态还是以氧化状态进行。Richardson 自由能图可以用来确定正确的条件。例如，镍在 1 000℃进行烧结时，按照自由能的分析，为了防止镍氧化，氢对水和一氧化碳对二氧化碳的比值均须大于 0.01。一种大约含 5%氢，5%一氧化碳，8%二氧化碳，其余为氮气的还原性气体很容易满足这些要求。

然而，如果用活性元素，例如硅、铬、钒、钛、铝、锆、镁和钙对镍进行合金化，为了防止活性元素氧化，需要很高的气体比值。对于铬，氢气以及一氧化碳、二氧化碳的比值都必须大于 8×10^3，才能防止铬的氧化。对于镍铬合金的烧结，需要氢气的露点为－45℃或更低。在加热升温到烧结温度的过程中，必须认真控制时间和温度，以使烧结的材料始终被一种比值符合要求的气氛气体包围。此外，含有氮化物形成元素（例如铬、钛和锆）的合金必须在无氮的气氛中烧结。在一些情况下，可能需要进行真空烧结。

3）非常规烧结工艺　有许多经过改进的压制和烧结工艺，可用来制造金属粉末的致密体，它们在工业上都很重要。

例如，用于表面硬化和钎焊的镍基合金棒，按照美国焊接学会的分类，分为：AWS BNi－1（13%～15%Cr，2.75%～3.50%B，4.0%～5.0%Si，4.0%～5.0%Fe，0.6%～0.9%C，余为 Ni），AWS BNi－3（2.75%～3.50%B，4.0%～5.0%Si，0.5%Fe，余为 Ni），AWS BNi－4（1.5%～2.2%B，3.0%～4.0%Si，1.5%Fe，余为 Ni），ASM BNi－1 的低碳变种以往都是铸造产品。

这些合金能够用这些组成的水雾化粉末更加经济地进行生产。其工艺是，将粉末装于石墨模中，使填充的粉末层达到 50%～60%的理论密度，而后，在一种还原性的气氛中，

于液相线与固相线之间的温度下进行烧结，对于 BNi－1 为 977～1 030℃，对于 BNi－3 为 982～1 038℃，对于 BNi－4 为 982～1 066℃。通常，在烧结温度下会产生 40%～60%黏稠液体。对烧结工艺必须进行控制，使一产生黏稠液体就立即开始冷却。烧结产品通常可达到 85%～95%理论密度。生产的烧结棒长度可达 1 350 mm。在一些用途中，还需要进一步的切削加工，例如需要挤压和拉丝。

高温耐蚀和耐蠕变的粉末冶金镍基高温合金的生产也是一种已确定的实际应用。在这些合金中都有大量的高活性元素存在，使用传统的压制和烧结方法很难将它们制造成完全致密的制品。这些合金粉末是由真空感应熔化的合金用惰性气体（氩）雾化法生产的，因而不含氧和氮。除此之外，这些粉末的过筛和装包套均是在惰性气体（如氩气）中进行的。

用热等静压固结工艺来生产全致密、形状复杂的近终形制品，例如燃气涡轮发动机的盘件，已经成为工业可行的工艺。镍基高温合金粉末的固结工艺有热等静压加锻造、热挤压和挤压加轧制。正在用等离子体喷涂技术，在一任意芯轴上制造表面具有活性金属薄层的空心制品，来生产大型的整体的燃气涡轮发动机的零件。合金粉末通常要过 400 目筛，用低压等离子体将粉末喷涂到酸浸蚀过的钢的预成形件上。

4 反应烧结

在多元系粉末系统的烧结过程中，粉末组元之间会发生各种反应，如化学反应、形成新相、发生相变等。即使在单元系粉末的烧结中，也可能发生材料晶体结构的变化。许多研究和生产涉及到这类烧结过程。为了区别于粉末烧结的基本过程，强调多元系粉末烧结的反应特征，20 世纪 80 年代以来，逐渐形成了反应烧结这一术语。随着材料合成与制备技术，特别是燃烧合成技术的发展，出现了一种特点鲜明并与烧结现象密切相关的自放热、自维持的由元素粉末通过反应合成制备先进材料的技术，也是反应烧结的一种。

本节从广义的反应烧结入手，首先介绍反应烧结的类型；然后着重讨论燃烧合成过程中，具有重要意义的燃烧合成的反应烧结系统和规律。

4.1 反应烧结类型

广义的粉末反应烧结共有 4 种基本类型，如表 4.4-41 所示。类型Ⅰ的反应烧结是单相粉末只发生晶体结构转变的烧结过程，如煅烧 Al_2O_3。当 $\gamma-Al_2O_3$ 被加热到 1 000℃以上时，可能发生几种晶体结构的变化。对于纯的 $\gamma-Al_2O_3$，其低温形态为立方结构，加热温度超过 1 200℃时就开始转化为高温形态的六方结构的 $\alpha-Al_2O_3$。如果有杂质（碱金属氧化物）存在，在 1 200～1 300℃之间形成含有碱金属的铝酸盐，通常称之为六方结构的 $\beta-Al_2O_3$。当加热温度达到 1 400～1 500℃时，$\beta-Al_2O_3$ 开始分解，在 1 600℃转变为 $\alpha-Al_2O_3$。

类型Ⅱ是形成固溶体的烧结过程。可以认为，粉末冶金钢的烧结是类型Ⅱ的反应烧结过程。Fe＋石墨粉以及少量的 Cu、Ni、Mo、P、B、Mn 元素粉或铁合金粉末，经烧结形成 Fe－C 固溶体和合金化的 Fe－C 固溶体。

类型Ⅲ涉及到我们熟知的液相烧结，除了金属系如 Fe－Cu，硬质合金（WC－Co）外，Si_3N_4 基陶瓷和 $ZnO-Al_2O_3$ 的反应烧结也受到日益广泛的重视。

表 4.4-41 粉末反应烧结分类

	反应类型	特征
Ⅰ	$A_1 \rightarrow A_2$	晶型转变
Ⅱ	$A+B \rightarrow \alpha$	形成固溶体
	$A+B \rightarrow \alpha+\beta$	形成固溶体
	$A+B \rightarrow \alpha+$液相	液相烧结
Ⅲ	A_1+液相$\rightarrow A_2+$液相	有相变的液相烧结
	A（固）＋B（液）→AB（固）	瞬时液相
Ⅳ	$A+B \rightarrow A_xB_y$	形成化合物

我们要重点讨论的是类型Ⅳ的反应烧结。在传统的烧结分类中，除了莫来石的烧结之外，压电陶瓷材料如锆钛酸铅（PZT）陶瓷 $Pb(Zr,Ti)O_2$，是这种反应烧结的代表。它是两种氧化物即 $PbTiO_3$ 和 $PbZrO_2$ 之间的反应烧结产物。

如果我们把类型Ⅳ中的 A 和 B 视为两种元素粉末，比如两种金属元素粉末 Ni 粉和 Al 粉，这就归到了我们这一节要着重讨论的燃烧合成反应烧结的概念。它与传统的反应烧结既有联系又有区别，是一种在迅速发展的粉末冶金和陶瓷粉末反应合成、反应烧结的重要研究领域。

4.2 燃烧合成反应烧结

很早人们就发现了某些细的金属粉末混合物，在某一温度下相互反应时，会产生大量的热使系统温度急剧升高甚至达到熔化的现象。Cohn 1959 年把它定义为“放热合金化”，并申请了美国专利。可以形成金属间化合物的两种金属粉末之间，如 Al－Ni，Al－Pb，Al－Pt 的放热反应，于 20 世纪 60 年代末期和 70 年代初在前苏联和美国都得到了广泛的研究。Merzhanov 和 Borovinskaya 1972 年把它归于自蔓延高温合成（Self propagating High temperature Synthesis，简记 SHS）范畴，Harat 等人 1973 年称之为固体中无气反应的蔓延（propagation）和自维持反应（self sustained reaction），Bose 等人 1988 年称之为反应烧结（reactivesintering），Lebrat 等人 1992 年称之为燃烧合成（combustion synthesis），Munir 1993 年由自维持燃烧法（self sustaining combustion method）改称之为自蔓延燃烧法（self propagating combustion method）。

“自维持”的说法，是针对反应过程进行的特点而言的。因为此类粉末之间的反应放热一经开始，就不再需要外热源的供给而自行维持下去。自蔓延的说法不仅是指自维持，还指反应由试样的一端向另一端蔓延。但就金属间化合物的粉末合成过程而言还存在着，一旦反应开始，试样各处同时反应的过程，称之为反应的热爆模式。这种模式的反应也和各处同时进行烧结的过程有类似之处。因此，便有反应烧结的说法。

反应烧结不仅仅是指以粉末为原料合成出所期望的化合物，还应包括产物的致密化。至今，在几百种可以进行自蔓延放热反应的粉末系统当中，对于不加外压能够完成材料合成，同时又可获得高度致密化产物，只有合成目标是某些金属间化合物的金属粉末系统才能实现。

这里，我们把讨论局限于金属粉末之间金属间化合物形成的放热反应，和金属粉末与非金属粉末反应形成陶瓷的放热反应，称之为燃烧合成反应烧结。首先介绍一般燃烧反应合成得不到致密化产物的原因，而后给出可以致密化的燃烧反应烧结的一些特点，最后介绍反应热压和反应热等静压的一些应用和材料性能，以期对反应烧结的新发展有一个基本了解。

(1) 孔隙

1) 燃烧合成过程的孔隙　燃烧合成的产物一般是多孔性的。产生孔隙的原因包括反应剂粉末压坯自身原有的孔隙，反应物和生成物摩尔体积变化造成的孔隙，杂质挥发引起的和热迁移引起的孔隙，以及 Kirkendall 效应造成的孔隙。

反应剂压坯原有的孔隙。由于热传导，一个致密的反应剂粉末压坯不能维持自蔓延过程。就是说，在合成反应蔓延的前沿（又称燃烧波前沿）的温度积累被致密金属压坯的热传导削弱，而不能将下一层反应触发（又称点火）。适合于自蔓延反应的压坯密度大致在 30% ~ 60% 理论密度之间。不考虑其它因素，不加外压，反应剂中的 70% ~ 40% 的孔隙一般会保留在反应产物中。

2) 摩尔体积变化生成的孔隙　在热力学方面，反应产物比反应剂的热力学稳定性要高。它们的键合距离比作为单质的反应剂的键合距离短。因而，反应产物的摩尔体积就比两个反应剂加在一起的摩尔体积小。不加外压时，压坯内就会出现孔隙。表 4.4-42 示出一些陶瓷和金属间化合物反应产物的摩尔体积比反应剂小的百分数。

3) 杂质挥发生成的孔隙　自蔓延反应是固体火焰的燃烧过程。高的反应燃烧温度使某些杂质气化而挥发，这一方面净化了反应产物，另一方面产生了孔隙。计算表明当 Ti 和炭墨粉自蔓延燃烧合成 TiC 时，含有 Mg、Al、Ca、Fe、NaCl、$CaCl_2$、Ba 等杂质，杂质挥发后生成孔隙度。当杂质含量大约为 0.1% 时，杂质挥发生成的孔隙度平均会超过 10%。

4) 热迁移产生的孔隙　恒温下，物质的迁移仅仅取决于浓度梯度。然而，当有温度梯度存在时，即使没有浓度梯度，物质也会发生迁移。这就是所谓的 Soret 效应。对于非自蔓延粉末系统，如单质 Al_2O_3 粉末或 Al_2O_3 - ZrO_2、SiC、B_4C、TiC 复合粉末系统，高的温度梯度（如 Plasma 烧结过程中）会加快烧结的速率。这也是强化烧结的一个途径。但是，对于燃烧合成反应粉末系统，在燃烧波蔓延产生的高温度梯度下空位迁移有可能形成空位的积累和并合，从而形成孔隙。

5) Kirkendall 孔隙　燃烧合成反应烧结并不完全是一个快速反应过程，为了消除快速反应过程中出现的亚稳相，仍然需要适当长时间的慢反应的烧结作用。在这个慢反应过程中，由于成分的不均匀性和组元之间的不等量互扩散仍会产生 Kirkendall 孔隙，即在扩散速率较慢的组元处形成孔隙，造成烧结体膨胀。

表 4.4-42　由元素粉末形成陶瓷和金属间化合物时本征的体积和密度的变化

产物	体积变化（AV）10%	ρ_p/ρ_r ①
$MoSi_2$	-40.6	1.39
SiC	-28.4	1.39
$TiSi_2$	-27.5	—
TiC	-24.4	1.32
WC	-23.8	1.31
TiB_2	-23.3	1.29
NiAl	-12.6	—
TiAl	-5.3	—
Ni_3Al	-5.2	—
ReHf	-2.2	—
$3TiC + 2Al_2O_3$	-22 ~ -28	1.28 ~ 1.39
$3TiB_2 + 5Al_2O_3$	-27 ~ -28	1.37 ~ 1.39
$9Fe + 4Al_2O_3$	-22	1.28
$3Fe + Al_2O_3$	-19	1.23

① ρ_p/ρ_r 是致密的反应产物与反应剂生坯理论密度的比值。

(2) 燃烧合成反应烧结过程

图 4.4-86 是二元相图，示意表示形成化合物 AB 的基本过程。如图所示，在加热成分为组元 A 和 B 的元素粉末混合粉压坯的过程中，当加热温度超过共晶温度时，就会形成相应成分的共晶液相。压坯局部熔化同时反应放热。由于压坯受放热的作用，不断迅速熔化的液相一边向固相区扩展，合金元素 A 和 B 也一边在液相的高扩散通道中扩散。最终形成化合物 AB，同时压坯实现致密化。这是燃烧合成反应烧结的理想过程。当然，能否实现这一理想过程，需要控制许多因素，诸如原料粉末的特性、加热速率、环境气氛、液相量的多少等。目前，已能用这种反应烧结技术或与其它技术组合制备多种含铝的金属间化合物及陶瓷。以下进一步讨论该技术的工艺细节。

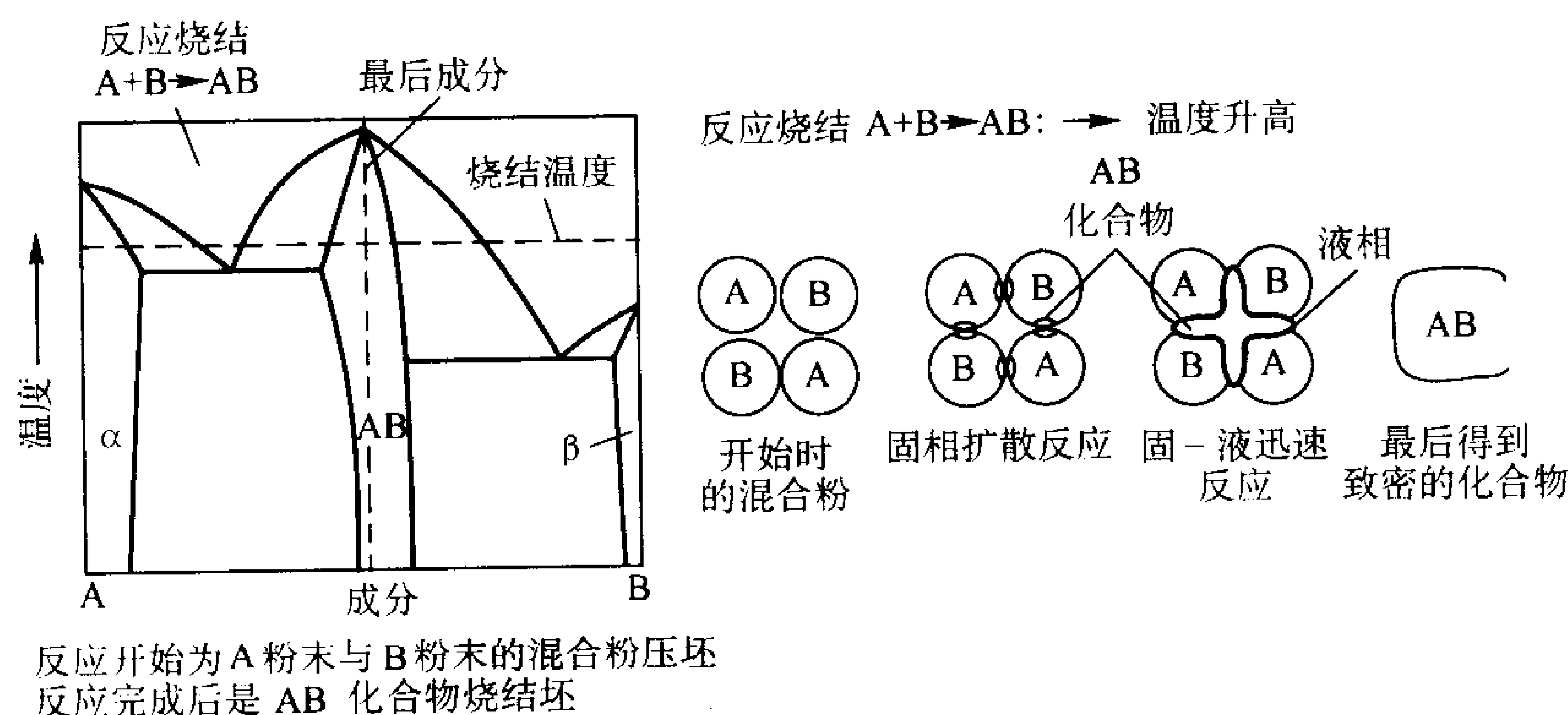


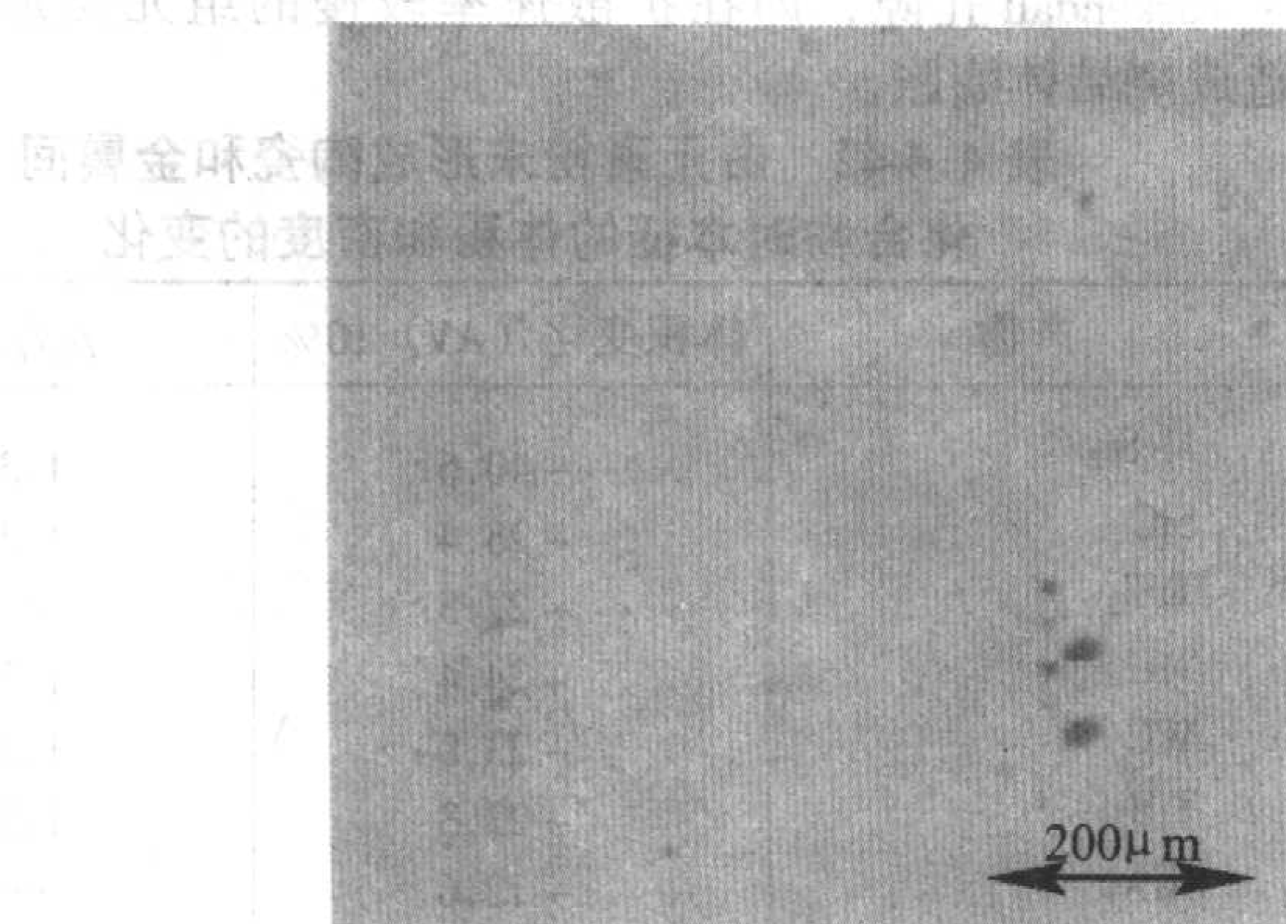
图 4.4-86　二元相图示意图及 A、B 粉末压坯反应烧结制备化合物 AB 的典型过程

(3) 反应烧结致密化

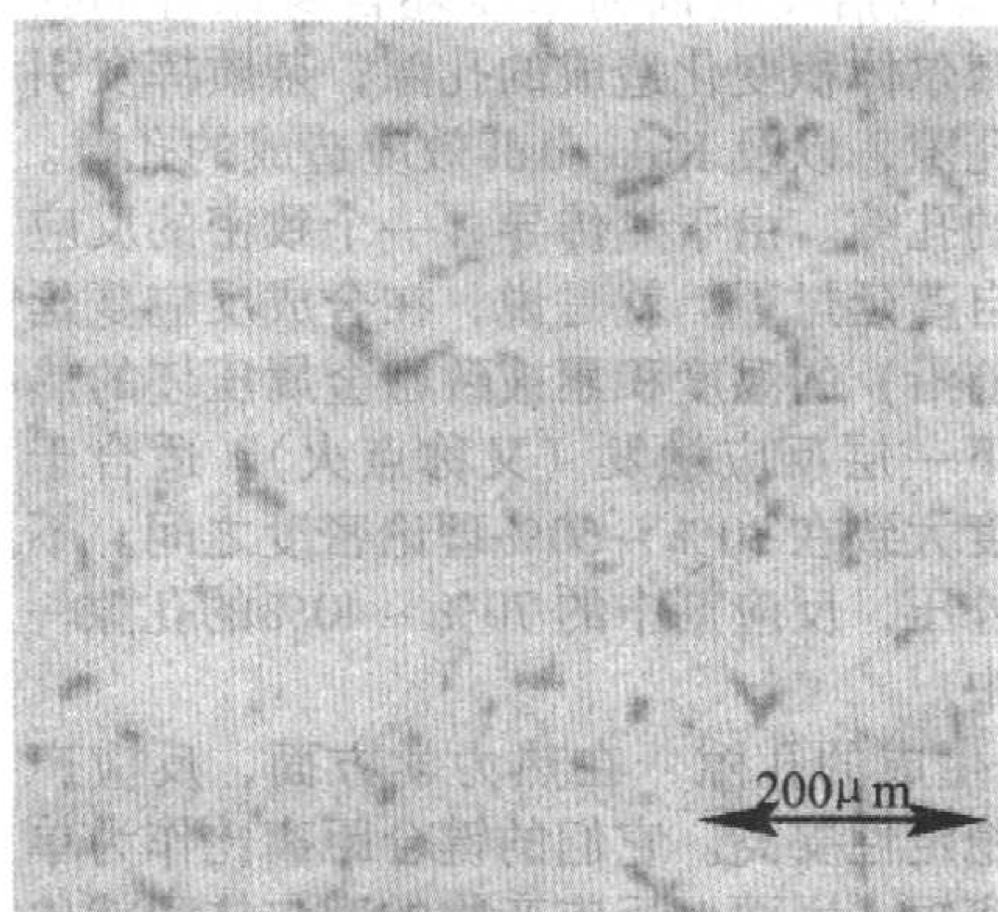
图4.4-87 示出镍粉和铝粉混合粉压坯通过反应烧结（真空中，750℃，15 min）得到的 Ni_3Al 样品（a）抛光截面和（b）腐蚀后的显微组织照片。可以看到反应烧结的 Ni_3Al 样品已相当致密（>97% 理论密度）。其工艺过程为：将称量的铝粉和镍粉相混合，室温下用模具压制成生坯。生坯密度为 70% 理论密度。在真空中，以 20 K/min 的升温速率加热生坯到烧结温度 1 023 K，相当于 Ni_3Al 的熔点（1 660 K）的 60%。生成 Ni_3Al 的放热反应一开始，压坯即强烈收缩致密化。图 4.4-88a 示出试样的热膨胀曲线，图 4.4-88b 示出热差分析曲线，二者清晰地反映了这一特征。

生成 Ni_3Al 反应烧结之所以能够具有很高的烧结体密度，首先是因为生成物 Ni_3Al 的摩尔体积比镍和铝的摩尔体积差不多，仅小 5.2%（表 4.4-42）。反应烧结摩尔体积变化生成的孔隙对燃烧合成产物的孔隙没有大的贡献。其次，在反应烧结的过程中出现了瞬时液相。工艺参数对瞬时液相的

产生、液相量及其分布影响很大，直接决定了合成产物的最终烧结体密度。这些工艺参数包括：原料粉末颗粒尺寸、粉末成分、生坯密度、加热速率及烧结气氛。工艺参数选择合理，烧结产物的密度就会高。

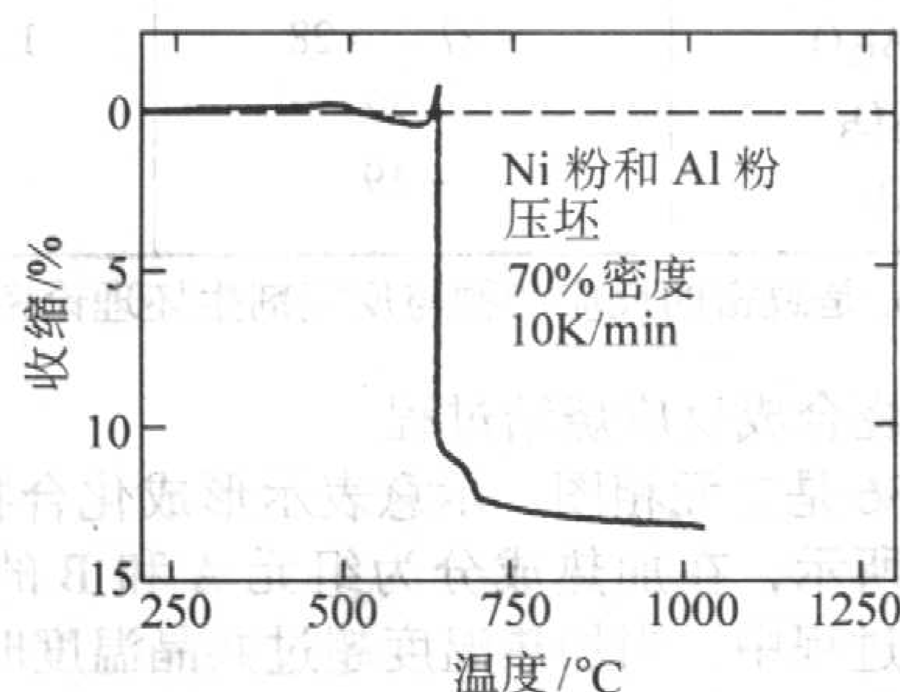


(a) 抛光截面

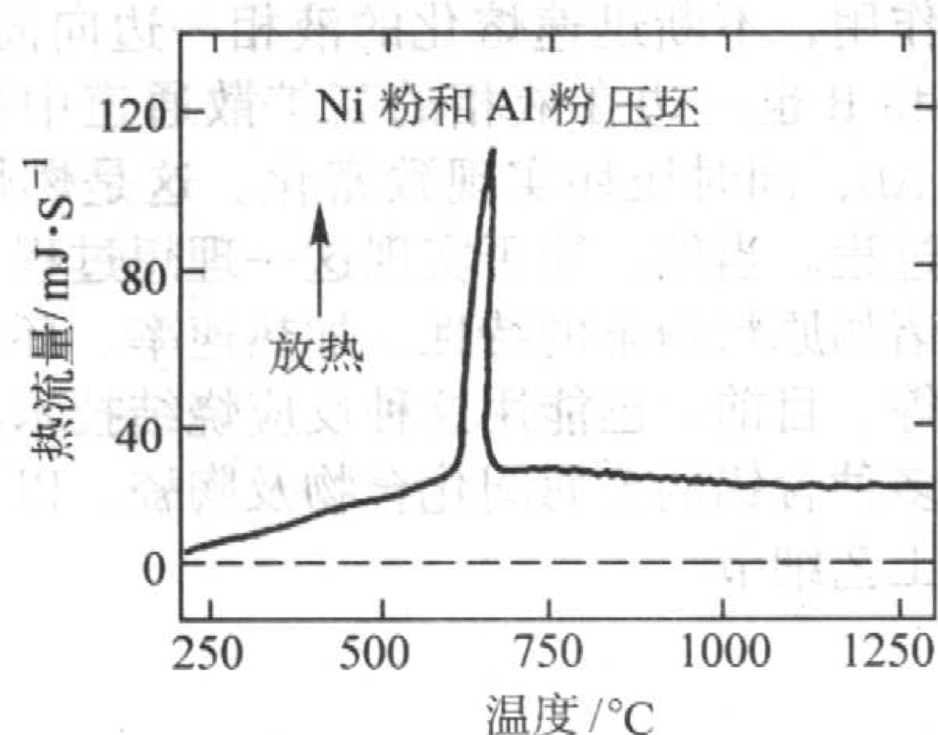


(b) 腐蚀后

图 4.4-87 反应烧结 Ni_3Al 的显微组织（真空中 750℃，15 min）



(a) 热膨胀曲线



(b) 热差分析曲线

图 4.4-88 镍粉与铝粉压坯反应烧结的热膨胀曲线和热差分析曲线

（反应开始的强放热峰对应样品的强烈收缩致密化）

4.3 工艺参数对液相形成的影响

(1) 反应物粉末的粒度

对于一些反应烧结系统的研究表明，作为反应剂粉末的粒度比是一个重要的工艺参数，它决定了液相的分布，直接影响了反应烧结产物的烧结体密度。对于 Ni_3Al 的情况，图 4.4-89 示出粉末粒度比对反应烧结过程的影响。适当选择镍粉和铝粉的粒度，使反应剂压坯内镍粉和铝粉各自都呈连通分布。这时反应剂的接触面积最大。在反应开始阶段，形成瞬时液相和向固相颗粒扩展时，不会形成的大孔隙。而且连通的颗粒分布也有助于颗粒在液相的毛细作用下的重排致密化。相反，如果铝粉颗粒呈不连通分布，反应出现液相时，在铝粉颗粒密集处将形成大的熔池，最终变为大的熔池孔隙。

一般，反应烧结 Ni_3Al 时，镍粉的颗粒尺寸与铝粉的颗粒尺寸之比为 2.4:1 时，可以满足铝的化学计量比的含量要求。铝的体积分数为 34%。有研究表明，当镍粉颗粒尺寸与铝粉颗粒尺寸之比控制在 3:1 时，如使用 45 μm 的镍粉和 15 μm 的铝粉，在真空中，于 620℃ 下烧结 15 min，最终 Ni_3Al 烧结体密度可达 97% ~ 98% 理论密度。如果使用其它反应剂粉末粒度搭配，会降低 Ni_3Al 的烧结体密度，如图 4.4-90a 所示。图 4.4-90b 示出反应烧结 Nb_3Al 时粒度比对烧结体密度的影响与反应烧结 Ni_3Al 时有所不同。

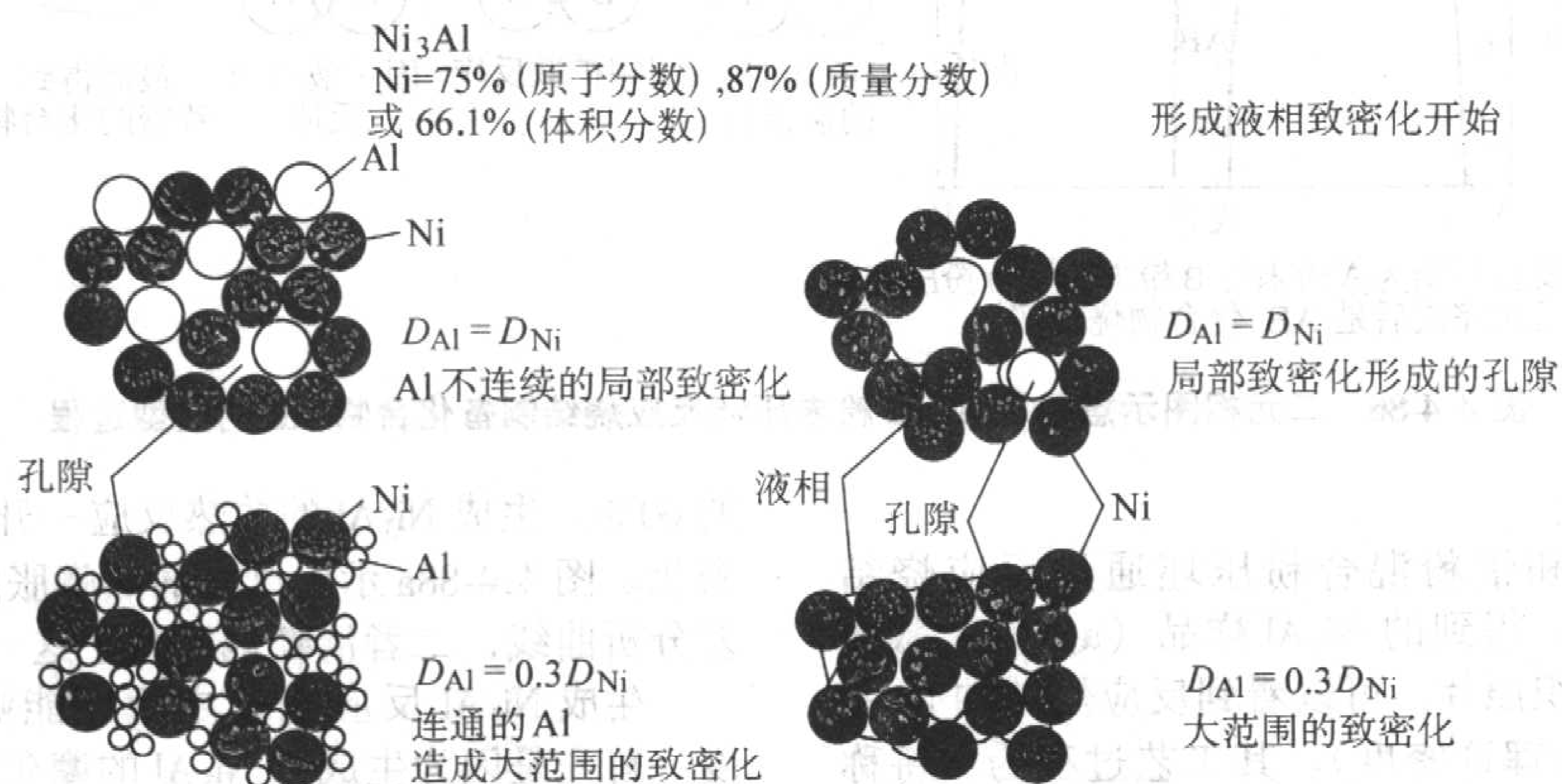
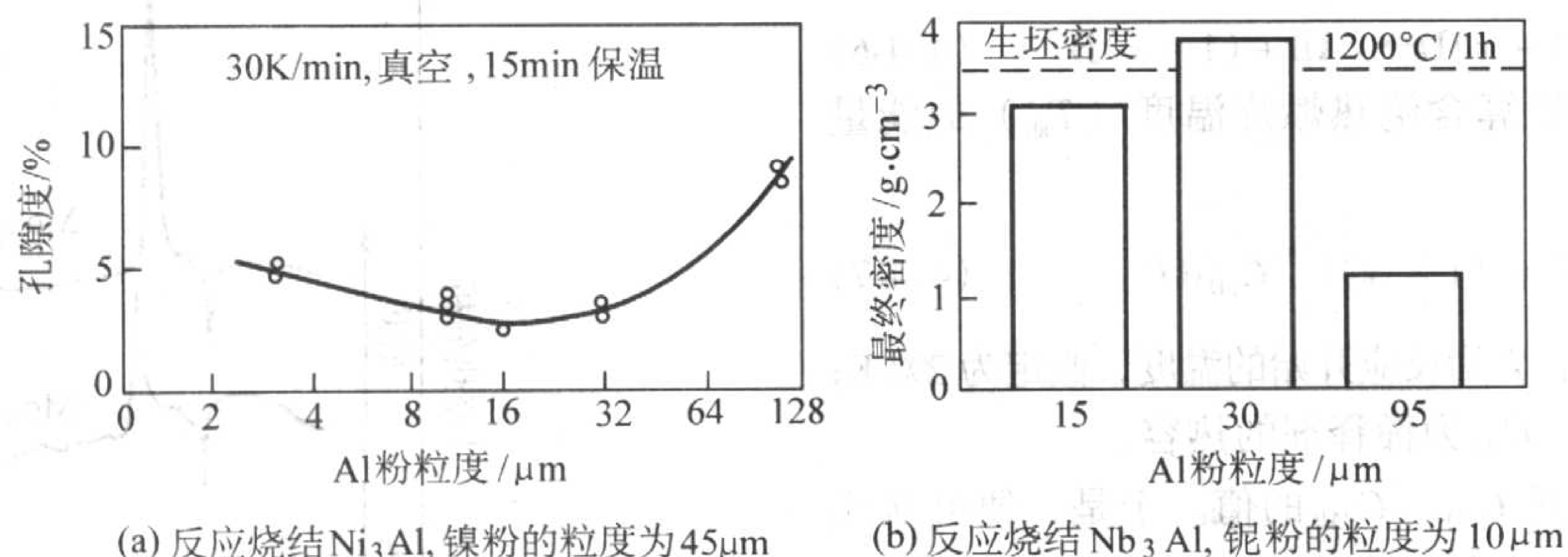


图 4.4-89 粉末粒度对 Ni_3Al 反应烧结过程影响的示意图

对于 Nb_3Al 的反应烧结，铝的化学计量比要求体积分数为74%。反应剂连通性分布要求铌粉颗粒尺寸与铝粉颗粒尺寸之比为1:3，即使用10 μm的铌粉和30 μm的铝粉。此时可得到较致密的 Nb_3Al，其密度为95%理论密度。如果使用的铌粉粒度与铝粉粒度之比为3:1、1:1.5或1:9.5，反应烧结时，样品体积膨胀不会致密化，其内部残留有很大的孔隙。这些大孔隙是前面提到的铝的熔池孔隙。

值得指出的是，并不是调整反应剂粉末粒度之比总能得到高的烧结体密度。对于一些金属间化合物如TiAl、Al_3Ta 和FeAl的反应烧结，不论使用何种粉末粒度比，试样体积总是会膨胀，不能得到致密的反应产物。其原因尚待于进一步研究。



(a) 反应烧结 Ni_3Al，镍粉的粒度为45μm (b) 反应烧结 Nb_3Al，铌粉的粒度为10μm

图4.4-90 铝粉的粒度对烧结体密度的影响

(2) 加热速率

加热速率与烧结气氛对 Ni_3Al 反应烧结烧结体密度的影响示于图4.4-91。应当采用较快的加热速率。因为在慢加热的情况下，反应剂在反应开始前没有互扩散，不易形成低熔点的中间相，不利于形成瞬时液相，最终烧结体密度也低。不在真空下烧结，而在某种烧结气氛气体中烧结会带来两个问题。气氛气体的热导率比真空的热导率高。压坯的反应放热会由于气氛气体的热传导而部分损失。反应烧结放热产生的高温就会降低，妨碍了致密化过程。其次，放热的反应是一个进行得很快的过程，压坯中孔隙内的气体来不及从压坯内挥发出去，成为滞留气体，也妨碍致密化过程的进行。

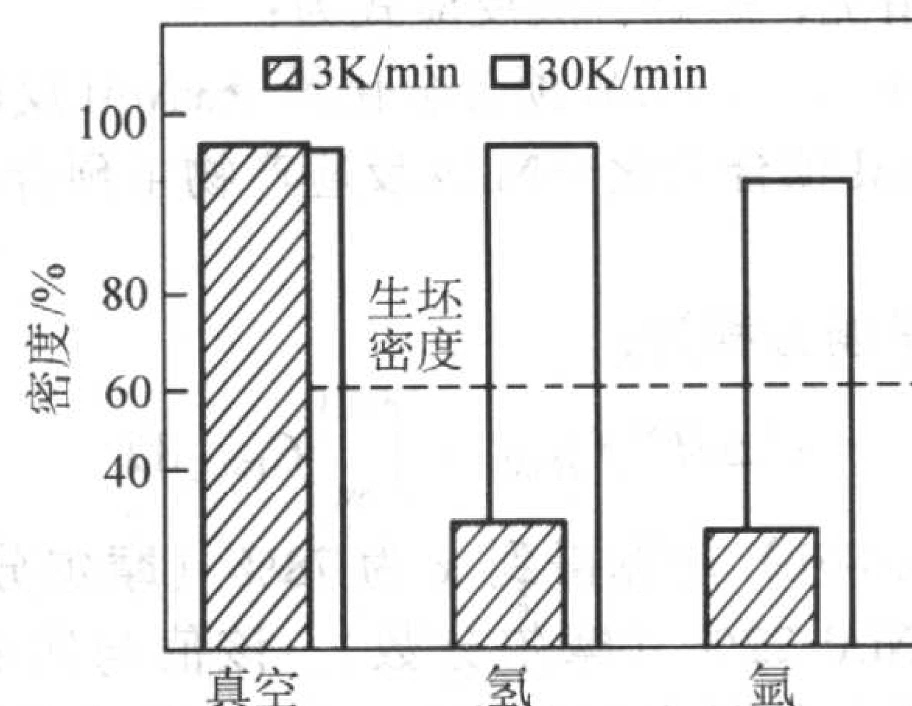
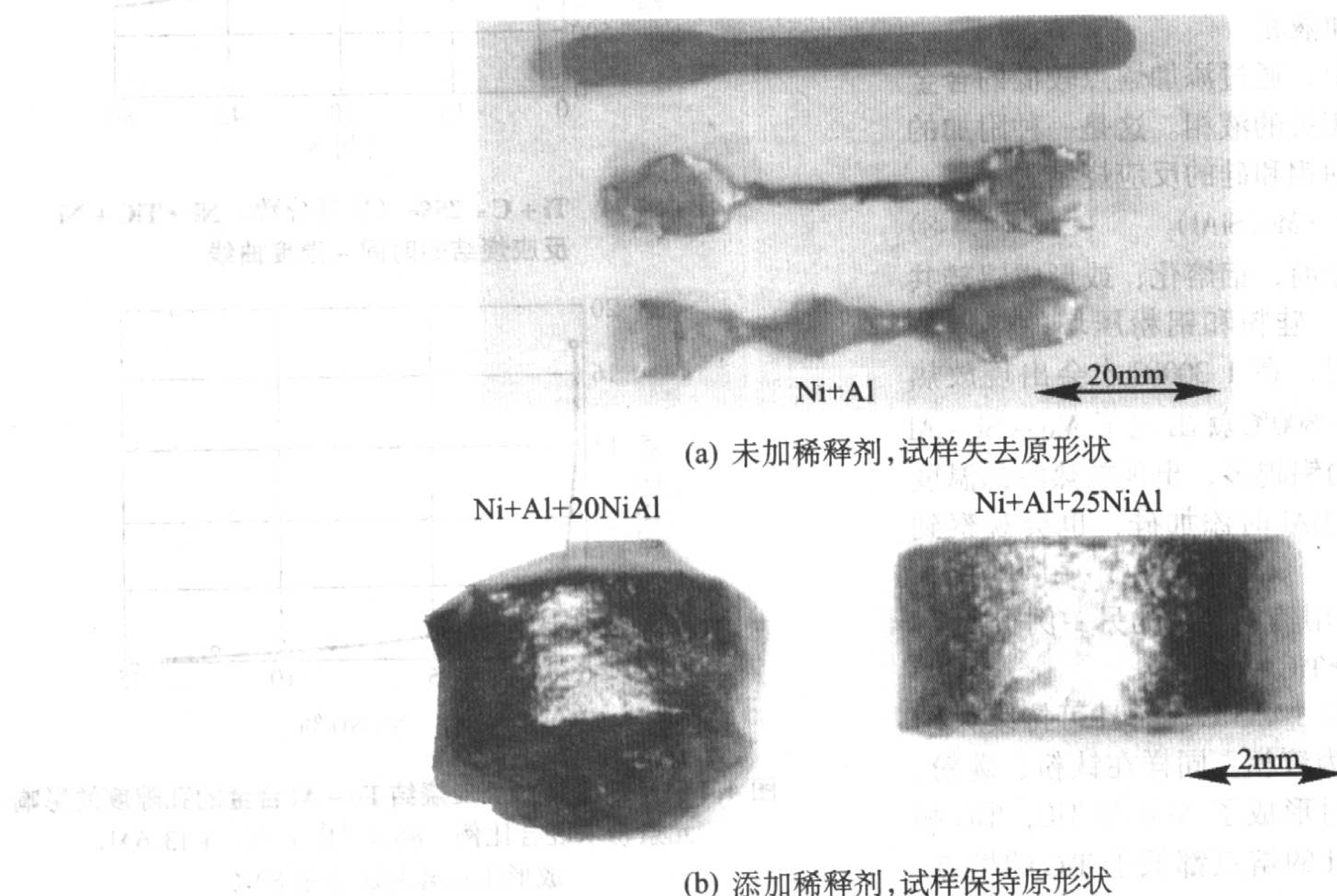


图4.4-91 在3种烧结气氛中，两个烧结速率对应的反应烧结 Ni_3Al 的烧结体密度



(a) 未加稀释剂，试样失去原形状

(b) 添加稀释剂，试样保持原形状

图4.4-92 压制和反应烧结后的NiAl试样的外观照片（真空中，700℃，15 min）

(3) 添加稀释剂防止液相过量

反应烧结过程中如果形成的液相量太多，将使压坯烧结体严重变形。当反应放热的绝热燃烧温度超过生成物的熔点时，就会出现这样的情况。图4.4-92a所示的NiAl燃烧合成的情况即是如此。在原料混合粉中添加不参与反应的稀释剂粉末，是降低反应系绝热燃烧温度，防止压坯严重变形的有效方法。在NiAl的合成中，是添加预合金化的NiAl粉末，粉末不参与Ni粉和Al粉的化学反应，而吸收掉一部分反应

放出的热量，起到稀释热量的作用，降低了体系燃烧放热的最高温度。图 4.4-92b 示出添加了 NiAl 稀释剂粉末的 NiAl 燃烧合成试样保持了较好的形状。当然，对于其它体系，或制备复合材料等情况，一些陶瓷增强体如 TiB_2、Al_2O_3 粉末作为稀释剂加入某种体系中，也可以起到同样的作用。

添加有稀释剂 D 的反应剂 A 与 B 的燃烧合成反应的通式可写为：



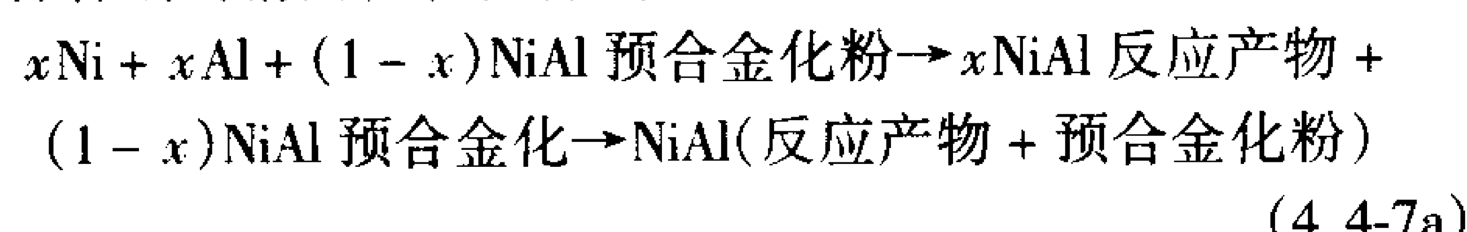
$$xA + xB + (1-x)D \rightarrow xAB + (1-x)D \qquad (4.4\text{-}6)$$

稀释剂的添加量可借用计算含绝热燃烧温度（T_{ab}）的能量平衡方程来计算：

$$x[\Delta H^{T}f]_{AB} = \int_{T}^{T_m} C_{PAB}\,dT + (1-x)\int_{T}^{T_m} C_{pD}\,dT \qquad (4.4\text{-}7)$$

式中，$\Delta H^{T}f$ 为反应放热；T 为反应开始的温度，假定为 298 K；C_{PAB} 为合成产物的热容；C_{PD} 为稀释剂的热容。

可从热力学手册查到 C_{PD}、C_{PAB} 的值。于是，便可从式（4.4-7）计算出合成产物的摩尔分数 x，也就得到了所需稀释剂的摩尔分数（$1-x$）。对于合成 NiAl 以预合金化 NiAl 粉为稀释剂的情况，燃烧合成反应式为：



xNi + xAl + (1 − x)NiAl 预合金化粉→xNiAl 反应产物 +
(1 − x)NiAl 预合金化→NiAl(反应产物 + 预合金化粉)
（4.4-7a）

相应的能量平衡方程为：

$$x[\Delta H^{298}f]_{NiAl} = \int_{298}^{1913} C_{PNiAl}\,dT \qquad (4.4\text{-}7b)$$

由式（4.4-7b）计算得到 x 为 78%（摩尔分数），相当需要稀释剂 NiAl 22%（摩尔分数）。该值与实验符合得很好。计算稀释剂的量有实际意义。对于 NiAl 的情况，准确的添加量可以使合成产物既致密又能保持得到期望的合成产物形状。添加量太少，不足以降低燃烧放出的热量。添加量太多，热量损失太多，产物不致密。

（4）添加合金元素形成附加液相

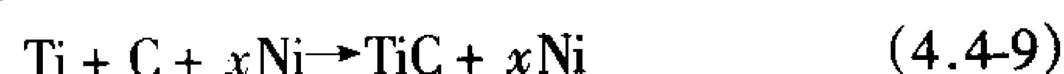
在一些燃烧合成反应烧结中，通过添加熔点较低的合金元素，可形成与反应相关或不相关的液相。这是一种附加的辅助液相。一个例子是添加铝的钼和硅的反应烧结：



$$Mo + 2(Si + Al) \rightarrow Mo(SiAl)_2 \qquad (4.4\text{-}8)$$

在钼和硅的燃烧合成反应开始之前，铝熔化；或形成铝硅共晶液相。图 4.4-93 的元素钼粉、硅粉和铝粉压坯的热差分析曲线表明，单纯形成 $MoSi_2$ 时，在 1 300℃才会出现放热峰；而加了铝的反应，在 700 ~ 800℃就出现了 Mo − Si − Al 的三元化合物的放热峰。添加的铝越多，出现放热峰的温度越低，放出的热越多。当合成 TiAl 时添加硅，也会观察到类似的现象。

合成金属陶瓷 TiC − Ni 是利用辅助液相的另一例子：



$$Ti + C + xNi \rightarrow TiC + xNi \qquad (4.4\text{-}9)$$

该反应的放热温度超过镍的熔点 1 453℃，而且可持续大约 20 s，见图 4.4-94。此时，镍成为液相。同样在钛粉、碳粉、镍粉和铝粉系统中，可发现同时形成了 NiAl 与 TiC，TiC 和 Ni_3Al 的现象。由于 NiAl 和 Ni_3Al 的熔点都低于 TiC 的熔点，所以在 TiC 形成之前，它们都是液相。在主反应之前，添加的合金元素形成了另外的辅助液相。它不仅为反应剂提供了高扩散通道，而且在加压反应烧结中，也更有利于使合成产物致密化。

这里还有一个例子，是添加合金元素可以减少 Kirkendall 孔隙的形成。例如，不加镍，铁 − 铝反应烧结是膨胀的，其中一个原因是存在 Kirkendall 孔隙。因为，铝往铁里的扩散比铁往铝里的扩散快，于是在铝的位置上积累了大量的空位而成为孔隙。用镍取代一定的铁，反应烧结时，镍阻止铝往铁里扩散，减少了铝的扩散速率，均衡了铁 − 铝互扩散的速率，消除了原来铝原位的孔隙。图 4.4-95 给出了镍含量对铁 − 铝反应烧结产物烧结体密度的影响。

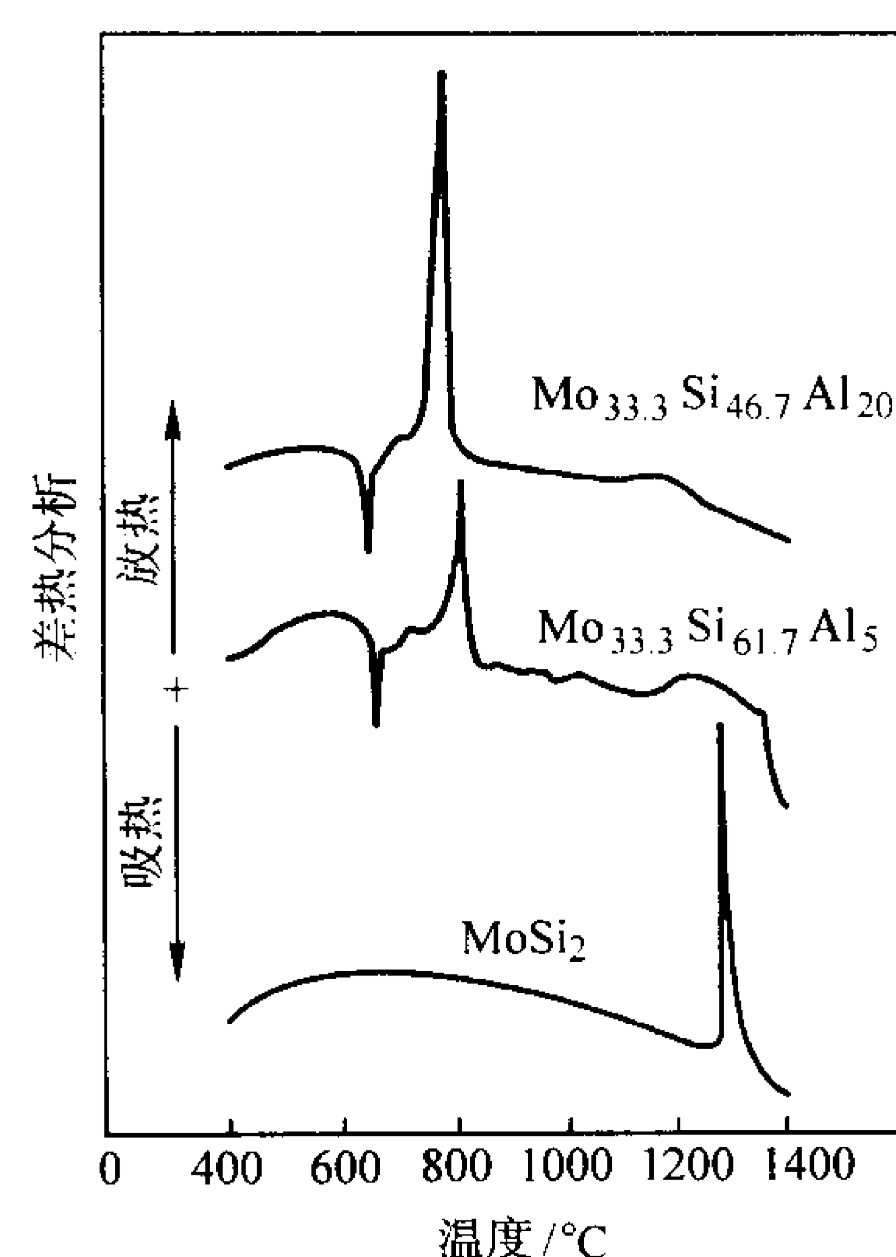


图 4.4-93 由元素钼粉、硅粉和铝粉合成 Mo（Si，Al）$_2$ 的热差分析曲线
添加铝在反应烧结时形成附加液相

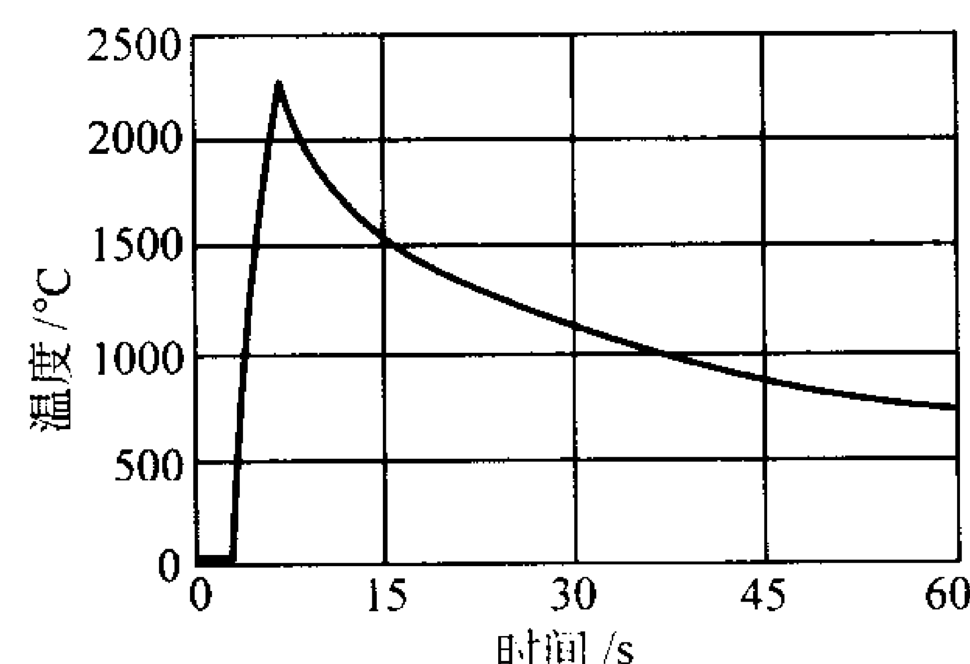


图 4.4-94 Ti + C + 25%（质量分数）Ni→TiC + Ni 反应烧结的时间 − 温度曲线

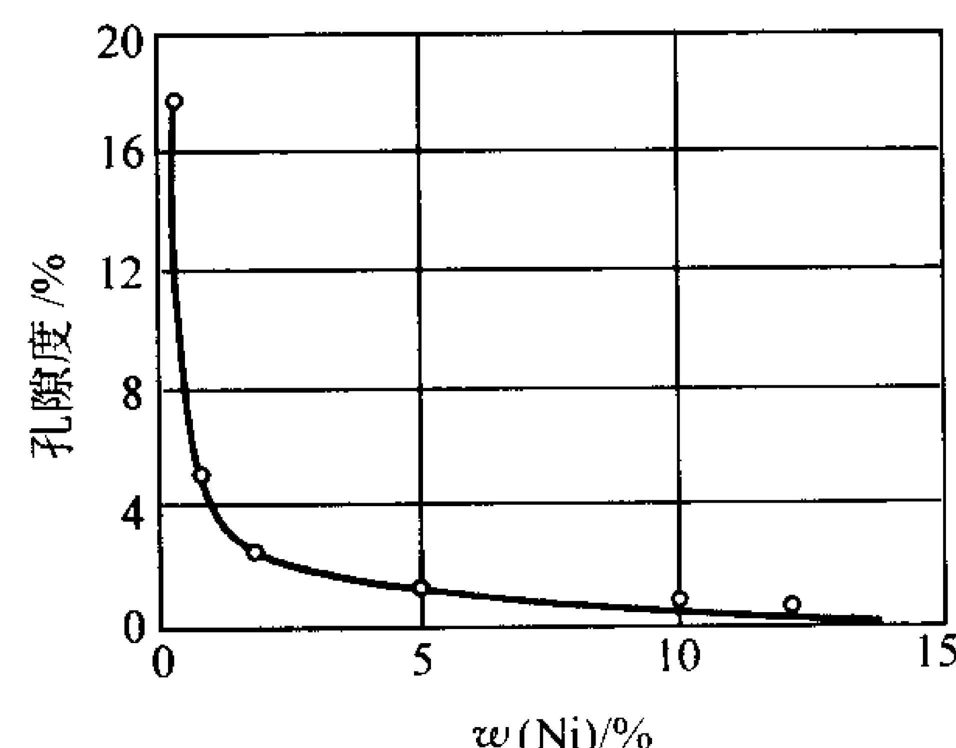


图 4.4-95 镍含量对反应烧结 Fe − Al 合金的孔隙度的影响
元素粉末混合比例：86.4（Fe + Ni） + 13.6Al，成形生坯轧制压下量 80%

（5）生坯成形方式的影响

成形反应剂粉末压坯的方式对产物致密化程度有重要影响。例如，如果轧制 Fe − Al − Ni 粉末时压下量为 80%，650℃，反应烧结 15 min，合成产物是致密的；而在 550 MPa 压制压力下模压同样成分的粉末，反应烧结时，压坯是膨胀的。同样，模压成形 TiAl 的生坯反应烧结时也是膨胀的；而挤压成形的生坯，反应烧结时烧结体密度达到 97%TiAl 的

理论密度。这时，挤压比起重要的作用。挤压比越高，烧结体密度越大，见图 4.4-96。

显然，混合粉末的轧制或挤压成形，增加了生坯反应剂粉末颗粒的接触面积，减小了生坯的孔隙度，改善了铝颗粒的分布结构。这些都有利于减少反应烧结过程中孔隙的形成。

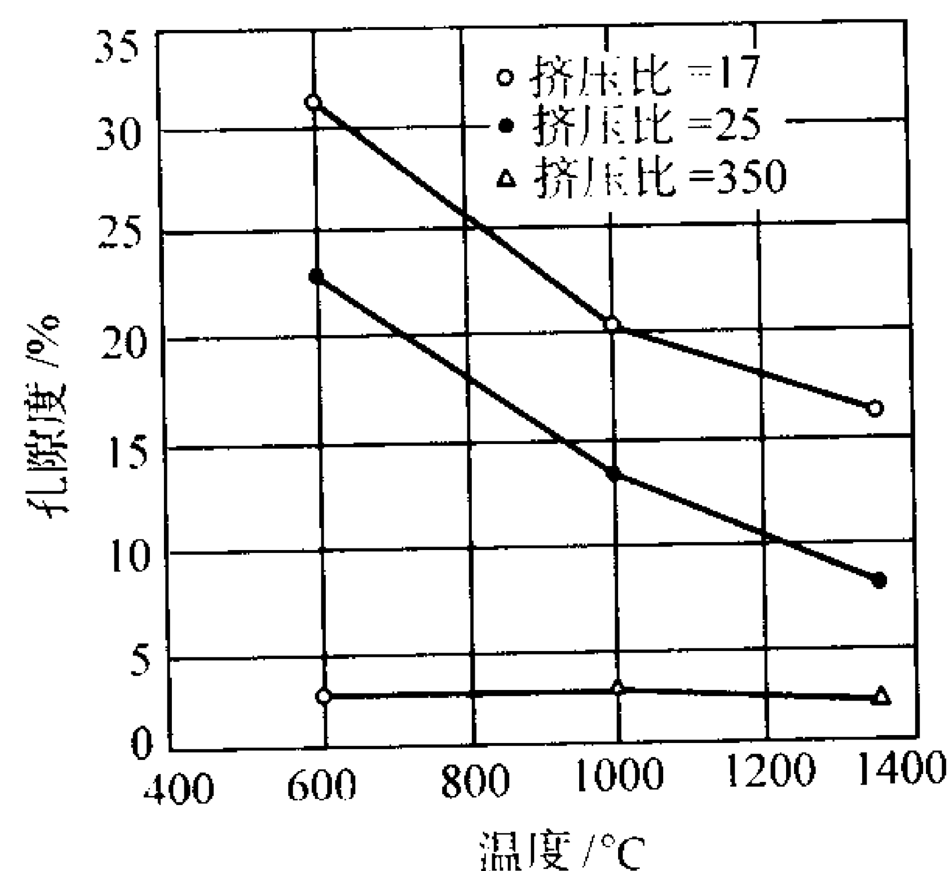


图 4.4-96　TiAl 反应烧结的温度和生坯挤压比对孔隙度的影响

4.4　加压反应烧结

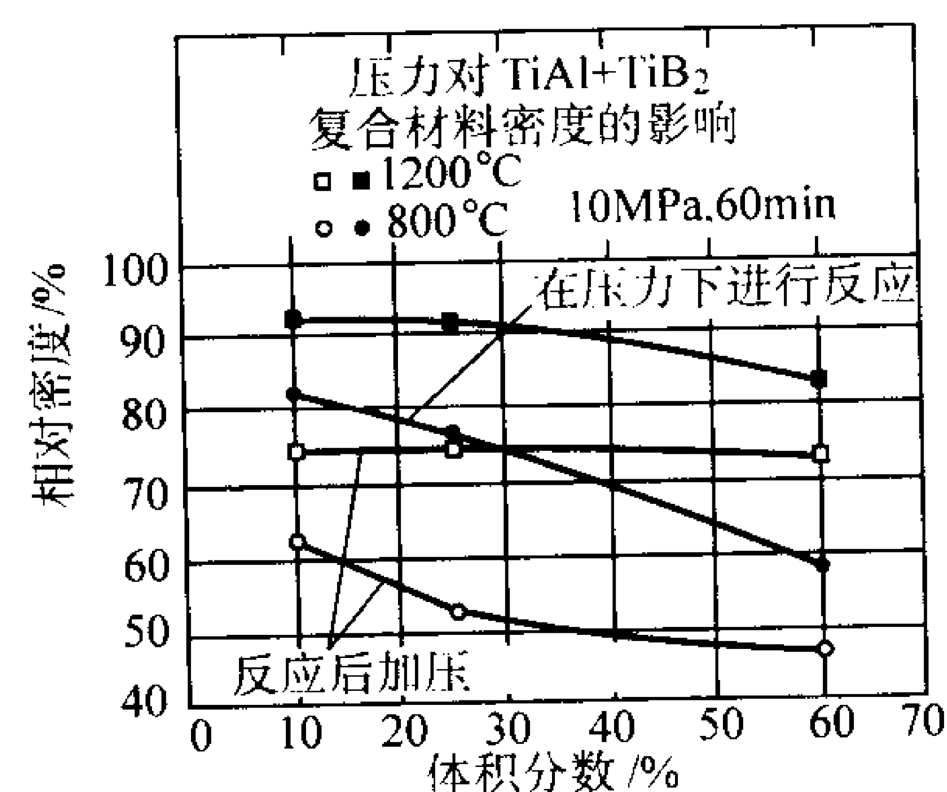
正如在介绍燃烧合成反应烧结一开始提到的，直接用不加压反应烧结制备出致密的合成产物是不多见的。即使是金属间化合物系统，达到了 97% 的理论密度，烧结体内还会有残留孔隙存在。这些残留孔隙对材料的力学性能，特别是拉伸和断裂性能，有决定性影响。因此，要制备全致密的合成产物，通常还要进行后处理，例如热等静压（HIP）。

在反应烧结过程中加压，不是先反应烧结然后再加压，而是反应热压和反应热等静压方案。用此类工艺可更有效地制备全致密燃烧合成材料。图 4.4-97a 示出合成 TiAl－TiB_2 复合材料的反应热压与先反应烧结后热压制备的材料的密度比较。可以发现，对于含 10% TiB_2 的粉末混合物压坯，用先反应烧结后加压合成的材料，其密度仅稍高于 60% 理论密度；而反应烧结同时加压的烧结体密度超过 90% 理论密度。图 4.4-97b 示出反应烧结热压过程中热压机压头运动的距离与热压温度间的关系。该图表明，当温度超过铝的熔点后，形成瞬时液相时，压力迫使液相流入固相颗粒间的孔隙中，使压坯明显地收缩致密化，压机压头明显地向下运动。另一方面，在反应烧结放热温度下，固相颗粒软化，在施加压力的作用下易形变，有利于实现致密化。

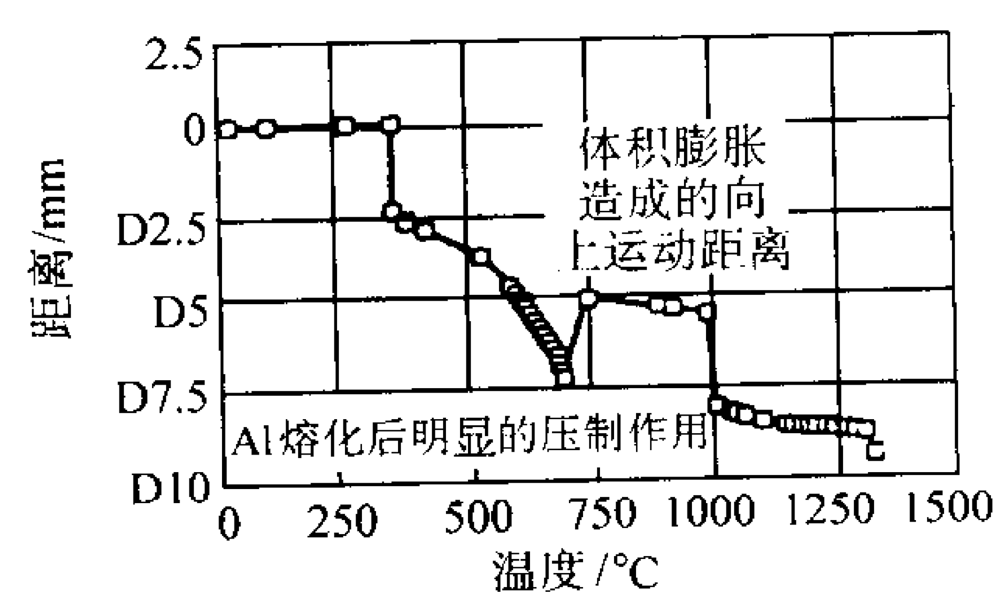
在反应烧结过程中施加压力，可能形成一种成分不均匀的显微组织。已发现，在反应烧结热压 TiAl 和反应烧结热等静压 NiAl 的过程中，产生铝的偏聚。而先反应烧结后加压的烧结体的显微组织中成分是均匀的。假定反应烧结生成的是富铝液相，同时加压，压力会迫使液相流入固相颗粒间的孔隙中；尽管材料致密化了，但是孔隙内液相凝固下来就成为了偏析的富铝相。还发现，先反应烧结后热压的 Ni_3Al 产物是单相的，相对密度为 98%。当同时加压（5 MPa 和 10 MPa）反应烧结时，产物变成了多相的（Al_3Ni，Al_3Ni_2，和没有反应的 Ni）。合成试样越薄，这种现象越严重。进一步分析发现，由于与样品直接接触的热压机压头是水冷的，反应烧结放出的热量通过压机压头部分地热传递损失，反应烧结被快速抑制掉，从而造成了产物的多相和低密度。

已用热压反应烧结（RHP）和反应烧结热等静压技术（RHIP）合成与制备了各种陶瓷、金属间化合物及复合材料。表 4.4-43 列出一些有代表性的例子，其中给出工艺条件、显微组织和室温力学性能。

反应烧结是一个比较复杂的过程。尤其材料的显微组织的形成受反应剂成分、生坯结构和烧结条件等工艺参数的影响。反应剂粉末的连通分布有利于减少反应烧结形成孔隙。反应剂粉末特性（如粒度比）和生坯成形方式（如轧制、挤压或模压）都能改变反应剂的分布。烧结工艺参数如加热速率、烧结气氛、是否加压都明显影响反应烧结过程的进行。用较快的加热速率为宜，因为这可以防止反应剂在放热反应前过度的互扩散而形成固相的中间相。在燃烧合成反应同时加压可以使产物致密化。但应注意，如果反应过程中形成过多的瞬时液相，加压有可能得到不均匀的显微组织。添加稀释剂粉末可以调整反应系统的最高燃烧温度，添加合金元素粉末可以调整反应烧结产生的液相数量。总之，通过选择适当的工艺参数，可以用反应烧结技术制备出大量有广泛用途的新材料和零件。



(a) TiAl-TiB_2 加压反应烧结与先反应烧结后热压的密度的比较



(b) 热压机压头在反应烧结热压过程中的运动

图 4.4-97　加压对反应烧结的影响

5　液相烧结

在足够高的烧结温度下，烧结坯内出现一定量的液相，则该烧结过程就是液相烧结过程。由于液相的形成和铺展，粉末烧结系统的表面能迅速降低，组元的扩散活性明显增加，使烧结的压坯充分致密化甚至达到全致密。由于不施加外压力，在较低的烧结温度下可以得到致密的烧结件，因此，液相烧结的生产成本比其它高密度加压烧结的生产成本低。据估计，超过 70% 的粉末冶金产品的烧结过程是液相烧结或与液相烧结相关。其主要应用领域包括航天、航空材料（粉末钛合金、粉末高温合金），硬质合金（WC－Co、钢结硬质合金），电触头元件（W－Cu、CdO－Ag），电容器材料（$BaTiO_3$

表4.4-43 典型的金属间化合物、合金、陶瓷和复合材料的反应烧结工艺（不加压、反应烧结热压、反应烧结热等静压）显微组织和力学性能

材　料	工　艺	微观组织	室温拉伸特性		
			屈服强度 σ_{ys}/MPa	断裂强度 σ_{UTS}/MPa	断裂前的伸长率 ε_f/%
镍－铝化物					
Ni_3Al	Ni＋3Al：RS：700℃，真空	Ni_3Al97%相对密度	270	270	1
Ni_3Al＋B	Ni＋3Al＋3掺杂 RS：700℃，真空	Ni_3Al 97%相对密度	353	682	12
	Ni＋3Al＋3掺杂 RHIP：800℃，0.5 h，104 MPa	Ni_3Al，Ni_5Al_3 100%相对密度	265	727	10
	Ni＋3Al＋3掺杂 RHIP：1 100℃，1 h，170 MPa	Ni_3Al，Ni_5Al_3 100%相对密度	494	677	2
	Ni＋3Al＋3掺杂 RHIP：1 100℃，1 h，170 MPa＋HT	Ni_3Al 100%相对密度	591	827	5
Ni_3Al	Ni＋3Al；RS：620℃，15 min（加热速率60 K/min）	Ni_3Al：98%相对密度	—	—	—
	Ni＋3Al；CS＋HP：550℃，25 MPa Ti＋B，在550℃开始反应	Ni_3Al：98%相对密度	—	—	—
Ni_3Al＋B	Ni＋3Al＋掺杂；RHP：1 250℃	Ni_3Al 98.6%相对密度	401	401	0.3
Ni_3Al＋B＋3.56%（体积分数）Al_2O_3颗粒	Ni＋3Al＋掺杂＋Al_2O_3；RHP：1 250℃	Ni_3Al，Al_2O_3 99%相对密度	521	625	4.7
Ni_3Al＋B＋6.88%（体积分数）Al_2O_3颗粒	Ni＋3Al＋掺杂＋Al_2O_3；RHP：1 250℃	Ni_3Al，Al_2O_3 98.7%相对密度	486	486	0.9
Ni_3Al＋20%（体积分数）Y_2O_3颗粒	Ni＋3Al＋Y_2O_3：RHIP：800℃，1 h，170 MPa	Ni_3Al，Y_2O_3 100%相对密度	—	464	—
NiAl	Ni＋Al＋25%（质量分数）NiAl：RS：700℃，15 min 真空	NiAl 100 相对密度	—	—	—
	Ni＋Al＋20%（质量分数）NiAl：RS＋HIP：1 200℃，172 MPa，1 h	NiAl 100%相对密度	135	154（800℃）	14
NiAl＋20%（体积分数）TiB_2颗粒	Ni＋Al＋20%（质量分数）NiAl＋TiB_2：RS＋HIP：1 200℃，172 MPa，1 h	NiAl，TiB_2 100%相对密度	344	344（800℃）	0
NiAl＋10%（体积分数）Al_2O_3取向短纤维	Ni＋Al＋Al_2O_3RS＋HIP：1 200℃，172 MPa，1 h	NiAl，Al_2O_3 100%相对密度	142	163（800℃）	3
铁－铝化物					
Fe_3Al	Fe＋3Al；RHIP：1 000℃，140 MPa	Fe_3Al 100%相对密度	759	759	0
Fe_3Al＋5%Cr	Fe＋3Al＋5Cr. RHIP＋24 h/1 100℃/＋HIP 1 100℃/207 MPa/＋2 h/750℃油淬	Fe_3Al 100%相对密度	857	1 095	7
Fe_3Al	Fe＋3Al；RHP 1 250℃	Fe_3Al 98.2%相对密度	404	521	0.3
钛－铝化物					
TiAl	Ti＋Al：挤压（$R=350$）＋RS：1 350℃，6 h	TiAl 98%相对密度	—	—	—
Ti－50Al	Ti＋Al：挤压（$R=14$）＋RHIP：1 100℃，2 h，150 MPa	TiAl；Ti_3Al 100%相对密度	450	750（700℃）	—

续表 4.4-43

材料	工艺	微观组织	室温拉伸特性		
			屈服强度 σ_{ys}/MPa	断裂强度 σ_{UTS}/MPa	断裂前的伸长率 ε_f/%
Ti－49Al	Ti＋Al：挤压（$R=14$）＋RHIP：1 000℃，3 h，200 MPa＋HT：1 250℃，3 h	TiAl；Ti_3Al 100%相对密度	380	710	—
	Ti＋Al：挤压（$R=14$）＋RHIP：1 000℃，3 h，200 MPa＋HT：1 250℃，3 h	TiAl；Ti_3Al 100%相对密度	300	750（700℃）	—
Ti－48Al－2Cr	Ti＋Al＋Cr．挤压＋RHIP：1 100℃，3 h，125 MPa	TiAl；Ti_3Al 100%相对密度	700	1 500	0.2
	Ti＋Al＋Cr．挤压＋RHIP：1 100℃，15 min，125 MPa	TiAl；Ti_3Al 100%相对密度	650	1 500（500℃）	0.25
TiAl－Ti_5Si_3	Ti＋Al＋Si：RHP：1 300℃，15 min，6.5 MPa	TiAl；Ti_3Al；Ti_5Si_3	—	—	—
TiAl－TiB_2	Ti＋Al＋B：RHP：1 300℃，15 min，6.5 MPa	TiAl；Ti_3Al；TiB_2	—	—	—
TiAl－TiC	Ti＋Al＋C：RHP：1 300℃，15 min，6.5 MPa	TiAl；Ti_3Al：TiC	—	—	—
（Al，Cr）$_3$Ti	Al＋Ti＋Cr．RHIP：1 250℃，2 h，173 MPa	$Al_{66}Cr_9Ti_{25}$ 100%相对密度	470	1 360（压缩）	14
其他金属间化合物					
$MoSi_2$	Mo＋2Si：RHP：1 600℃，45 min，36 MPa	$MoSi_2$ 89%相对密度	—	—	—
Mo（Si，Al）$_2$	33Mo＋46.7Si＋20Al：RHP：850℃，15 min，30 MPa	Mo（Si，Al）$_2$，Mo，Mo_3Si，90%相对密度	—	—	—
$NbAl_3$	Nb＋3Al：RHIP：1 200℃，4 h，173 MPa	$NbAl_3$，$NbAl_2$＞98%相对密度	—	—	—
$NbAl_3$	Nb＋3Al：RS：1 200℃，1 h	$NbAl_3$ 95%相对密度	—	—	—
陶瓷与金属陶瓷					
TiC	Ti＋C：燃烧合成	TiC 50%相对密度	—	—	—
	Ti＋C：RHP：1 600℃，27.6 MPa	TiC 95%相对密度	—	—	—
SiC	Si＋C：高压燃烧合成 3 GPa	βSiC 90%相对密度	—	—	—
TiB_2	Ti＋2B：高压燃烧合成 3 GPa	TiB_2 95%相对密度	—	—	—
TiB_2/SiC－Ni	TiH_2＋Si＋B_4C＋2%（质量分数）Ni：RHP：2 000℃，1 h，30 MPa	TiB_2，SiC，Ni 99%相对密度	—	K_c(SENB)＝6.6 MPa $\sqrt{m\sigma_F}$ 三点弯曲＝496 MPa	—
TiB_2/SiC	TiH_2＋Si＋B_4C：RHP：2 000℃，1 h，30 MPa	TiB_2，SiC，Ni 99%相对密度	—	K_c(SENB)＝8.7 MPa $\sqrt{m\sigma_F}$ 三点弯曲＝330 MPa	—
TiB_2－Al	TiH_2＋AlB_2：RHP：1 500℃，34 MPa	TiB_2－Al	—	—	—
TiC－NiAl	Ti＋C＋Ni＋Al：RHP：21 MPa	TiC，NiAl94－100%相对密度	—	—	—

注：K_c 临界应力强度；OF 断裂应力；SENB 单边缺口弯曲试验；CS 燃烧合成；HIP 热等静压；HP 热压；RHP 反应热压；RS 反应烧结；RHIP 反应热等静压；HT 热处理。

$-LiF-MgO$、$SrTiO_3-SiO_2$），金刚石工具（金刚石－金属），陶瓷刀具（$Al_2O_3-Ni-Mo$、Si_3N_4，Sialon），永磁体（$SmCo_5-Cm$、$Fe-Al-Ni-Co-Cu$），软磁材料（$Fe-P$、$Fe-Si$），军工和X射线屏蔽材料（高比重合金 $W-Ni-Fe$、$W-Ni-Cu$），核燃料材料（UO_2-Al、Al_2O_3），烧结钢（$Fe-Cu-C$），粉末冶金高速钢（$Fe-Cr-W-V-Mo-C$），瓷釉（$K_2O-Al_2O_3-SiO_2$），耐火材料（$MgO-CaO-SiO_2$、$Al_2O_3-MgO-SiO_2$），摩擦材料（$Fe-C-Cu-Sn$、$Cu-Sn-SiO_2$），过滤器（$Cu-Sn$），和颗粒复合材料（碳化物－金属，硼化物－金属）。

液相烧结分为两大类。一类是仅在很短的烧结时间内出现很少量液相的烧结，叫做瞬时液相烧结，如烧结Fe粉与Cu粉的混合粉压坯时，有少量铜的熔化并进行扩散。另一类是在较长时间内有较大量液相存在的烧结，如硬质合金和高比重合金的烧结过程。在某些系统中，即使有液相存在，粉末组元之间的互溶度也很低，如W－Cu和Mo－Cu系，需要加入活化剂强化烧结过程，这是一种活化了的液相烧结过程。

对于某一粉末材料系统，决定烧结过程能否出现液相的关键内在因素是表面能、溶解度和扩散性。本节简要讨论液相烧结的基本概念，并介绍其工业生产的一些应用实例。

5.1 热力学和动力学因素

1）表面能　液相烧结过程是系统表面能降低的过程。烧结过程中一旦出现液相，烧结体的显微组织则由三相组成：固相、液相和孔隙中的气相。

系统的总表面能由固－气表面能和固－液表面能组成。随着液相润湿固相，液相在固相颗粒表面铺展，原来的固－气表面能被固－液表面能替代。固－液表面能肯定小于固－气表面能，因此，粉末烧结系统的总表面能将降低。

固相被液相润湿与否，与其相应的接触角大小有关。假定固－气界面能为 λ_{SV}，固－液界面能为 λ_{SL} 和液－气界面为 λ_{LV}，则接触角可表示为：

$$\theta = \arccos\left(\gamma_{SV}-\gamma_{SL}/\gamma_{LV}\right) \quad (4.4\text{-}10)$$

可见，接触角取决界面能（或称表面能）之差，而不是单一地取决于某个界面能的绝对值。$\theta=0$ 时，固－液完全润湿，$0<\theta<90°$时，部分润湿；$\theta>90°$时，润湿很差。

表面的杂质对界面能和接触角都有很大影响，因而也可显著改变固－液的润湿性。清洁的固相表面有利于润湿。如果固相可少量地溶于液相，也能促进二者之间的润湿。固－液相润湿性好是液相烧结顺利进行的先决条件之一。如果固－液相润湿性差，在烧结过程中液相将被从压坯中挤出，或压坯体积发生膨胀。

液相润湿固相时，在固－固界面与液体交会处形成的夹角叫做两面角，例如，两个晶粒之间的界面（晶界、或颗粒间界）与液相交会处形成的夹角，如图4.4-98所示。两面角是固－液系统的特性。当液相与3个晶粒在交会处相遇时，两面角会有多个不同的值。当两面角为30°、60°、120°、150°、180°时，液相可以稳定地以一定形状保留在3个晶粒的交会处。当两面角为0°时，液相将沿晶粒的晶界侵入，使3个固体晶粒彼此分离。可以说，两面角对液相的分布和走向有至关重要的影响。

由此可以得知，在本质上，是表面能决定了粉末压坯液相烧结时烧结体显微组织的形成和演变。例如，液相烧结的烧结体的显微组织的一个特征，是由固－固颗粒接触面积决定的连接度，和在二维横截面观察到的连通度，即每个晶粒的接触点数目。二者互有关连，都与固相体积分数、两面角及晶粒尺寸比密度相关。这些显微组织的特征参数影响着液相烧结材料的电导率、强度、延性、弹性、尺寸稳定性和热特性。

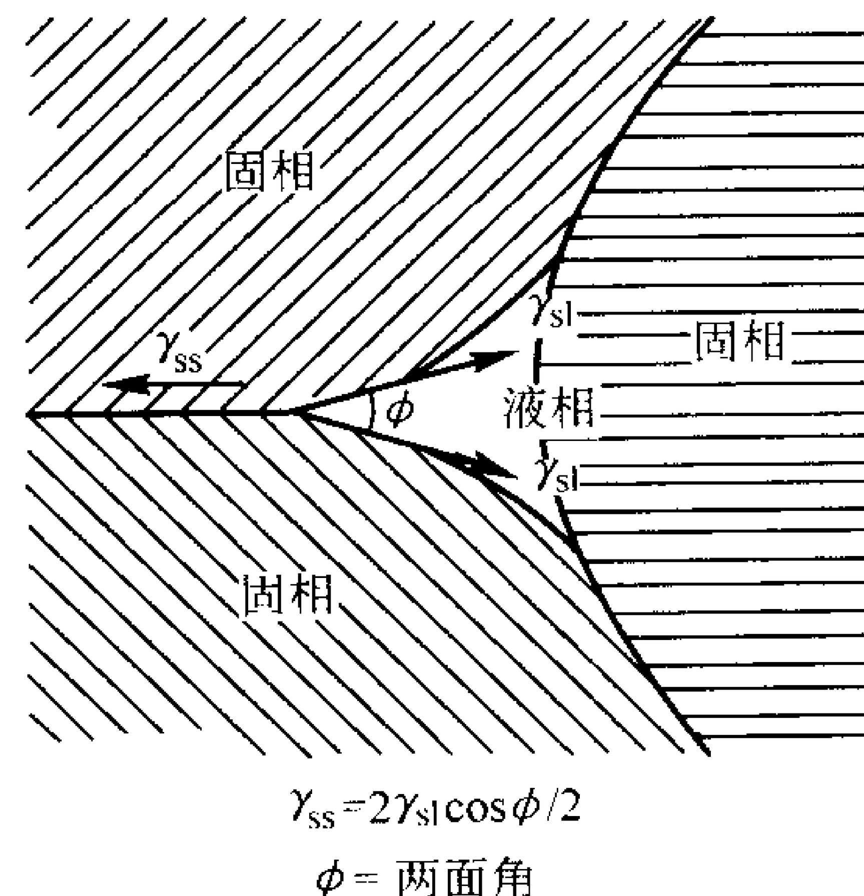


图 4.4-98　有液相存在时两个晶粒交汇处两面角及表面能的平衡

一般而言，一个成功的液相烧结过程，特别是当固相体积分数大于65%时，需要固相在液相有一定的溶解度。这为溶解－再沉淀过程提供了条件，使颗粒堆积得更致密，烧结体密度更高。相反，一般不希望液相在固相中有溶解度。因为这种溶解会随着液相向固相颗粒内扩散造成固相的体积膨胀，同时在液相原来的位置处形成大的孔隙，而这些大孔隙很难在尔后的烧结过程中被消除掉。不过，若烧结出现的是瞬时液相，并能有效控制其数量及扩散过程的话，对于某些系统，如Cu－Sn、Cu－Zn系统，似乎液相在固相中的适度溶解会赋予材料一些独特的性质。图4.4-99示出两种溶解度对烧结压坯致密化或体积膨胀的影响。

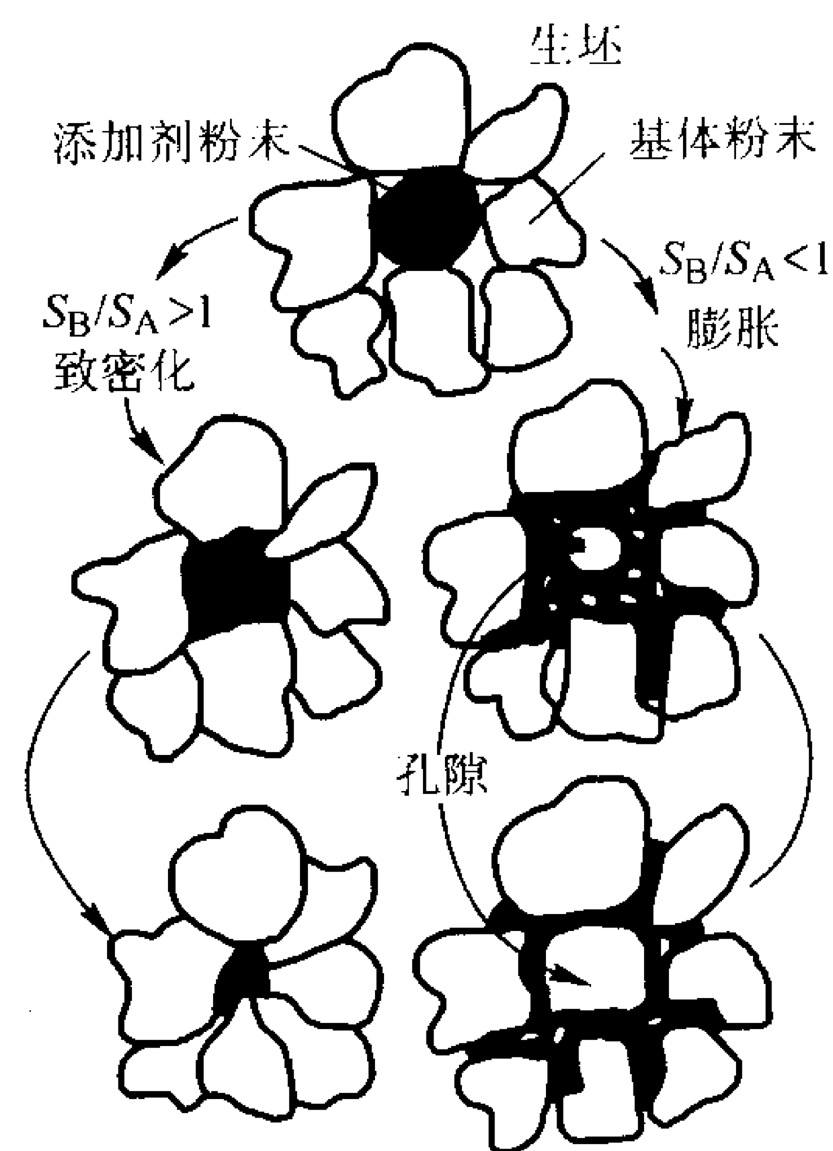


图 4.4-99　液相烧结过程中溶解度对致密化和膨胀的影响

为了能够估计液相烧结过程中烧结压坯体积是收缩还是膨胀，建立了一个溶解度比的参数，即固相在液相溶解度与液相在固相溶解度的比值。表4.4-44给出了不同系统的溶解度比值，可以发现如果这个比值大，烧结压坯将收缩。这个值小，烧结坯将膨胀。具体体积变化多少取决于具体烧结工艺参数的设定。

表 4.4-44 溶解度对液相烧结过程致密化的影响

基体	添加剂	溶解度比（原子分数）/%	体积变化
Al	Zn	0.004	膨胀
Cu	Al	0.1	膨胀
Cu	Sn	0.001	膨胀
Cu	Ti	4	收缩
Fe	Al	0.02	膨胀
Fe	B	7	收缩
Fe	Cu	0.07	膨胀
Fe	Sn	0.01	膨胀
Fe	Ti	3	收缩
Mo	Ni	20	收缩
Ti	Al	0.000 3	膨胀
W	Fe	5	收缩

可用相图分析液相烧结系统组元的溶解度关系和某些特征。图 4.4-100 示出一个理想的液相烧结二元系相图。如图所示，二元共晶温度越低，出现二元共晶液相所需的烧结温度就越低。该相图没有中间相形成，这有利于液相烧结。因为如果有中间相形成，而且是高温型中间相的话，它将降低组元的扩散速度；若在冷却过程中形成中间相，则它是脆性相，将降低烧结材料的力学性能。相图还表示出合金元素或杂质是否易于在晶界处偏聚。例如，液相线与固相线分离的越开，液相线、固相线走向越陡，合金元素或杂质越容易在晶界处偏聚。烧结温度恰好高于共晶温度，有利于生成共晶液相，如在图 4.4-100 所示的 L+β 区的液相温度点会生成 α+β 共晶液相。图 4.4-101 示出一种典型的液相烧结材料的显微组织。在液相基体内分布着大小不一的晶粒。两面角决定了晶粒的接触程度。

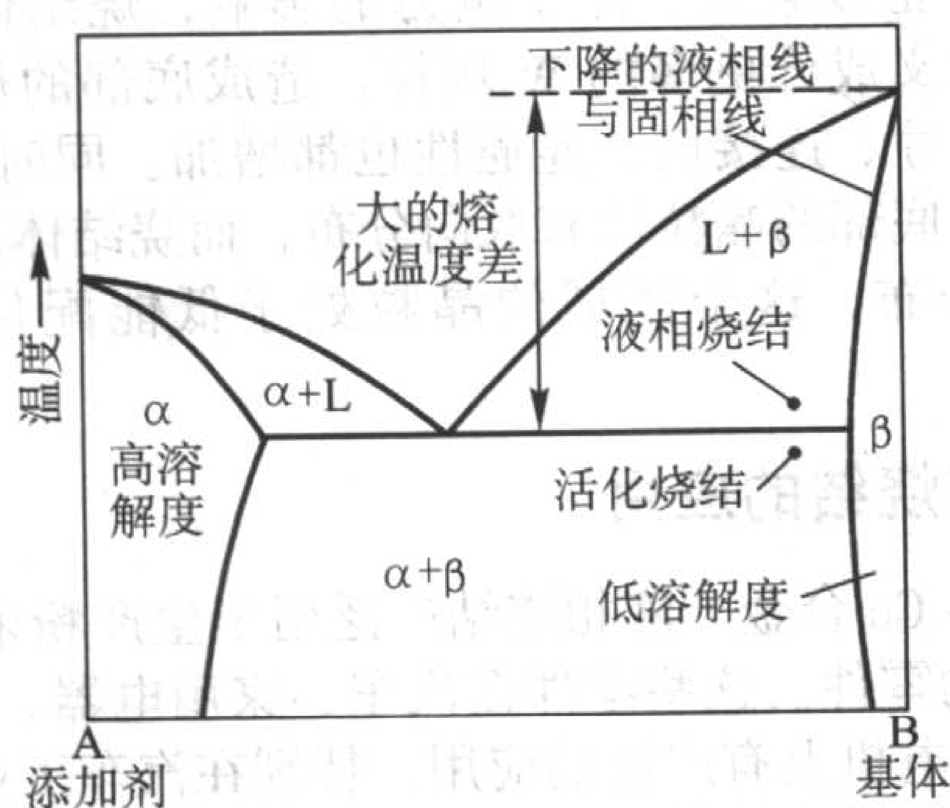


图 4.4-100 理想的液相烧结二元相图

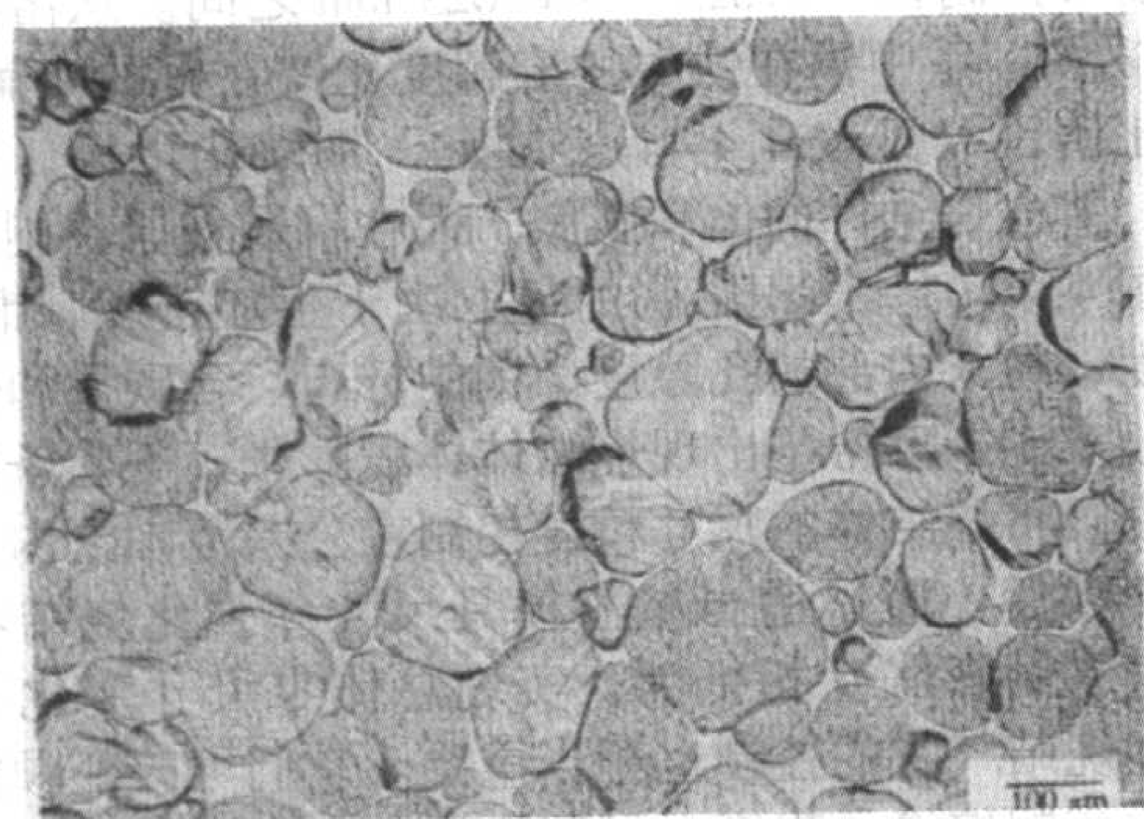


图 4.4-101 符合理想二元相图的液相烧结得到的典型显微组织

如果在烧结系统中，固相在液相中的溶解度不大，则最终将会形成刚性骨架组织。其致密化行为由固相扩散决定。要获得高烧结体密度，须用极细的原料粉末。可添加少量烧结活化剂加速固相的烧结过程。这时或许存在少量液相，我们可将这种烧结称为活化液相烧结。本节后面将另作介绍。

2）扩散活性　液相烧结的一大优点是，可以实现迅速致密化及均匀化。这是因为固相基体原子在液相中有很高的扩散速率。通常使用低熔点添加剂，由于扩散激活能低，在较低的温度下就有高扩散性。对于某些系统，在液相形成之前，添加剂就活化了基体粉末的固相烧结过程。扩散活性随温度升高按指数规律增大，直到添加剂熔化。一旦形成了液相，溶解度和扩散活性就跃迁式地迅速增加。烧结温度越高越有利于致密化。但是，液相也可能蒸发为气相。出现明显的液相气化，这不仅改变烧结体的成分，还会污染炉体。在通常的大气压下烧结时，1 Pa 的蒸气压就可测量出烧结过程中烧结体的重量损失。在真空烧结中，为防止出现液相的过度蒸发，实际的真空度极限是 10^{-3} Pa。

熔点温度是扩散快慢的一个表征。低熔点物质原子结合力较弱，摩尔体积较大，在较低的温度下，原子的扩散速率较快。液相烧结粉末系统，常常是熔点不同及扩散速率不同的物质的混合系统。扩散速率不同的物质的互扩散往往导致 Kirkendall 孔隙。在烧结初期尤其如此。随着烧结时间延长，溶解度因素开始起主导作用。溶解度比决定了烧结体的收缩或膨胀。原料粉末越细，合金成分均匀化程度越高。较高的烧结温度和较长的烧结时间也有助于烧结体组织的均匀化。

5.2 烧结阶段

根据烧结致密化进行的程度可将液相烧结分为 3 个阶段：重排、溶解－再沉淀和固相烧结。但是，这是指液相形成以后的阶段。实际上，在液相出现之前的固相烧结也很重要，对烧结致密化的贡献也很大。因此，这里将这一阶段也包括在内，分 4 个阶段介绍。

1）固相烧结阶段　以上介绍的溶解度、偏聚及扩散对液相形成之前的固相烧结也有很大的强化作用。事实上，对于 W－Ni－Fe 高比重合金而言，95%以上的致密化效果发生在液相形成之前。因此，对于液相烧结全过程而言，这一阶段的固相烧结也是相当重要的。这一阶段对于致密化的贡献随着基体粉末在添加剂粉末中的溶解度的增加、添加剂粉末分布的均匀程度的增加、加热速率的减小及粉末粒度的减小而增加。如果要想达到接近理论密度的致密化程度，在这个过程中，固相必须溶解在液相中。W－5Ni 系统在液相出现之前的烧结已证明了这一点。

2）重排　一旦出现液相，便开始液相烧结重排阶段。与固相润湿的液相在毛细力作用下在孔隙中流动并被拉向烧结颈。同时，毛细力作用在颗粒上，增加了颗粒之间的吸引力，使压坯迅速收缩。这叫做一次重排。液相冲碎大的颗粒，小颗粒重新分布于较大的颗粒之间，使颗粒排列的更加致密。这叫二次重排。在这一阶段，液相与颗粒的粘性流动消除了孔隙。

在重排阶段，烧结坯的尺寸变化取决于材料的特性和工艺参数，如表 4.4-45 所示。基体粉末的粒度细，毛细力的作用大，有利于颗类重排。使用细的添加剂粉末和增加其分布的均匀性，可以减小溶解度比小的粉末系统的烧结膨胀程度。颗粒形状也有重要影响。光滑的圆形颗粒使颗粒更容易重新排列得较均匀。固相与液相的微量溶解也可以使粉末颗粒表面光滑，减小颗粒间的摩擦，改善堆集状态。生坯密度高，加热速率慢，颗粒结合的程度高，对颗粒重排不利。低的接触角和高的液－固表面能可增加毛细力。

3）溶解－再沉淀和晶粒形状调整　对于绝大多数液相

烧结系统，液相的量并不能大到仅靠重排过程就能完全填满孔隙。物质迁移过程或溶解－再沉淀过程会赋予烧结压坯进一步的致密化。在此过程中，颗粒形状和晶粒尺寸都发生变化，使颗粒堆积得更紧密。固相颗粒接触部位和凸表面上的原子在液相中的溶解度比凹表面原子的溶解度要高，它们先溶解。溶解了的原子在液相中扩散，在邻近的凹表面上再沉淀出来。这就是液相烧结的溶解－再沉淀过程。在该过程中，由于原子的溶解－再沉淀，颗粒的形状肯定发生变化。这种变化是使固－液表面能增加，而使固－气、固－固表面能减小，因而是使系统总能量减小的变化。孔隙被液相进一步填充，颗粒形状变得更有利于致密堆积。最终颗粒的平衡形状如何取决于堆集的特性、表面能和液相的体积分数。

表 4.4-45　一些特性对液相烧结开始阶段性状的影响

因　数	膨胀	收缩
固相在液相中的溶解度	低	高
液相在固相中的溶解度	高	低
扩散速率	不相等	相等
添加剂粉末粒度	大	小
基体粉末粒度	大	小
生坯密度	高	低
接触角	高	低
两面角	高	低
温度	低	高
时间	短	长

与颗粒重排阶段比较，在溶解－再沉淀阶段烧结收缩速率较慢。然而，对于液相量较少的液相烧结系统，溶解再沉淀是最重要的致密化机理。溶解－再沉淀动力学受界面溶解或再沉淀过程反应的控制，或是受物质在液相中迁移的扩散控制。如果基体粉末是化合物，如碳化钨，动力学一般受反应控制。对于扩散控制的烧结过程，小的粉末粒度、基体在液相中高的溶解度、基体原子在液相中高的扩散速率都会加快致密化速率。与致密化同时，扩散也会使显微组织明显粗化。

随着小颗粒溶解和在大颗粒上再沉淀，通过 Oswald 熟化与颗粒合并以及固相晶粒的长大都会导致晶粒生长。其过程的驱动力是由于固－液界面曲率减小和界面数量减少造成的界面能降低。晶粒生长的定量关系可由下式表示：

$$G^n - G_0^n = K(\phi, T)(t - t_0) \qquad (4.4\text{-}11)$$

式中，G_0 是初始的晶粒尺寸，G 是烧结 t 时间后的晶粒尺寸，$K(\phi, T)$是长大速率常数，取决于固相体积分数 ϕ 和温度 T，n 是生长指数（其值取决于主导物质迁移机理，可由2变化到5）。对于重合金的燃烧过程，其晶粒长大过程为 $n=3$，晶粒近圆形。在硬质合金的烧结过程中，晶粒长大的关系为 $n=2$，晶粒择优取向长大，导致形成多边形。晶粒生长指数 K，在液相体积分数不变的情况下，其值随温度升高而增大。另外，在给定温度下，晶粒长大速率常数 K 随固相体积分数增加而增大。

一般而言，希望避免液相烧结的显微组织粗化，因为它会恶化烧结体材料的力学性能。当烧结气氛气体或分解的产物滞留在封闭的孔隙中时，还应当考虑到孔隙粗化的影响。

4）烧结末期　在这一阶段中固相骨架的致密化速率是很慢的。人们主要关心的是显微组织的粗化。特别是封闭孔隙中气体的影响。如果封闭孔隙中的气体在基体中的溶解度有限，大孔隙将吞并小孔隙而长大。其长大机理为 Oswald 熟化。它将导致烧结体体积膨胀，在液相体积分数大时更是如此。如果封闭孔隙中的气体在基体中的溶解度很大，则孔隙粗化的过程不明显。真空烧结可以避免烧结末期的孔隙粗化。

5.3　制备过程的考虑

实际利用液相烧结技术时，应当考虑一些限制性因素。一般，液相烧结主要适用于固相体积分数较高的系统。如果液相量过多，尽管对致密化有利，但固相颗粒不能充分接触形成刚性骨架，烧结件变形严重，其尺寸及形状将难以控制。不同的合金系统最合适的固相与液相的数量的比例不同。对于一些经典系统，如 W－Ni－Fe 系统，固相在液相中有一定溶解度，固相的体积分数在 0.75～0.80 时，烧结体将变形。若固相不溶于液相中，金属粉末之间的化学性质之间化学类同性小，如 W－Cu 系或 Mo－Cu 系，固相体积分数低到 0.2，则烧结体在液相烧结过程中不发生变形。这些系统的晶粒较细小，并有大的固－液两面角。为保持烧结体的整体结构刚性而不改变其形状，存在一个临界的固相体积分数。图 4.4-102 示出临界固相体积分数与固－液两面角的关系。

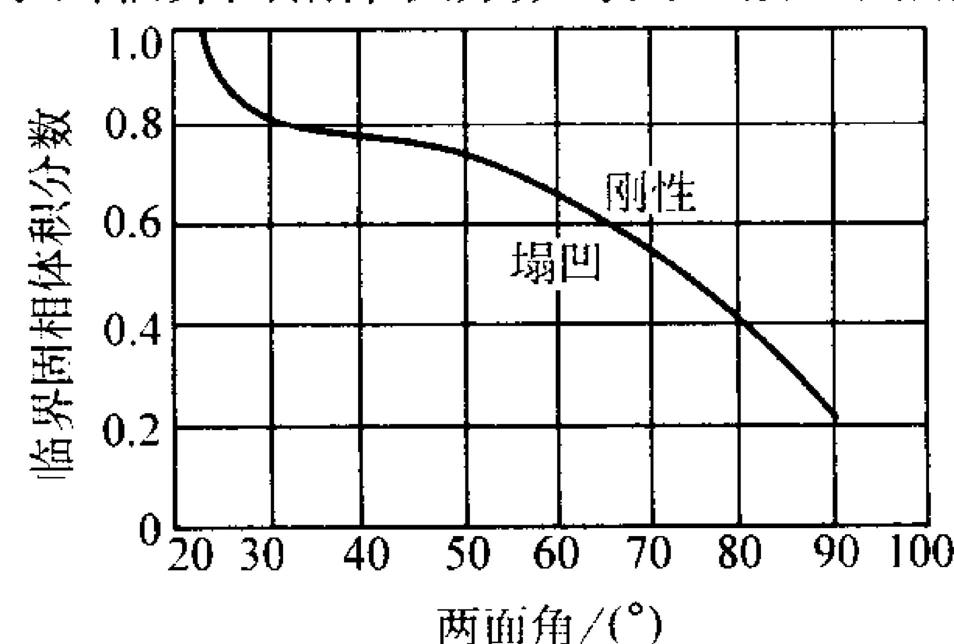


图 4.4-102　为保持烧结体的整体结构刚性两面角对临界固相体积分数的影响

液相烧结的显微组织也受重力的影响。对于固相密度与液相密度相差很大的系统，重力会造成固相与液相分离，导致成分、组织和性能的梯度分布。例如，对于 W－Ni－Fe 系统，W 的密度较大，由于重力的影响，烧结体的底部会沉降有比名义成分更多的 W 颗粒，造成底部的局部密度增大，晶粒尺寸、连接度、连通性也都增加。同时，X－射线分析表明，底部的晶粒没有取向分布，而烧结体顶部的晶粒则呈取向分布，这个区域的晶粒处于低能配位而发生了旋转。

5.4　液相烧结的应用

1）Fe－Cu 合金　液相烧结广泛用于生产粉末冶金 Fe－Cu 合金结构零件。这些零件在汽车、家用电器、办公机械、农用机具和电机上有广泛的应用。特别在汽车工业发展的驱动下，汽车零件是铁基合金结构件的大市场。通过单向模压与液相烧结，可以满足这些零件的大批量、高性能的要求。尺寸精度可控制在－0.025～＋0.025 mm 之间。从溶解度角度讲，Fe－Cu 系中铜在铁中的溶解度比铁在铜的溶解度高，溶解度比值小（见表 4.4-44）。因此，铜熔化以后，渗入铁的晶界，造成烧结件的体积膨胀，而在铜颗粒原位则形成孔隙，见图 4.4-103。体积膨胀的量取决于生坯密度、铜含量、粉末粒度、粉末内部的孔隙度、铜的分布、含碳量和烧结气氛。一般来说，不希望出现烧结体体积膨胀。工艺条件掌握得好，可以将烧结体的尺寸精度控制在公差范围之内。考虑到铜的膨胀后，通过适当减小模具尺寸和强化烧结收缩因素，使其与铜膨胀互相抵消，实现总体零尺寸变化是可能的。碳和烧结气氛的控制也相当重要。它们可改变颗粒的表面能，改变铜熔渗的程度。尽管烧结体含有 10%～15%孔隙度，但铜对铁的固溶强化作用仍使烧结体有足够高的强度（见表 4.4-46）。可以通过增大烧结体密度和热处理改善零件的性能。烧结后用铜熔渗填充残留孔隙，可以进一步提高零件的强度和伸长率。

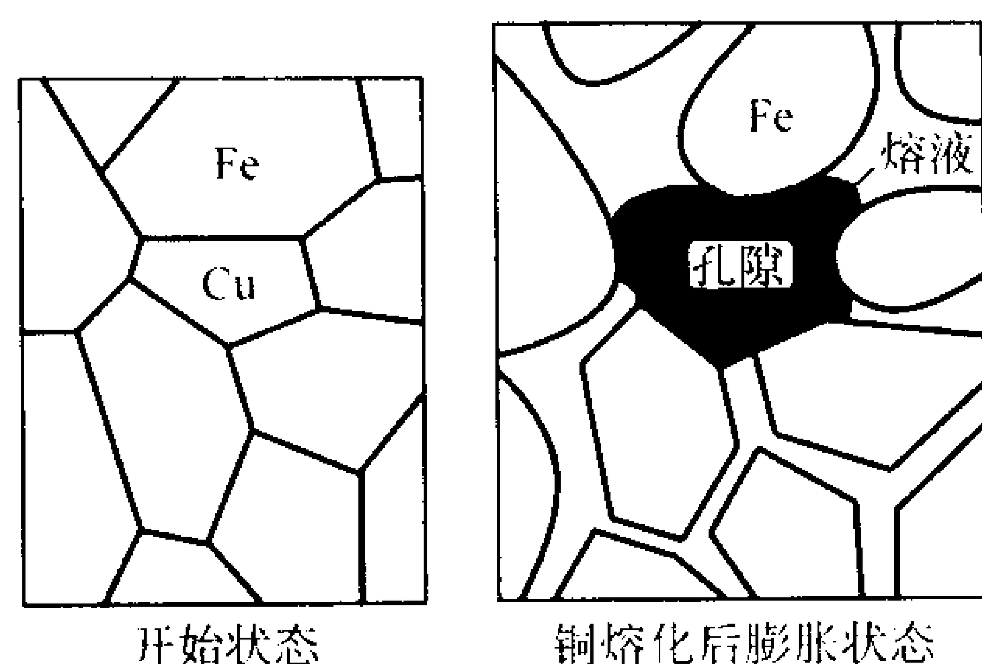


图 4.4-103 Fe-Cu 系液相烧结示意图

Cu 熔化渗流到 Fe 晶界导致体积膨胀并出现孔隙

表 4.4-46 液相烧结制备的 Fe-1.0Cu-0.3C 合金的典型性能

性能	6.4 g/cm³ 烧结态	6.4 g/cm³ 热处理态	7.1 g/cm³ 烧结态	7.1 g/cm³ 热处理态
硬度	50HRB	25HRC	80HRC	40HRC
屈服强度/MPa	280	—	395	660
抗拉强度/MPa	310	380	550	690
伸长率/%	0.5	0.5	1.5	0.5
疲劳强度/MPa	115	145	210	260
冲击能/J	4	—	11	—
弹性模量/GPa	90	90	130	130

2）碳化钨硬质合金 液相烧结的另一个重要的更加广泛的工业应用是生产硬质合金。硬质合金的显微组织是在钴、铁或镍合金的基体上分布着过渡族金属碳化物颗粒。工业用硬质合金的典型性能如表 4.4-47 所示。

表 4.4-47 液相烧结的工业硬质合金的典型性能

类型	黏结剂 /%（质量分数）	密度 /g·cm⁻³	弹性模量 /GPa	断裂强度 /GPa	硬度 HRA
TiC 基钢结硬质合金	55	6.6	300	1.9	87
WC-Co	14	14.1	520	2.8	87
WC-Co	11	14.4	550	2.7	90
WC-Co	6	15.0	630	1.9	91
WC-Co	3	15.2	680	1.5	93
WC-TaC-TiC-Co	5	12.0	500	1.5	92

工业上常用的各种硬质合金都是用液相烧结生产的。WC-Co 是一个典型例子。液相烧结是主要的致密化过程。当然，在烧结时液相出现之前，也会有一定的烧结致密化效果。粉末在长时间或强力球磨过程中产生的结构缺陷和存储了大量应变能，将强化烧结过程。

WC 晶格是密排六方结构，具有各向异性的表面能。在烧结过程中，其晶粒发生择优长大，成为多边形或尖角形。晶粒越细，合金的硬度越高。有时添加一些立方结构的碳化物粉末，如 VC，Cr_2C_3 等来抑制晶粒的过分长大。真空烧结时真空度一般为 100 Pa，根据具体合金的成分不同，烧结温度在 1 400～1 480℃范围内调整。合金碳含量的控制非常关键，它直接影响烧结硬质合金的硬度、抗弯强度及断裂韧性。

5.5 超固相线液相烧结

如果原料粉末全部是预合金化粉末，在合金的液相线和固相线之间的温度下加热其压坯，就会出现液相，其烧结过程叫做超固相线液相烧结。它与一般的液相烧结的不同之处在于烧结阶段的经历有所差异。图 4.4-104 示意地表示超固相线烧结的阶段和固相与液相的分布情况。在烧结初期，烧结温度超过固相线温度，在预合金化粉末颗粒内部的晶界、颗粒间界的颈部区以及晶粒内形成液相。至于先在何处形成液相取决于粉末的合金成分、显微组织、粉末粒度和加热速率。随着液相量的增加，在高于固相线的某一温度下，晶界上布满了液相。超过这一温度，晶粒便有足够的迁移能量而运动，导致晶粒碎化和在毛细力作用下的颗粒重排。这时，超固相线烧结的致密化机理类似于一般烧结过程的黏性流动。接下来，溶解-再沉淀、晶粒形状调整、孔隙消除都进一步促进致密化过程，和通常的液相烧结一样。

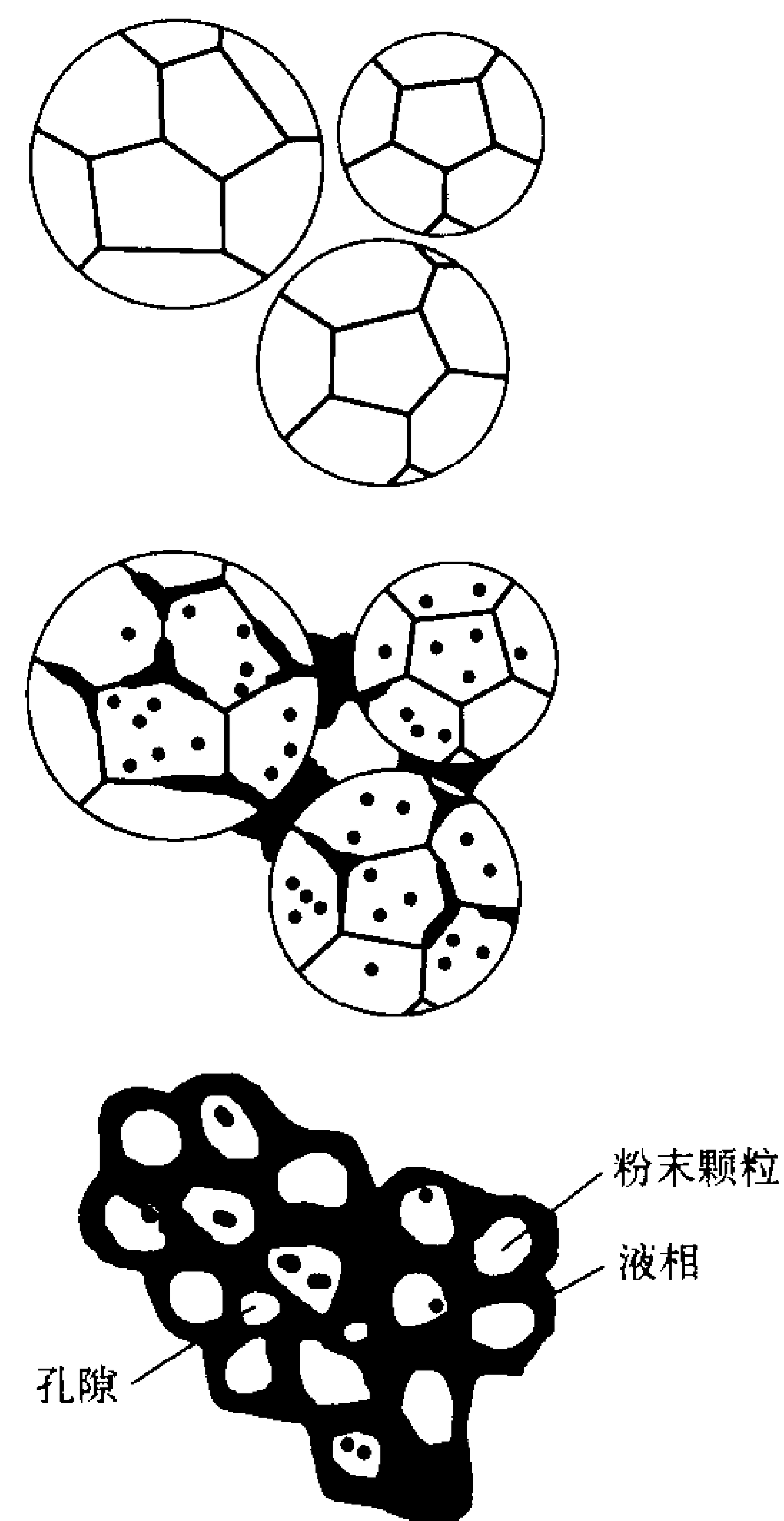


图 4.4-104 超固相烧结致密化示意图

1）工艺参数 材料和工艺参数都影响超固相线烧结。材料的影响主要包括合金的化学成分、是否有添加剂或杂质及相图特征。工艺参数的影响包括粉末粒度、加热速率、烧结温度、烧结时间和烧结气氛。

相图是一个重要工具。通过相图，我们可以分析出液相体积分数的变化对烧结温度的敏感性。图 4.4-105 示出二元相图的一个局部。T_s，T_l 分别表示固相线温度及液相线温度。固相线与液相线分离得越开越好，也就是说，$T_l - T_s$ 的差值越大越好。这是因为，固相线温度与液相线温度相差得越大，液相体积分数随温度的变化就越小。同样，固相线与液相线走向越陡，意味着液相体积分数在加热温度升高过程中变化得越小。这有利于我们控制烧结过程。在具体运用相图时应当注意，在粉末生产过程中，雾化的预合金化粉末冷却快，经历了非平衡的热过程；而相图是针对很慢的热平衡过程而言的。因此，平衡相图只能对非平衡预合金化粉末在加热时的行为给出定性的预测。

在超固相线烧结过程中，形成液相的部位一般是颗粒间的颈部区、多晶体颗粒的晶界、晶内局部区，如图 4.4-106 所示。每一处的液相对致密化的贡献方式不同。例如，颈部区的液相提供了促使颗粒重排的毛细力。晶界的液相促使大的多晶颗粒碎化。而晶内的局部液相由于处于封闭状态，不直接对致密化有贡献。依据材料系统和烧结条件，最佳的液相量在 5%～30%范围内变化。液相体积分数随粉末的化学成分、粉末的显微组织、加热速率的变化而变化。例如，在

雾化制粉过程中，大的粉末颗粒冷却速率较慢，会造成较显著的局部成分偏析。大颗粒的固相线温度可能比小颗粒的固相线温度稍低。两者实际相差多少取决于合金元素的本征性质、分配系数和元素偏析程度。加热速率是另一个影响因素。烧结时慢的加热速率会使偏析成分逐渐地均匀化，颗粒的固相线温度提高。反之，加热速率快，由于局部的合金元素偏析，在较低的烧结温度下就会形成其它一些成分的液相。

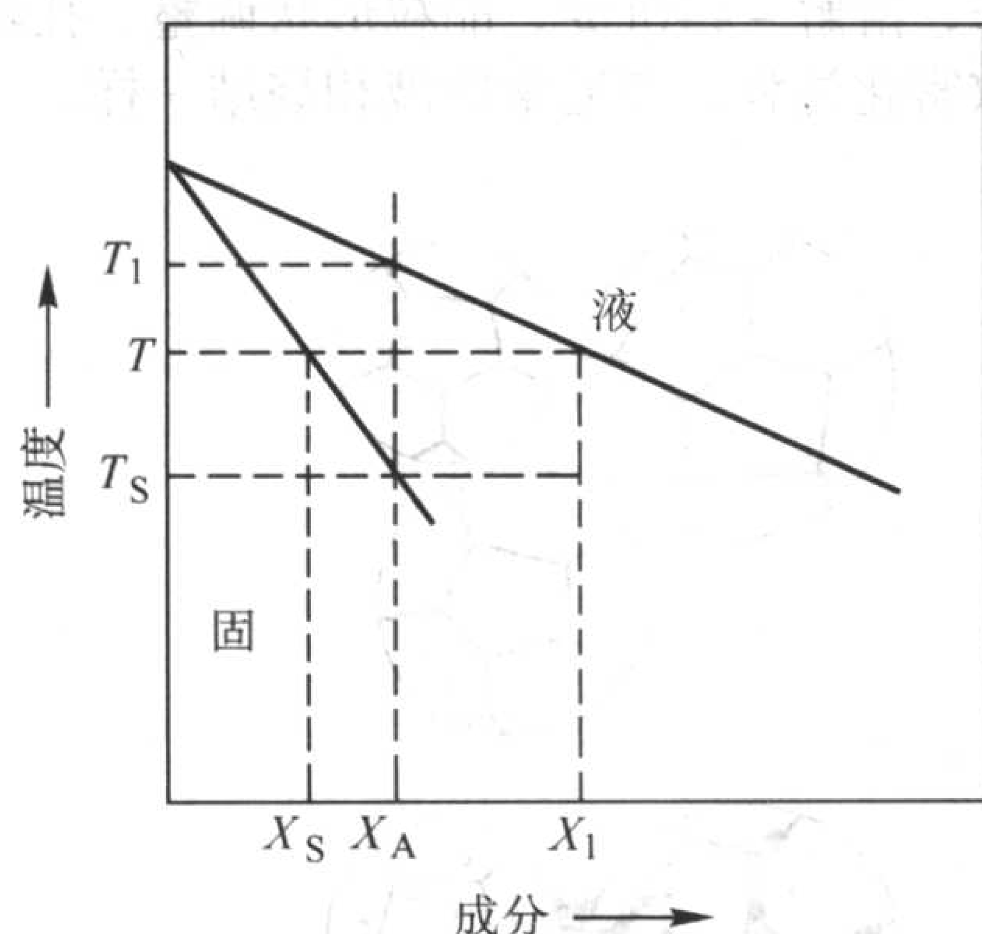


图 4.4-105 固相－液相共存影响超固相线烧结的二元相图局部

T—烧结温度；T_S—固相线温度；T_l—液相线温度；
X_S—固相成分；X_l—液相成分；X_A—合金成分

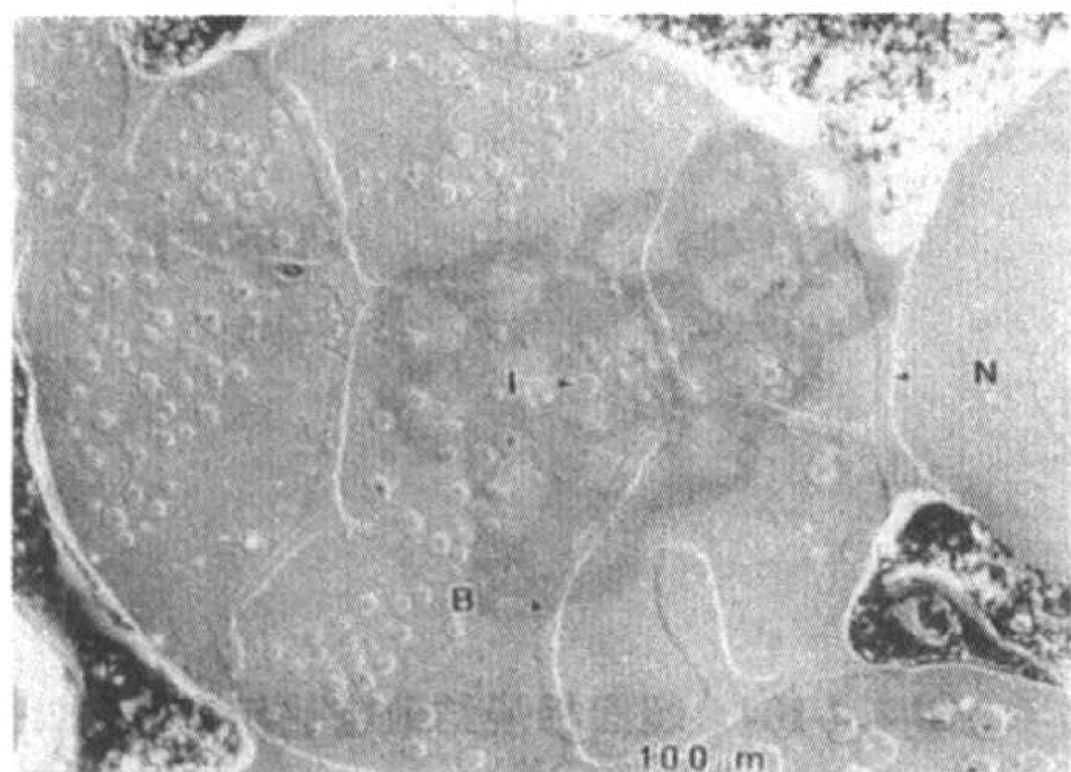


图 4.4-106 843℃水雾化快冷青铜粉压坯的颗粒结合和液相形成的扫描电镜照片

区域 1、N 和 B 分别表示颗粒内的颈部与晶界的液体

对于给定合金系统，确定烧结温度是进行超固相线烧结的最基本的工作之一。烧结温度必须达到使固相颗粒能够在液相中黏性流动的温度，才能保证烧结体迅速致密化。烧结温度也不能太高。烧结温度过高，除了会造成烧结体坍塌，还会导致晶粒过分长大，恶化材料的力学性能。一般而言，对于超固相线液相烧结系统，由欠烧到完全烧结致密化的温度间隔较小。就是说烧结温度的范围窄，大约为 10～20℃，不易控制。因此，对于任何合金粉末系统，在给定粉末粒度和加热速度后，必须优化烧结温度。图 4.4-107 示出一些合金系统的超固相线烧结体的密度与归一化烧结温度的关系。以参数 ϕ 表示归一化的烧结温度，其定义式为：

$$\phi = \frac{T - T_S}{T_l - T_S} \tag{4.4-12}$$

较慢的加热速率不利于超固相线烧结。加热速率慢，粉末压坯在液相形成前就有一定的致密化，颗粒间的结合程度增加。液相形成后必须克服掉这个结合力才能进行颗粒重排。再者，加热速率慢，会促进合金成分的均匀化。一些为强化烧结而添加的合金元素粉末如硼、磷及碳就会被均匀化分布，不能被预期的那样，分布在晶界促使液相形成，加快和加大烧结收缩。

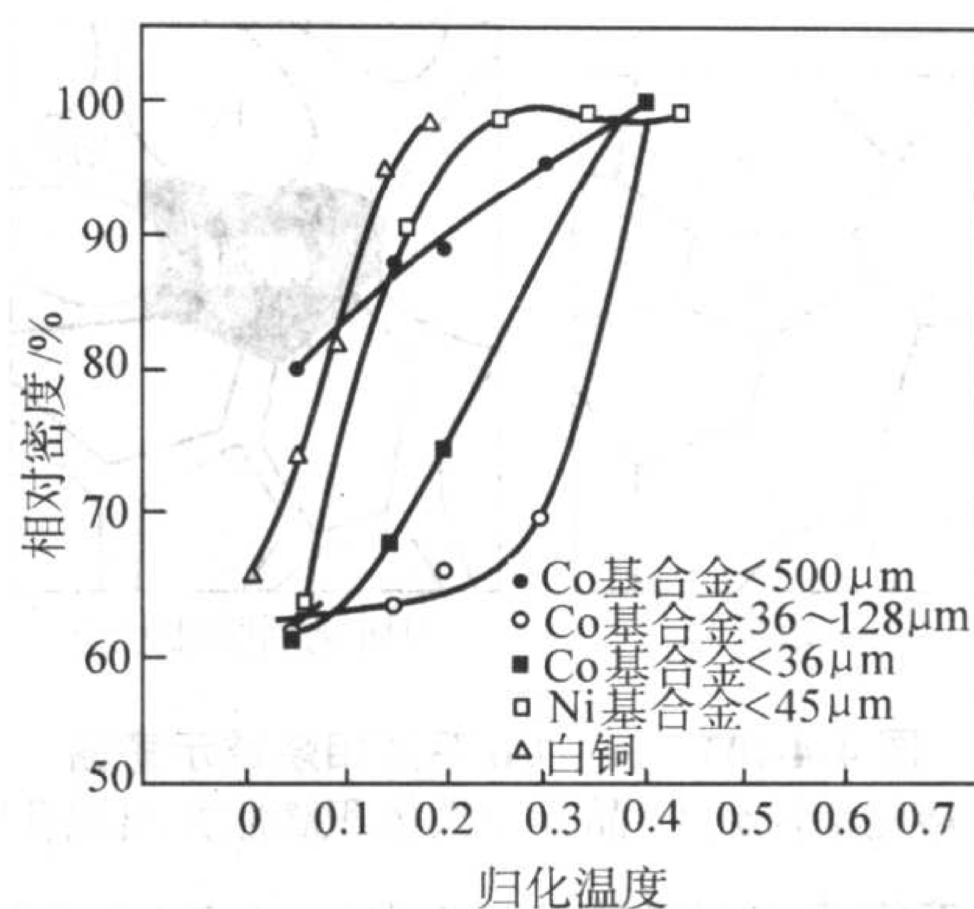


图 4.4-107 一些合金系统的烧结体密度与归一化烧结温度的关系（合金成分及粉末粒度对烧结的影响）

2）烧结时间与烧结温度的关系　烧结温度合适就有足够的液相量，仅靠颗粒重排就能实现致密化，如图 4.4-108 所示，如果烧结温度低，就需要较长的烧结时间才能完全致密化。此时，烧结机理还要包括与时间有密切关系的溶解－再沉淀，晶粒形状调整，甚至包括晶粒粗化。

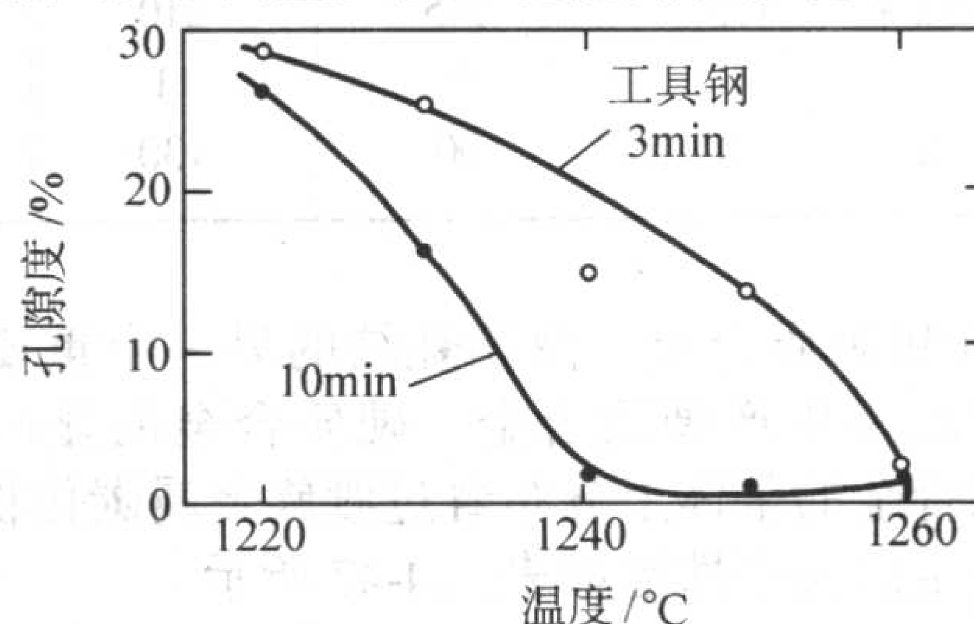


图 4.4-108 某工具钢超固相烧结时烧结温度、烧结保温时间与孔隙度的关系

烧结气氛的选择不影响烧结致密化及起作用的烧结机理。真空烧结广泛地应用于工具钢、镍基和钴基高温合金的烧结。这是因为，使用真空可以避免在致密化初期气体滞留于孔隙内之类的问题，而且烧结体的密度及硬度较高。但是，对 T15 工具钢的烧结表明，在 N_2、H_2 或 CH_4 气氛中烧结比在真空中烧结所需的烧结温度要低，晶粒也细小。这是因为，气氛中的 N_2 取代部分碳与钒形成氮化钒，碳游离出来扩散到基体，降低了基体的固相线温度有利于致密化。碳氮化钒钉扎晶界抑制了晶粒生长。M2 高速钢的烧结是一个相反的例子。气氛中的氮溶解在基体中，导致 M2 基体的固相线温度升高。烧结气氛选择除了考虑经济成本之外，主要视合金系统而异。

超固相烧结过程中晶粒粗化与一般液相烧结类似。但是，温度的影响和液相量体积分数的影响不能分开，因为二者相互关联。同时，固相与液相的溶解度随温度是连续变化的。T15、M2、BT42 和 T42 的烧结研究表明，如图 4.4-109 和图 4.4-110 所示，在高于液相线温度以上，晶粒粗化是非常快的，而且与使用的烧结气氛相关。对于如含硼的奥氏体钢，超过固相线温度的晶粒粗化速率明显快于低于固性线温度的晶粒粗化速率，如图 4.4-111 所示。

3）应用与制备　20 世纪 70 年代以来，超固相线液相烧结广泛用于生产钢铁及非铁合金。钢铁合金包括不锈钢（300 系列及 400 系列）、工具钢（T1、T2、T6、T15、T42、M2、M42）及沉淀硬化钢如 17－4PH。非铁合金包括从简单的 monels、黄铜、青铜到复杂的镍基和钴基高温合金。具体应用包括高温合金发动机零件的修复、自润滑轴承、耐腐蚀不锈钢零件、高导电性钎焊料、钴－铬合金耐磨层、用于金刚石黏结的钼基与钴基合金、马氏体不锈钢制作的汽轮机叶

片和高速钢切削刀具。所有这些应用中，最主要的是工具钢和不锈钢的超固相线烧结。

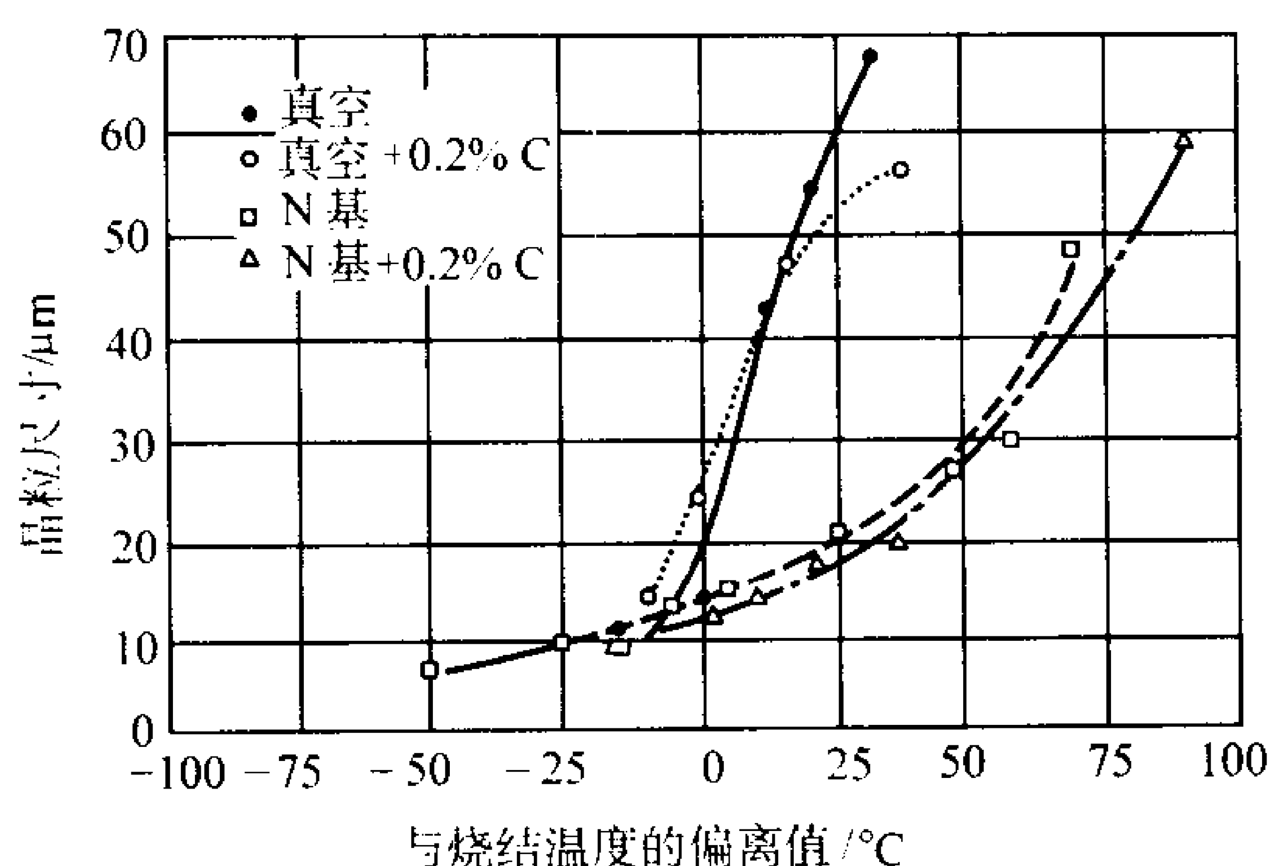


图 4.4-109 在不同的烧结气氛中 T15 钢最佳烧结温度的偏差造成的晶粒尺寸变化

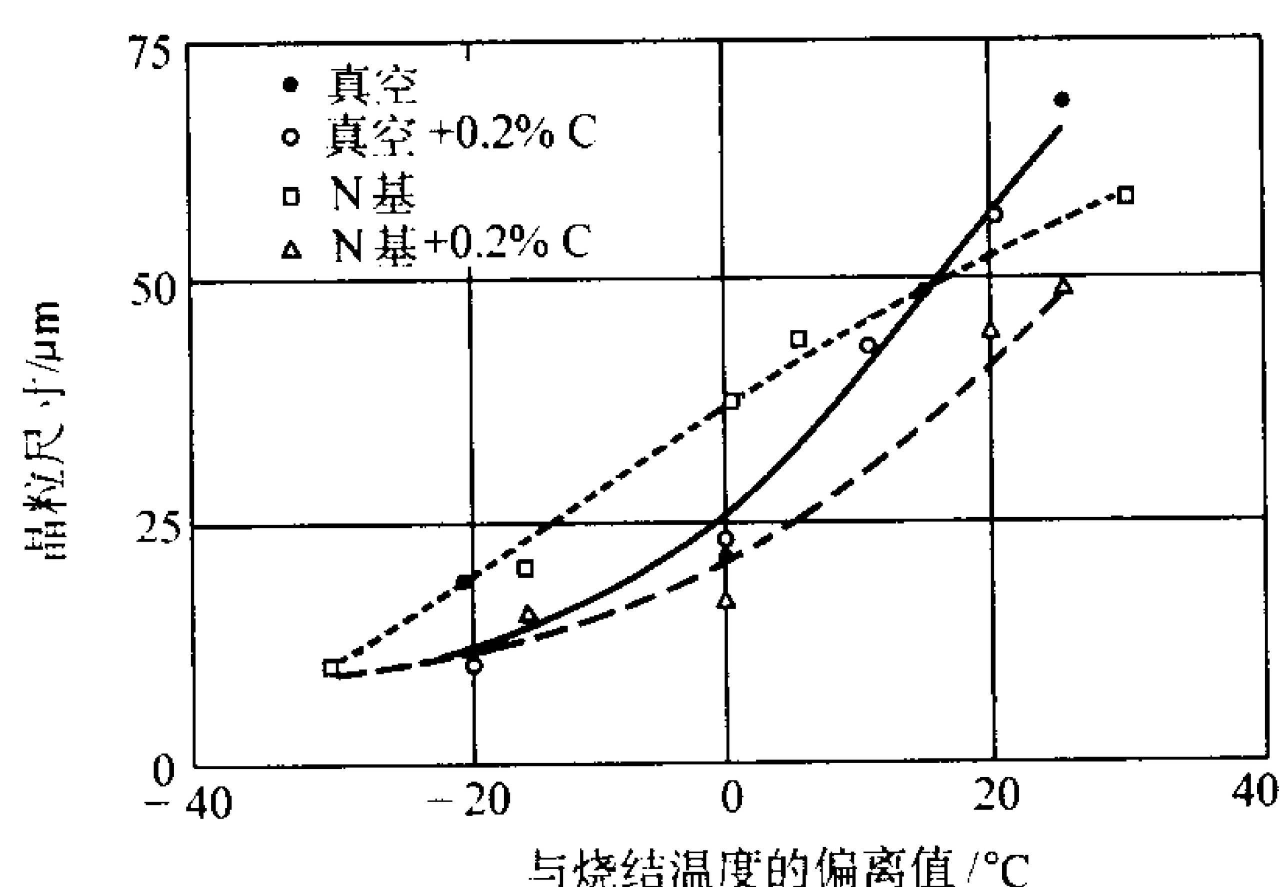


图 4.4-110 在不同的烧结气氛中 M2 钢最佳烧结温度的偏差造成的晶粒尺寸变化

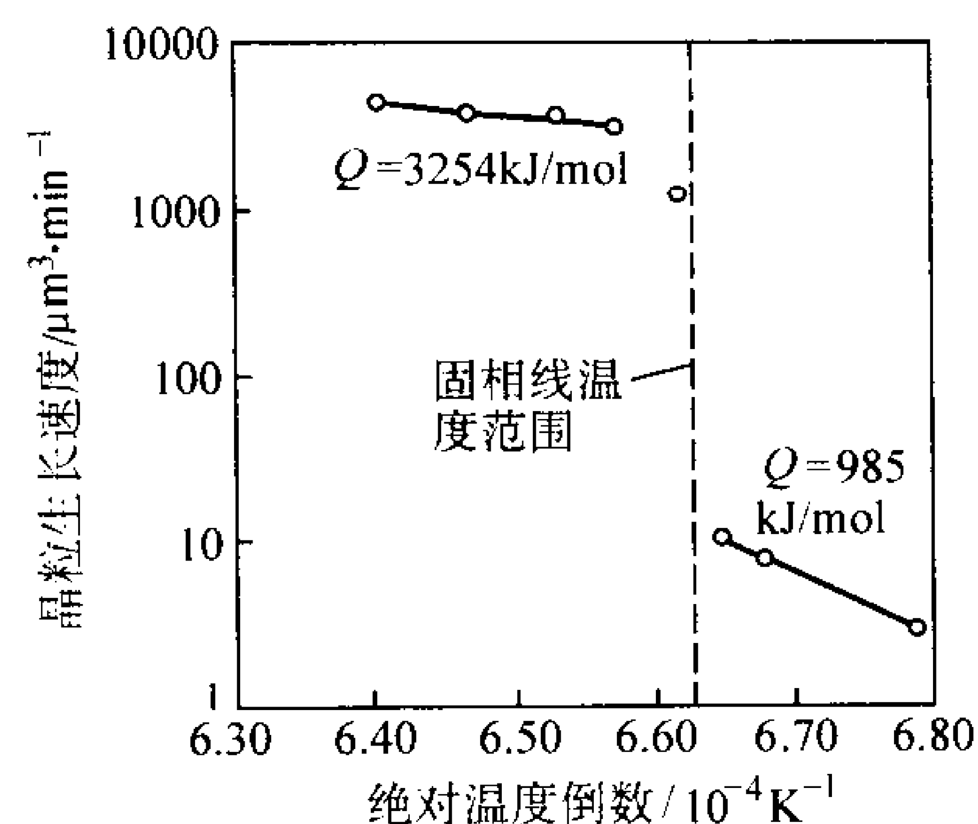


图 4.4-111 含硼奥氏体不锈钢晶粒长大速率与烧结温度的关系

全致密烧结工具钢的工业生产过程包括固结水雾化粉末，单轴向模压或冷等静压。生坯密度为 70% ~ 85% 理论密度。在固相线温度下真空烧结。必须准确控制烧结温度。对于 M2、M3、M35、M42 工具钢，烧结温度为 1 220 ~ 1 260℃，温度波动控制在 ± 8℃。

不锈钢 304、316L 和 17 - 4PH 的高密度烧结体可达到 96% 理论密度。可采用真空烧结、间歇或连续炉烧结，烧结温度为 1 300 ~ 1 350℃。可用还原性气氛如氢气作为烧结气氛，但是露点要低于 - 40℃，还需要快冷。这些都对最终产品的性能有决定性影响。

从实用角度考虑，在超固相线烧结过程中，温度的控制最重要。低于精确的烧结温度，液相量不够，致密化程度较低。高于精确的烧结温度，液相量太多，烧结体变形严重。每个合金体系需要的精确烧结温度都不同。但是它们都必须被控制在 ± 5℃之内。某些合金系统的工业生产烧结工艺参数列于表 4.4-48。另外，上述影响因素之间的交互作用，如加热速率、烧结时间和材料常数、粉末粒度、晶粒尺寸之间的交互作用很复杂，还需要进一步的认识。

表 4.4-48 超固相线液相烧结周期举例

材 料	粉末粒度/μm	烧结温度/℃	时间/h	气 氛	相对密度/%
316L	< 20	1 300 ~ 1 350	1 ~ 2	真空或氢	96 ~ 99
316L + 硼	< 20	1 230 ~ 1 245	0.5 ~ 1	氢	98 ~ 100
17 - 4PH	< 20	1 300 ~ 1 325	1 ~ 2	真空或氢	97 ~ 99
青铜	100 ~ 200	850 ~ 880	0.5 ~ 1	氢	92 ~ 96
Ni 高温合金	50 ~ 250	1 250 ~ 1 375	0.5 ~ 2	真空	96 ~ 100
M2	< 100	1 265 ~ 1 280	1 ~ 2	真空或 $N_2 - H_2 - CH_4$	99 ~ 100
T15	< 100	1 225 ~ 1 270	1 ~ 2	真空或 $N_2 - H_2 - CH_4$	99 ~ 100
T42 改型	—	1 150	1	$N_2 - H_2 - CH_4$	99 ~ 100
工具钢 + Cu_3P	< 45	1 160	0.5 ~ 1	真空	99 ~ 100

5.6 瞬时液相烧结

混合粉压坯进行液相烧结时，当液相在固相中的溶解度很高时，会出现瞬时液相烧结。这样的例子较多，如 Cu - Sn、Cu - Al、Ni - Cu、Fe - Mo - C、Fe - P 和 Fe - Ti 系。图 4.4-112 示出可进行瞬时液相烧结的 A、B 粉末系统的二元相图特征。烧结混合粉压坯时，液相形成及颗粒重排阶段与通常的液相烧结一样。但是，由于液相在固相中的溶解度高，液相不断地溶解在固相中，液相很快消失，形成新的化合物，同时在开始形成液相的原位形成孔隙。液相存留时间短，晶粒及孔隙都不会粗化，压坯的尺寸变化也比较均匀。这是瞬时液相烧结的优点。但是，瞬时液相烧结对工艺条件如粉末粒度、低熔点组元的数量及加热速率的变化极为敏感。同时，液相在固相中的高溶解度，也使得溶解度比值降低，往往导致某些系统的烧结体体积膨胀（见表 4.4-45）。可利用这一特性制造多孔性青铜轴承，而结构零件对孔隙和尺寸公差要求高，不希望烧结体孔隙度大和体积膨胀。瞬时液相烧结的应用包括牙科医用银汞合金、多孔性青铜自润滑轴承及Fe - Si和 Fe - P 磁性材料。

Fe - P 和 Fe - Si 磁性合金的瞬时液相烧结：往铁粉中添加铁磷合金（Fe_3P）粉引入 P，在高于 980℃ 的温度进行瞬时液相烧结。常用成分为 Fe - 0.45% P。对于 Fe - Si 系，使用含 9% ~ 17%（质量分数）Si 的铁硅母合金粉引入 Si。在 1 200℃以上的温度下进行瞬时液相烧结。常用成分为 Fe - 3%Si。例如作为继电器与打印机机构一类的高电阻率低涡流损失的磁性零件。如果对 Fe - P 和 Fe - Si 系采用高温烧结可以提高烧结体密度和改善材料的磁性能。

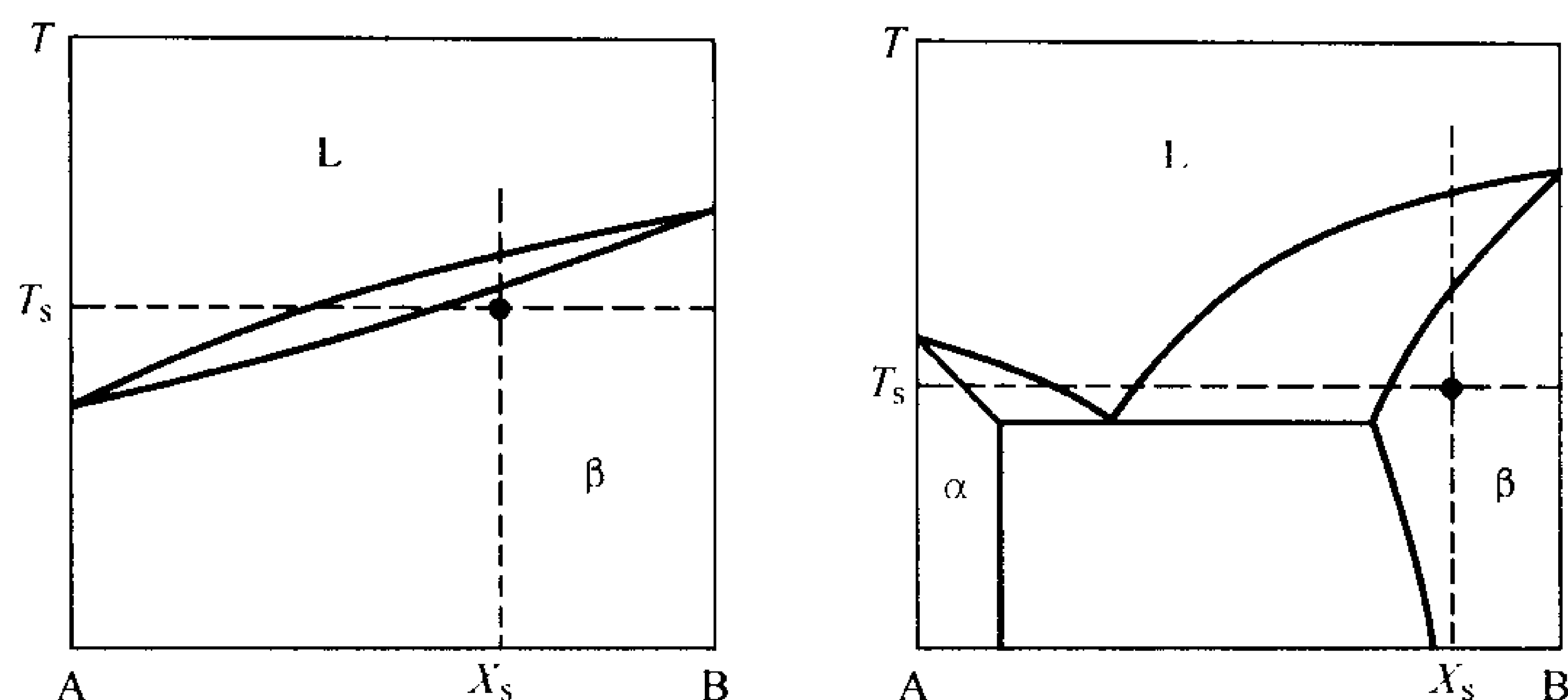


图 4.4-112 出现瞬时液相烧结的二元相图

在混合粉压坯中低熔点粉末熔化或形成二组元的共晶均可形成瞬时液相最终成分落在单相区 T—烧结温度；T_S—固相线温度；X_S—固相成分

5.7 活化液相烧结

当固相在液相中的溶解度很低或不溶解时，可用活化液相烧结的方法改善烧结过程。通过添加少量可以偏聚在晶界降低基体固相扩散激活能的元素粉末促进致密化进程。分析相图可以找到这些元素。这些元素在液相中的溶解度要低，确保偏聚在晶界，形成低熔点中间化合物液相，为固相烧结提供高扩散通道。液相体积分数为 35% 或更多，即使没有互溶度，系统的烧结体密度也能很高。因为这时不需要通过晶粒形状调整来促使致密化。对于液相体积分数低的系统，必须有活化剂存在。因为活化剂作为高扩散通道的中间相可促进体积扩散，完成晶粒形状的局部调整，因而获得高的致密化程度。

活化液相烧结特别适用于要求高电导率、高热导率的合金的烧结，例如 W－Cu、Mo－Cu 和 WC－Cu 合金。对于 W－Cu 系，W 和 Cu 没有互溶度，但是钨在钴、铁、镍和钯中有溶解度。常加镍，通过钨在 Cu－Ni 液相的溶解－再沉淀促进致密化。但是，镍对铜的合金化会恶化合金的电导性和热导性。如果镍的添加量很小，可以保证高的电导性，但是不能明显提高烧结体密度。钴和铁在钨中的溶解度高，在铜中的溶解度有限。如图 4.4-113 所示，钴与铁比镍能更有效地活化 W－Cu、Mo－Cu 及 WC－Cu 的烧结。这四种活化剂对于 Mo－Cu 和 WC－Cu 系及 WC－Cu 也有同样的相关系。

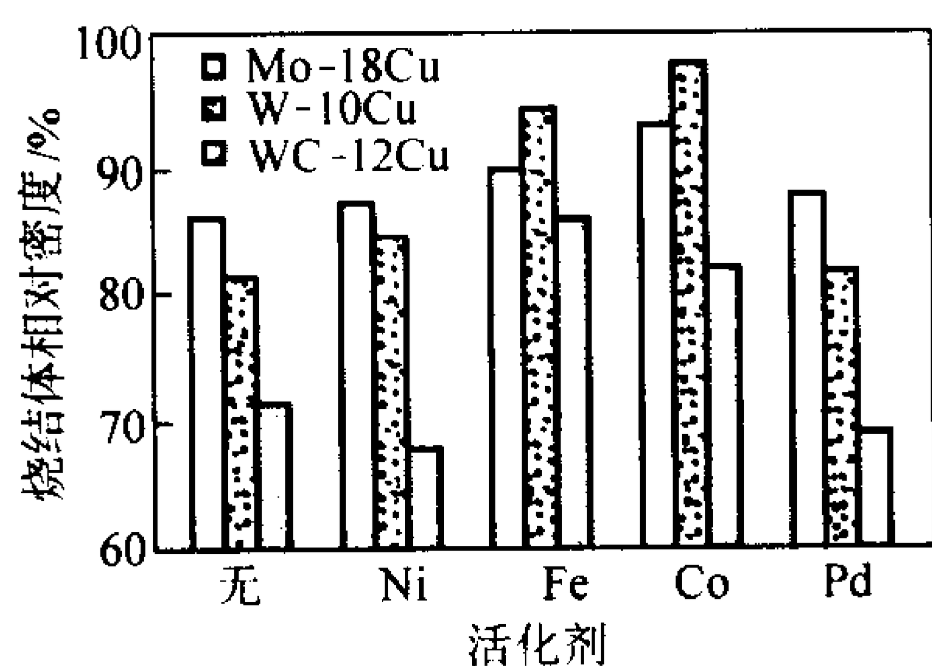


图 4.4-113 过渡族元素对 W－Cu、Mo－Cu、WC－Cu 烧结体密度的影响

在活化液相烧结中，活化剂的加入超过一定量反而会妨碍致密化降低合金性能，如图 4.4-114 所示。最合适的活化剂加入量是均匀包覆钨颗粒表面几个原子层再加上溶解在液相的所需要的量。对于 W－Cu－Ni 系，致密化靠溶解－再沉淀完成，增加镍的加入量可以增加液相的溶解度，改善致密化行为。

使用细的粉末，提高粉末混合的均匀性能够进一步提高烧结体密度。实际上，使用 1 μm 以下的粉末，在液相存在条件下的固相扩散，不需要活化剂，也能烧结到接近理论密度。压坯的成形压力不能太高，这有利于烧结过程的颗粒重排致密化。当液相量很少时，可以提高压制压力，增加颗粒表面的接触程度。因为在这种情况下，大部分致密化通过表面层的固相扩散来完成。加热速率很关键。太慢的加热速率使颗粒结合强度增大，增加了液相形成后颗粒重排的困难。应根据不同的粉末和要求达到的性能指标，优化烧结温度和烧结时间。

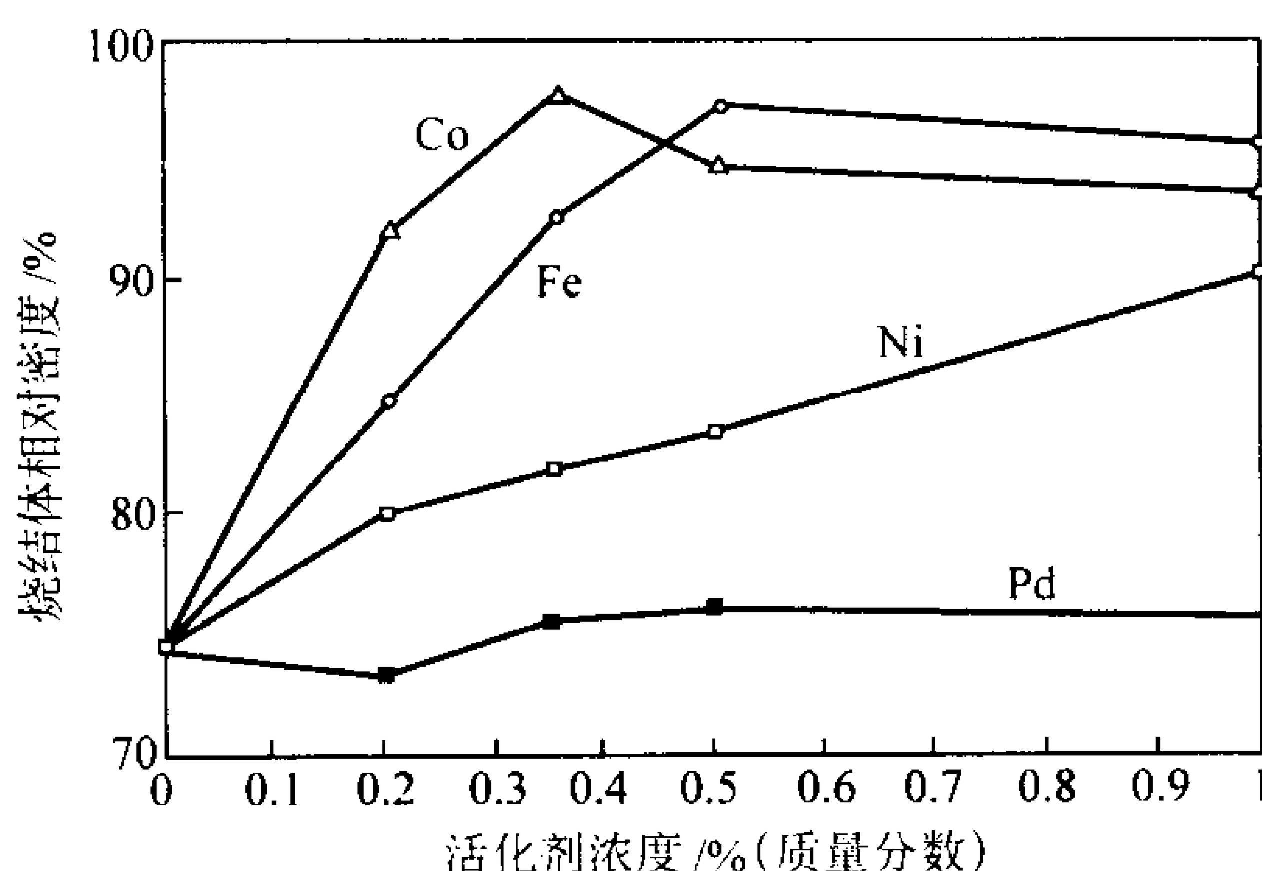


图 4.4-114 活化剂浓度对 W－10Cu 烧结体收缩的影响

样品在 H_2 中于 1 300℃烧结 1 h

6 冷烧结－高压固结

制备具有极细晶粒或同时具有亚稳显微组织的全致密材料的另一种方法，是冷烧结或高压固结机械合金化的粉末或极细的元素混合粉。所有工序在室温下，或在不超过 450℃ 的温度下进行，而通常的烧结至少要在材料的 0.7～0.8 熔点温度下进行，所以这里叫作冷烧结。但固结压力比通常的粉末冶金模压压制压力高得多，所以也可称此方法叫高压固结。

高性能材料首要的设计目标是获取材料的细晶组织。细晶强化、第二相粒子或沉淀强化决定了材料的力学性能。通过综合强化，使具有复杂且均匀显微组织的材料在具有高强度的同时兼具有高延展性。

采用先进粉末冶金技术可以得到材料的细晶组织。用快冷法制取粉末，通过合金熔体的快速凝固，除了可使非晶金属玻璃类的亚稳组织保持下来，还能得到过饱和固溶体、细晶、细沉淀、微细及均匀的显微组织。另外，对陶瓷颗粒和金属粉进行机械合金化处理，所得到的复合材料粉末晶粒极细，陶瓷相在基体中分布均匀。用化学法或用微米/亚微米细金属粉与陶瓷粉混合法制得的金属－氧化物粉末具有同样的显微组织特征。

为制造高性能材料，必须将这些粉末固结起来制成全致密材料。常用热压、挤压、热等静压、粉末锻造等工艺固结快冷粉末和机械合金化粉末。热压温度常高于材料将来的使

用温度。在热压过程中，快冷原料粉末的细晶可能被粗化，亚稳组织可能分解，元素混合粉也会晶粒长大。

6.1　冷烧结试验技术

于室温下，在高达 3 GPa 的压力下（通常的模压压制压力仅为几百兆帕）可将元素混合粉末或快冷粉末固结成密度超过 95%理论密度的材料及制品。精确设计的阴模及模冲用工具钢制成，一般可用几百次。有试验表明用一种牌号为 CPM T15 的全致密粉末高速钢造的阴模与模冲用了 10 年仍未损坏。

T15 高速钢的成分（质量分数）为 12W－5V－5Cr－5Co－1.6C－余量 Fe。用热等静压方法固结其气雾化粉末，制得的高速钢具有均匀的细晶显微组织。由于组织内有大量均匀弥散分布的碳化物，该钢的强度及耐磨性明显高于同牌号的铸锻高速钢。冷烧结水雾化 T15 钢粉制成的材料也用来制造高压固结用的模冲。压制模具的示意图如图 4.4-115 所示。阴模的内套和外套的材质为高强度 4340 钢。只要阴模和模冲对中准确，用 CPM T15 钢制造的模冲就能在约 3.5 GPa 的压制压力下使用。阴模的外径一般大于被压制压坯直径的 3 倍即可。压制时，先快速（在几秒内）预压到 2 GPa，再在 10～15 s 内加压到 3 GPa。如用硬质合金内衬的阴模，压力还能提高到 4.5 GPa。但是，阴模太脆，压制硬颗粒的复合粉末时用不了太多次数。

试验过一些阴模，其圆形阴模模腔截面直径为 3～5 mm，矩形模腔的截面尺寸为 2 mm×（18～40）mm×42 mm。压制再大截面的压坯必须用更大吨位的压机。图 4.4-116 示出几个阴模及模冲的实物。阴模的最大尺寸受压机吨位的限制。压机由实验室用的 25MN 压机到较大型的 5MN 不等。使用 25MN 的压机时，阴模的最大压制截面达到 88 mm×88 mm。如图 4.4-116b 所示，可在一个阴模具高压压制多个小试样。

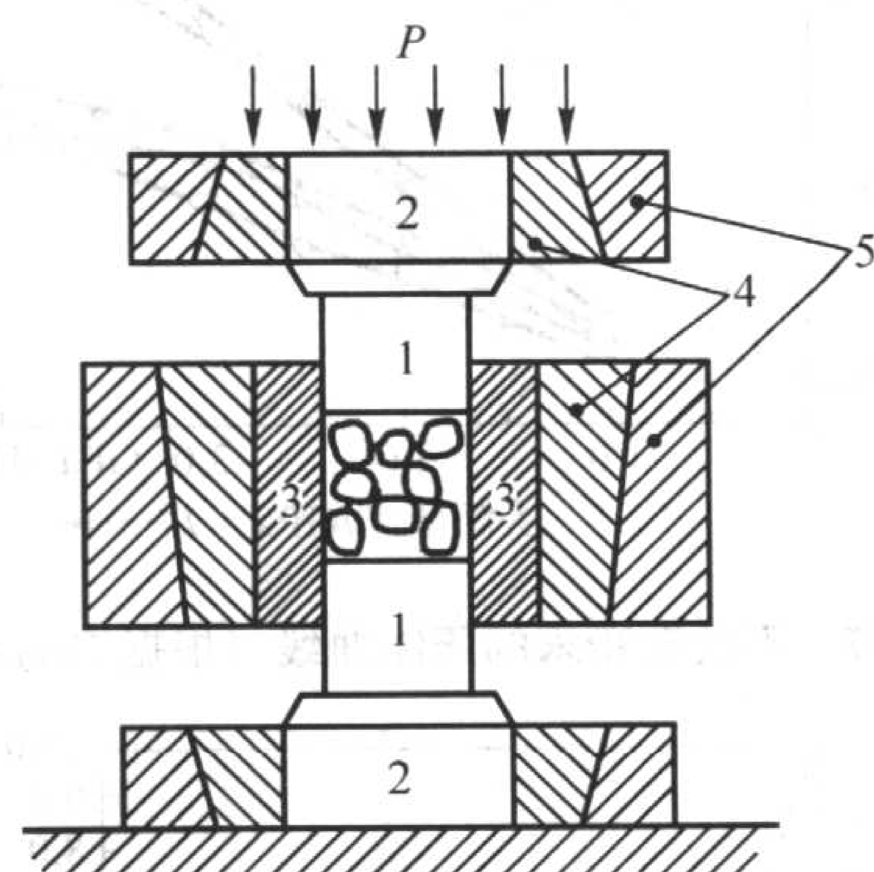
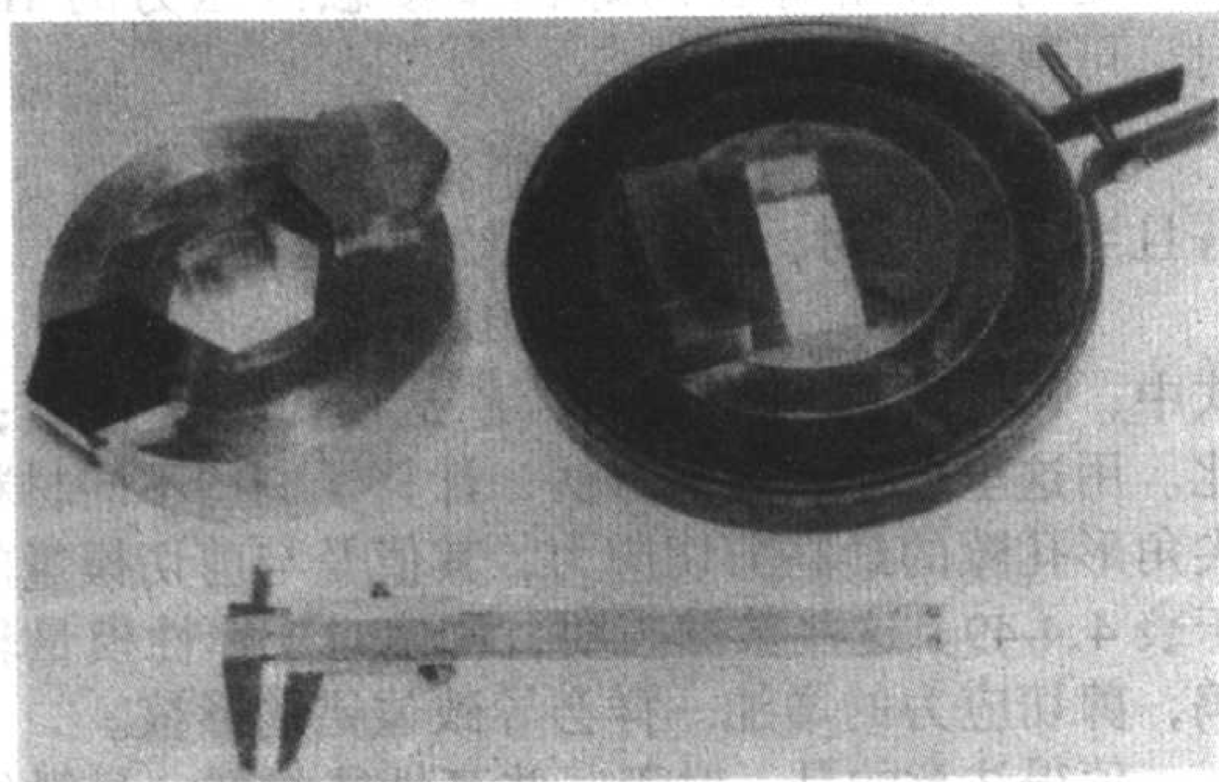


图 4.4-115　冷烧结用阴模示意图

1—模冲；2—支撑体；3—阴模壁；4—内环；5—外环



(a)

(b)

图 4.4-116　冷烧结用阴模与模冲实例

为了获得更高的压坯密度，有时需要在高于室温的温度下进行高压固结，即在不高于 450℃的温度下高压压制粉末。对于难成形或难压制致密化的非晶态粉末，其效果很显著。如在低于玻璃化转变温度的 350～380℃，在压力 0.78 GPa 与 2 GPa下分别压温 Fe－B－Si 及 Fe－B－Si－C 合金的非晶带，可获得＞96%理论密度的压坯密度。在 400℃，3 GPa 下压制快冷的高合金化粉末，诸如高速钢粉、高温合金粉末，压坯密度可达到 100%理论密度。有时还可用退火后（在3 GPa）下复压的方法获得全致密的材料。在压力 3 GPa 下，高速钢 T15 钢阴模可在温度≤450～500℃下使用。

6.2　粉末压制过程致密化

压制是粉末冶金技术的一个重要工序。许多研究者研究过粉末在压制过程中的致密化行为，建立了一些压制压力与粉末压坯密度的经验关系式。对于在刚性模中的模压，Heckel 给出的关系式为：

$$\ln\frac{1}{1-\rho}=kP+A$$

式中，ρ 是压坯的相对密度；P 是所用压制压力；k 和 A 是常数。在通常的压制压力范围（＜0.9 GPa）内以及在高压压制过程中，该关系与实验数据符合得较好。图 4.4-117 示出几种不锈钢粉末的高压压制的实验数据及用上述关系拟合的曲线。在 1.0～4.0 GPa 的压制压力范围内，对于 434L、303L 不锈钢粉末，$\ln\frac{1}{1-\rho}$ 与 P 呈线性关系；而对于 410、316L 及 830 不锈钢粉末，在超过 3.0 GPa 后，直线的斜率发生了变化。这是因为，在高压下，粉末的组织发生了马氏体相变。Balshin 给出的经验关系式为：

$$\ln P=k_1P+B$$

式中 k_1 和 B 是常数。用图 4.4-117 的数据，按照 Balshin 的关系式绘制的曲线如图 4.4-118 所示。

还有一些理论研究，Torre 假定用球形颗粒并存在球形孔隙，用塑性理论分析得到了最后密度 ρ_f、压制压力 P 与材质的压缩屈服强度 σ_y 之间的理论关系式：

$$\rho_f=1-\exp\left(\frac{3/2P}{\sigma_y}\right)$$

根据此关系，当 $P=\sigma_y$ 时，$\rho_f=87.7\%$，$P=2\sigma_y$ 时，$\rho_f=98.9\%$，$P=4\sigma_y$ 时，$\rho_f=99.75\%$。如图 4.4-119 所示，铁粉和镍粉的高压压制的实验数据与此关系符合得很好。对于铁，$\sigma_y=0.55$ GPa；对于镍，$\sigma_y=0.7$ GPa。当压制压力 $P=2$ GPa 时，导出的这两种材料的压缩屈服强度分别为 0.45 GPa 与 0.5 GPa。

也有研究试图将屈服应力及应变强化同时引入分析，但是都没有成功。因为粉末体在致密化过程中，特别是在后期，局部的连通孔隙区的流变应力和应变强化还相当高，与致密材料的塑性变形规律不一样。

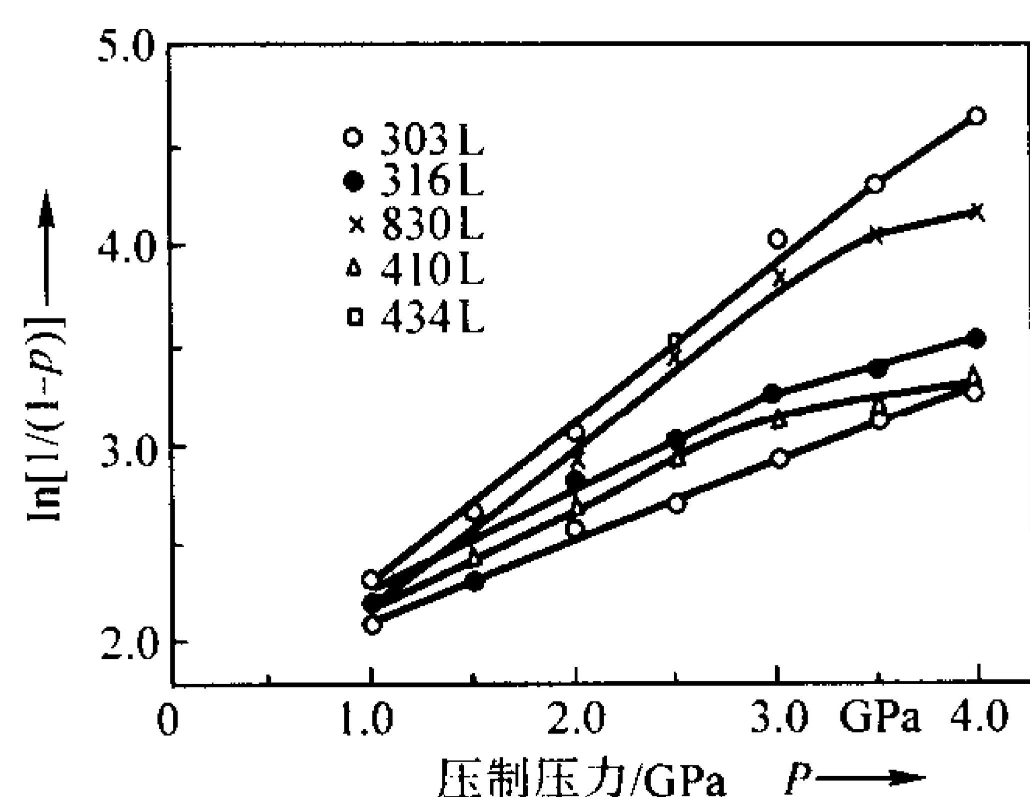


图 4.4-117 不锈钢粉末的压制曲线（根据 Heckel 关系）

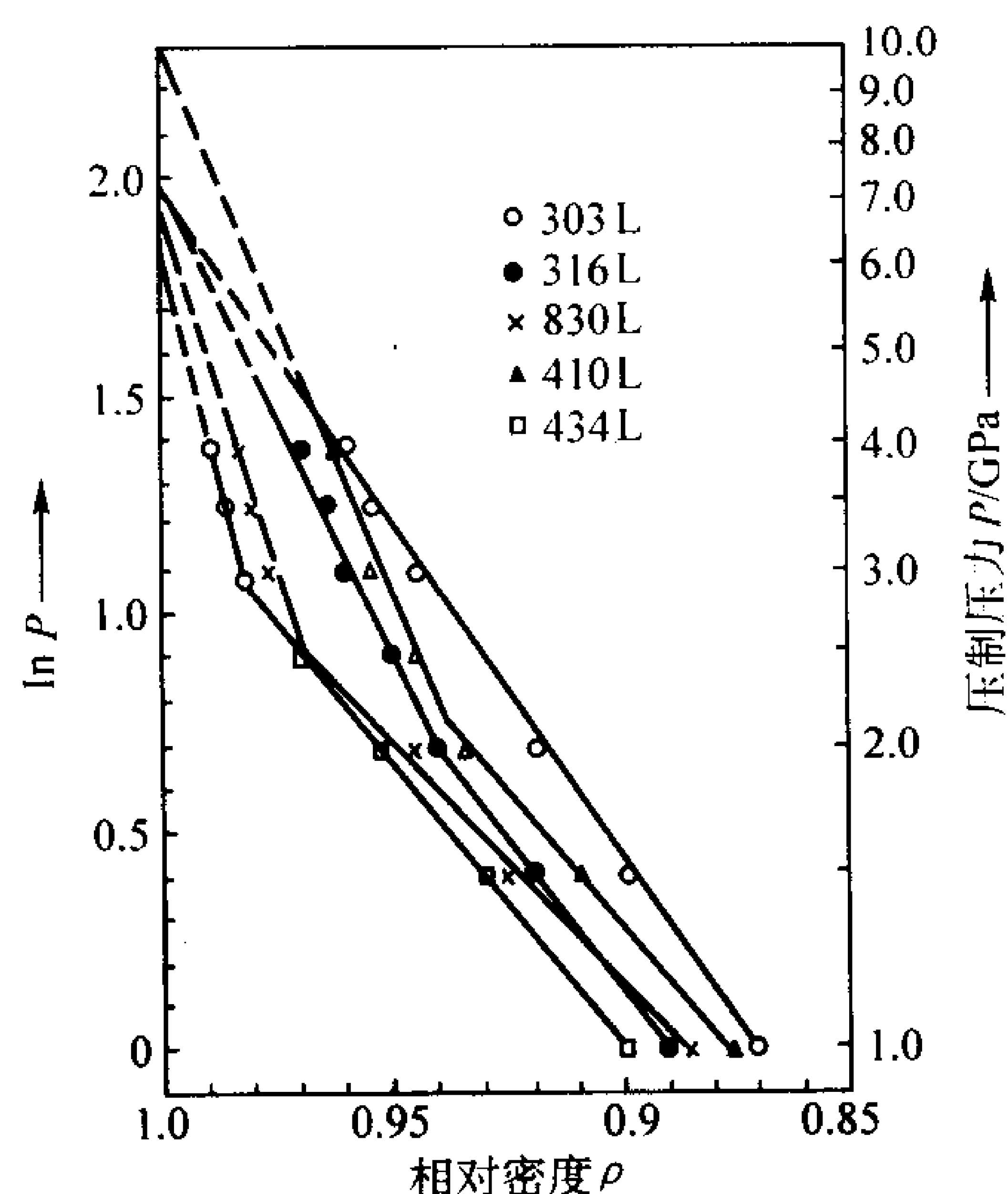


图 4.4-118 用图 4.4-117 的实验数据根据 Balshin 关系式绘制的曲线

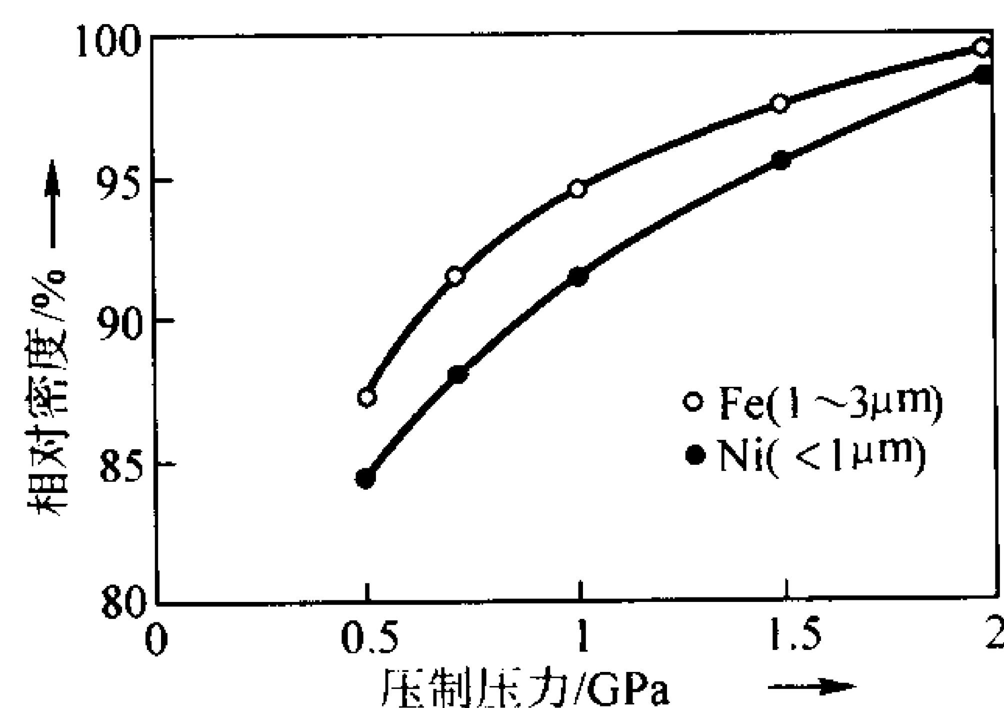


图 4.4-119 细铁粉及细镍粉的压制曲线

铁粉粒度 1～3 μm 镍粉粒度＜1 μm

有必要讨论粉末体致密化后期的特殊性。粉末颗粒通过塑性流动变形，相互挤压形成了致密化后期的孔隙，如图 4.4-120 所示。这些孔隙呈尖角形，孔隙表面由 3 个球形凹表面（实际是球形颗粒的凸表面）组成。孔隙的尖角处的曲率半径很小，因此产生的 LaPlace 应力 $\sigma = \gamma_S / r_{曲率}$（$\gamma_S$ 是比表面能，又称表面张力；$r_{曲率}$是曲率半径）很大，σ 为指向孔隙中心的拉应力。同样，在孔隙球形凹表面产生一个应力指向颗粒中心。这个应力对于固体颗粒来说，是压应力，但是对于孔隙而言却是拉应力，力图扩大孔隙。这个应力与外加的应力作用相反。同时，从空位浓度考虑，孔隙尖端附近的固相内的空位浓度大大高于孔隙表面的空位浓度。这大大增加了孔隙表面原子的表面扩散。这个强化了的表面扩散在较低的温度下比体积扩散起到的作用还大。表面扩散的结果，使孔隙表面圆滑，消弱了孔隙凹表面产生的应力对外加应力的抵消作用。

在致密化末期，位错机理也会起很大作用。为了填充烧结末期的尖角形孔隙，需要萌生可动位错产生物质的宏观流动。当施加外压时，会导致颗粒颈部的切应变，也就是说，在孔隙局部区域产生切应变。当施加液静压力时，颗粒中心及考虑内部保持着液静压应力状态，而颗粒颈部及孔隙局部也会发生切应变。当孔隙尺寸小于 0.1 μm 时，由于曲率半径小，导致的局部高应力，可使颗粒接触区萌生产生 0.1 μm 塑性流动所需要的位错。当颗粒尺寸＜0.1 μm 时，孔隙尺寸会小于 0.01 μm。如此小的区域作为位错源萌生大量位错的可能性是相当低的。这时要封闭致密化末期的这些孔隙，就需要外部提供剪切应力。这个剪切应力一定要超过材料的理论剪切强度，才能萌生位错，促使物质流动，填充孔隙。这表明，在致密化末期，位错机理本身的操作也发生了变化。

在晶体的完善晶格内，位错形核所需应力一般估计为 $G/10 \sim G/30$，G 为切变模量。如果作用在邻近孔隙表面材料的剪切应力 $\sigma_{剪切}$ 等于施加的外应力，当 $P = 3$ GPa 时，对于铝（$G = 28.6$ GPa），产生的 $\sigma_{剪切}$ 相当 $G/10$；对于铁（$G = 87$ GPa），产生的 $\sigma_{剪切}$ 相当于 $G/30$。作用在尖角孔隙的应力还会更高。在解等径两球模型接触区压力的 Hertzian 问题时，可得到最高压力为：

$$P_{max} = 0.388 \times 3\sqrt{2E^2 P}$$

并且当 $\nu = 0.3$ 时，得到的最大剪切应力为：

$$\sigma_{sh}^{max} = 0.31 P_{max}$$

式中，P 是施加的外压力；E 是杨氏弹性模量；ν 是泊松比。用这里介绍的简单方法，计算了一些不同材料粉末邻近尖角形孔隙的最高剪切应力，其值及与剪切模量的相对值列于表 4.4-49。这些数据表明，即使对于弹性模量较高的金属钨，剪切应力的增加一样会导致位错的形核。

值得注意的是，对于一些高性能材料，显微组织中有大量阻碍位错运动的沉淀相颗粒或过饱和固溶体，使位错运动的应力会超过位错形核的应力。例如，对铁、镍、钴基合金的估计，晶粒尺寸约为 10 nm 的纳米晶的晶界强化效果可达约 3 GPa，而 10 nm 颗粒的弥散强化效果可达约 5 GPa。因此，要固结这样的预合金化细晶粉末需要极高的压力，没有实际意义。一个变通的方法是，将多种元素粉末混合再高压－冷烧结压坯得到预定成分的细晶合金。在压制致密化的最后阶段，所需的流变应力仅由应变硬化及位错形核应力决定。

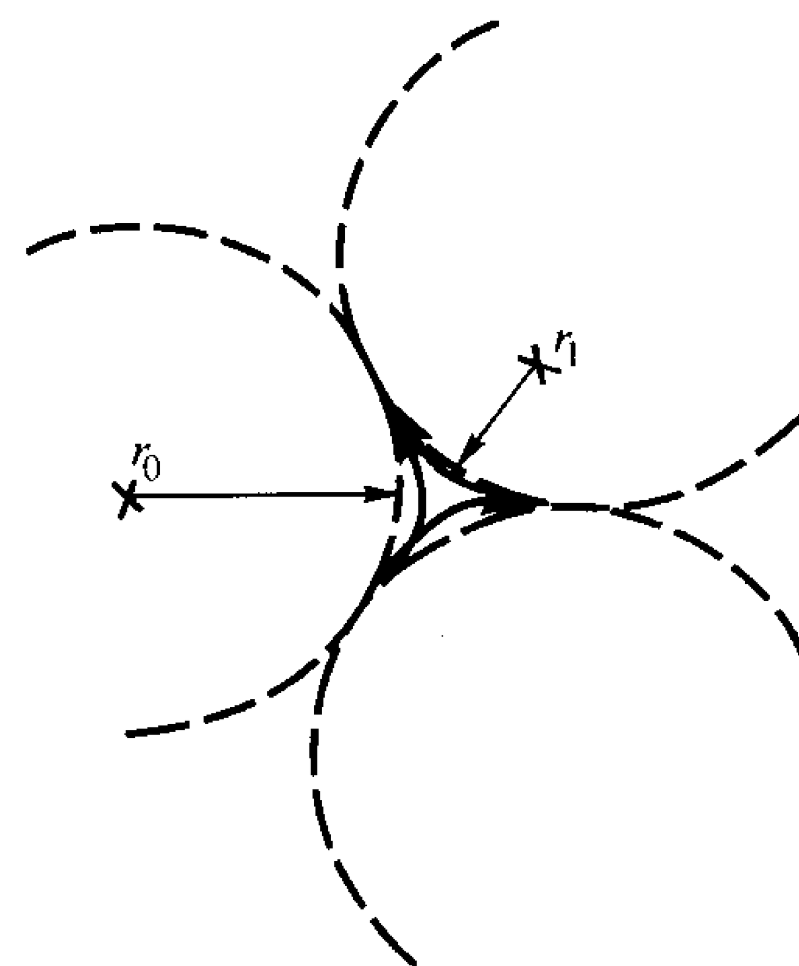


图 4.4-120 3 个球形颗粒压制后在它们之间形成的尖角形孔隙示意图

表 4.4-49　邻近尖角孔隙处的最大的剪切应力 σ_{sh}^{max} 的计算值

材料	弹性模量 E/GPa	切变模量 G/GPa	在不同压力（GPa）下的 σ_{sh}^{max}/GPa			在不同压力（GPa）下的 σ_{sh}^{max} 与 G 的比值		
			1	2	3	1	2	3
铝	77.4	28.6	2.7	3.4	4.0	G/11	G/8	G/7
铁	223	87	5.6	7.0	8.0	G/15	G/12	G/11
铜	127	47	3.8	4.8	5.5	G/12	G/10	G/8
钨	394	122	8.1	10.2	11.7	G/15	G/12	G/10

6.3　冷烧结机理

颗粒在高压下塑形变形产生的颗粒表面、颗粒间界、相界面的变化是冷烧结机理研究的主要问题。首先，如果颗粒表面有氧化物存在，如金属铝粉，塑形变形将撕裂颗粒表面氧化物，使氧化物由覆盖表面的状态变为分散在颗粒间界的小颗粒状态。透射电镜分析证实金属铜粉、镍粉、铁粉及不锈钢粉的高压固结也都是如此。对于洁净的颗粒表面，塑形变形将使颗粒实现化学键的结合及高强度黏结。对于晶体材料，原来的颗粒间界变为晶界。由于颗粒表面是随机取向的，在高压过程中变形形成的晶界就是非共格的。塑形变形产生晶格缺陷，增加晶格的无序程度，因而会增加再结晶驱动力。高压及表面扩散也可能导致界面局部的结构有序。同时，低温下的原子表面扩散会强化冷烧结过程，增加颗粒的固结和黏结程度。

6.4　冷烧结工艺过程

（1）表面氧化物的还原

将粉末固结到全致密需要的是颗粒之间具有高结合强度的致密化过程。如果颗粒表面洁净而无氧化物，颗粒之间会达到化学键的结合，结合程度很高。如果颗粒表面有氧化膜，通过颗粒的高度剪切塑性变形，氧化膜碎裂露出新鲜表面，也可以使颗粒紧密结合。如果温度较高，扩散有助于金属颗粒表面氧化层的断开及球化。

高温下在氢中或在较低温度下真空处理纯金属及合金粉末都可以有效地还原颗粒表面氧化物。对于铁粉、镍粉、铜粉的实验表明，在高压－冷烧结之前，进行这样的处理能极大地提高颗粒的结合强度，其固结后的材料的抗弯强度超过 600 MPa，伸长率超过 20%。但是，对于有些合金粉末，例如铝合金、镁合金粉末用还原处理不能去除颗粒表面氧化膜。而对于其它一些合金，例如不锈钢粉末、含铬的高强钢及工具钢粉末、高温合金及钛合金粉末，需要在很高的温度下才能还原其颗粒表面氧化物。原料粉末本身最好不含任何氧化物。用金属蒸气冷凝法可制成有些链式团聚的很细的不含氧化物的 Fe、Co、Ni、Ag、Cu、Mg、Zn、Al 粉末。

粉末在模具中被压制成一定密度的压坯，压坯脱出模具后体积膨胀而密度减低的现象叫做弹性后效。粉末越细，弹性后效越显著。特别是纳米级金属粉的固结，弹性后效明显减低压坯密度。减少颗粒表面氧化物可提高颗粒间的结合强度，有助于抵消弹性后效的影响。为比较这一点，将细铜粉末及镍粉末于氢气中在 200℃下还原，高压压制前一直在真空下保存粉末，然后在 2 GPa 的压制压力下压制，得到 99.5%相对密度。如果还原后，将粉末在流动空气中停放 1 h，再在同样的压力下压制，压坯密度减低为 98.5%。

用还原图可估计还原氧化物、碳化物及氮化物的温度限。图 4.4-121 示出测定并建立还原图的实验装置的原理图。如图所示，将松散粉末或具有连通孔隙的粉末压坯试样放入管式炉的通有氢气的石英管中。炉温恒速可控，以研究恒加热过程中的还原行为。石英管中的氢气与粉末或压坯表面的氧化物、硫化物、氮化物或碳化物反应会形成水蒸气、硫化氢、氨气或甲烷等气体。生成气体的量与试样中所含相应化合物的量成比例。例如，生成的水蒸气的量与试样中的氧化物含量成比例。通过测定恒温下反应生成的气体的量可以研究反应动力学。在实验装置的气体回路中有一个热传导性（TC）探头与反应室（石英管）相连通。测量的气体热传导性（TC）的信号与石英管内反应释放的气体的量成比例。反应开始时的温度与反应剂和产物的热力学参数相关。对于每一个具体反应，在一定的范围内，在记录到的 TC 信号与温度的关系曲线上都有一个 TC 信号的峰值。不同的反应对应的温度区间不同。用气体回路连接的冷阱可捕获去除不在研究之列的反应。不同温度的冷阱可捕获不同的气体。例如，用干冰冷阱可捕获氧化物被氢还原产生的水蒸气，这个反应的峰就不会在还原图上出现，而只保留了碳与氢（CH_4）及氢与氮（NH_3）的反应峰。T15 高速钢及 410L 不锈钢（含 Cr12%）的还原图如图 4.4-122 所示。图中第 1 个峰是去除铁的单质氧化物的峰，第 2 个峰是去除混合氧化物（如铁－铬尖晶石 $FeCr_2O_4$ 的峰）。图 4.4-123 示出冷烧结 T15 钢和 410L 试样的抗弯强度 σ_{TRS} 与高压固结前还原处理温度的关系。处理时，生坯密度为 80%理论密度，在流动氢中处理 1 h。当 T15 钢试样的还原温度高于 1 000℃时，测出的 $\sigma_{TRS} > 600$ MPa。当 410L 钢试样的还原温度高于 1 100℃时，得到的抗弯强度非常高，测得 $\sigma_{TRS} > 1\ 500$ MPa。这些冷烧结钢的高强度显然是颗粒表面没有氧化物，而使得颗粒有良好的结合。

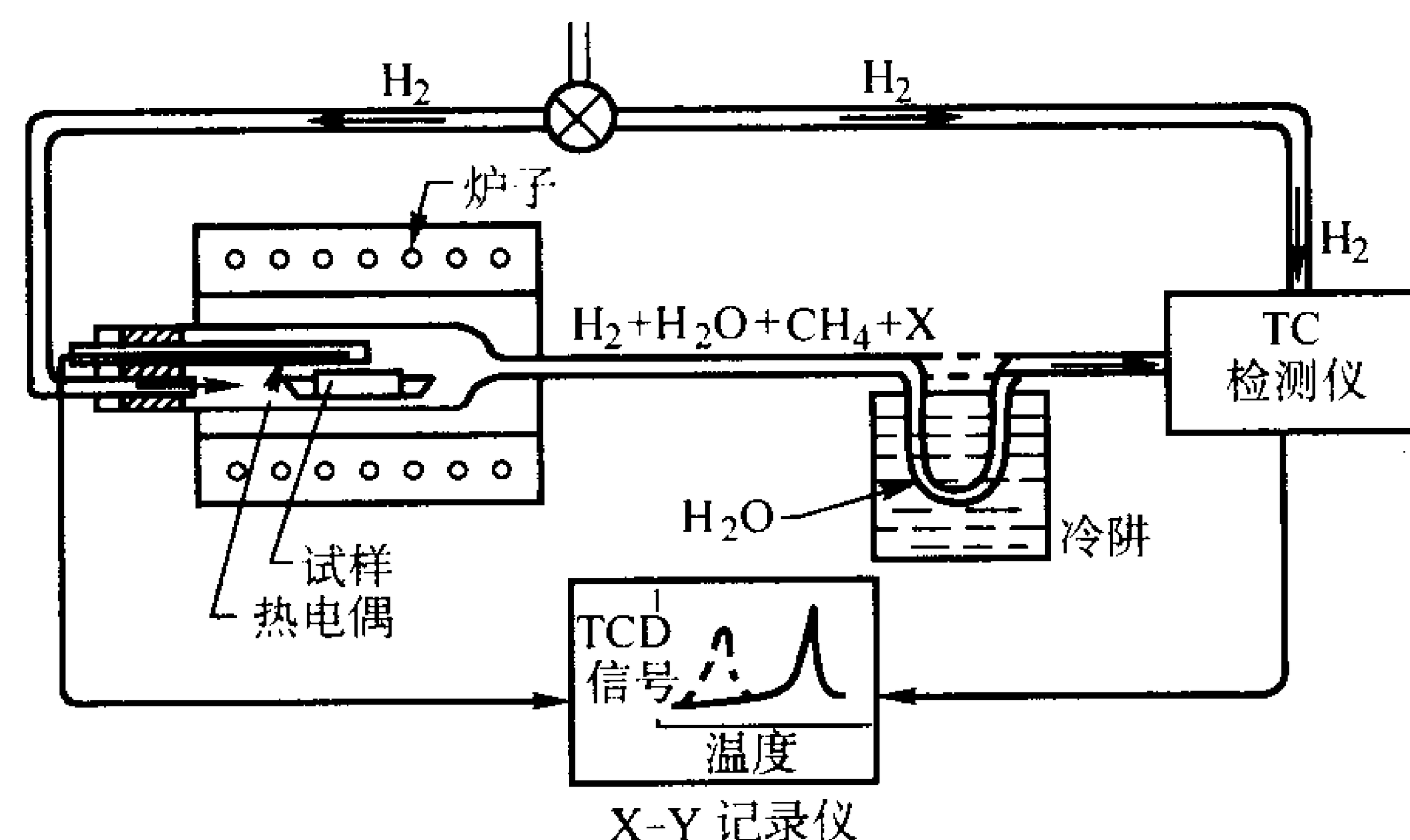
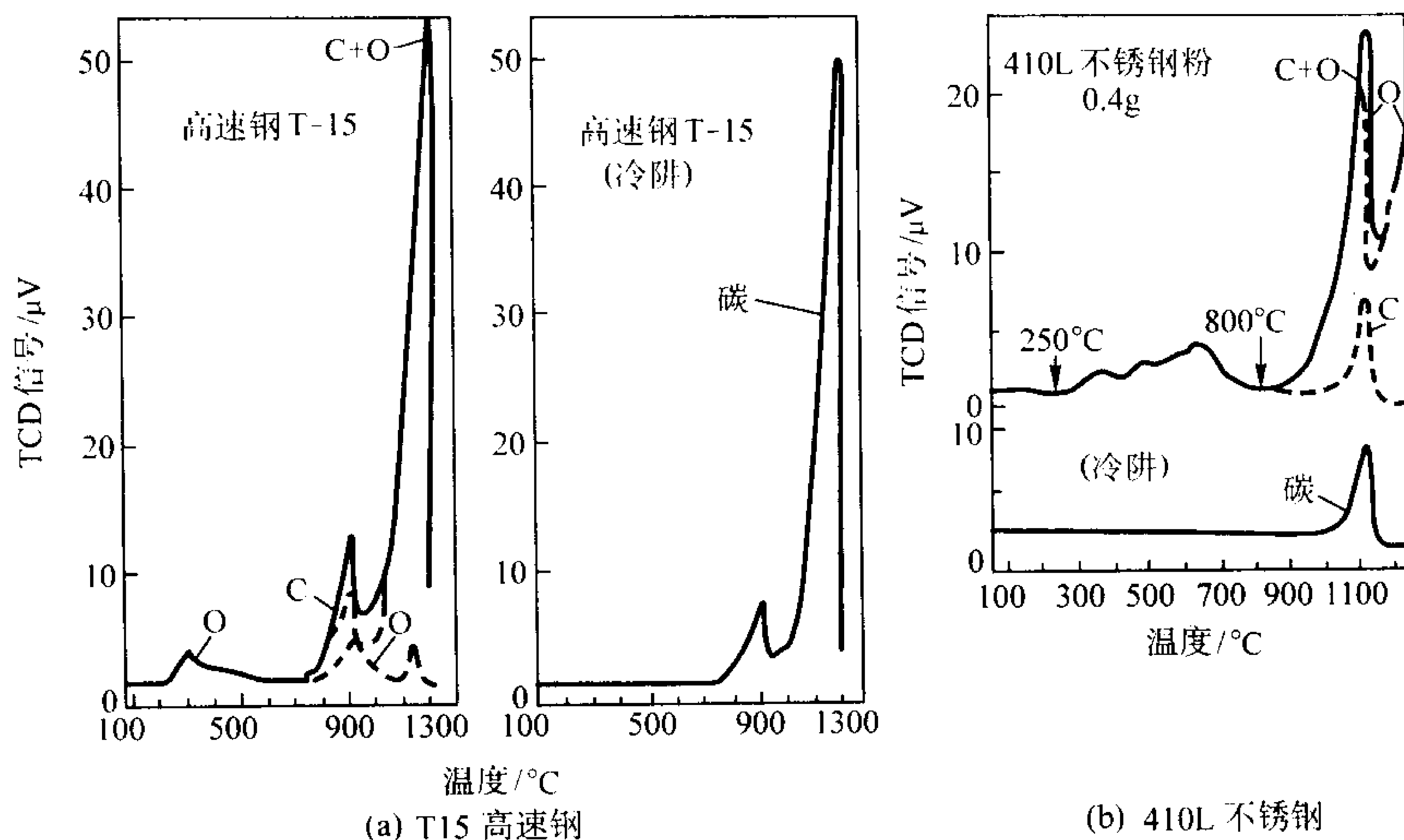


图 4.4-121　研究氢与粉末及粉末压坯反应和建立还原图的装置的原理图

图 4.4-121 所示实验装置也用来研究铝合金表面的氢氧化物的分解行为。雾化制粉过程中，在铝合金的表面会形成氢氧化物。去除这些氢氧化物对于增加被固结材料的颗粒结合强度是非常重要的。一般在固结前，要在高于 400℃的温度下对合金粉末进行脱水及脱气处理。这一温度高于合金的服役温度，造成脱气过程的亚温显微组织晶粒长大。用图 4.4-121 示出的装置研究了这一过程，如图 4.4-124 所示，许多铝合金在低于 300℃的温度下脱气即可。

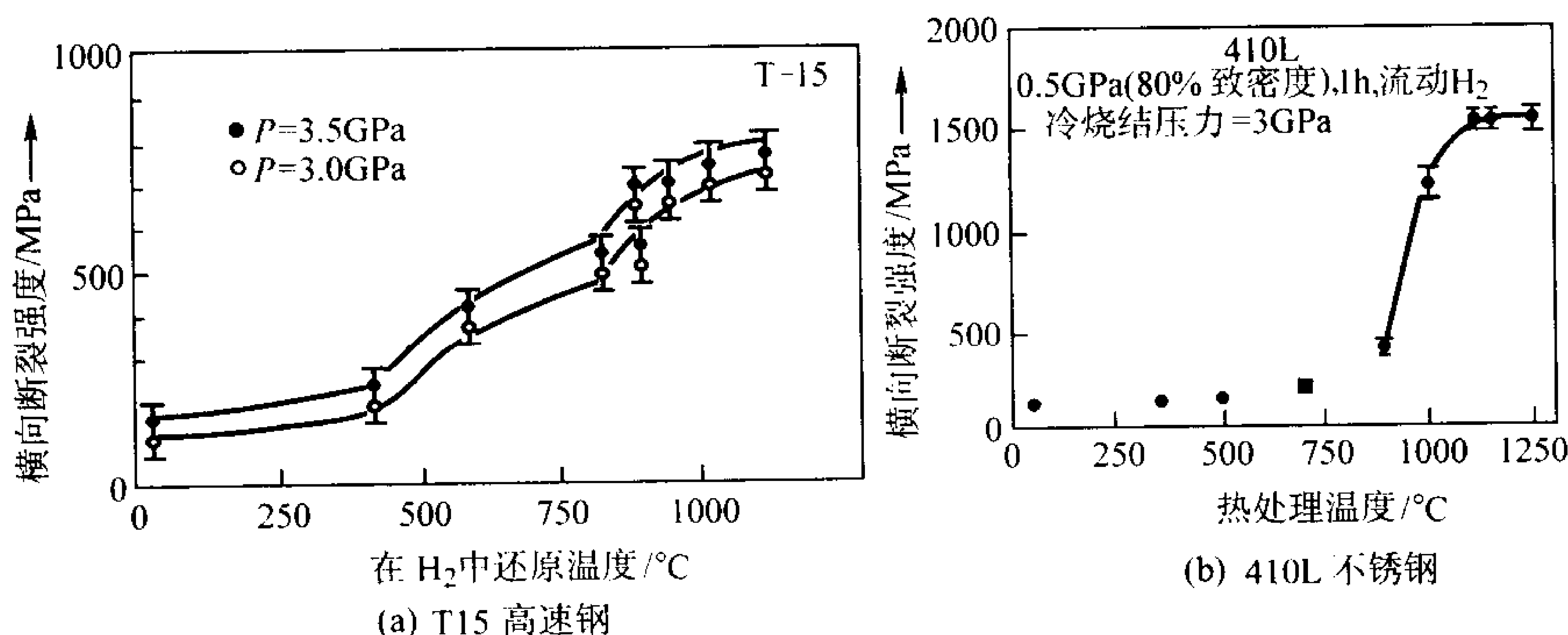
一些快冷粉、机械合金化粉、或元素混合粉不含碳、氮等元素，使得测定还原图的实验变得简单。由此测定去除颗

粒表面氧化物的合适温度范围对保持材料具有原始细晶组织是非常重要的。



(a) T15 高速钢 (b) 410L 不锈钢

图 4.4-122 80%致密的水雾化钢粉压坯的还原图



(a) T15 高速钢 (b) 410L 不锈钢

图 4.4-123 试样的室温横向断裂强度 σ_{TRS}与高压固结前还原处理温度的关系

流动氢中退火处理 1 h

(2) 高温铝合金的加工

开发工作温度高于 200℃的铝合金的目的是，替代航空航天用的铁基或钛基合金，因为后者的密度大，成本高。研究过许多合金系统，用快冷、机械合金化或者两者结合的技术制粉，然后用热固结工艺使其完全致密化。高温铝合金所用的合金元素是在铝基体中溶解度和扩散性很低的一些元素，如 Ni、Fe、Co、V、Mo、W、Ti、Zr 和 Ce。

一般常规的热固结工艺的加工温度超过 400℃，高于被加工材料的设计的服役温度。工序包括去除快冷粉表面的氢氧化物、热锻和热挤压。加工过程中往往发生显微组织粗化，会恶化材料的力学性能。正如前面提到的，许多铝合金，特别是不含镁的铝合金，可在低于 300℃的温度下去除氢氧化物。

冷烧结体的显微组织除了细晶外，还具有原始雾化粉末所具有的亚稳组织特征。材料的热稳定性将影响亚稳组织的变化。可通过某种方法研究亚稳组织变化与材料性能之间的关系。一个方法是测定不同温度下材料的屈服强度 σ_y，可间接地反映材料的热稳定特性。图 4.4-125 比较了冷烧结的（曲线 1）和在 371℃下热挤压的（曲线 2）Al－6.2Ni－5.9Fe 合金的压缩屈服强度与退火温度的关系，退火时间恒定 1 h。可以看到，温度不超过 300℃，冷烧结合金的 σ_y 比热挤压的 σ_y 高 30%。当温度高于 350℃时，冷烧结合金中的金属间化合物沉淀相发生了粗化，屈服强度显著降低。于 300℃，退火时间对冷烧结合金室温 σ_y 的影响示于图 4.4-126。图中曲线表明，长达 300 h 的退火，σ_y 并没有降低。TEM 分析显示，在此温度此时间内合金的显微组织是热稳定的。

其它一些成分的高温铝合金粉，如 Al－Ni－Co、Al－Ni－Ce 等以及机械合金化快冷 Al－Ni－Ce 粉末也都利用冷烧结固结成功地制成了全致密合金。

(3) 快冷铁基和镍基合金的冷烧结

铁基合金冷烧结的成功例子是快冷 T15、M2、M35 高速钢粉末的高压固结。有两条工艺路线：①在 3 GPa 压力下固结，然后在 300～350℃下回火；②在 3 GPa 压力下固结，在 900～1 000℃退火后，再在室温下复压/冷烧结。无论采用哪一条工艺，都能制造出性能优异的高速钢，其组织与 HIP 工艺制造的具有弥散分布的细小碳化物组织类似。

快冷高速工具钢粉末显微组织中的碳化物为细小胞状结构，如图 4.4-127 所示。碳化物的这种结构使合金具有高的显微硬度及高的弹性模量，使用性能超过铸锻高速钢。但是，如果制造加工过程温度超过 1 200℃，碳化物的胞状结构就会遭到破坏，局部碳化物颗粒粗化。在高压固结中加工温度为 400℃，不会破坏碳化物的胞状结构。用同样的工艺也能够成功地将快冷镍基合金粉末固结到全致密。

(4) 冷烧结细元素粉末混合粉制备高性能材料

将很细的元素粉末混合粉，经高压固结和均匀化处理后，可制备很多细晶材料。元素粉末比预合金化粉的压缩性高，得到的相应压坯密度就比预合金化粉末的高，是这一方法的主要优点。高压压制之前，为保持颗粒的高压缩性，应当对元素粉末进行还原处理，以去除颗粒表面的氧化物。处

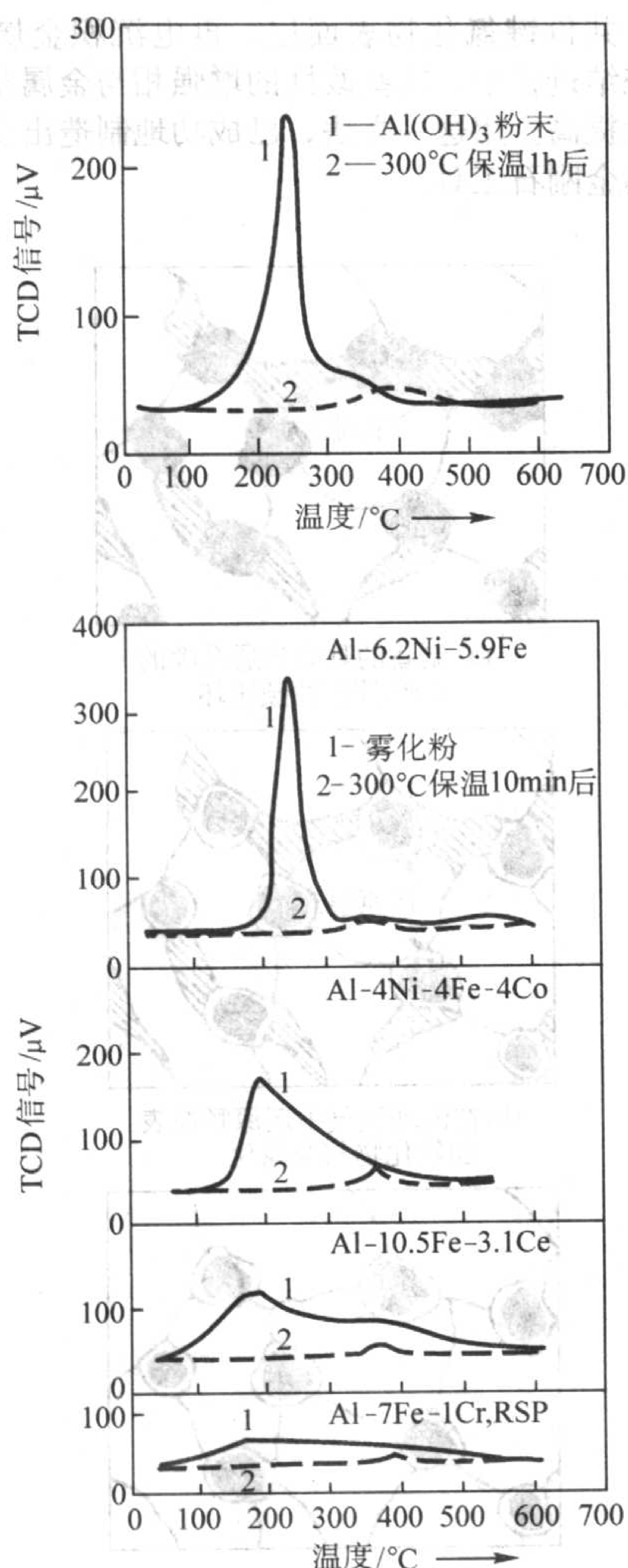


图 4.4-124 用图 4.4-121 装置研究得到的铝合金粉末脱气过程中颗粒表面氢氧化铝的分解图

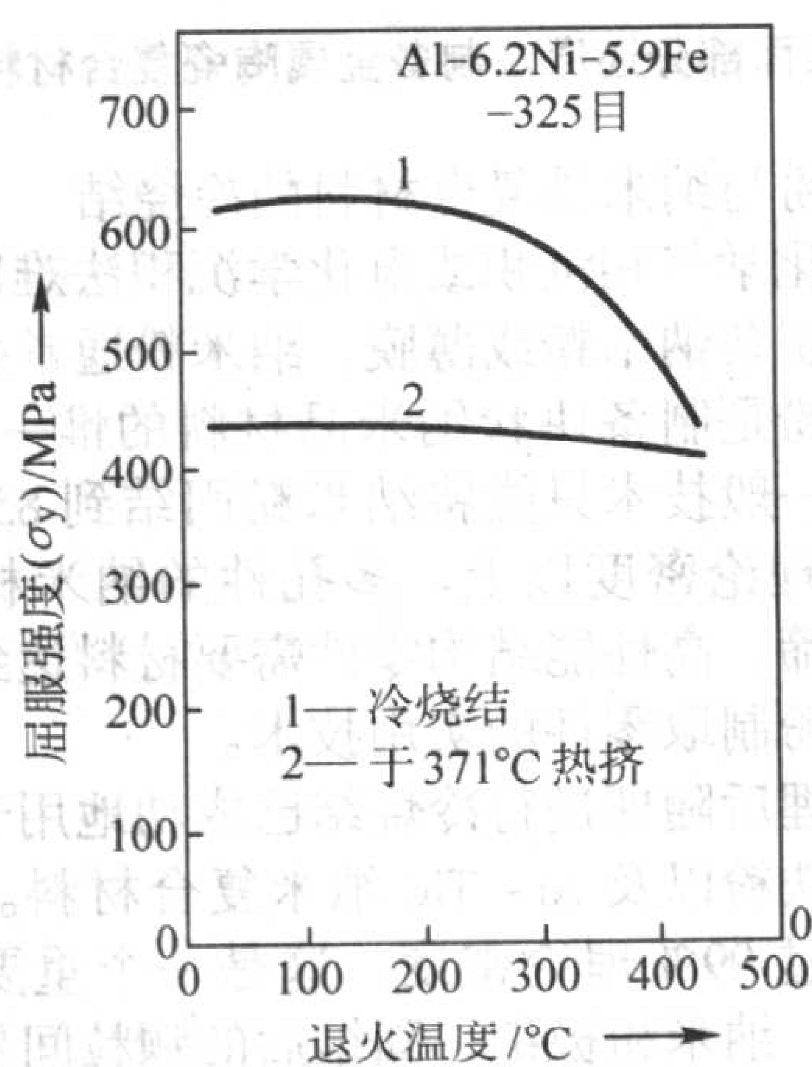


图 4.4-125 Al-6.2Ni-5.9Fe 合金的室温屈服强度与退火温度的关系
退火时间 1 h 冷烧结压力 3 GPa 原料气雾化粉末

理的温度不能过高，以防止颗粒之间原子互扩散局部合金化。图 4.4-128 示出水雾化的预合金化 T15 高速钢粉和按此成分混合的元素粉末混合粉的压制曲线。在相同的压制压力下，混合粉压坯的相对密度明显地比水雾化的预合金化粉压坯密度高。用混合粉工艺可以生产许多种合金，如不锈钢、镍基或钴基高温合金以及镍－铝、钴－铝、钛－铝、铁－铝等金属间化合物。

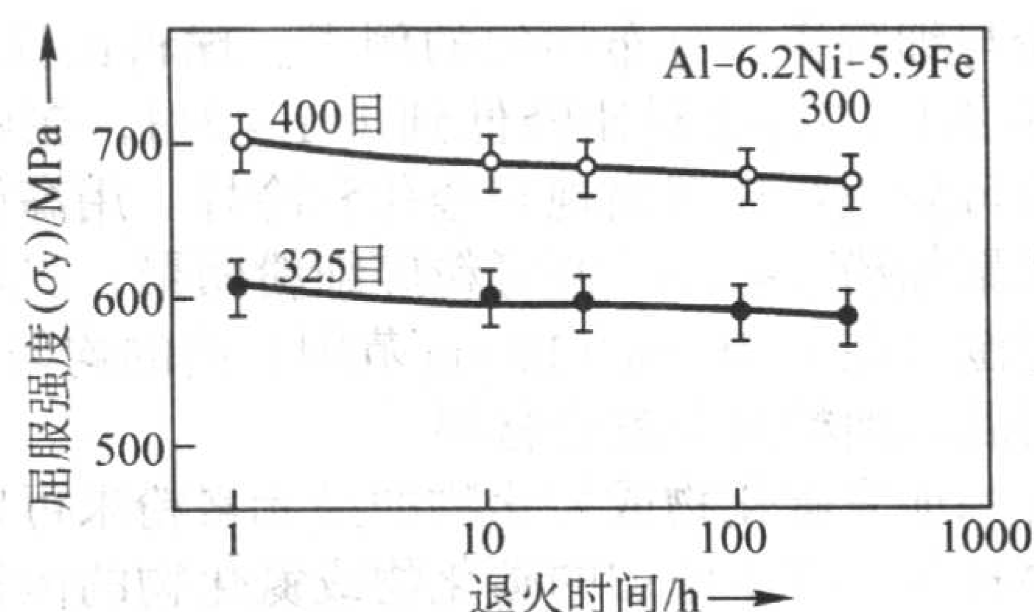


图 4.4-126 Al－6.2Ni－5.9Fe 合金的室温压缩屈服强度与 300℃下退火时间的关系

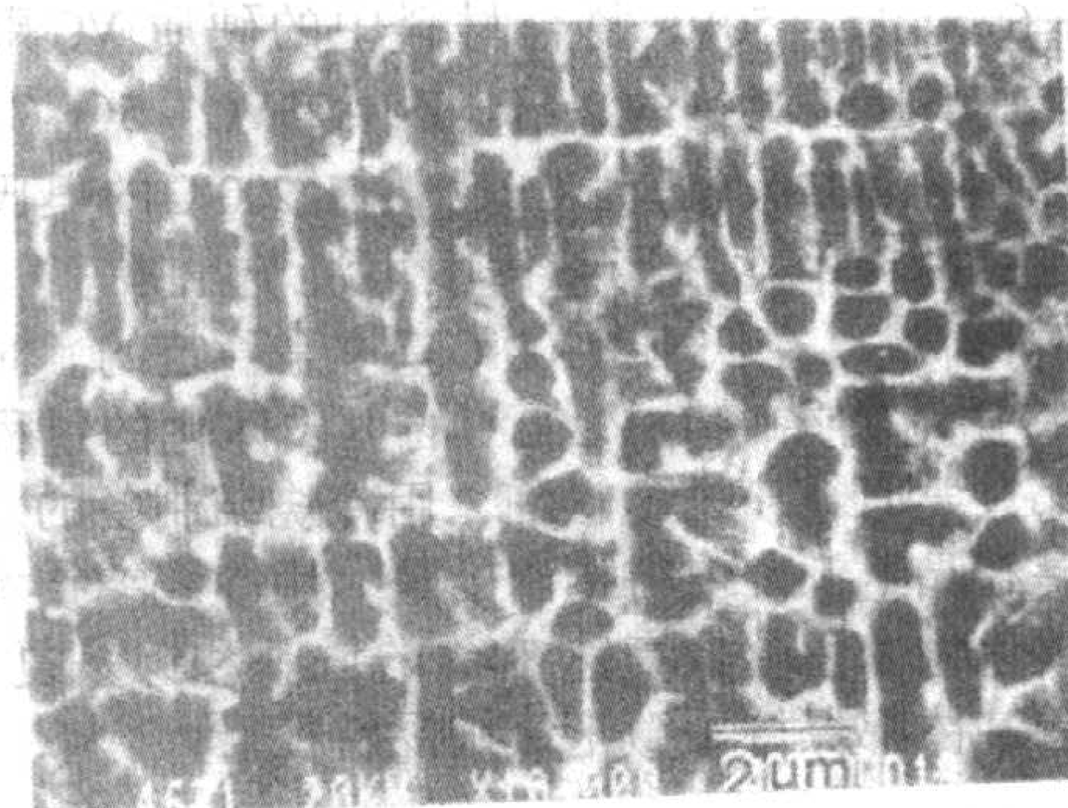


图 4.4-127 水雾化高速钢粉末于 400℃下冷烧结后的典型碳化物胞状组织

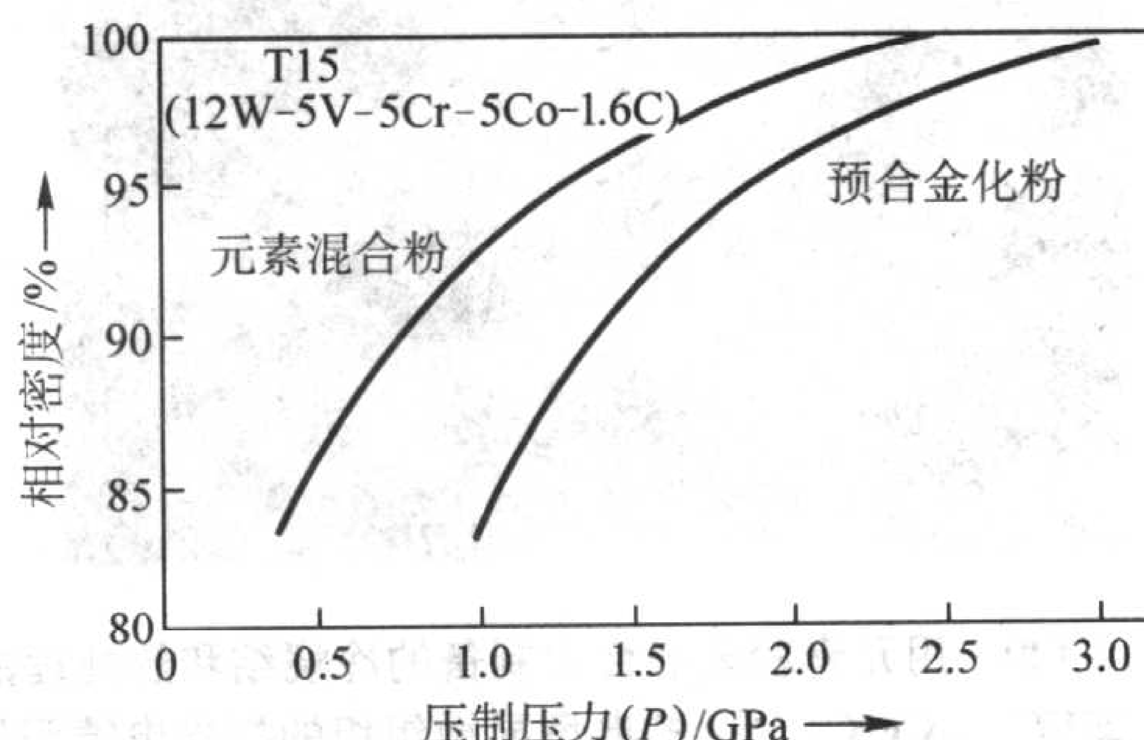


图 4.4-128 不同的 T15 高速钢粉末的压制曲线

混合粉中不同元素的金属粉的硬度不同。在高压固结过程中，硬质金属颗粒的形状没有改变，而软质金属颗粒因流变应力低，会发生很大的塑性变形而包围在细的硬质颗粒周围。

冷烧结之前的元素粉末的预还原或退火处理工序很重要。通常在高压压制之前，先将粉末在低压下预压成相对密度大约为 80% 的压坯。压坯中的孔隙是连通的。然后，在氢气中，于 < 400℃的温度下处理一定时间，以去除颗粒表面的氧化物。这种方法对元素镍粉、钴粉、铁粉和铜粉是有效的。对于元素钛粉，由于钛的活性高，在氢气中预还原不甚有效。一般不以添加纯钛粉的形式引入元素钛，而是加入 TiH_2 粉末。在 > 400℃温度的真空中，TiH_2 分解成钛和氢。一方面引入了元素钛，另一方面分解出的氢还能还原金属氧化物。对含 TiH_2 成分的粉末，作真空脱气处理也有同样作用，此时就不需要事先作还原处理。冷烧结后，要进行扩散均匀化处理。最后还可以进行热处理，诸如时效、淬火和回火，以优化材料的力学性能。在均匀化过程中，元素粉末之间会通过扩散实现合金化、沉淀硬化以及一些固相反应形成某些金属间化合物。值得注意的是，如果反应形成的新相摩尔体积小于反应剂元素粉末的摩尔体积之和，就会出现新的孔隙。在反应烧结部分已讨论过这一点。如是的话，在固结后热处理时，应当对压坯进行复压，以保证材料的全致密。

细粉容易团聚。为粉碎团聚粉，有用高能球磨机混粉，

使细金属粉与细陶瓷粉分布均匀的例子。球料比控制在5:1～10:1的范围内。将球料比降低到1:1～2:1，在中性有机溶液中球磨可防止颗粒间出现合金化和冷焊。用高能球磨机这样混合团聚细粉1～2 h，便可粉碎细粉团聚，实现元素粉末在微观范围（在<10 mm×10 μm范围）内的均匀分布。

（5）用混入细粉制备复合材料

用混合添加有碳化物或氮化物的细元素粉末可以制备多种铁基耐磨材料。其中添加的碳化物或氮化物的体积分数很大，可以一种稳定剂的作用阻止基体金属晶粒生长，防止组织粗化，提高显微组织的热稳定性。同时碳化物的高硬度又使复合材料非常耐磨。例如，冷烧结耐磨粒磨损的Fe-25VC-5Cr_3C_2和Fe-50VC复合材料中的硬质VC颗粒的体积分数是T15高速工具钢的2倍。Fe-25VC-5Cr_3C_2的典型显微组织如图4.4-129所示。Cr_3C_2在1 200℃的奥氏体温度下溶解，冷却过程中在金属基体中再沉淀出来。1 μm大小的VC只部分溶解，在低于1 300℃基本是稳定的。对于Fe-50VC材料，碳化物在高于1 200℃的奥氏体化的过程中已形成了骨架。只要原料粉末足够细，用冷烧结制备的复合材料的组织就是细晶组织。值得指出的是，用冷烧结技术，现已制成多种碳化物体积分数高达80%的铁基和镍基复合材料，其碳化物和基体都保持了微米级细晶特征。

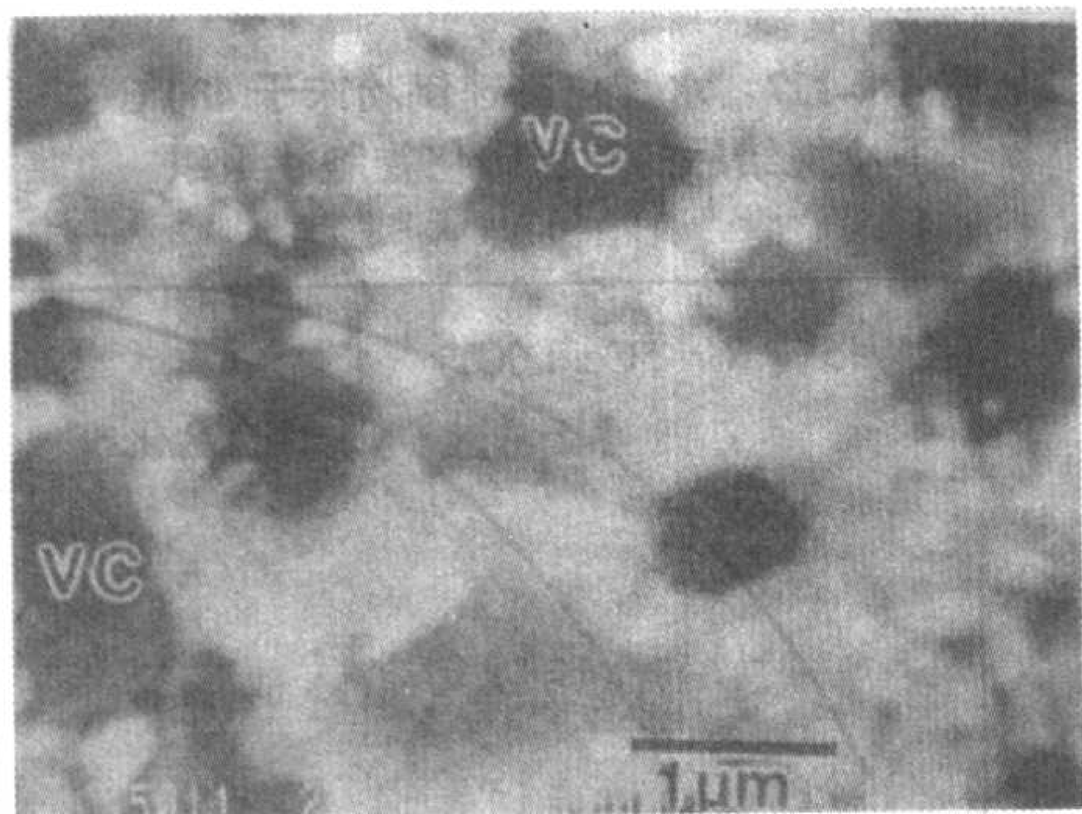


图4.4-129　用元素粉末混合法制备的冷烧结和热处理的Fe-25VC-5Cr_3C_2合金的典型显微组织的扫描电镜照片

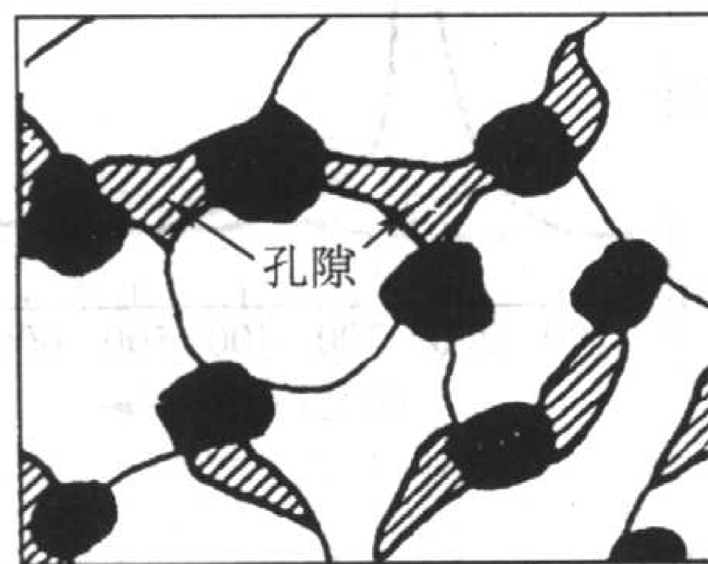
（6）表面改性陶瓷颗粒的金属基复合材料的冷烧结

通过对陶瓷颗粒表面的改性，可改善陶瓷颗粒与金属基体间的结合特性和结合强度。表面改性包括，颗粒表面氧化物的部分还原、陶瓷颗粒表面金属化和颗粒及纤维的表面涂层。

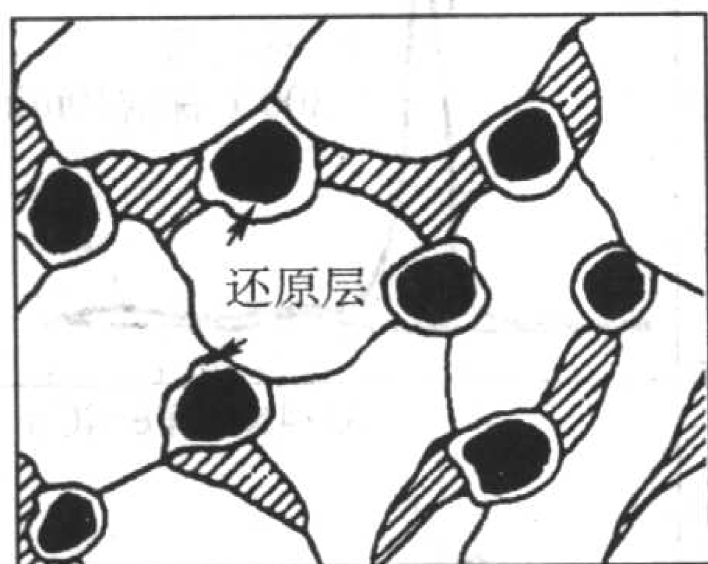
以Cr_2O_3和VC颗粒增强的铁基金属复合材料混合粉的具有连通孔隙的预制压坯，在高压固结前，进行预还原处理，过程如图4.4-130所示。处理后的冷烧结的全致密金属陶瓷强度明显提高。裂纹扩展路径由没处理材料的沿颗粒基体界面变为在金属基体内。某些大的陶瓷颗粒发生解理断裂，而金属与陶瓷界面未被破坏，如图4.4-131所示。这表明，压坯的预还原使陶瓷表面部分改性，提高了陶瓷颗粒与金属基体的结合强度。这种预压坯的还原处理温度不能太高，以免金属基体的显微组织粗化。

实际上，在混粉之前单独对陶瓷颗粒（或纤维）进行预还原或改性处理，将不受还原温度的限制。对那些不能被还原或很难被还原的氧化物陶瓷，可进行表面改性的中间处理。例如，可使Al_2O_3板与金属粉如镍粉、钴粉或铬粉相接触，在氧化气氛中退火，再作部分还原或金属化处理。则在Al_2O_3板表面形成一层新的表面层，如$NiAl_2O_4$，$CoAl_2O_4$，或$(AlCr)_2O_3$。

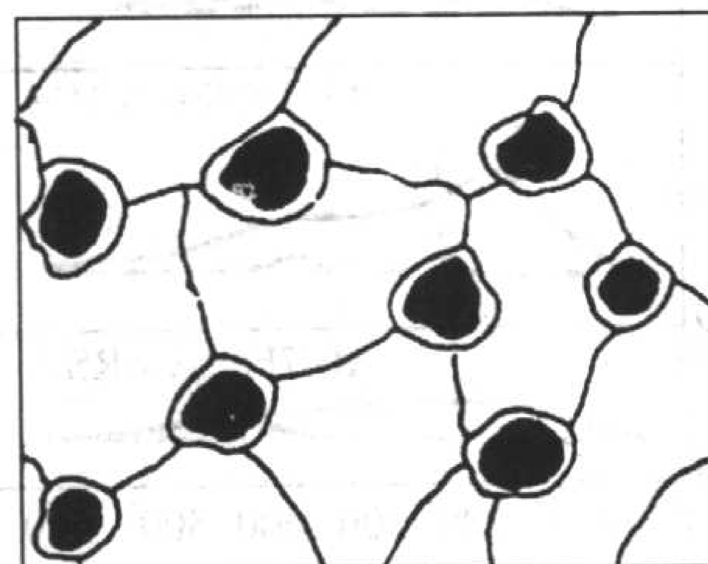
对于非氧化物陶瓷颗粒及纤维作类似的“埋粉反应辅助涂层”处理，可在颗粒表面形成导电的金属-共价键碳化物、金属-共价键氮化物表面层，再电沉积金属实现金属化。在冷烧结过程中，这些改性的增强相与金属基体的结合强度将大大提高。用这一方法，已成功地制造出切割石材的金属黏结的金刚石工具。



(a) 制备的具有连通孔隙的80%致密的预压坯



(b)在流动氢气中还原颗粒表面氧化物与金属化



(c) 冷烧结至全致密

— 金属氧化物
● 陶瓷颗粒

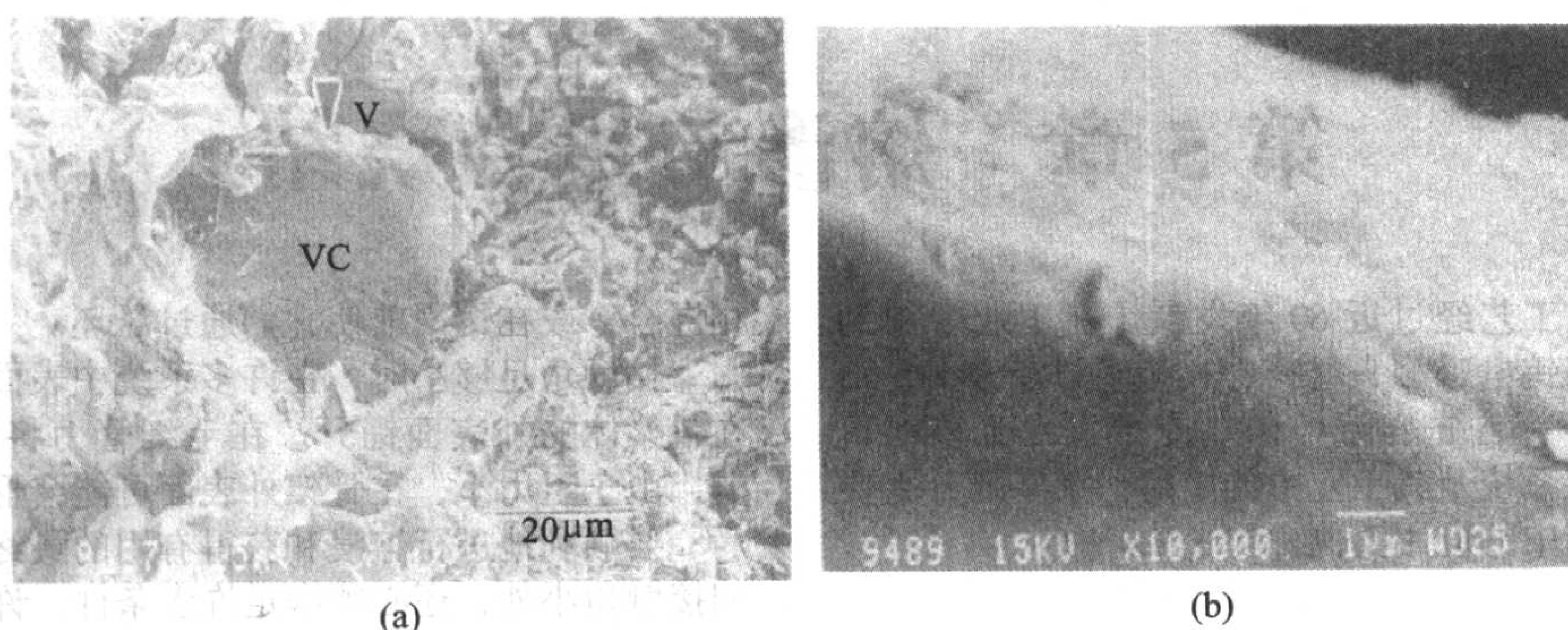
图4.4-130　用表面部分还原法制备金属陶瓷复合材料的工序示意图

（7）纳米粉与纳米晶复合材料的冷烧结

用物理与化学气相沉积或电化学沉积法难以制备大块纳米材料，只能制备纳米粉或薄膜。纳米粉通常是原子簇，极细。固结纳米粉是制备块状纳米晶材料的惟一可行的方法。但是，至今用一般技术只能将纳米粉固结到85%理论密度，还达不到95%理论密度以上。多孔性的纳米材料适于作化学触媒或分子筛。高性能结构零件需要材料达到全致密，需要开发以纳米粉制取零件的实用技术。

在还原处理后随即进行冷烧结已成功地用于固结纳米晶铝粉、镍粉、铁粉以及Ni-TiC纳米复合材料。制备的块状材料的密度超过99%理论密度。这是一个重要突破。应当强调指出的是，纳米粉极细，固结后的颗粒间界数量远远超过通常的材料。因此，颗粒表面的氧化物对颗粒的结合和大块材料的最终密度有非常重要的影响。尤其对于金属纳米粉而言，很难保证颗粒表面没有氧化物。很多报道的纳米粉固结的密度低，很可能是颗粒表面氧化物的原因。例如，未经处理的镍粉在5 GPa压力下压制并于900℃下退火，得到材料的密度为95%理论密度；而如果镍粉事先在流动氢气中处理过，在真空中冷烧结，避免颗粒表面氧化，只需3 GPa的压力和300℃的低温退火，材料的密度超过99%理论密度。

冷烧结纳米晶材料的强度和显微硬度高。纳米晶（65 nm）



(a)　(b)

图 4.4-131　含 20%质量分数 VC 的 4640 钢经冷烧结及 950℃还原处理后断裂表面的 SEM 照片

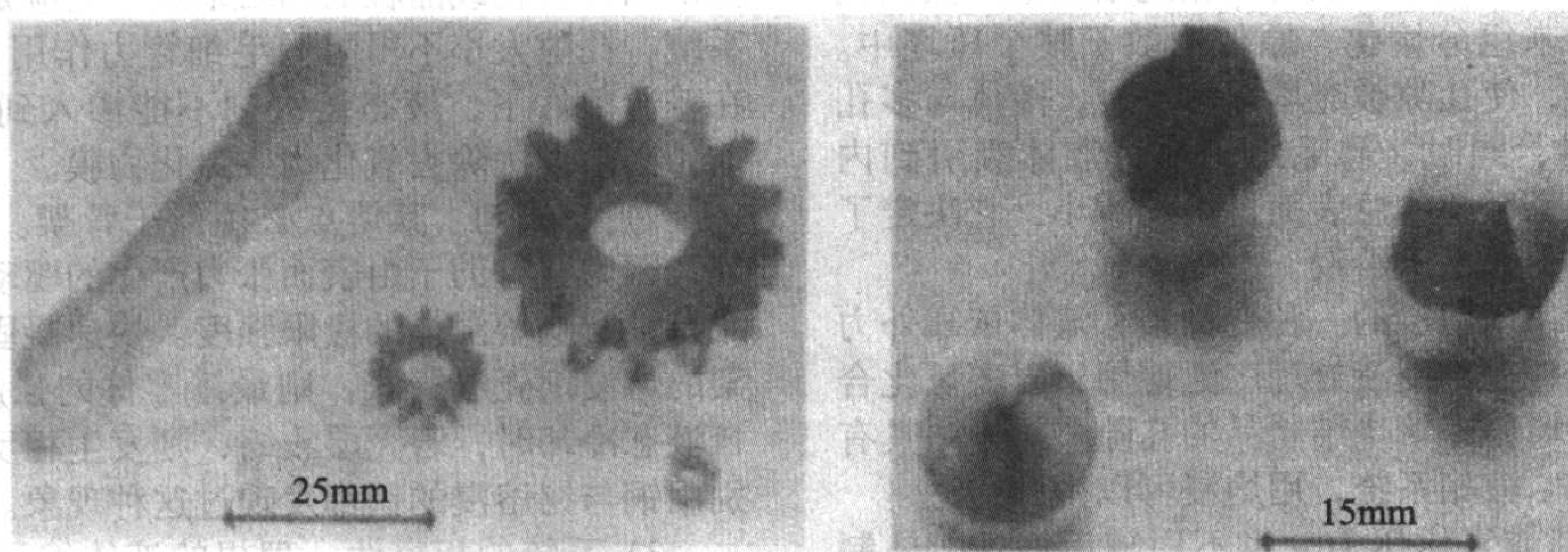


图 4.4-132　冷烧结制造的零件示例

镍和纳米晶（30 nm）铁的屈服强度分别为 σ_y = 600 MPa 和 1 100 MPa，而对应的1 μm粉末的冷烧结材料只有 σ_y = 200 MPa 和 300 MPa。

（8）近终形零件制备

冷烧结用的是刚性模具并可达到全致密，零件的尺寸公差较好。宽度或直径为 10 mm 的零件公差可控制在 0.01 mm。这样，可用冷烧结工艺制造近终形零件，即零件不需要任何后续切削加工。在设计零件时，弹性后效、模具磨损等因素都应考虑在内。对于特别难加工的材料，如耐磨合金、高温合金、钛合金及不锈钢以及金属玻璃的近终形零件都可考虑用冷烧结工艺制备。图 4.4-132 示出一些的例子。用冷烧结及低温处理技术已制造出切割石材用金属合金（钴基合金或工具钢）黏结的金刚石复合材料镶块，一次可同时压制 28 块。实践表明，其性能比用热压法制造的镶块的性能高。

编写：果世驹（北京科技大学）

第 5 章　熔渗与组合烧结

熔渗（或熔浸）工艺经过近 60 年发展，在工业中得到了广泛应用，诸如高钨电工触头材料、火箭喉衬及渗铜烧结钢零件等。在这一章，首先介绍熔渗（或熔浸）工艺的机理、工艺过程、熔渗系统及其工业中的应用，第 2 部分主要介绍熔渗在组合烧结中的应用实例。

1　熔渗工艺

溶浸或溶渗时，金属熔体或渗入或在端部通过固相粉末压坯的多孔性系统渗入。这种方法与液相烧结相似。液相烧结时，压坯的一种粉末组分熔化，原位消散于整个压坯中。通过收缩与颗粒重排，使孔隙被充填。熔浸时，液体与多孔性固体外表面相接触，同时，靠毛细管力将液体吸引到内部。熔浸的先决条件是系统的总表面自由能减小，它决定了特定的固－液相系统是否适于熔浸。

在常压下靠毛细作用熔浸的一种变种是，液体依靠外力的作用渗入到孔隙中，这种浸渍处理广泛地用于以碳氢化合物、有机物及非金属填料充填烧结制品的孔隙。对于一具有适当表面自由能的固－液相系统，用熔浸可以得到：

1）不用高的压制或复压压力，也不用随后锻造、轧制或挤压、或热压，用熔浸可获得全密度；

2）利用普通粉末冶金的作业、模具及设备，用熔浸可制造精密的形状复杂的异形件，其中包括大型零件；

3）用溶浸可制造组成不同的，或一部分是粉末冶金和另一部分是铸造或锻造的分层粉末冶金制品；

4）用熔浸制造的粉末冶金制品，其表面特性使之可用标准连接方法连接和用镀覆方法进行镀覆；

5）用熔浸法制造零件时，可改善零件的切削加工性。这是由于它可将孔隙减小到最低程度，从而，在切削加工时易于形成连续切屑，或由于双重显微组织，有利于断屑；

6）用熔浸能较好地控制相的分布，从而可获得一均匀的或特定等级的显微组织；

7）用熔浸可将产生应力的多角形孔隙减低到最低限度，从而可获得良好的力学性能；

8）用熔浸制造的制品，通过随后的有效热处理，可获得较高的强度。

1.1　熔浸机理

熔浸速率与 Poisseuille 法则相关。这条法则规定了在一玻璃毛细管中液体流动或上升的速率。已证实，在许多系统熔浸的早期渗入阶段皆遵循抛物线速率法则。可是，粉末压坯中的孔道是弯曲与曲折的，这使得几乎不可能将它与模型的直毛细管相比较。此外，在包括金属在内的许多系统中，当充满孔隙的液体与固体发生反应时，渗入之后还有一个补充熔浸阶段。

要想用液相顺利熔浸一多孔性固体骨架，熔浸后系统的总表面自由能需小于熔浸前的总表面自由能。总表面自由能包括固相与液相的表面自由能，以及固体与液体间的界面能。这个关系可用下式来表示：

$$\gamma_{s/l} = \gamma_s - \gamma_l \cos\theta$$

式中，$\gamma_{s/l}$是固－液相界面的比表面自面能；γ_s 与 γ_l 分别是固体与液体的表面自由能；θ 是液－固相接触角或润湿角。

对于熔浸，接触角小很重要。用洗净剂减小接触角时，可增大熔浸剂渗入压坯孔隙系统的速率与深度或高度。固态、液态或生成蒸气的表面活化剂都适用，可将它们与粉末相混合，或在熔浸前使它们通过压坯。

接触角足够小时，在许多系统中表面张力将使液态金属在骨架体的外表面铺开。在毛细管力将液体引入到内部之前，由于阻力小，在骨架外表面可能会形成一整个壳层。

要顺利地进行熔浸和获得有用的最终制品，除了液－固相接触角小外，还必须满足许多条件。许多研究者都讨论过这些条件，兹评述如下。

1）骨架　在整个熔浸过程中，骨架或压制的粉末基体应由固体颗粒或晶粒的网络组成。它应是一连通孔隙或孔道系统，孔隙大小不得阻碍毛细管力作用。不得有封闭孔隙；在普通条件下，液态熔浸剂不能渗入到封闭孔隙中。熔浸前，必须设法除去氧化物或氮化物膜。

2）熔浸剂　其熔点必须低于骨架。希望其液态流动性好，因为这有助于由表面张力产生的驱动力。熔浸剂的热膨胀特性影响熔浸体的极限强度。快速凝固时，若包围熔浸骨架的熔浸剂壳层膨胀，则最终零件的强度可能减小；可是，自液态冷却时，若壳层收缩，则发生相反的反作用。对于分别用铜与铋熔浸的铁都发现过这种现象。

3）系统的相容性　理想的液体熔浸剂，它与固体的接触角应接近于零，同时，固体与液体间的反应要最小。一些难熔金属－传导金属系统可满足这个条件。若熔浸时生成的反应产物（金属间化合物、共晶或固溶体），其比容等于或大于骨架与熔浸剂的综合原始比容，则液体不能完全渗入，甚或完全被阻塞。若反应产物溶于液相和熔浸剂的流动性变得较差时，也会产生类似的现象。不论哪一种情况，都会在骨架体外部残留有熔浸剂和有未充满的孔隙空间存在。

4）溶解度　在低温下，组分间形成的固溶体极微；在熔浸温度下，于平衡状态下骨架溶于液态熔浸剂中极微时，一般说来溶解度的效果是有益的。这可将最高作业温度降低一些，保持在略高于熔浸剂合金的液相线处。在两相界面处可形成强固结合，并能制得接近全密度的制品。

若熔浸剂不是微量，而是较多溶解骨架材料时，则熔浸速率可能减低，完全渗入所需之时间就较长。在与液体熔浸剂接触处，骨架体的外表面还可能受到侵蚀。熔浸剂为骨架金属过饱和或用抑制溶解的元素使之合金化时，可消除这个问题。用铜熔浸铁骨架时，以铁使铜预合金化就是一个典型例子。

固体在液体中的溶解度增大时，压坯将变得不稳定。因此，须采用大的孔道与短的熔浸时间。在骨架孔道壁上沉积出的扩散障碍物可大大抑制固体表面的溶解，从而使液相得以通过整个孔隙系统进行渗入。

当用硫酸铜溶液在铁骨架内表面上涂敷以铜层时，则形成的铜基固溶体会大大减慢碳通过它进行的扩散，这可防止铸铁熔浸剂将整个压坯熔浸之前发生凝固。若不采取这些预防措施，过多的固体溶于液体时，将迅速导致骨架瓦解，并导致部分或全部熔浸的压坯毁形。

5）显微组织　熔浸体的结构完整性与显微组织密切相关。两个固体晶粒或颗粒的间界与液相相交，若相交处的二面角接近于零，则液体金属趋向于沿晶界渗入。钨－镍－铜重合金系统就是这种情况的一个例子。在镍－铜合金熔渗的浸入阶段，可能会充满封闭孔隙。这种机理可能导致固体钨晶粒间接触松弛和使骨架丧失内聚力。因此，熔浸时可能发生容积胀大，另一方面，原有的一些孔隙也还尚未充满。由于颗粒重排或液－固相反应的结果，也可能产生新孔隙。

在二面角为零的系统中，熔浸时难以控制压坯的尺寸变化，甚至需要将骨架置于模型中进行熔浸。液相穿透界面后保留的骨架的结合强度水平也可能影响熔浸体的极限强度性能。

6）真空　使系统处于真空状态时，可强化毛细管熔浸作用。挥发性杂质较易由处于真空下的熔浸剂熔体与固体的自由表面除去。对于合金熔浸剂，倘若由于一种元素的蒸气压高，组成发生变化时，则固相线温度可能升高，从而在骨架孔道中可能过早发生凝固。在这种场合，不得采用真空作业；在熔浸剂熔化和熔液渗入骨架中时，应在密封容器中作用以压力。

7）压力梯度　倘若对一侧限骨架，在与熔浸剂接触面的对面抽真空时，可增强液体的渗入。借助作用于液体的外力，进一步加大压力梯度时，可渗入可控孔隙结构较少或孔隙大小范围较宽的压坯。加大压力梯度时，熔浸就逐渐变得不怎么依赖毛细作用和良好的润湿了。

压力差足够大时，在液－固相接触角大的系统也可进行熔浸，但骨架可能保持不住液体，并且，液体可能会部分或全部慢慢流出。在这种情况下，骨架的功能如同过滤器一样。

1.2　熔浸工艺

在金属熔浸工艺的发展过程中，使用过许多方法。所有可为生产工厂采纳的方法，都部分利用了粉末冶金工业通用的作业、模具及设备。可是，根据所涉及的系统与制品的质量规格，一般说来，还需要专门的模具、装置、夹具、支座或模型。例如，可根据零件形状的复杂程度或与骨架或液体金属反应的可能性，来确定熔浸时是采用碳基的还是采用陶瓷的容器或模型。

采用的炉型要能够控制熔浸的二个阶段的时间与温度——液体通过孔隙系统渗入阶段和液体充满孔隙后与骨架反应的阶段。必须选择粉末的粒度分布或定制混合粉，须将压制压力调节到能产生大量的连通孔隙与孔隙间自由径，以便容纳与通过液体金属。

1）毛细管－浸入熔浸　将骨架体部分浸于坩埚中的熔融金属浴内，其作用如同一吸油绳（图 4.5-1a）。毛细管力将液体吸入而且液体上升，排出孔隙中所含之气体。可以计量恰好充满骨架的有效孔隙容积所需之熔融金属。

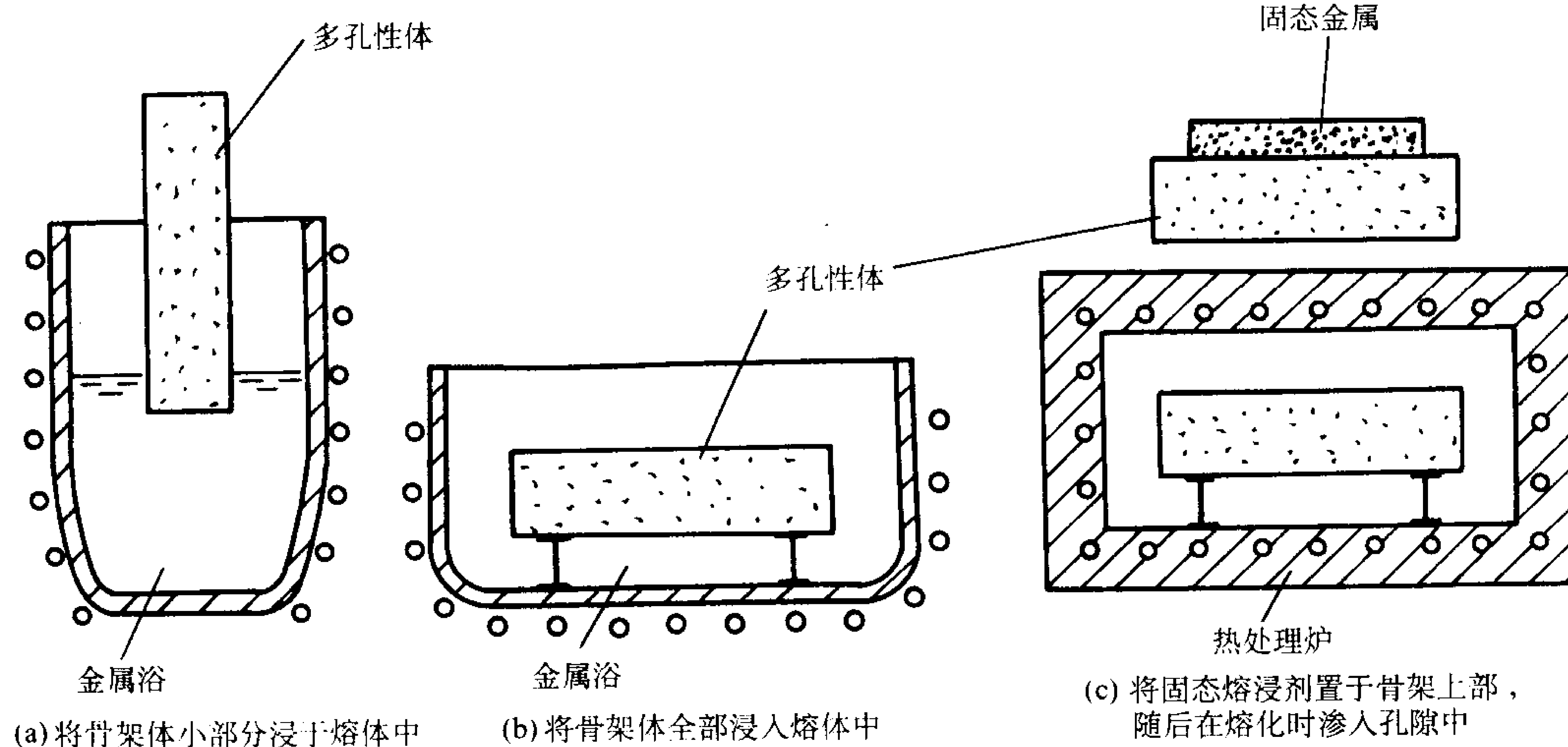


图 4.5-1　毛细管熔浸法

2）全浸入熔浸　它是将骨架完全浸于熔体中（图 4.5-1b）。从各个侧面向心部渗入，因此，气体容积只能借通过液体扩散来进行置换。为避免裹带气体，必须将骨架缓慢地或分阶段地浸入。可用一可倾式盛熔体浴的容器，将熔体从一边注入多孔性体。采用真空有利于进行脱气。熔融金属过量是不可避免的，但可将它用作熔浸压坯的铸造金属的附加部分。

3）接触熔浸　起初是将熔浸剂分别与独立的骨架并列放置。熔浸剂熔化后，形成液体膜，渗入孔隙。倘若将熔浸剂置于骨架顶部（图 4.5-1c），则在熔浸剂尚未渗入到心部时，表面张力可能已使熔渗剂膜蔓延到骨架的各个面上。将熔浸剂置于骨架之下或采用真空时，有助于置换孔隙中的气体。可精确规定充填孔隙容积所需之金属，因此，不需要盛液体金属的容器。这是一种普通烧结能适应的方法，从而将熔浸提高到了生产工艺的地位。

4）重力－注入熔浸　在这个方法中，是将骨架依序装在一失蜡铸造的惰性模型中，用外部压力来增强毛细管力，而外力是通过在骨架上面蓄积的熔浸剂熔体的高度位差产生的。附加的外力是液体金属位差高度的函数；若压头足够大，则可同时熔浸几个骨架，并可像失蜡铸造一样将骨架进行成组排列。

合适的浇注系统有助于将熔浸制品与压头或直浇道的过量熔浸剂分开，为便于熔融金属流通，浇口是由粗粉压坯或纤维毡制成的。若浇口与骨架材料的组成相同时，液体可能会溶解一些浇口和部分地为合金元素饱和，从而使熔浸制品表面不受侵蚀。这个方法适用于制造精密、异型与具有一定断面的金属陶瓷涡轮叶片。在这种工艺中使用的熔浸模组件示于图 4.5-2。

5）外部加压浸渍　由于润湿性差，孔隙的大小和分布不当，或液体黏度高，毛细管力无效时，只有借助于相当大的外力，才能使熔融金属浸渍固体骨架。可用受压的气体或液体、静载或油缸内的柱塞来提供这种外力，同时，必须使压力作用于熔体。可将熔浸剂的质量限制在充满孔隙和在最终产品外表面形成一连续膜所需之精确数量。这样就不需要修剪多余材料了。

虽可使熔融的熔浸剂与骨架的任一面相接触，但通常最实用的接触表面是顶部与底部。在浸渍以前或浸渍时，必须将液体金属装在适当的压力容器中。这种方法适用于在渗入完成之前，由于扩散引起成分变化，从而使熔融熔浸剂趋向于凝固的系统。

在铁/铸铁系统可找到这种扩散－凝固的例子。于压力 0.5 MPa 下，用将熔融的高碳铁浸渍到多孔性低碳钢压坯中制造过高速钢，这时采用的压坯是用粒化法制造的颗粒或剪

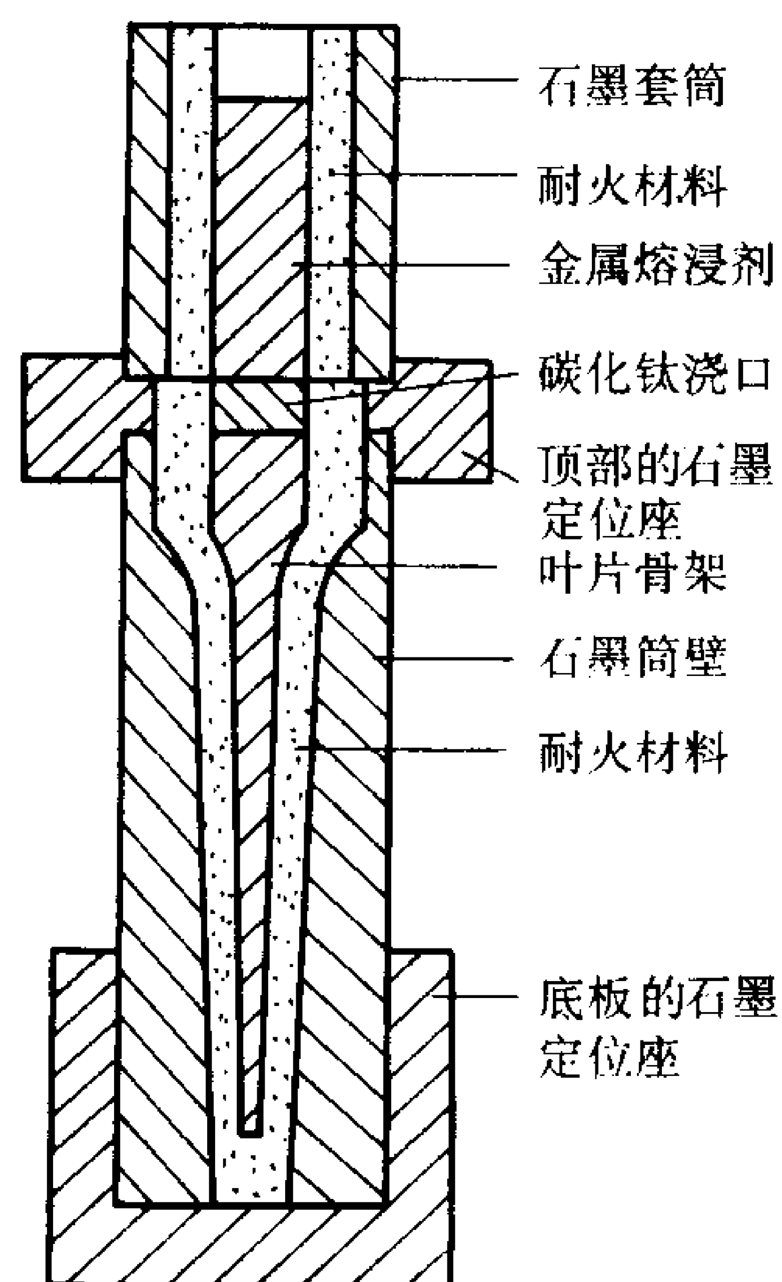
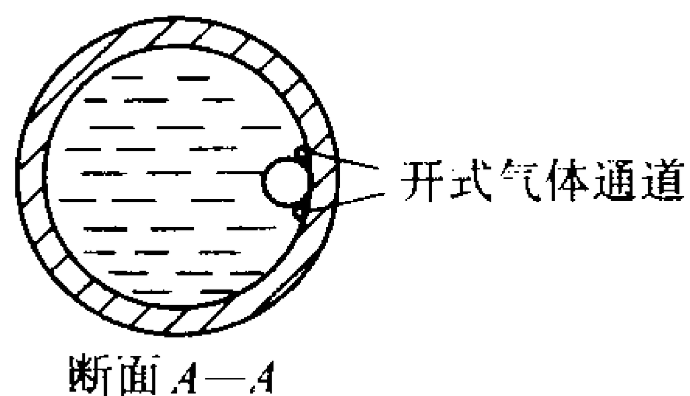


图 4.5-2 金属陶瓷涡轮叶片的熔浸模组件



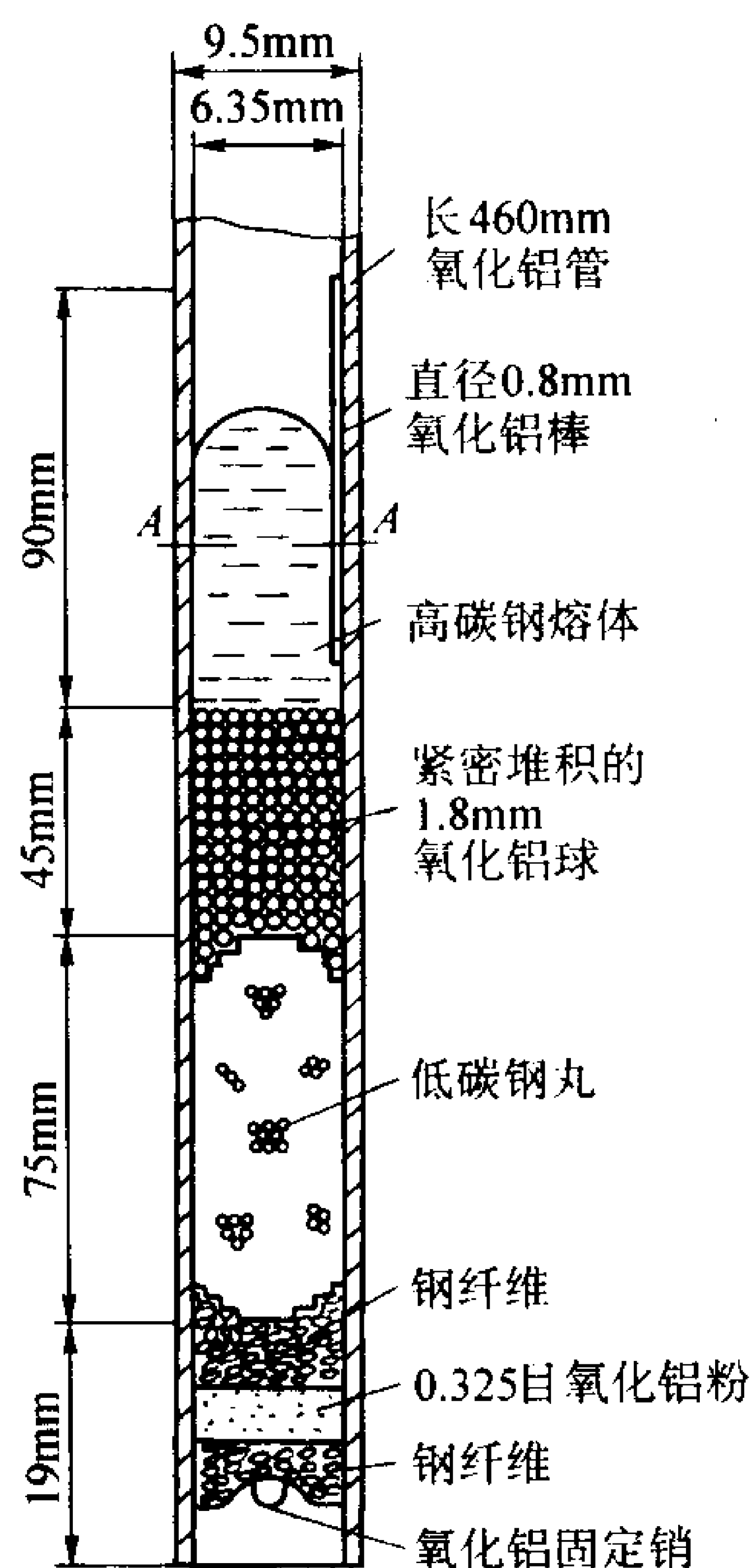


图 4.5-3 用高碳钢熔体压力浸渍低碳钢压坯的模型配置（试验工艺）

压坯尺寸：直径 6.3 mm，长 80 mm

切的低碳钢钢丝线段制成的。图 4.5-3 示出这种方法使用的密闭模型配置。

6）离心压力浸渍 这是一种适合借助于外部压力使液体金属渗入固体骨架孔隙中的方法。这种工艺采用了离心失蜡铸造法，但需采取一些特殊措施，如像使用较难熔的、化学惰性的及紧密配合的陶瓷模型与气氛控制。离心力作用于熔融熔浸剂时，由于重的液体会从骨架中流出，可能产生偏析。这种现象使着需采用特殊的模型连接装置或镶嵌件。

7）真空熔浸 在金属熔浸中，可用两种方法产生真空。一种方法是通过骨架的连通孔隙系统抽吸液相，从而产生一压力梯度。这就使作用于熔融熔浸剂上的大气压变成了驱动力。这需要一装熔融熔浸剂与骨架的密闭模型系统。然后，对骨架端面抽真空，而不与熔体相接触。

第二个方法仅仅是将整个熔浸装置置于真空炉中。这种方法对于含有强烈脱气组分的系统是实用的，但在控制熔浸周期方面可能有困难，因为熔浸周期与对骨架和熔浸剂的温度监控相关。

1.3 熔浸材料系统

可能有许多二元系统都能严格地满足主要熔浸条件，在这些系统中，可用熔点较低的一元金属熔浸熔点较高的一元金属或化合物。表 4.5-1 列出了在液态部分或完全不相溶的系统和虽形成有限固溶体甚至完全固溶体但可利用的系统（例如，铁－铜与镍－铜）。黑点示出在过去的生产中曾采用过或现在工业上仍在使用的熔浸系统；圆圈示出在实验室中可以熔浸的或根据已确定的准则有可能进行熔浸的系统。

表 4.5-1 并未列出全部的材料组合，因为若用二元或较复杂的合金作为骨架和/或熔浸剂时，可扩大熔浸组合的可能性。能够制造用熔化与铸造不能生产的最终组成不平衡的合金；若有关相图表明在液态或固态有某一溶解度，则在稍低或稍高于熔浸剂熔点的温度下进行的扩散热处理，可使之形成真正平衡的合金，通常这种合金的显微组织的特征是圆形晶粒镶嵌于基体之中。

原则上，若骨架在熔浸剂中的溶解度在液态或固态是无限的，则用熔浸法可制取均质合金。镍－铜系统就是一个例子：以铜和含 10%Al 或 10%Si 的二元铜合金完全渗入镍骨架，成功地制成了含 63%～67%Ni 的 Monel 合金。

另外一种例子是，在严密控制时间、温度及碳扩散的条件下，以熔融铸铁对具有预定孔隙度的铁粉或低碳钢粉压坯进行毛细管熔浸。制取均质合金时，要保证合金均质，必须精心控制工艺变量，如像孔隙与毛细管孔道、粉末压坯的尺寸、熔化熔浸剂和熔浸剂全部渗入到骨架中的时间，及扩散抑制剂的种类。

一旦渗入阶段顺利完成之后，可于熔浸温度下在原位进行液相烧结，随后于固态进行热处理，可使合金完全均匀化。这种方法的主要好处是，不用切削加工就可制得接近全密度的合金。遗憾的是，工艺控制问题未解决，因此，这种方法不实用。

1）难熔金属基复合材料结构 具有这种结构的钨－铜、钨－银、钼－铜及钼－银系统都属于用熔浸法制取的最早的粉末冶金制品之列。难熔金属在熔融银中的溶解度极小，在熔融铜中的溶解度实际上是零。这些性能与润湿特性极好一起就构成了理想的熔浸条件。

用这种方法可将二相按不同比率进行组合，二相的比率变化的范围相当大（体积分数从约 35%～40%直至 85%～90%难熔金属）。上限是由所压制与烧结的难熔金属中的连通孔隙结构规定的，而下限可通过粉末的选择与处理来控制，这时粉末是松装于适当容器（例如，石墨）中的。

一般说来，难熔金属粉末都是由氧化物还原的，粉末粒度为约 1 μm 至约 50 μm。可是，较粗的粉末，如像用机械粉碎由烧结的或旋锻的废金属料制造者，其颗粒形状具有较尖锐的棱边，颗粒粒度为 50～400 μm 左右，由其制造的烧结骨架结构具有较好的耐蚀性与耐磨性。用振实、振动、摇动或夯实可使松装粉末达到理想孔隙度，而粉末压坯的理想孔隙度是用压模的静压力来控制的。

在熔浸以前，为改进难熔金属骨架的强度与连结，通常骨架要进行烧结。烧结温度要根据粉末的粒度与颗粒形状、压制压力及规定的最终组成来选择；一般地烧结温度约比熔

表 4.5-1 二元金属熔浸系统

骨架	熔浸剂①																		
	铝	锑	铋	镉	钙	钴	铜	金	铁	铅	镁	锰	汞	镍	银	钠	铊	锡	锌
铝			○	○						●						○	○		
铍	○										○								
铬	○		○	○		○	●			○			○		○		○	○	
钴			○				○			○			○		○		○	○	
铜		○	●							●			○				○	●	○
铱								○							○				
铁	○	○	○	○	○		●			●	○		○		○	○	○	○	○
铅																○		○	
镁																○			○
锰			○							○					○		○		
钼	○		○	○	○		●	○		○		○	○	○	●			○	○
镍			○				○			○	○		●		●		○	○	
铌				○						○			○		○				○
铂								○							○				
铑								○							○				
硅		○	○	○						○							○	○	
银			●										○						
钽				○				○		○			○		○				○
钛	○						○											○	
碳化钛						●	○		●					●					
钨	○	○	○	○	○	○	●	○		●		○	○	●	●				○
碳化钨						●	○		○					●	●				
钒							○								○				
锌			○							○						○	○	○	
锆							○			○					○				

① 圆圈○示试验的和可能的组合；黑点●示在工业上重要的组合。

浸剂的熔点高 100℃左右。烧结温度较高时，趋向于晶粒急剧长大和产生急剧收缩，甚至会破坏顺利熔浸所需之连通孔隙系统，特别是原料粉末很细时。图 4.5-4 图解表示随着烧结温度升高钨晶粒长大的情况与随后熔浸的铜相分布的变化，特别是当烧结温度高于 1 600℃时。

只有连续骨架相大于约 65%（体积分数）的熔浸体才可进行切削加工，而难熔金属含量较小的和以稀疏颗粒状弥散于延性金属基体中者，在高温下是能塑性变形的。一般的表面膜平滑或熔浸剂含量高时，有助于对熔浸制品进行软钎焊、硬钎焊或镀覆。

上述的二元系统说明了熔点相差很大的二种金属的组合物，有利于用熔浸制取接近最终形状的零件和获得全密度。也可将镍熔浸于钨中，但在液相温度下的平衡使难熔金属受到严重浸蚀；为防止因扩散凝固使渗入不完善，需精心控制工艺过程。粗钨粉有助于制取较易渗入的毛细管孔道较粗大的压坯。高的加热速率，特别是当温度高于约 90% 镍的绝对熔点时，可改善熔浸条件。

若用铜使镍合金化时，则当铜的百分含量增高时，钨在液相中的溶解度减小。因此，熔浸对于重合金系统较实用，因为这时对钨粉和工艺过程控制要求较不严格。可是，若用铁使镍合金化时，则固 - 液相的相互作用与二元钨 - 镍系相似，熔浸将又变得较困难。

同一原则也适用于含镍 - 铬合金与钴 - 铬合金的较复杂的难熔金属系统。不过，钨与钼的骨架体，以及 85W-15Cr 与 75W-25Cr 二元合金的骨架体都可用高温合金 Nichrome-V、Hastelloy-C、Stellite 及 Vitallum 合金顺利地进行熔浸，并仿照力学性能与发动机试验用的试件制成了异型件。

用熔浸很容易制取几种其他的难熔金属基复合材料。其中包括制造屏蔽辐射材料用的高密度钨 - 铅系，及制造焊条用合成物的铬 - 铜系。为使这些系统保持小的液 - 固相接触角，需要采用强还原性气氛，以防止在熔融铅或固态铬上形成氧化物膜。为了还原固态铬上的任何氧化物膜，自由金属表面要求烧结骨架的温度须高于 1 250℃。

2）碳化物基系统　碳化物-钴或碳化钛-镍系统是在利用两相共晶的条件下进行液相烧结的。碳化物在基体金属中的有限溶解度促进结合；液相烧结时，在致密化方面，在碳化物 - 金属相界面上发生的反应比碳与金属通过液相的扩散重要。还不清楚，在这些系统中碳化物颗粒是否形成刚性骨架，但是，碳化物晶粒与液体金属间的界面张力好像是各向异性的。

从烧结温度冷却时，溶解在液体中的某些或大部分碳和金属都沉淀在制造过程中一直处于固态的晶粒上。倘若是先

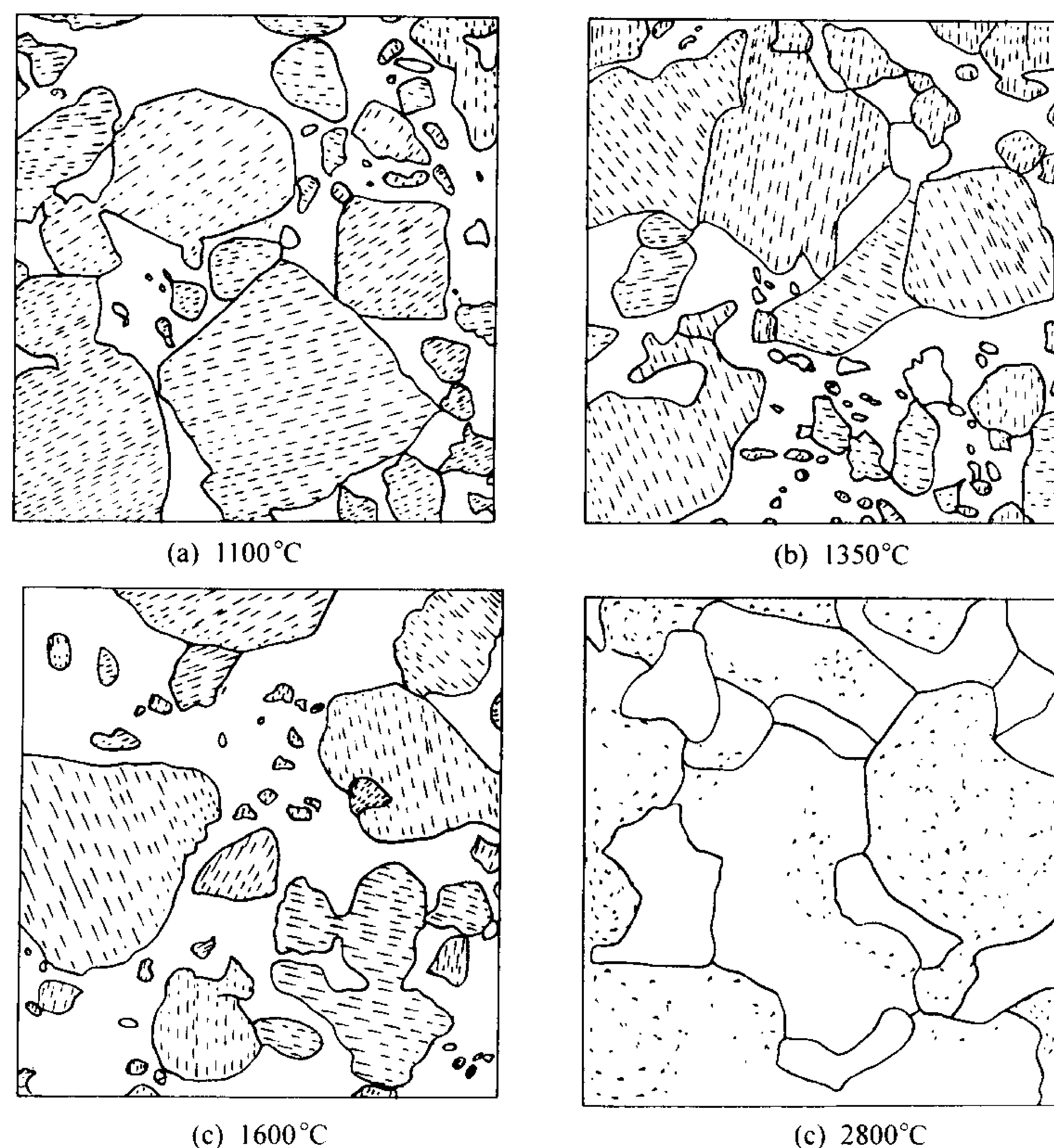


图 4.5-4　不同温度下烧结的钨熔渗铜后显微组织示意图（500×）

形成刚性骨架和随后液相渗入孔隙系统中，则这种机理可能要发生一些变化。基体金属首先饱和以碳与骨架金属时，则液相溶解的骨架材料就将较少，从而可减小形状的畸变。同时，碳化物的聚结和晶粒长大也都将减弱。

最初是想用非合金化黏结金属熔浸碳化物骨架来制取硬质合金。以后，在以多种钴合金与镍合金熔浸单一与复合碳化物的广泛研究中，为抑制接触面浸蚀，用骨架的元素使黏结金属进行了预合金化。使用的一些合金列于表 4.5-2。在大量可行的组合中有几项值得注意的成果，特别是含 Ni-Cr 与 Ni-V 熔浸剂的碳化钛基系统。关于该熔浸系统的一项可行性研究得到了类似的结果，并为将这些材料广泛用于耐热应用的发展计划奠定了基础。

熔浸碳化物的结构在宏观上反映了熔浸机理。在熔浸剂渗入区，可看到全密实区和骨架稍微胀大，这是由于碳化物晶粒分离开来而引起的。在液体合金渗入不足的区域，如像单向熔浸时在接触面的对面，或从相对的两面熔浸时的中心区，产生相当多的孔隙和发生某些收缩。以后的热处理也消除不了这些孔隙。熔浸钨基复合碳化物骨架时，可大大减弱接触面的浸蚀，因此，往往不需要用骨架元素饱和熔浸剂的预合金化。

显微组织反映了碳化物的结晶学特性，完全熔浸区的晶粒大小与形态和原位液相烧结的材料没有区别。在熔浸的碳化钨中仍保留着矩形与三角形晶粒，而在熔浸的碳化钛中，清晰的圆形晶粒反映了立方晶格。碳化钨与碳化钛或碳化钛与碳化钼的固溶体的晶粒在棱角处稍稍变圆。对于碳化钨与碳化钛骨架，在熔浸差的区域，特别是原料粉的游离碳含量大于微量时，沉积出石墨的同时伴随着生成孔隙。

3）铁基系统　固态铁与液态铜间的热力学亲和力大，因此，可用熔浸制取实际上无孔隙的粉末冶金制品。此外，在钢的铜焊中润湿性极好，熔浸时也可利用这一特性来连接完全不同的物体。可将一粉末压坯与一铸件或锻件，或将复杂形状或偏心形状的半体连接起来。图 4.5-5 示出这种强度不减低的自铜焊能力。一般说来，包覆熔浸体的平滑铜层可作为表面涂覆或镀敷的底层。

早在第一次世界大战时，就认识到了用熔浸法能将铁与铜以各种比例结合起来，但是，一直到 20 世纪 40 年代末期，通过改进工艺，才制出了合格产品。这些产品都达到了当时最先进的工艺水平。要完全熔浸需保持一连通孔隙系统，这时含铜量虽比大部分工业上生产的烧结铁－铜合金高，但它们的力学性能好。

图 4.5-6 示出用铜熔浸的添加与不添加石墨粉的工业铁粉压坯的拉伸强度－伸长率的数据，可清楚地看出这一点。熔浸结构中孤立孔隙最少，实质上没有内凹口，所以强度较高。铁－铜系统可产生沉淀强化。若使碳扩散到铁中形成具有亚共析结构的骨架，则借马氏体转变可使之进行硬化。在用铜使其他金属合金化时，可使基体进行固溶强化。

在铁－铜二元系统相图的铜一侧，在比包晶温度 1 090℃高 25～50℃的熔浸温度下，平衡状态液态铜约溶解 3.8%～4%Fe，而 γ－铁约溶解 8%～8.5%Cu。α－铁 900℃在铜中的溶解度约为 1.5%；在室温下，减低到 0.04% 以下，这时，铜在铁中的溶解度同样低。

这些热力学关系形成了沉淀硬化的基础。可是，如图 4.5-7 所示，熔浸合金中的二相粗大弥散物导致沉淀物富集于相界面处的纤薄区。因此，对于显示沉淀处理后（如 900℃淬火 600℃长时间回火）显微硬度的显著增高，普通的硬度试验就不够精密了。沉淀机理导致强度、伸长率及冲击强度增高，并且，可通过电导率的变化来对之进行描述。

若碳扩散到铁骨架中之后再熔浸铜时，则在冷却时，二个过程是相互对抗的。淬火时，在骨架结构内部产生正常的马氏体转变。可是同时，在铜中溶解的铁与在铁中溶解的铜在相界面区的沉淀分别都受到抑制。再加热时，马氏体分解，这导致钢骨架结构的硬度减低，可是，界面区的硬度与强度却增高。

表 4.5-2 碳化物熔浸试验的基体的评价

试件 No.	骨架[①] 组成	骨架[①] 密度 /g·cm⁻³	骨架[①] 孔隙容积, /%	熔浸剂的组成/%	熔浸[②] 型式	熔浸[②] 温度/℃	熔浸[②] 时间/min	化学成分 /%	硬度 HRA	熔浸的制品 表面状态	熔浸的制品 显微组织	熔浸的制品 台架试验[③]
1a	WC (6.1%C)	11.05 ~ 13.35	29.3 ~ 14.6	100Co	相对的两面接触[④]	1 500	15		86 ~ 87	接触面浸蚀，有少量残渣	心部多孔性，石墨沉淀物，晶粒大小很均匀	很坚韧
1b				95Co-5WC		1 460	5					
1c				75Co-25WC		1 390	5		85 ~ 86	未浸蚀，有大量残渣		坚韧
1d				60Co-40WC		1 350	5					
2a	80WC-20TiC[⑤]	6.65 ~ 8.34	37.1 ~ 21.3	100Co	相对的两面接触[④]	1 500	15		86.5 ~ 87	接触面浸蚀	相分布均匀，有一些孔隙	坚韧
2b				95Co-5WC		1 460	15					
3a	TiC(18.8%C)	3.01 ~ 3.63	33.2 ~ 19.3	80Co-20Cr	相对的两面接触[④]	1 500	15		87.5 ~ 88	轻微浸蚀		
3b				66Co-28Cr-6Mo		1 450	15		89.5 ~ 90	有少量孔隙		十分坚韧
3c				72.7Co-17.3Cr-10TiC		1 400	15		88	未浸蚀，平滑		很坚韧
3d				80Ni-20Cr		1 450	15	24.6Ni，6.1Cr，余量 TiC	83.5 ~ 85	轻微浸蚀	密实，均匀	很坚韧
4a	97TiC-3Mo$_2$C[⑤]	3.38 ~ 4.03	25.7 ~ 11.4	80Co-20Cr	一面接触[④]	1 500	5		88 +	严重的接触表面浸蚀与有大量的残渣	接触面附近基体浓度较高，靠近远处一端孔隙度增大	很坚韧
4b				66Co-28Cr-6Mo		1 450	5		89.5			密实处坚韧多孔处脆弱
4c				72.7Co-17.3Cr-10TiC		1 400	5		88 +	接触面的残渣比 4a 少		
4d				80Ni-20Cr	毛细管浸入熔融熔浸剂中	1 550	3	22.5Ni，5.7Cr，2.1Mo$_2$C，余量 TiC	84.5 ~ 85	靠近底部合金壳层变得较厚，在底部端面形成过量壳层	相分布均匀，一般说来密实	坚韧
5a	95TiC-5Mo$_2$C[⑤]	3.46 ~ 4.05	24.8 ~ 11.6	80Co-20Cr	一面接触[④]	1 500	5		88 +	接触浸蚀，有一些残渣	与 4a ~ 4c 相似	坚韧
5b				66Co-28Cr-6Mo		1 450	5		90			
5c				72.7Co-17.3Cr-10TiC		1 400	5		88.5	接触面有少量残渣		
5d				72.7Ni-17.3Cr-10TiC	毛细管浸入熔融熔浸剂中	1 550	3		85	与 4d 相似	与 4d 相似	坚韧
6	90TiC-10Mo$_2$C[⑤]	3.54 ~ 4.14	26.0 ~ 14.6	80Ni-20Cr	相对的两面接触[④]	1 400	15	22.9Ni，5.5Cr，7.1Mo$_2$C，余量 TiC	85 ~ 86	接触面轻微浸蚀，有少量残渣，轻微多孔性	心部多孔性，相分布不如 4d 均匀	比 4 与 5 韧性较差
7	70TiC-30Mo$_2$C[⑤]	4.09 ~ 4.75	22.9 ~ 9.9	80Ni-20Cr	相对的两面接触[④]	1 400	15	22.6Ni，5.6Cr，21.4Mo$_2$C，余量 TiC	86 ~ 87	与 6 相似，但较多孔性	心部孔隙较多，相分布不如 6 均匀	比 6 脆弱
8	50TiC-50Mo$_2$C[⑤]	4.69 ~ 5.58	21.3 ~ 8.3	80Ni-20Cr	相对的两面接触[④]	1 400	15	22.3Ni，5.7Cr，35.8Mo$_2$C，余量 TiC	86 ~ 87	与 7 相似，但较多孔性	孔隙很多，相分布不均匀	比 7 脆弱

① 除 No.1 至 No.3 外，所有骨架都在 950℃ 下进行过预烧，在碳管电阻炉内于氢中 1 500℃ 下高温烧结 2 h。No.1 至 No.3 是在真空中，于碳衬托器感应炉内高温烧结。②在真空感应炉中。③用锤击定性地评定碎裂强度。④熔浸剂的质量为熔浸制品质量的 40% ~ 50%。⑤固溶体。

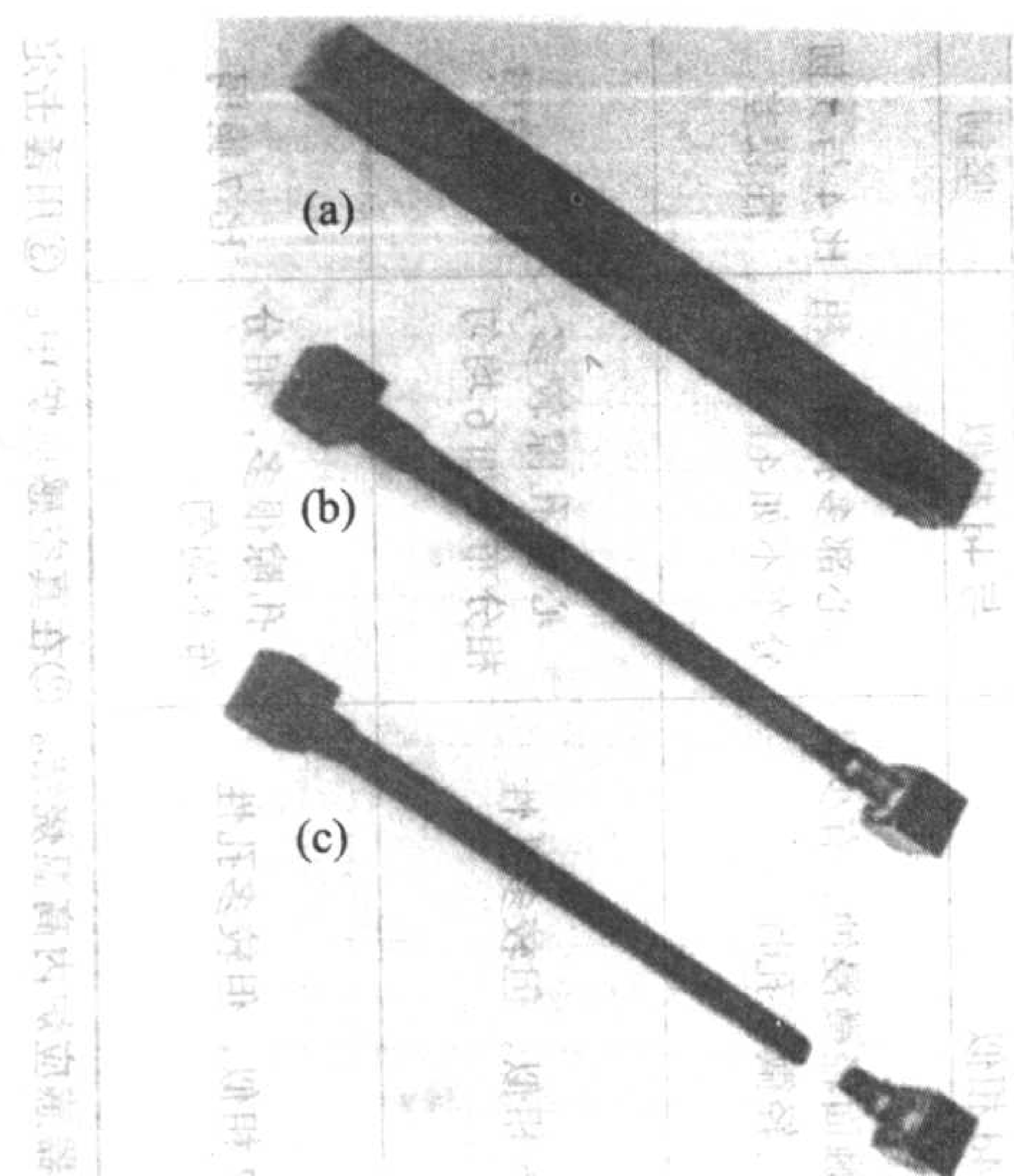


图 4.5-5 熔浸－铜焊的对接铁－铜棒

将生棒坯头对头夹住，使一自由端面与熔融的熔浸剂相接触。组合棒材未在接合处断裂，表明铜焊连接处的强度高
(a) 熔浸后的对接棒材；(b) 切削加工成的拉伸试棒；(c) 试验后的拉伸试棒

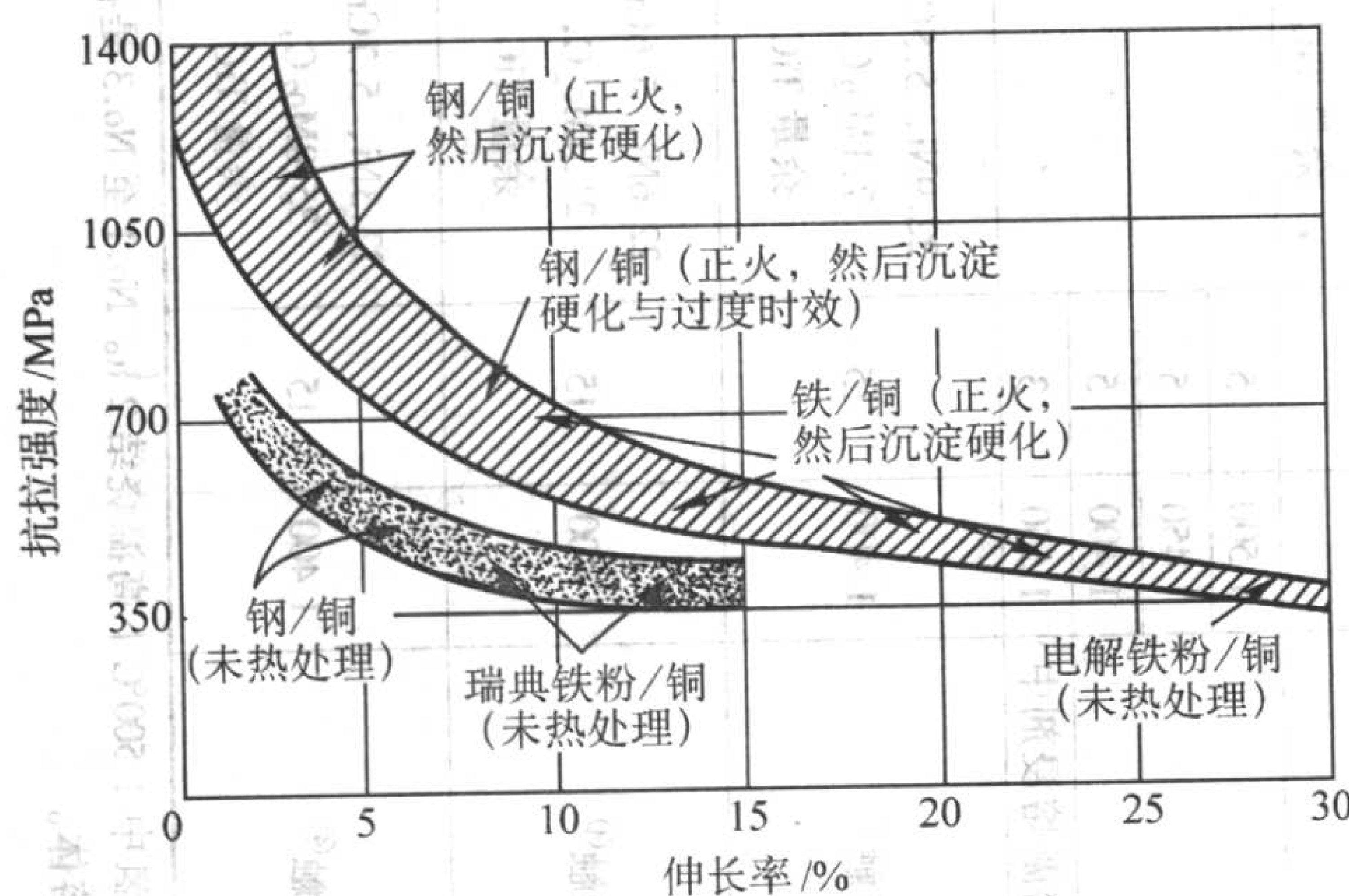


图 4.5-6 铜熔浸的铜与亚共析钢压坯热处理前后的力学性能范围

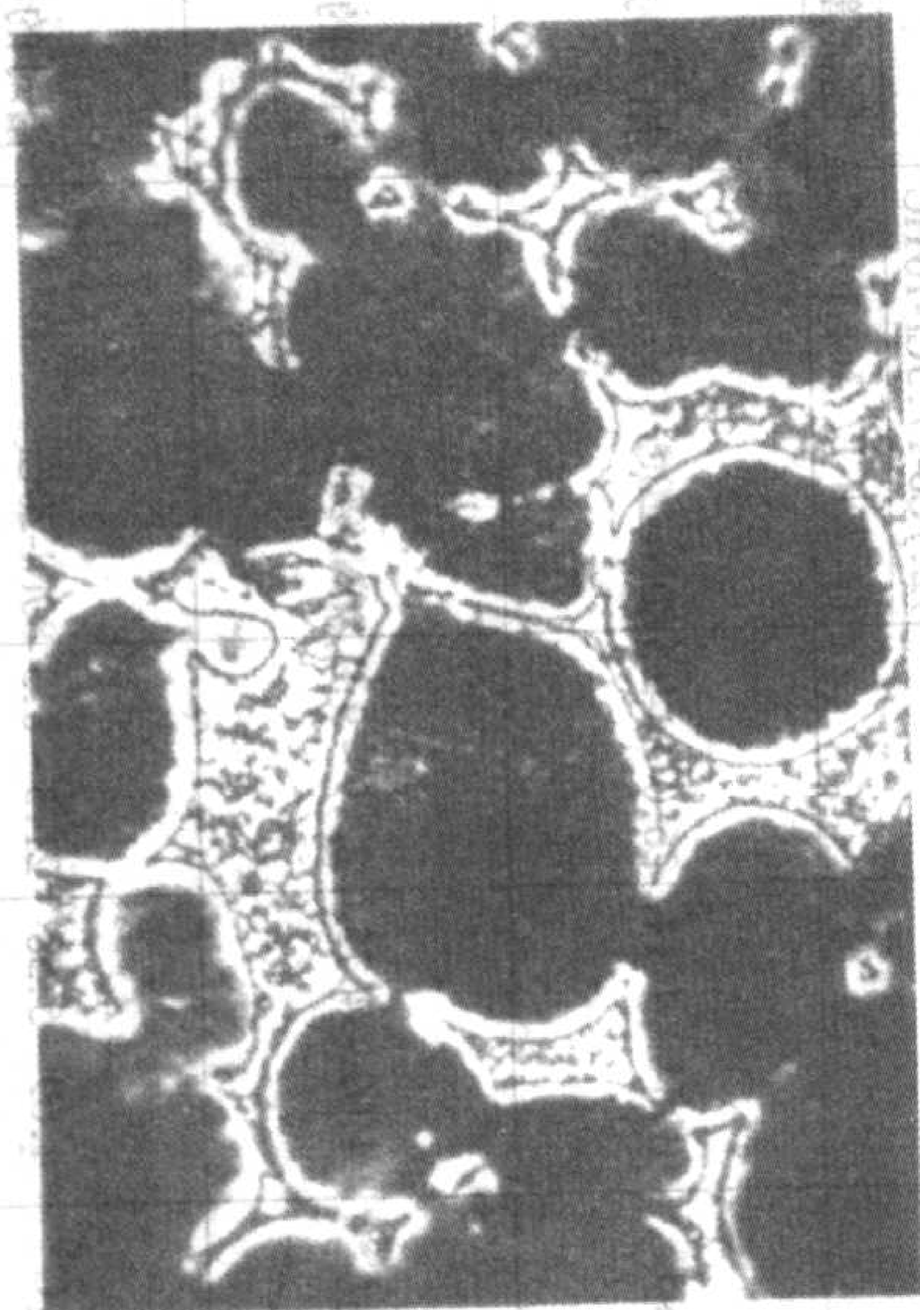


图 4.5-7 Fe-25Cu 压坯的显微组织

于 1 100℃烧结 30 min。大面圆的暗色区是 α-铁，扩散层将它们与含细小的、暗色的、富铁沉淀物的明亮铜相分开 1 000×

表 4.5-3 示出上述热处理对铜熔浸的 0.3% 碳钢的力学性能的影响。水淬时，硬度与脆性明显增高。可是，随着再加热的温度升高，材料变得较软和较坚韧，但强度未减低。

表 4.5-3 热处理对 0.3% 碳钢的力学性能的影响
[熔浸（体积分数）11% Cu]

处理①	硬度 HV	极限抗拉强度 /MPa	伸长率 /%	冲击吸收功② /J
铜熔浸与炉冷	262	704	7.3	22.16
重新加热到 900℃和水淬	437	790	5.2	11.76
于 400℃重新加热 2 h	360			14.71
于 500℃重新加热 2 h	302	711	7.6	23.14
于 600℃重新加热 2 h	255	750	13.5	62.75

① 将 Hametag 铁粉压制到 88% 理论密度，在氢中于 1 220℃烧结 1 h，于 1 100℃下用电解铜熔浸 30 min
② 横断面 1 cm^2 无凹口试件。

用铜合金作熔浸剂时，还可获得其他好处。如像用含铍、铬或硅的铜合金作熔浸剂时，在基体中生成沉淀物。这时，将熔浸体进行热处理时，其强度增高，这增强相界面处的铁－铜沉淀区。沉淀强化作用与热处理无关，沉淀强化时的强度增高是由于非合金铜熔浸剂形成了固溶合金所致。可是，一些固溶合金熔浸剂在整个温度范围内熔化缓慢，从而，可将与铁骨架的初始接触处的浸蚀减小到最低限度。用含 20% Zn 的黄铜熔浸时，就呈现这种现象。

对于含锰量高达 5% 的铜合金，若它还含有足够的铁以抑制骨架接触面的严重浸蚀时，还有一种特殊的有益作用。在进行熔浸的工业用气氛中，锰优先氧化，从而生成一种不黏附的多孔性壳层，这种壳层在精加工时比用二元铜－铁熔浸剂熔浸时形成的黏着力强的残渣容易除去。

试验研究过许多铁基熔浸系统。Kieffer 与 Benesovsky 研究过用于轴承的铁－金、铁－铋、铁－镉、铁－铅、铁－锑及铁－锡系统，及用于磁性或结构零件的铁－钴－硅、铁－铜－硅和铁－锰－硅系统。用熔浸法也制取过铁－锌系统合金，但它们需在压力容器中进行处理，以克服锌的蒸气压高。

用银熔浸奥氏体不锈钢骨架时，其耐蚀性极好，因此，它们适用于食品加工应用。铁素体不锈钢和含碳量不同的高锰钢压坯熔浸以铜合金时，它们也都具有较好的耐蚀性。这些合金的硬度与耐磨性都特别高，并具有相当高的韧性。几种铁基熔浸材料的力学性能与工艺性能列于表 4.5-4。

4) 非铁金属基系统　大部分熔点较高的非铁金属在热力学上与许多液态的低熔点金属都是相容的。因此，用金与用多种低熔点重金属（如像铋、铅或锑）容易熔浸钴与镍的骨架体。也可将铜熔浸于钴与镍的骨架中；可是，因为可以各种比例形成固溶体，所以，要将铜熔浸于镍粉压坯中，镍粉的粒度范围要窄，在孔隙容积不大于 35% 左右的范围内，毛细管要粗大，熔浸时间要短，及需用真空来补强毛细管力。汞可润湿镍孔道和不会生成汞齐；若孔隙结构能防止重的液体金属流出的话，则很容易将汞浸渍于骨架中。

铜是另外一种骨架金属，其孔隙易用液态的低熔点金属（如像铅或铋）进行充填。真空浸渍适用于将铅基合金（如像含 15% Sb 与 5% ~ 10% Sn 者）浸入以钢背支承的镍－铜或镍－铁海绵结构中。

表 4.5-4 一些铁基熔浸合金的性能

骨架组成 /%	熔浸剂组成 /%	熔浸剂（体积分数）/%	密度/g·cm⁻³		硬度 HV	极限抗拉强度 /MPa	伸长率 /%	冲击吸收功①/J	备 注
			计算的	测定的					
100Fe	100Pb	10	8.15	7.95	93.5	251	14	—	易切削，可挤压
99Fe-1Cu	100Ag	11	8.09	8.00	178	378.5	11	—	—
100Fe	80Cu-20Ni	17	8.04	7.76	213	419.5	8	21.57	—
100Fe	65Cu-35Mn	13	7.92	7.63	256	446	10	31.37	—
93.2Fe-6Mn-0.8C	100Cu	13	7.90	7.87	740	—	—	—	自然硬化，耐磨
87.2Fe-12Mn-0.8C	100Cu	9	7.89	7.69	310	562	6	—	耐磨，加工硬化
93.5Fe-3Cr-3Mn-0.5C	100Cu	14	7.96	7.93	502	957	4	—	—

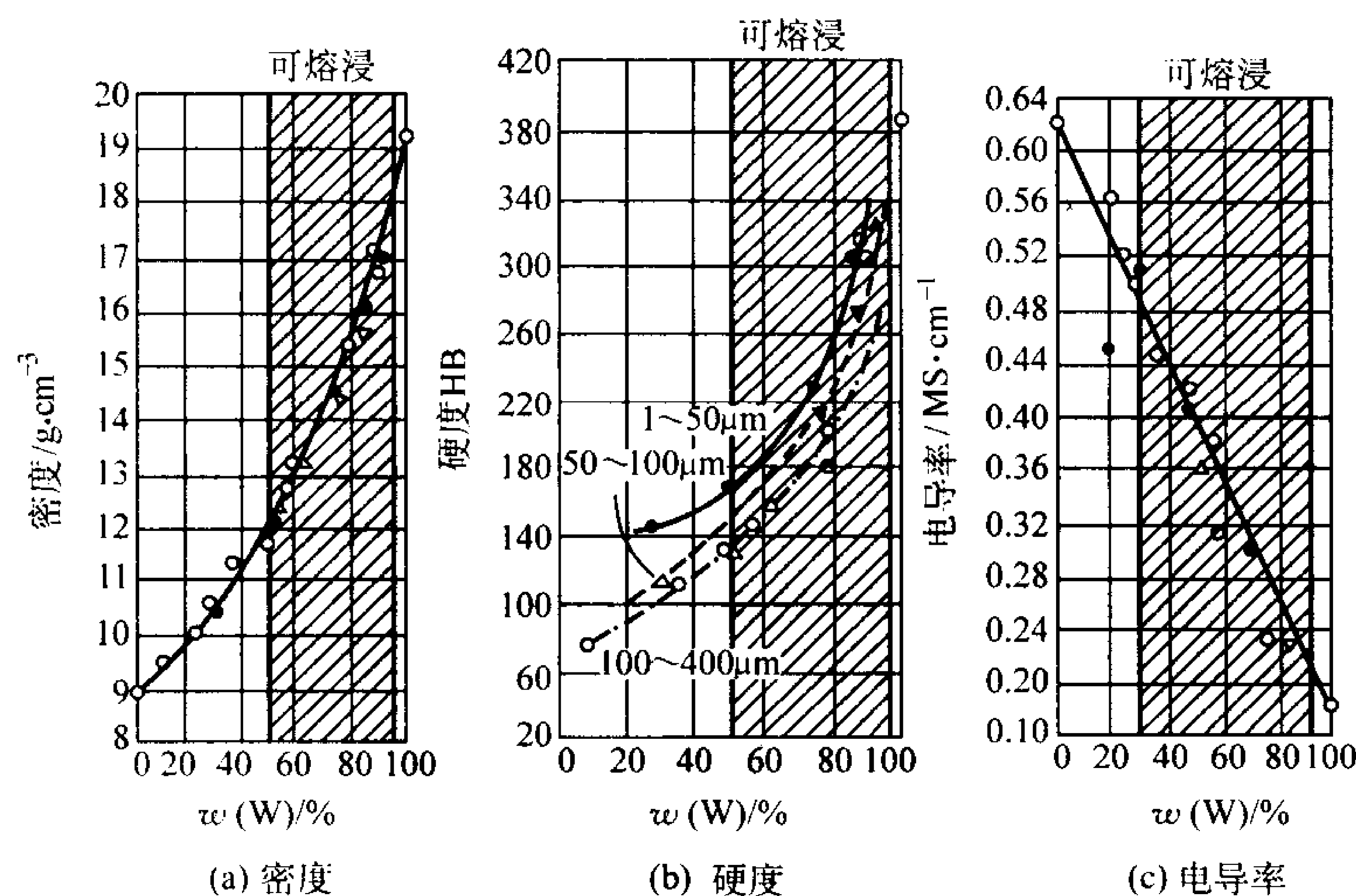
① 横断面为 1 cm^2 的无凹口试件。

曾建议于氢或真空中，用熔浸法将铝或铝合金与铊、铅、铋或铊－铅之类的低熔点金属结合在一起。虽然利用严格控制粉末特性，特别是颗粒的形状与表面状态，可使润湿达到最大限度，但这似乎就将处于不利状况下的熔浸转为了原位液相烧结。为克服这个问题，可将锌或镉添加于铝骨架中，随后用使沸点较低的金属蒸发来净化与活化孔隙的自由表面，然后，再用铅之类的金属进行浸渍。

1.4 熔浸制品

1）电触头与电极 用于重负载触头的复合材料，系由提供所需硬度、耐磨性、耐电弧熔焊与耐电弧材料迁移和高温强度的难熔金属组分，以及由提供导电、导热金属的基体所组成。钨和钼都是主要难熔金属，但碳化钨、钨－铌复合碳化物及碳化钛也都曾用于此用途。传导金属有铜与银。

因为这两类金属相互不形成合金，因此，可用混合律来确定一特定组合物的密度。图 4.5-8 示出增高含钨量对铜－钨触头材料的密度、硬度及电导率的影响。对于这个系统，容积比与传导性间的直接关系是典型的。热膨胀系数因含钨量的变化示于图 4.5-9；主要力学性能与含钨量的关系曲线示于图 4.5-10。粗线部分表示，可用熔浸制造的低熔点金属含量约为 10%～40%（体积分数）或 5%～25%（质量分数）的材料的组成范围。



生 产 方 法	钨粉粒度/μm	符 号
元素粉末混合，成形，烧结，后续加工	粗，100～400	○
	中，50～100	▲
	很细，1～50	●
浸渍松装于模型中的钨粉，挤压成异型材	粗，100～400	△
将压制的（或预烧结的）钨压坯浸入－浸渍，切削加工到尺寸	粗，100～400	□
	中，50～100	▼
	很细，1～50	■

图 4.5-8 钨－铜触头材料的组成对物理性能的影响

阴影线部分是液态铜熔浸或烧结粉末混合物压坯的组成范围

表 4.5-5 列出了钨－银与钼－银触头材料的力学性能与电性能的数据。还包括有可用熔浸法制取的镍－银触头材料的数据。

在熔浸材料中，软的传导金属基体是一种含量较少的组分，除镍－银复合材料外，实际上它们都不能挤压成型材。所有材料都很容易切削加工成各种形状，特别是盖帽、薄板及环。通常，是将重负载触头金属制成衬面状，然后将它紧固或铜焊在支承结构件上。衬面也可用这样一种熔浸剂进行

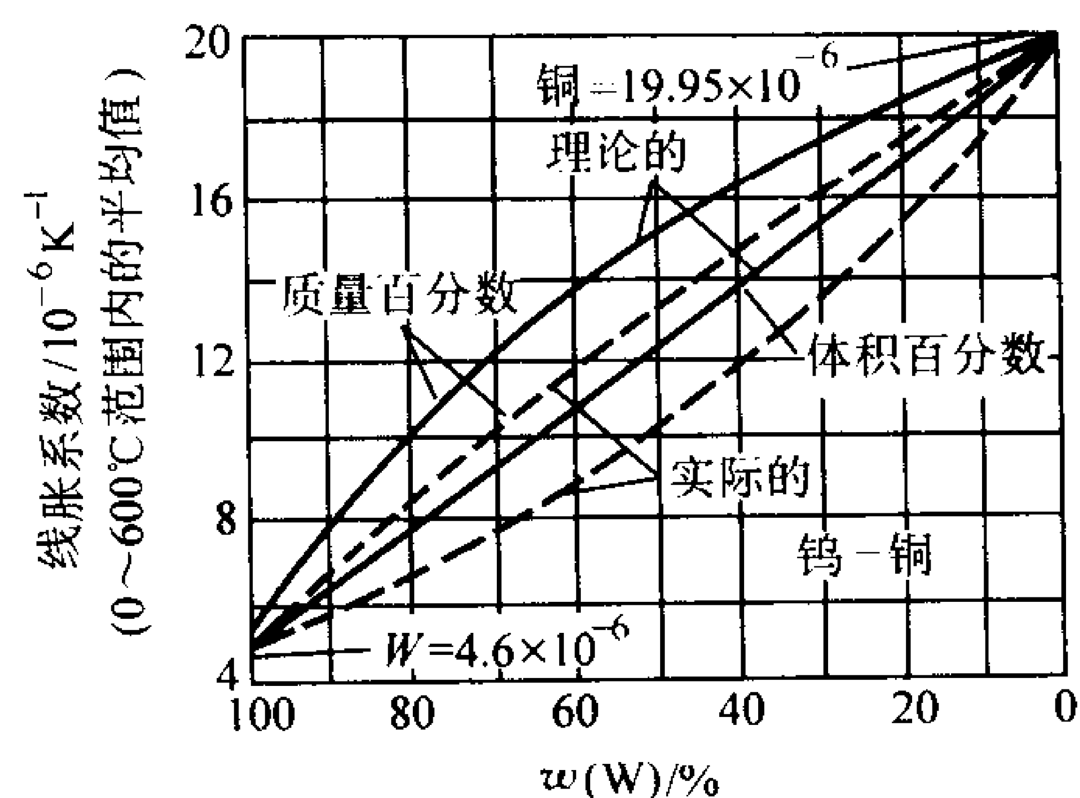


图 4.5-9 钨－铜触头材料的组成对热膨胀系数的影响曲线
粗线表示用液体铜熔浸的钨或烧结的粉末混合物压坯；
虚线表示粉末混合物，其组成是不能熔浸的

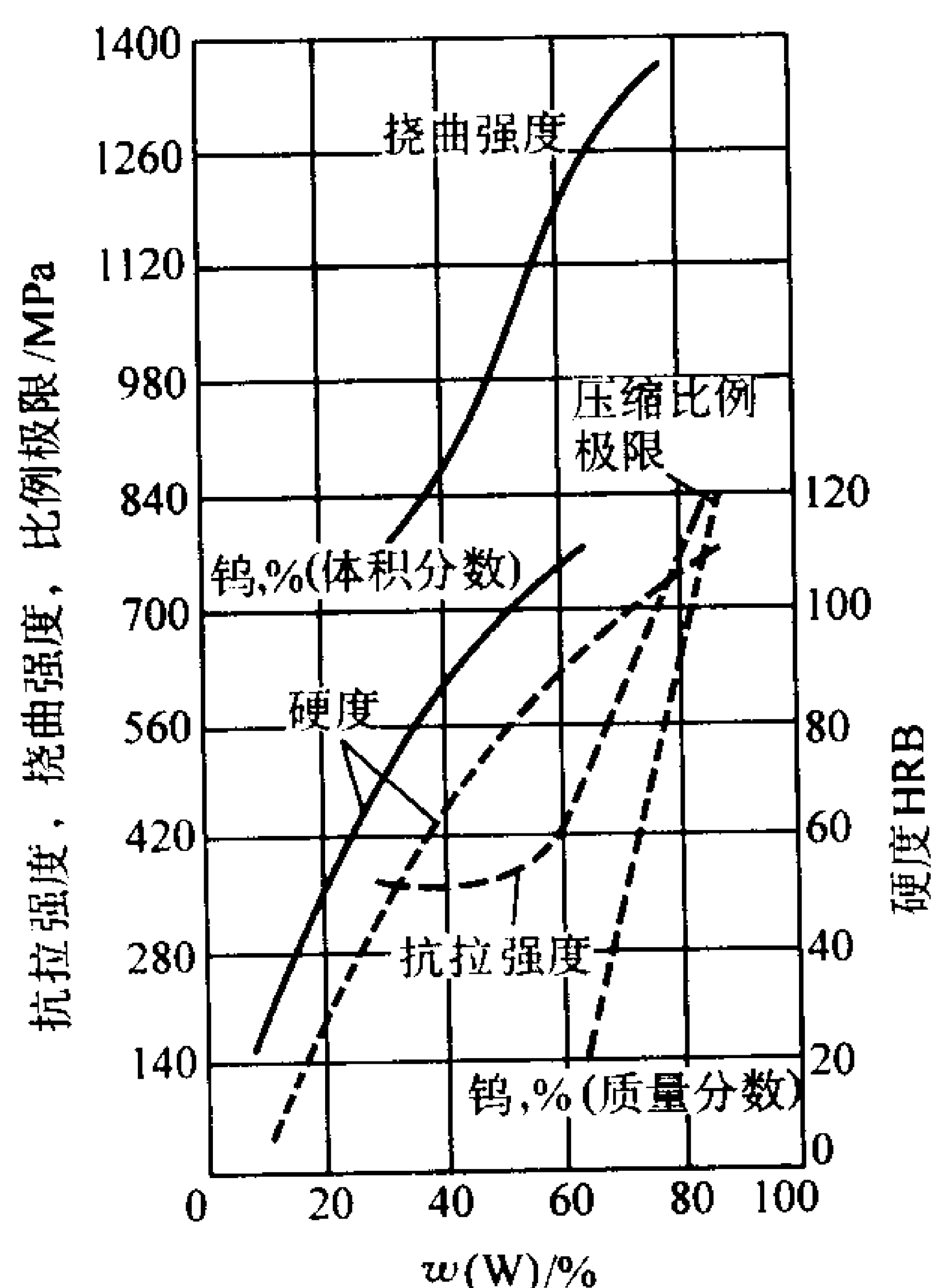


图 4.5-10 钨－铜触头材料的组成对力学性能的影响曲线
粗线表示用液体铜熔浸的钨或烧结的粉末混合物压坯；
虚线表示粉末混合物，其组成是不能熔浸的

熔浸，其大部分在冷却时像铸件一样凝固；以少量铍、铬或镍强化的，铸成背衬、杆或其他支承结构件状的铜就是一个例子。

熔浸钨－铜复合材料的主要用途是电阻焊电极、油或空气断路器或变压器开关的合断触头衬面。钨银触头用于开关设备与低压稳压器。镍－银触头的接触电阻小并具有不熔焊特性，因此，适用于高压断路开关。在无线电控制引爆的近发引信中，曾用以汞浸渍的多孔性盖帽状镍压坯作为短路安全开关触头的一部分。

2）火箭喷口　熔浸银钨触头的制造为发展和制造大型坯料奠定了基础，火箭喉衬就是由这种坯料制造的。这种材料已成功地实际用于了水下发射弹道导弹的火箭中。这是因为：

① 它的结构非常稳定，在喷口喉部的高温、高压气体环境下，临界尺寸的变化实际上是零；

② 在与火箭的推进气体接触的喉部表面，当以非常高的速率加热与冷却时，耐热震性高。这也需要喉衬外周具有高的拉伸强度、高圆周应力抗力及好的导热性，以将相当大的热量传递给支承结构；

③ 能以经济生产的规模进行制造，特别是切削加工；

④ 尽管与用同样方法生产的电器开关设备中用的粉末冶金零件相比，它们的尺寸较大，但喷口喉部的可靠性与可再现性却都最好。

用银作为基体金属的一个附带优点是，它的蒸气压较高，在液态银渗入到各个孔隙中之前，由于在孔壁上生成沉积物，银蒸气有助于熔浸粗大的毛细管。另外，由于蒸发气化冷却，使喉衬外露表面区的温度大大低于推进气体的温度。

图 4.5-11 示出由重约 90 kg 的大型坯料切削加工的典型的熔浸银钨环，约含 80 %(体积分数)W 。如图 4.5-12 所示，导体金属充满了所有连通孔隙，均匀地分散于整个横断面。

Toensing 与 Zalsman 也报道过关于这些参数对室温和高温下的力学性能的影响。图 4.5-13 示出银熔浸前后，孔隙容积为 20% 的钨骨架的抗拉强度因温度之变化，数据都是平均值。还报道过高达 620～700 MPa 的强度。接近银的熔点时，复合材料的强度与钨骨架的强度相汇合。表 4.5-6 汇总了在火箭推进时喉衬经受的温度范围内，试验温度不同时，20%（体积分数）银熔浸的材料的力学性能与物理性能。

表 4.5-5　含银触头材料的性能

组成（质量分数）/%				密度 /g·cm⁻³	布氏硬度	抗弯强度 /MPa	电导率		估计接触电阻①
Ag	W	Mo	Ni				MS·cm⁻¹	%IACS	
10	90	—	—	17.5	230～250	1 240～1 400	0.20～0.23	35～40	1 000
15	85	—	—	17.0	210～230	1 100～1 240	0.24～0.25	42～44	700
20	80	—	—	16.3	200～220	965～1 100	0.26～0.28	45～49	500
25	75	—	—	15.8	160～180	860～965	0.28～0.30	49～53	350
30	70	—	—	15.2	140～160	790～825	0.30～0.33	53～57	250
20	—	80	—	10.25	190～210	1 100～1 240	0.28～0.30	49～53	500
25	—	75	—	10.27	180～190	965～1 100	0.30～0.32	53～56	400
30	—	70	—	10.28	160～170	860～965	0.32～0.34	50～60	325
35	—	65	—	10.29	140～150	525～860	0.34～0.36	60～63	275
40	—	60	—	10.30	120～130	690～525	0.36～0.38	63～67	250
40	—	—	60	9.30	②	450	0.245	43	—
60	—	—	40	9.60	③	350	0.33	57	—

① 与银相比＝100；② 30T68 硬度，洛氏表面硬度；③ 30T46 硬度，洛氏表面硬度。

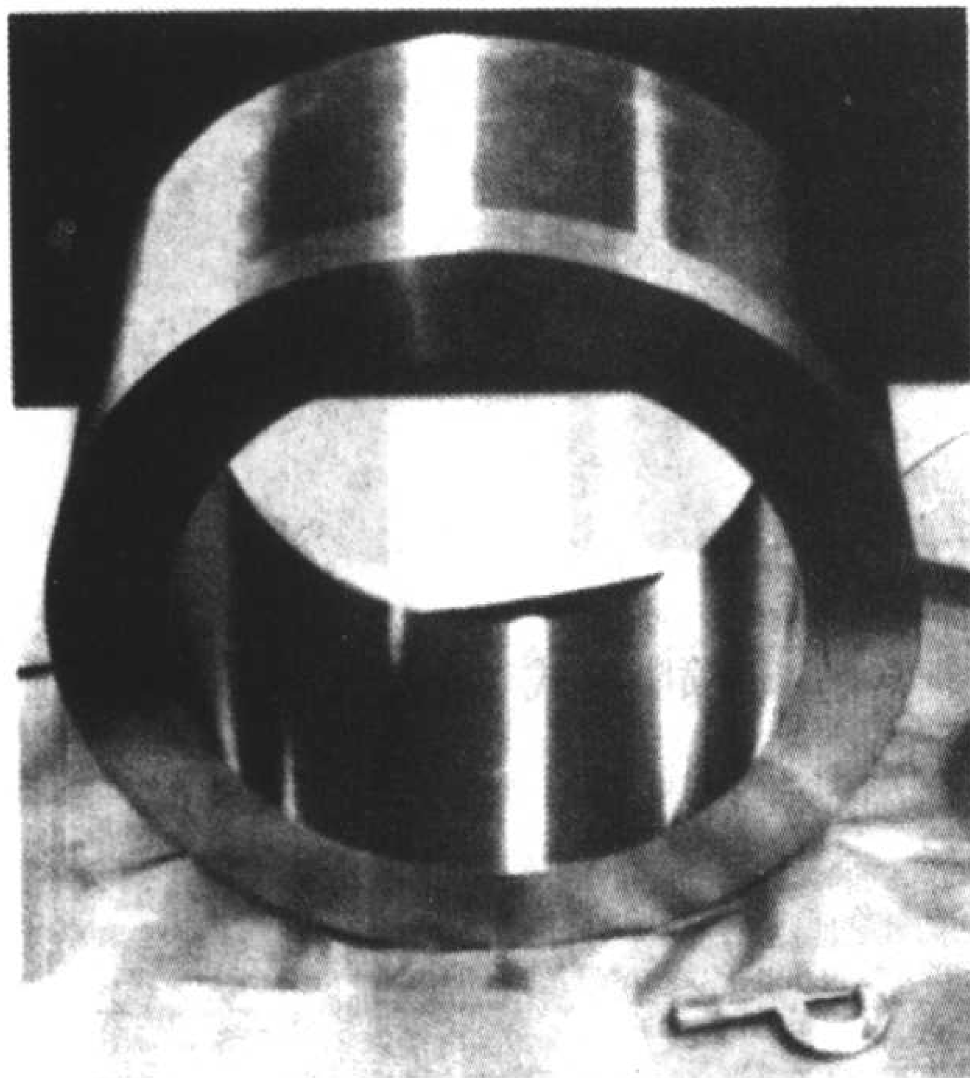


图 4.5-11　火箭喷口喉衬用熔浸银钨坯料

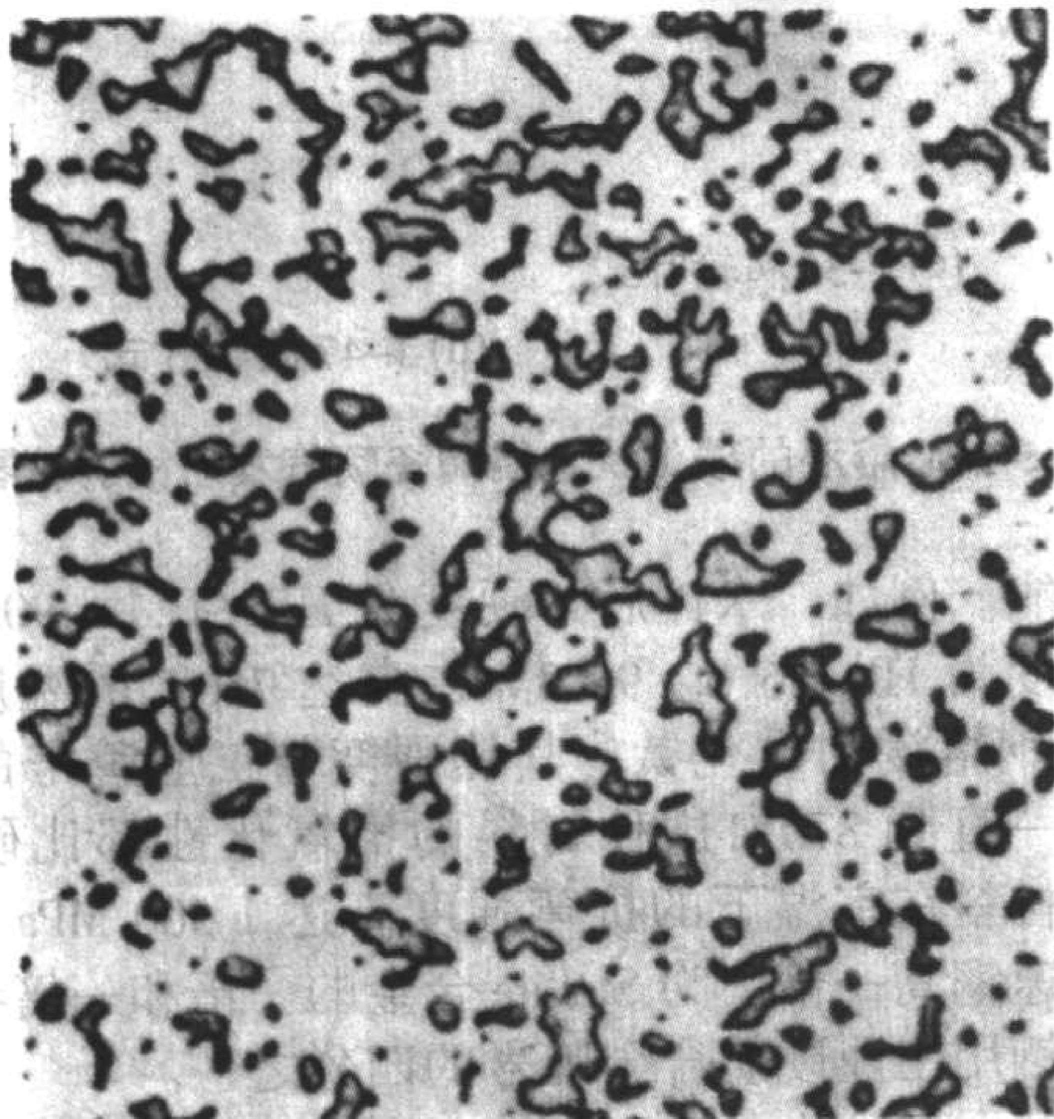


图 4.5-12　银熔浸的 80W-20Ag 坯料的显微组织
多角形微观组分是银　500×

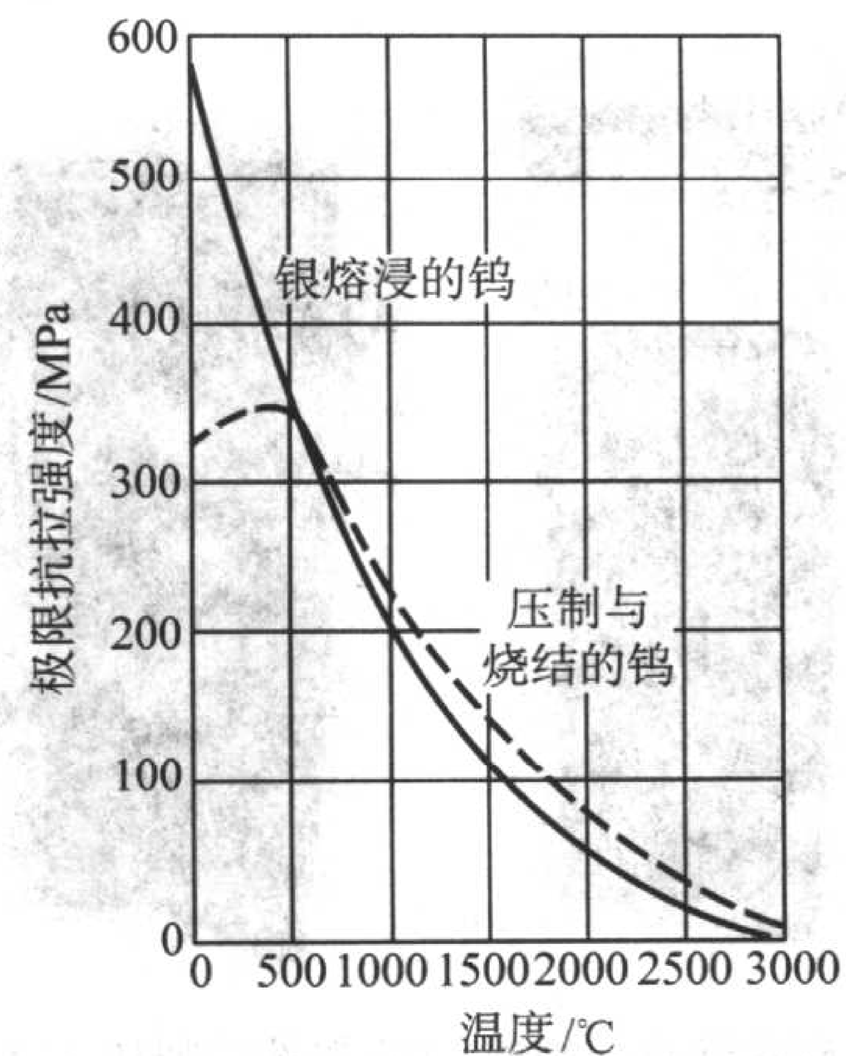


图 4.5-13　温度对多孔性的未熔浸的和银熔浸（20%体积分数）的钨的抗拉强度的影响

3）喷气发动机零件　对能经受喷气发动机燃气涡轮中燃烧气体产生的高温与高应力的材料的探索，在 20 世纪 40 年代末期与 50 年代初，导致了金属陶瓷的发展。将金属陶瓷用于旋转叶片时，可增高工作温度与发动机效率。但是，它们固有的脆性使之未能用于这项用途，并且，将它们用于导气喷嘴的静叶片也没有被接受。

为了克服脆性，曾用熔浸法制取过燃气涡轮的零件。在真空中，用镍基或钴基高温合金熔浸过烧结与预成形的碳化钛骨架。曾制造过具有下列结构特性的阶梯状叶片：

① 延性与韧性的叶根部和翼面梢部都含有近 100% 高温合金，它们都能承受中等高温下的综合拉伸应力与弯曲应力；

② 在室温至工作温度的温度范围内，高温合金的延性与韧性的前沿与后沿能耐小固体颗粒的冲击；

③ 含 60%～80%（体积分数）碳化钛的强力、抗蠕变翼面部分，经受得住约位于根部与梢部中间，在翼的径向形心附近的最高温度区，由离心力诱发的拉伸应力；

表 4.5-6　熔浸的银钨的物理性能与力学性能

试验温度 /℃	热导率 μm/m	热导率 W/(m·K)	弹性模量 /GPa	屈服强度 0.2% 残留变形/MPa	极限抗拉强度 /MPa	伸长率 31.75 mm（31.75 mm 内）/%	断面收缩率 /%	极限抗剪强度 /MPa
25	—	—	262	—	510	0	0	295
260	1.1	206	250	—	465	0	0	245
540	2.7	138	193	310	330	9.3	11.2	140
815	3.8	108	206	—	315	2.9	3.1	155
1 095	4.7	92	197	230	245	4.0	8.0	125
1 370	6.0	80	97.2	105	135	7.0	17.5	81
1 650	7.6	72	74.5	72	81	7.3	18.5	47
1 925	9.1	62	57.2	54	58	4.7	14.7	29
2 215	10.3	59	38.6	40	43	5.9	19.7	16

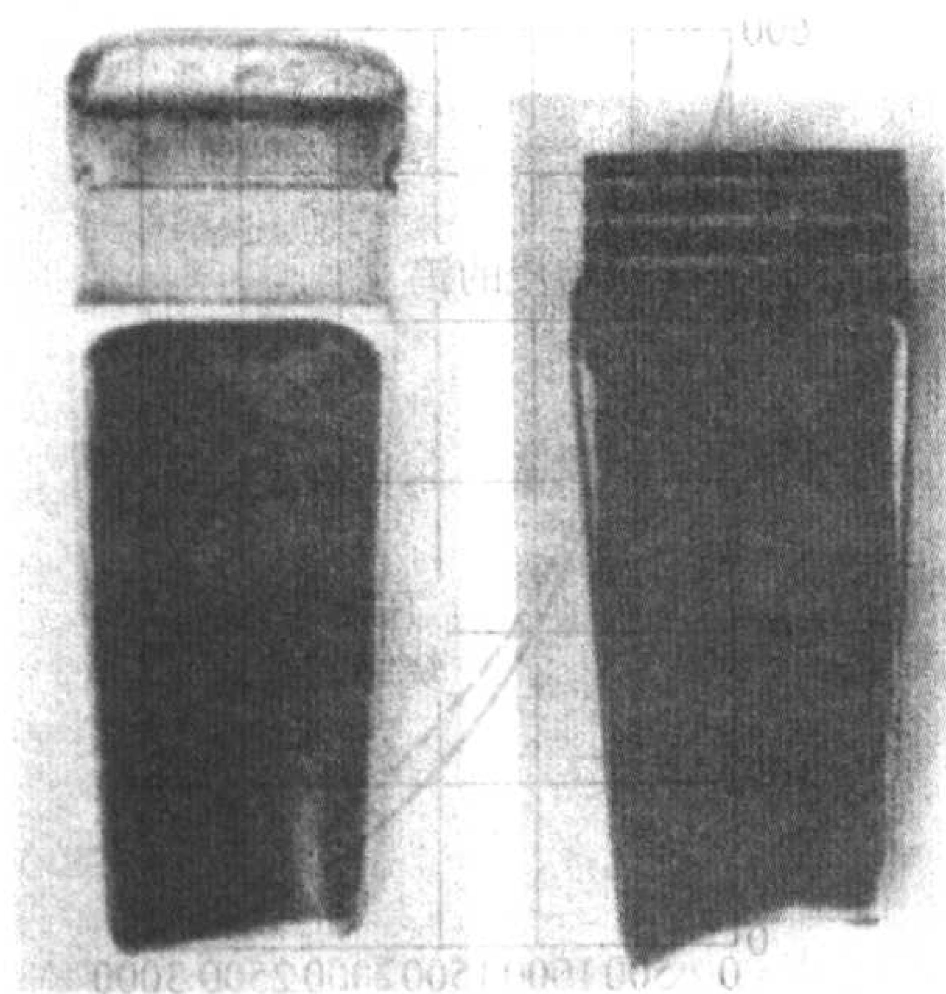
注：在形变速率 50 μm/mm·min 下，用 20% Ag-80% W（体积分数）的材料测定的。

④ 富高温合金的抗氧化的、延性的翼面壳层可完整地与金属基体连接。

图 4.5-14a 示出熔浸后的 J-47 喷气发动机的阶梯状涡轮叶片，及图 4.5-14b 示出切削加工后的根部形状。图 4.5-15 示出横断翼面显微组织的变化。表 4.5-7 列出了阶梯状叶片不同区域的应力断裂性能。由熔浸的碳化钛制造的其他涡轮零件示于图 4.5-16。

尽管这些用熔浸碳化物制造的涡轮零件和由烧结金属陶瓷制造者一样，都未投入工业生产，但 J-33 喷气发动机压缩机的几级叶片却曾用铜合金熔浸钢坯大量生产过。将这些叶片热处理到屈服强度为 620 MPa 与延伸率为 5%，它们在工作温度 370℃下可经受的振动比由马氏体型 403 不锈钢精密锻件制造的相应叶片高 2～3 倍。

4）工具　在发展涡轮叶片的同时，用各种液态合金钢



(a) 碳化钛骨架熔浸以高温合金之后　(b) 根部切削加工之后

图 4.5-14　阶梯状金属陶瓷涡轮叶片

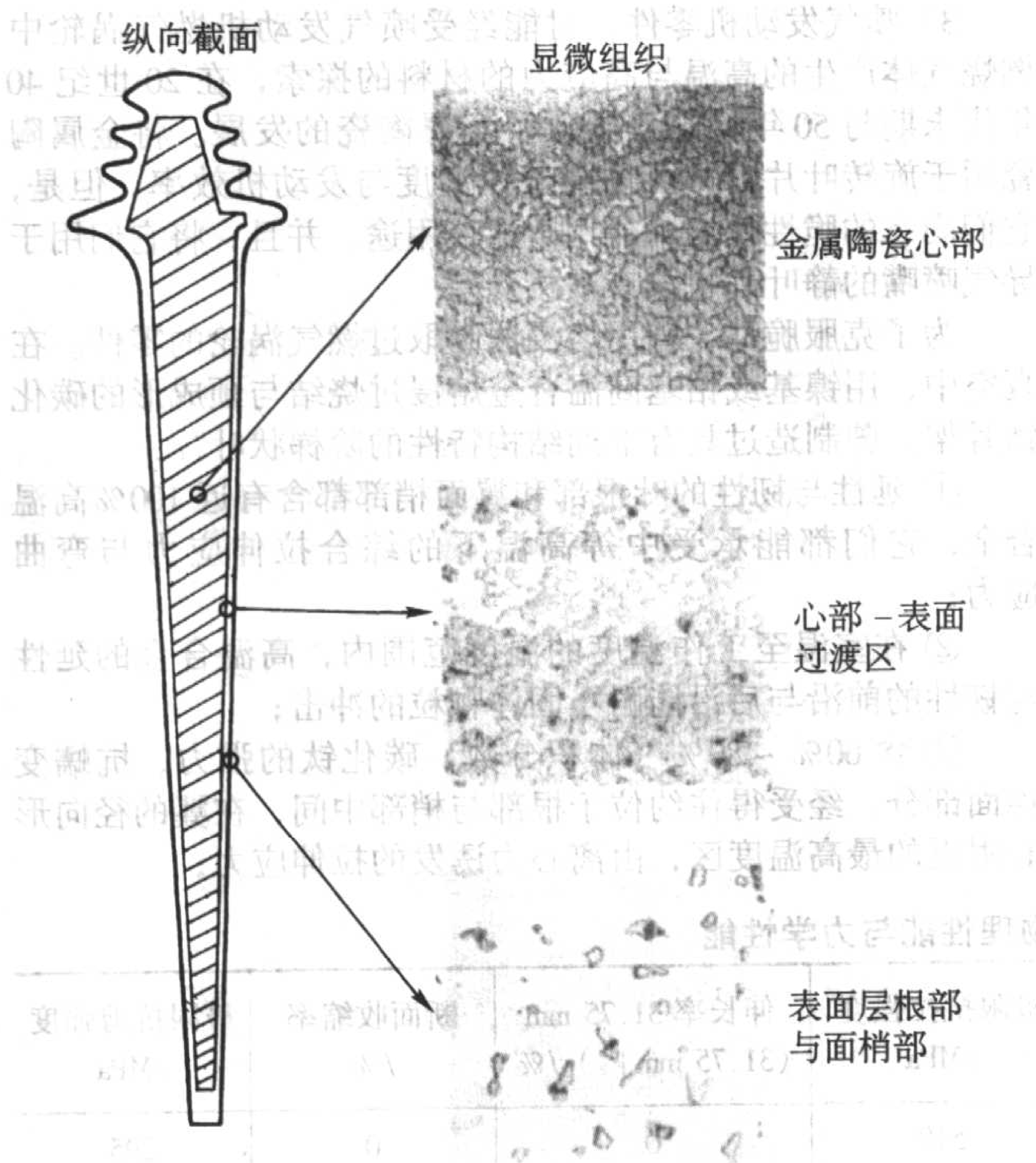
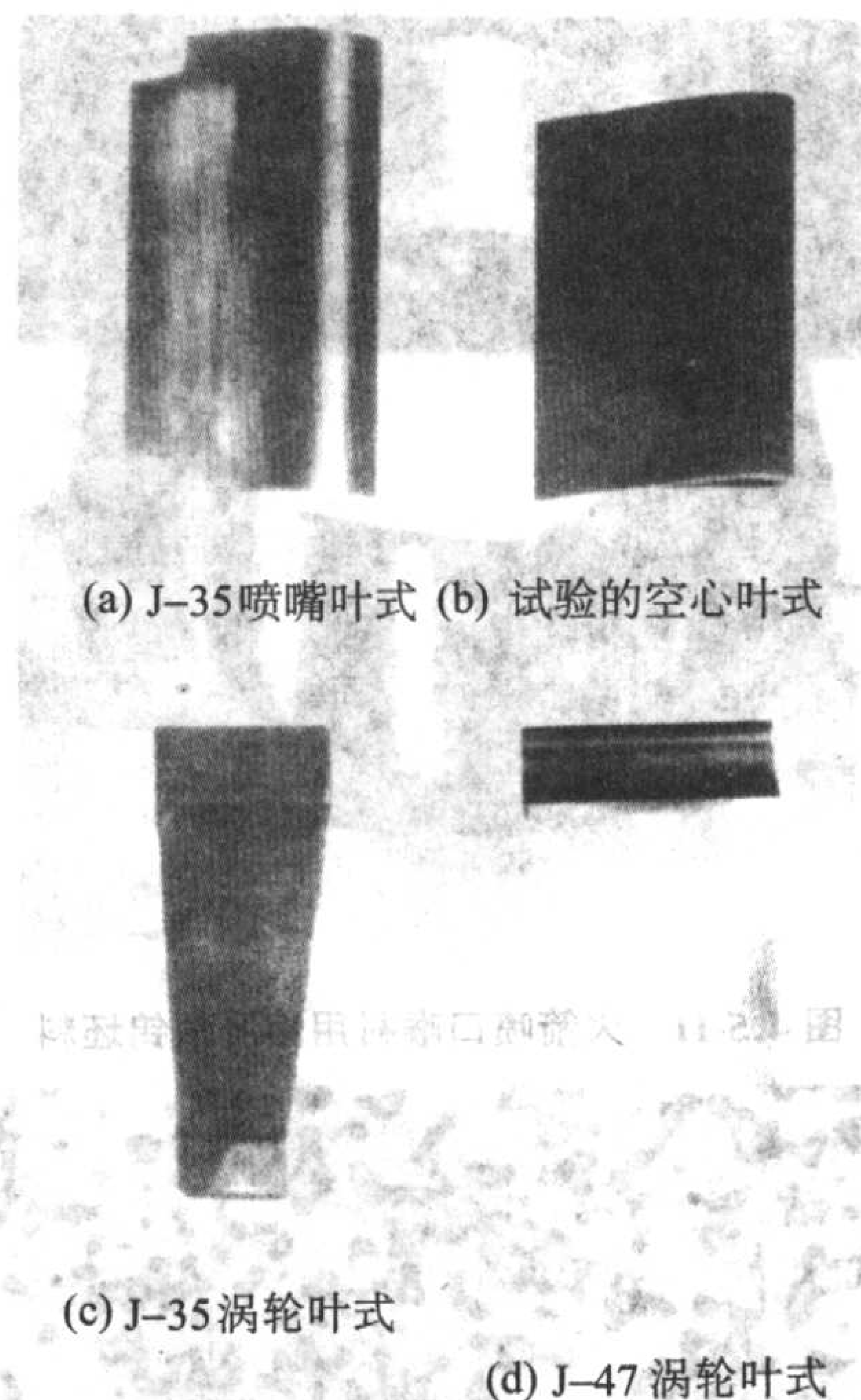


图 4.5-15　阶梯状涡轮叶片横断翼面的显微组织
多角形与圆形微观组分都是碳化钛　150×

表 4.5-7　熔浸的阶梯状金属陶瓷叶片的应力断裂性能

叶片断面	材　料	平均使用温度/℃	平均使用应力/MPa	应力断裂寿命（100 h）	
				温度/℃	应力/MPa
根部	富高温合金区	650～760	140～170	705	455
翼面梢部	富高温合金区	870～930	55	870	138
翼面体	高温合金熔浸的 TiC	1 000	70～100	980	83

熔浸碳化钛骨架制造了工具与耐磨零件。熔浸剂包括从普通低碳钢到合金钢与高速钢。依据碳化物含量与基体组成，生成多角形或圆形碳化物晶粒。熔浸材料可进行热处理，以获



(a) J-35喷嘴叶式　(b) 试验的空心叶式

(c) J-35涡轮叶式

(d) J-47涡轮叶式

图 4.5-16　熔浸的碳化钛金属陶瓷喷气发动机涡轮零件

得特殊性能。例如，水淬后，硬度为 HRA90.1～90.6，及回火后，硬度为 HRA86.0～90.3。在高达 750℃的温度下，以 T6 钨高速钢熔浸的碳化钛，其热硬度与工业牌号的硬质合金相同。一直到 870℃这种材料的抗氧化性都比硬质合金好。这种材料在室温下的抗弯强度高达 1 500 MPa。切削速度比钼高速钢高一倍，为 Stellite 合金的一倍和一倍半，但仅只为切削钢用工业硬质合金牌号的四分之一。

碳化钛在钢液中的溶解度高，故熔浸速率缓慢。因此，液体的渗入趋向于局限在初始接触面附近。由于扩散凝固，不能充满残留的孔隙，这与允许的液体渗入时间无关。因此，要制取组织完好且均匀的熔浸制品，需严格限制制品的尺寸。这种缺点导致了在这种工具材料生产中改用碳化钛与钢粉混合粉的原位液相烧结。

5）机械零件　在铁基结构零件生产中，当制造的零件需要密度高于 7.4 g/cm³ 和力学性能优于用压制、烧结及精整制造者时，广泛采用熔浸法。根据用途，多孔性铁或钢骨架可全部或部分地熔浸以铜合金。

用铜合金熔浸铁基结构零件有几个好处：

① 力学性能较高。用熔浸法可获得较高的抗拉强度与硬度、较大的冲击能量和较高的疲劳强度。图 4.5-17 示熔浸对强度的影响。

② 密度均匀用熔浸法制造截面不等和/或断面厚的零件时，可获得较匀的密度；熔浸趋向于使密度变化均匀化。

③ 密度较高在烧结零件的尺寸不变而重量需要增大时，熔浸是一种有用的方法。在压机大小、压制工艺及粉末压缩性都限定的条件下，用熔浸法往往较易获得高密度。当然，就常规粉末冶金作业而言，不借助于补充压制与烧结，难以获得高于 7.2 g/cm³ 的密度。熔浸时，用一次压制与烧结，就能获得高于 7.2 g/cm³ 的密度。

④ 为进行后续加工消除孔隙可用熔浸取代浸渍作为密封表面孔隙度的一种方法，从而使着可进行酸浸蚀与镀敷之类的后续加工，同时，不会使零件内部产生腐蚀及以后发生“渗出”问题。当用途要求零件无孔隙时，它也是一种密封零件的方法。

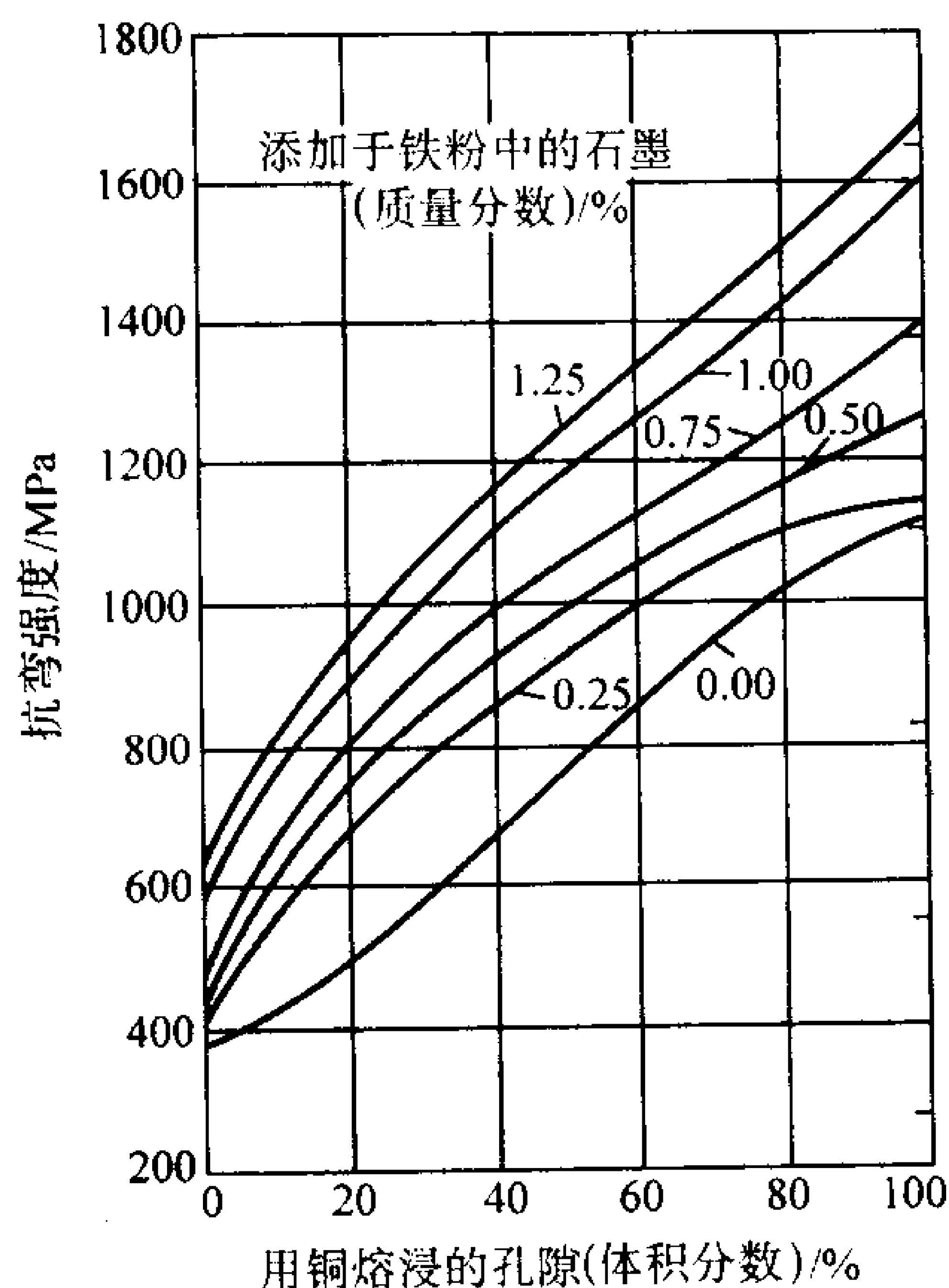


图 4.5-17　熔浸对烧结密度 6.4 g/cm³ 的铁 – 碳合金的抗弯强度的影响

合金的化合碳含量约为加于铁粉中的石墨的 **80%**；将铜熔浸剂的数量调整到能充满不同孔隙容积百分率

⑤ 改变局部性能只有用熔浸零件的局部面积，能适当、可控地改变零件的性能，例如，改变密度、强度及硬度。这就是通称的局部熔浸法。熔浸后的密度显著小于零件的全密度者，例如 7.1 g/cm³，通称为缺欠熔浸。

⑥ 多零件组合件将分别压制的最终零件的各个部分，组合在一起进行烧结，同时，用共同熔浸可将它们结合成一个零件。

表 4.5-8 与表 4.5-9 列出了粉末冶金熔浸钢的组成与典型性能。

表 4.5-8　烧结渗铜铁和渗铜钢的化学成分　%

材料牌号	Fe	Cu	C①
FX-1000	82.8 ~ 92.0	8.0 ~ 14.9	0.0 ~ 0.3
FX-1005	82.5 ~ 91.7	8.0 ~ 14.9	0.3 ~ 0.6
FX-1008	82.2 ~ 91.4	8.0 ~ 14.9	0.6 ~ 0.9
FX-2000	72.7 ~ 85.0	15.0 ~ 25.0	0.0 ~ 0.3
FX-2005	72.4 ~ 84.7	15.0 ~ 25.0	0.3 ~ 0.6
FX-2008	72.1 ~ 84.4	15.0 ~ 25.0	0.6 ~ 0.9

① 可由金相只根据铁相来估计化合碳；用差减法求出的其它元素（包括为了特殊目的而添加的微量元素）总量最大为 2.0%。

表 4.5-9　渗铜铁和渗铜钢粉末冶金材料性能

材料牌号	最小值(A) 最小强度(B)(E) 屈服极限/MPa		标准值(B) 拉伸性能 极限强度/MPa	屈服强度(0.2%)/MPa	伸长率(25.4 mm)/%	弹性常数 杨氏模量/GPa	泊松比	无缺口夏比冲击功/J	横向断裂强度/MPa	压缩屈服强度(0.1%)/MPa	硬度 宏观(表观) 洛氏	微观(换算的) 洛氏	疲劳极限(90%存活率)/MPa	密度/g·cm⁻³
FX-1000-25	170		350	220	7.0	160	0.28	34	910	230	65HRB	N/A	133	7.3
FX-1005-40	280		530	340	4.0	160	0.28	18	1 090	370	82HRB	N/A	200	7.3
FX-1005-110HT		760	830	(D)	<0.5	160	0.28	9	1 450	760	38HRC	55HRC	230	7.3
FX-1008-50	340		600	410	3.0	160	0.28	14	1 140	490	89HRB	N/A	230	7.3
FX-1008-110HT		760	830	(D)	<0.5	160	0.28	9	1 300	790	43HRC	58HRC	280	7.3
FX-2000-25	170		320	260	3.0	145	0.24	20	990	280	66HRB	N/A	122	7.3
FX-2005-45	310		520	410	1.5	145	0.24	11	1 020	410	85HRB	N/A	140	7.3
FX-2005-90HT		620	690	(D)	<0.5	145	0.24	9	1 180	490	36HRC	55HRC	160	7.3
FX-2008-60	410		550	480	1.0	145	0.24	9	1 080	480	90HRB	N/A	160	7.3
FX-2008-90HT		620	690	(D)	<0.5	145	0.24	7	1 100	510	36HRC	58HRC	190	7.3

注：N/A 不适用。
(A)　后缀数字代表最小强度值；烧结态为屈服强度，热处理态为极限抗拉强度；
(B)　力学性能数据来源于实验室制备的在工业生产条件下烧结的试样；
(D)　对于热处理的材料，屈服强度和极限抗拉强度大体上相等；
(E)　热处理（HT）材料的回火温度为 177℃。

熔浸铁与钢骨架的常用方法是，将由熔浸剂粉末压制的压坯置于骨架附近。可将熔浸剂粉末压坯置于骨架压坯的顶部或下部；或使用二个熔浸剂压坯，一个放在骨架压坯顶部，另一个放在其下面。可用将粉末压制成多孔性骨架的同一模具压制所需之剂量精确的熔浸剂。

骨架烧结后，将由熔浸剂粉末压制的生坯或压坯紧挨着骨架放置，并将组合件加热到熔浸温度。也可将骨架的烧结与熔浸合并成一个作业，这时，是将由熔浸剂粉末压制的生坯或压坯紧挨着骨架生坯放置。利用加热到熔浸剂熔点的时间，用控制加热速率，适当地烧结骨架压坯。将这种作业叫做“烧结熔渗”。

倘若仅只熔渗多孔性骨架的一部分，例如，熔渗齿轮的齿部，可将骨架置于一石墨模中，和在模中在靠近优先熔渗的齿轮齿部留一空间。然后，用适量的粉状熔渗剂填满此空间。铁在铜中有某些溶解度，因此，当液体熔渗剂开始与骨架接触时，它将侵蚀骨架表面，和在骨架表面可能产生严重侵蚀。将浸蚀减小到最低限度的一种方法是，用铜合金（例如，80% Cu ~ 20% Zn 黄铜）作熔渗剂。因为黄铜不是在一个温度下，而是在一个温度范围内熔化，所以，侵蚀较轻。

另外一种方法是，用铜与铁的合金作熔渗剂。可是，难以规定铁的精确数量，铁太少时，可能产生侵蚀；铁太多时，在熔渗的零件上会沉积出一种讨厌的粘附物。第 3 种方

法是，使用一种由铜、铁及第3种合金成分（如锰）组成的合金，第3种合金成分在进行熔渗的气氛中被氧化。这时，生成一种含熔渗剂的氧化性合金成分的氧化物的壳层，它不黏附在骨架表面上，而且，或多或少地较易除去。

6）轴承　在轴承方面，工业上应用熔渗法的最好的例子是，汽车用的精密的钢背主轴承和连杆轴承。在这项用途中，是用减摩的巴氏合金熔浸钢背上的铜镍骨架层中的孔隙，并在面向曲轴销的表面上形成一薄层巴氏合金。

也可用熔浸工艺制造高温轴承材料，如像超音速飞机燃气涡轮中的轴承保持架。为了减小这种保持架的磨损，一种理想的材料结构是，由硬的、承受负荷的相与包围它们的液体金属润滑剂所组成。发展了一些材料结构，它们都非常符合理想的概念，并可在高达370℃的温度下工作。

在模拟的使用条件下，其中包括很高的旋转速度，对钢具有较好减摩性能的材料，都能用粉末冶金工艺（包括一个熔渗工序）制造。这些材料的特点是，具有双相组织（含有体积分数约15%软的金属相），软的金属相均匀地分散于整个硬的基体中。基体可能是Monel合金或48Ni-48Cr-4Si合金，在某些场合，为了减小磨损，还添加有10%（质量分数）MoS_2。软相是由银组成的，而且银是在烧结硬的合金粉末压坯后熔渗于其中的。

2　组合烧结

烧结是粉末冶金零件生产过程中最重要的工序之一，粉末压坯只有经烧结后，才能形成粉末冶金零件材料必须具备的物理、力学及化学性能。此外，还可以利用在烧结过程中发生的一些物理现象，诸如膨胀与收缩、原子扩散等，将粉末压坯和粉末压坯或熔铸金属件连接成一体，制成形状更为复杂的或不同部位功能不同的复合零件。由于这些生产过程都是作为烧结作业的一部分和烧结同时进行的，故称之谓组合烧结，其中包括烧结接合、加压接合、熔渗接合及钎焊接合。

2.1　烧结接合（sinter bonding）

烧结接合是在烧结的同时，使2个以上压坯或零件连接一体的一项技术。依据接合的形态，分为3种情况：烧结嵌镶、固相扩散接合及液相扩散结合。

2.1.1　烧结嵌镶

烧结嵌镶是一种将生坯组合后进行烧结的方法。它主要是机械连接，具有“热镶”或“冷缩配合”的优点，在内、外压坯之间并未或仅只轻微地产生了金属扩散。

这种利用内、外压坯烧结终了时尺寸变化之差的接合方法，仅只适用于同轴、同轮廓部的嵌合。烧结后，在外、内压坯的连接界面上产生从外向内的箍紧力或从内向外的胀大力，从而将外、内压坯接合为一体。这时，有下列3种情况。

① 烧结后，内压坯胀大与外压坯收缩，例如：
内压坯材料组成为Fe-1.5Cu-0.7C；
外压坯材料组成为Fe-3.0Ni-0.3C。
② 烧结后，内压坯比外压坯胀大的多，例如：
内压坯材料组成为Fe-1.5Cu-0.7C；
外压坯材料组成为Fe-1.5Cu-1.0C。
这种情况见图4.5-18a。

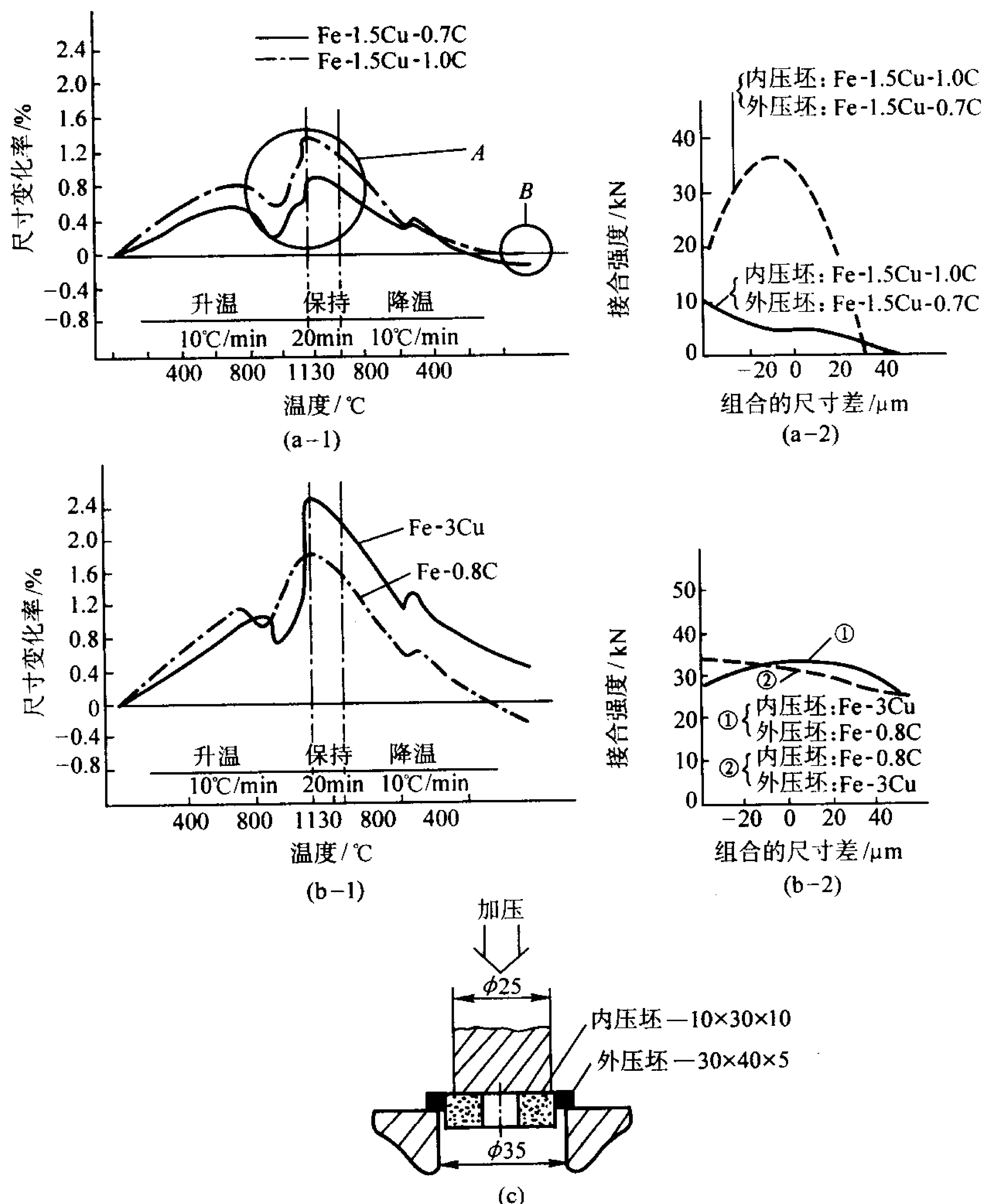


图4.5-18　固相扩散结合（在烧结过程中的热膨胀曲线与接合强度）

③ 烧结后，外压坯比内压坯收缩大，例如：

内压坯材料组成为 Fe-0.4C；

外压坯材料组成为 Fe-3.0Ni-0.4C。

以上 3 种情况所用材料的试件，都是压制到生坯密度 6.7 g/cm³，于 1 130℃，在吸热性煤气中烧结 30 min 制成的。最合适的方法是依据烧结时热膨胀的差值来选择外、内压坯的材料组成，设定的外、内压坯间的尺寸差值或者为零或者为负。为了简便，内、外压坯可采用同样的材料组成，只是内压坯的含碳量应比外压坯高 0.2% 以上。不过，这就不仅是烧结嵌镶，而且还具有固相扩散的特性了。

这种方法已用于生产摩托车的粉末冶金零件。

烧结嵌镶依据的是烧结结束时内、外压坯的尺寸差值，至于在“烧结过程”中产生扩散与否，并无关紧要。因此，当烧结嵌镶件的接合面需要承受大的外力（扭矩与剪切力）时，必须采取其他措施，诸如销、螺纹、圆之外的异形嵌合等，来防止接合面松动与脱开。

2.1.2　固相扩散接合

这是在烧结过程中，接合界面因固相扩散而形成扩散层的一种冶金结合，其中也包括产生一些液相的场合。

(1) 组合压坯的固相扩散接合

这种接合方法与烧结嵌镶不同之处在于，后者是基于内、外压坯在“烧结完成”时的尺寸差，而前者则是依据在“烧结过程中”（在烧结温度区内）内、外压坯间热膨胀量之差值。实质上，是使内、外压坯在烧结过程中，于一定温度范围内，相互经常保持接触，从而使接触界面处的粉末进行烧结和合金元素进行扩散，结果，在内、外压坯界面处形成强固结合的一种接合方法。若组合外、内压坯时，配合间隙取负值（为此，要将外压坯加热，以“热压配合”方式嵌入内压坯），则获得的接合强度可与烧结件基体材料的强度相匹敌。

例如，当内、外压坯分别选用 Fe-3Cu 与 Fe-0.8C 或 Fe-0.8C 与 Fe-3Cu 材料，生坯密度皆为 6.7 g/cm³，于 1 130℃ 下，在吸热性煤气中烧结时，它们的热膨胀曲线和接合强度的关系见图 4.5-18 (b)。当材料组合为内压坯 Fe-3Cu 和外压坯 Fe-0.8C 时，因烧结温度始终高于 1 083℃（Cu 的熔点），Cu 与 C 都能相互充分扩散，再加上烧结嵌镶的效果，接合面的接合强度可高达 29 420 N，接合强度的测试方法见图 4.5-18 (c)。反之，当内压坯为 Fe-0.8C 和外压坯为 Fe-3Cu 时，由于在升温过程中压坯相互接触与 C 扩散，它们之间的接合强度仍可达到 29 420 N 左右。

也可利用固相扩散接合法来连接粉末压坯与熔铸件。例如，将 Fe-3Ni-0.4C 压坯（密度为 6.8 g/cm³）与钢制零件进行组合，于 1 250℃下烧结 80 min 时，由于压坯收缩，压坯与钢制零件的接触压力增大和进行充分扩散，两者的接合强度也很高。

固相扩散接合的粉末冶金零件和烧结嵌镶者不同，不但接合强度高，而且可进行水蒸气处理、渗碳、淬火、回火等热处理。和熔渗与钎焊相比，固相扩散接合，不但费用低廉，而且，可保持一般烧结零件的尺寸精度。

(2) 多层或多重成形压坯的固相扩散接合

这是一种比压坯的“形状组合”意义更为深刻的“材料”复合化。在成形工序，将二种以上组成不同的材料于同一压模中，通过压制成形，进行“机械的”接合后，再在烧结工序，通过烧结使之“冶金学”强固一体化的特种接合技术。

在粉末冶金汽车零件中，现在用这项技术生产的最重要的零件是发动机的排气门座圈（图 4.5-19a）。这个零件和气门接触的面材需要在高温下承受冲击负荷，故多采用含 Mo、Cr、Ni、W、Co 等合金元素的疲劳强度高的特种合金钢，而基材部分可使用较便宜的、高强度、高导热性材料，诸如 13Cr 系不锈钢、Cu-Mo 钢、Cu-Cr-Mo 钢或高 Cu 钢等。表 4.5-10 列出了双层排气门座圈的化学组成例。

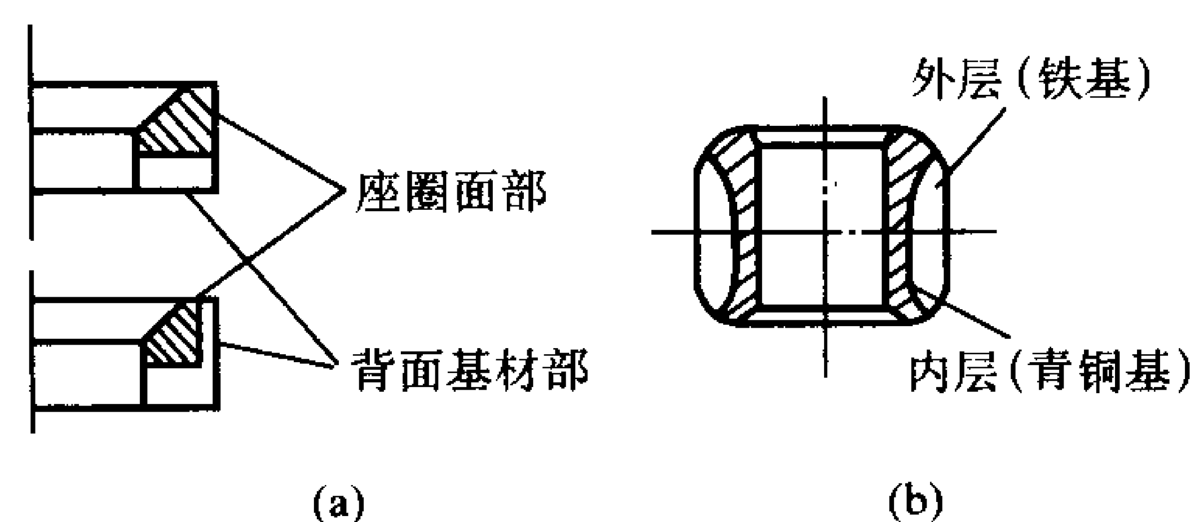


图 4.5-19　双层成形制品例

表 4.5-10　双层排气门座圈的化学组成　%

	C	Ni	Cr	Mo	Co	W	Cu	其他	Fe
PB-1（阀座面材）	1.80 ~ 1.60	1.00 ~ 3.00	7.00 ~ 10.00	0.30 ~ 0.80	7.00 ~ 13.00	2.00 ~ 4.00	—	1.00max	余量
PB-6（基材）	0.90 ~ 2.00*	—	—	0.40 ~ 0.80	—	—	2.00 ~ 6.00	1.00max	余量

另一类重要的粉末冶金零件是双层含油轴承（图 4.5-19b）。这种轴承的滑动面采用青铜系材料，其他部分使用价格便宜的铁基材料。在 2 种材料的界面处粉末相互咬合，烧结后可实现充分接合。

(3) 加压扩散接合

为使接合更加强固，也可采用边加压边进行固相扩散的方法。汽车液压变扭器等中使用的离合器片就是用这种方法制造的。

2.1.3　液相扩散接合

这是一种在烧结过程中，产生大量的合金液相，液相扩散到连接界面处或形成渗透层的强固冶金结合技术。

这种接合方法在粉末冶金汽车零件，特别是在阀动机构的零件生产中，已获得较广泛的应用，诸如烧结接合中空凸轮轴、气门摇臂、挺杆等。这些零件或复合件都是将粉末压坯与熔铸件进行组合，使具有所需功能（耐热、耐磨、耐烧接性）的粉末冶金材料接合于零件的需要部位，从而达到高性能化、轻量化及廉价化。现在使用的粉末冶金材料，仍以含 Cr、Mo、W、V、Co、Ni 等的组成类似于高速钢与合金工具钢的复合材料为主，适当添加了一些 Cu、P、Si、B、C 等合金元素，从而能在烧结 Fe 基粉末冶金材料的条件下，产生大量液相，实现液相扩散接合。

例如，烧结接合中空凸轮轴是，将 Fe-Cr-Mo-Cu-P 系预合金粉和石墨粉混合均匀后，经成形和预烧结制成凸轮片（和燃料泵的凸轮），借助于 V 型槽嵌合与敛缝固定在钢管轴的适当位置，再在通常的烧结条件下进行液相烧结，使之致密化与发生收缩，从而获得形成过盈配合和通过液相促进扩散的双重效果。因此，接合面的接合强度高和可靠性高。在进行烧结接合的同时，还可将压装在钢管轴上的齿轮、轴颈等钢制零件进行铜焊，这样，既可降低组装—加工费用，又可实现轻量化与润滑系统单一化。

采用这种接合方法时，零件的尺寸精度较难控制，生成的液相量少时接合强度低。

2.2　熔渗接合

这是一种将几个压坯进行组合后，在烧结过程中同时进行烧结与熔渗的技术。熔渗时，熔渗材料既充满了母材内部的连通孔隙，又介于压坯接合界面处，因此，是一种接合强

度非常高的接合技术。也可以先将粉末压坯烧结后，再进行组合与熔渗。铁基粉末冶金零件通常用 Cu 或 Cu 合金（如 Cu-Co、Cu-Mn-Fe）作为熔渗材料。

摩托车变速机构中的凸轮从动齿轮和汽车冷气机用压缩机的阀板都是用这种技术制造的。熔渗接合既能保证所制造的粉末冶金零件材料强韧性高，又能使之具有高的气密性与耐压性，因此，高压油泵中的一些粉末冶金零件也都是用这种方法制造的。

用铜基熔渗粉末熔渗的烧结碳钢的典型性能列于表 4.5-11。表 4.5-12 为熔渗故障查找特征卡。

表 4.5-11　铜溶渗烧结碳钢的典型性能

熔渗粉末牌号	熔渗效率 /%	熔渗件密度 $/g \cdot cm^{-3}$	尺寸变化 /%模具尺寸	抗弯强度 /MPa	硬度 HRB
IP-95	96	7.5	+0.55	1 495	86
IP-174	90	7.4	+0.68	1 310	86
IP-190	92	7.5	+0.60	1 310	86
IP-195-LD/HD	97	7.5	+0.35	1 450	97
IP-204	99	7.5	+0.35	1 450	97

表 4.5-12　熔渗故障查找特征卡

问题特征 / 可能原因		残渣粘附	残渣脆弱或易碎	铜珠	熏黑	表面脏化	铜溢出表面	胀大较正常时大	胀大较正常时小	强度较正常时低	强度较正常时高	硬度较正常时低	硬度较正常时高	总效率低	效率无规律	浸蚀
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
熔渗温度太低	A	●	●						●	●		●		●	●	
熔渗温度太高	B															●
熔渗时间太短	C	●							●	●		●		●	●	
超出了推荐的露点范围	D			●	●					●		●			●	
熔渗块接触面积太小	E									●		●			●	●
钢基体密度高	F	●									●		●	●		
钢基体密度低	G											●		●		
钢基体中未溶的石墨	H											●		●		
钢基体中有未溶渗处	I											●		●		
熔渗块密度太低	J		●									●		●		●
熔渗块密度太高	K	●									●		●			
熔渗剂粉末偏聚	L											●			●	●
炉子气氛有变化	M	●								●	●	●	●	●		
妨碍熔渗剂收缩	N	●														
熔渗剂有浸蚀倾向	P															●
钢基体碳含量太低	O							●		●		●				●
钢基体碳含量太高	R								●		●		●			
熔渗剂流动性太大	S						●									
使用的熔渗剂过多	T	●						●			●		●	●		
使用的熔渗剂不足	U								●						●	
热处理不当	V									●	●	●	●			
熔渗剂组成	W					●										

熔渗接合需要使用相当数量的熔渗剂，因此，原料费用较高。另外，熔渗时由于 Cu 向骨架基体中扩散和生成大量液相，尺寸变化与变形大，因此，其应用受到一些限制。

2.3　钎焊接合

这是一种利用第 3 种金属材料（铜钎料、银钎料等）介入，使烧结材料（或压坯）之间或烧结材料与钢材间相接合的技术。用这种方法制造的粉末冶金汽车零件已有汽车动力转向用叶片泵侧板、汽车空调器旋转压缩机转子等。

采用这种接合方法时，必须留心的是，除被接合的烧结材料密度接近理论值者外，一般孔隙度应为 10% ~ 25% 左右，使用的钎料有的会固溶于烧结材料基体中。图 4.5-20

为钎焊接合机理的示意图。图中方法Ⅰ是烧结材料与钢材接合例。将钎料置于烧结材料之上或下，使之通过烧结炉烧结后，钎焊为一体。这时钎料不但需要充填烧结材料内的孔隙，而且需要有足够数量的钎料用于接合烧结材料与钢材。

图 4.5-20 表示的方法Ⅱ是烧结材料之间的接合。将钎料置于它们之间或将烧结材料叠置并将钎料置于它们之上或下，之后，和方法Ⅰ一样，通过在高于钎料熔点的温度下加热，借助于毛细现象，使钎料渗入到孔隙中和烧结材料之间，从而实现钎焊接合。

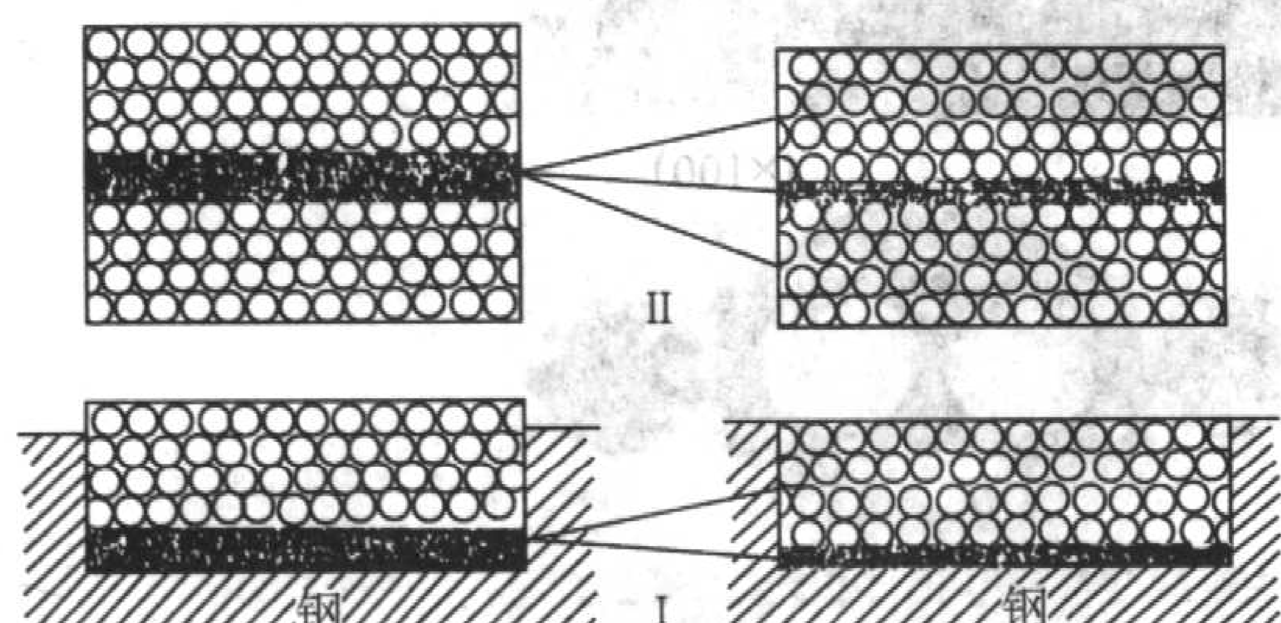


图 4.5-20　钎焊接合法示意图

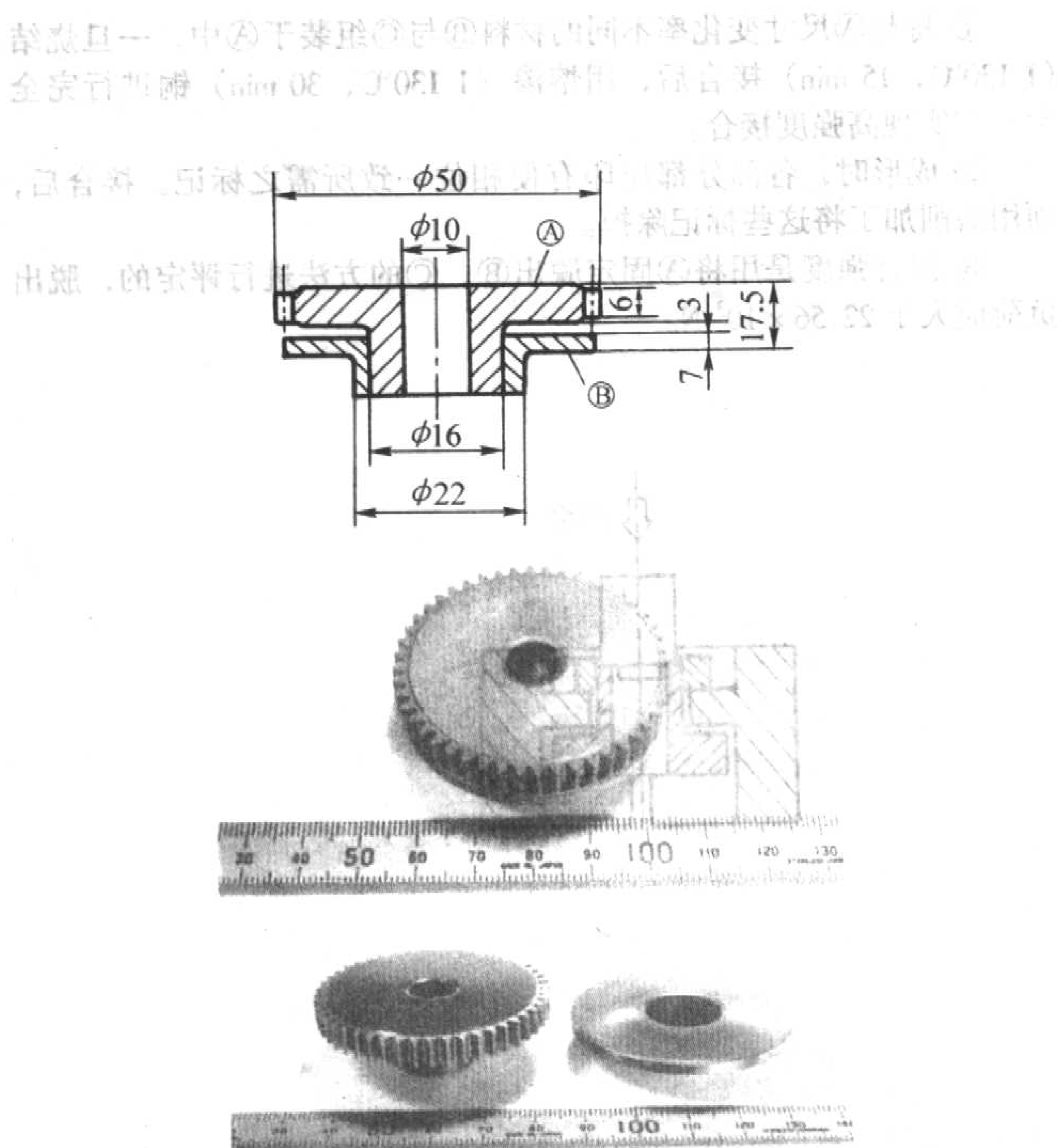


图 4.5-21　送纸机构用齿轮（固相扩散接合实例）

1. 用途：复印机送纸机构。
2. 材料与制造方法
材料：ⒶFe-3Cu-0.6C，密度 6.9 g/cm³。
ⒷFe-1.5Cu-0.6C，密度 6.9 g/cm³。
制造方法：固相扩散接合。
3. 说明：
① 基于在烧结（1 130℃，30 min）中 Cu 量的差别，利用Ⓐ与Ⓑ的膨胀量不同，使接合面的接触压增高，促进烧结 – 扩散，实现相互接合。
② 由于烧结后尺寸的变化量之差（Ⓐ的材料组成膨胀量较大）产生“烧结嵌合”的效果使接合更加强固。
③ 最后，用螺钉紧固在轴上，进一步强化，防止Ⓐ、Ⓑ转动与脱出。

方法Ⅰ与Ⅱ既可用于烧结过的，也可用于未烧结的粉末压坯。

作为烧结 – 钎焊的保护气氛气体，放热性煤气较经济。但对于含碳量高于 0.2% 的烧结材料，应采用吸热性煤气或真空。

至于钎料，可使用粉状或片材状镍基钎料（Ni-Cr、Si、Fe、B），和以 Cu-Ni 为主体添加有 Co、Fe、Mn、Ag、Sn 等的合金粉，其中 Ni-Cu-Mn/Ni-Si-B 的合金粉混合物和 Ni-Cu-Mn（40-40-20）系合金粉或其压坯的钎焊性能都很好。初期熔点约为 1 050℃的钎料一熔化，就会和 Fe 相反应，这时随着 Fe 的溶入，熔化温度慢慢升高和流动性减小，潜入接合界面处，但渗入烧结材料内孔隙中者减少。因此，即使接合的烧结材料密度低也没有问题，并可使远离接合界面处仍保持着多孔性状态。

用 Ni-Cu-Mn 钎料钎焊时，接合面的断裂拉伸强度为 294 ~ 441 MPa。

3　组合烧结应用实例

为说明固相扩散结合、液相扩散结合、熔渗结合及钎焊结合在工业中的实际应用，下面将利用已用于工业生产与应用的实例予以说明，如图 4.5-21 ~ 图 4.5-28。还附带说明用镶铸结合工艺生产的汽车发动机中使用的阀摇臂。

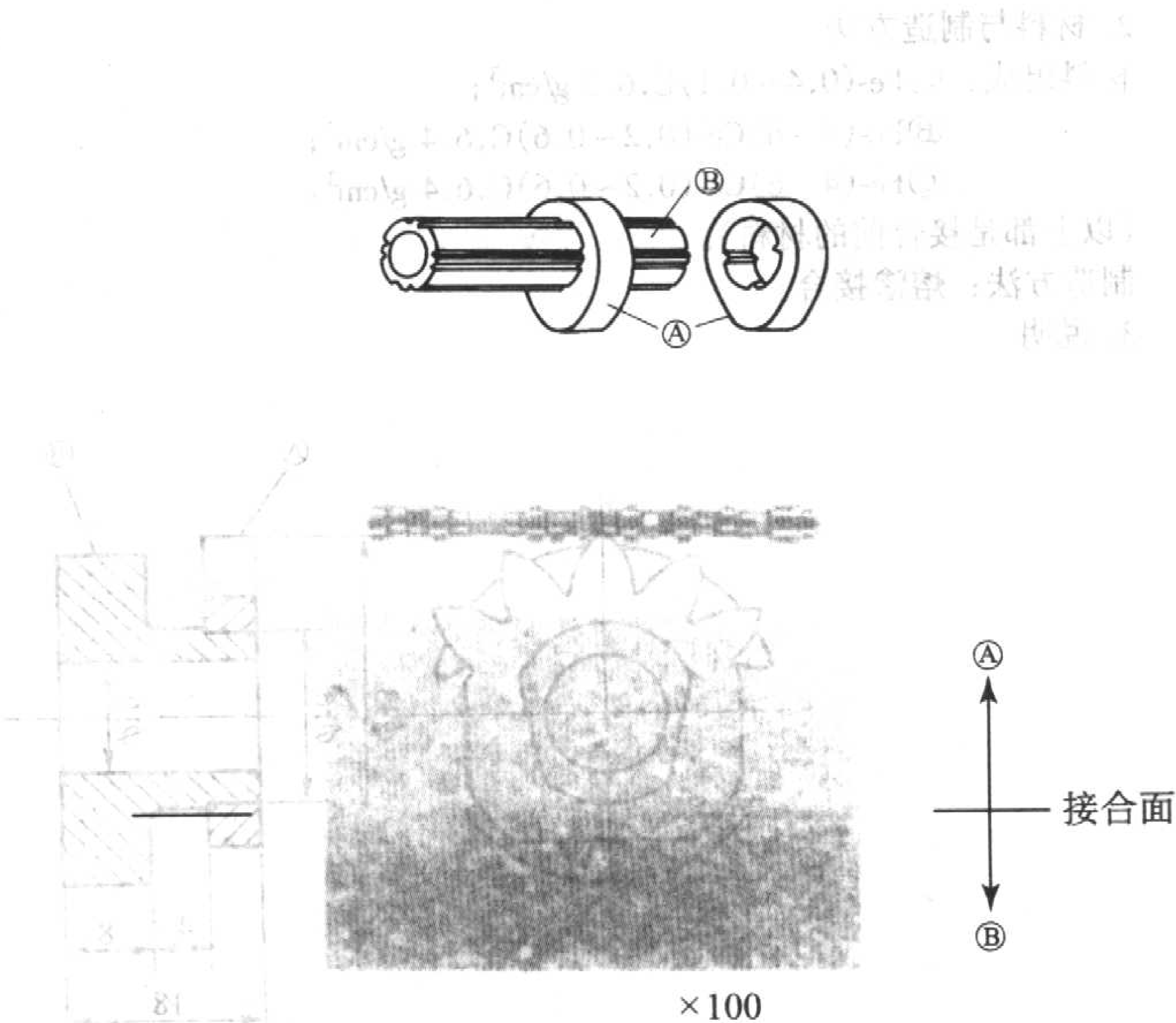
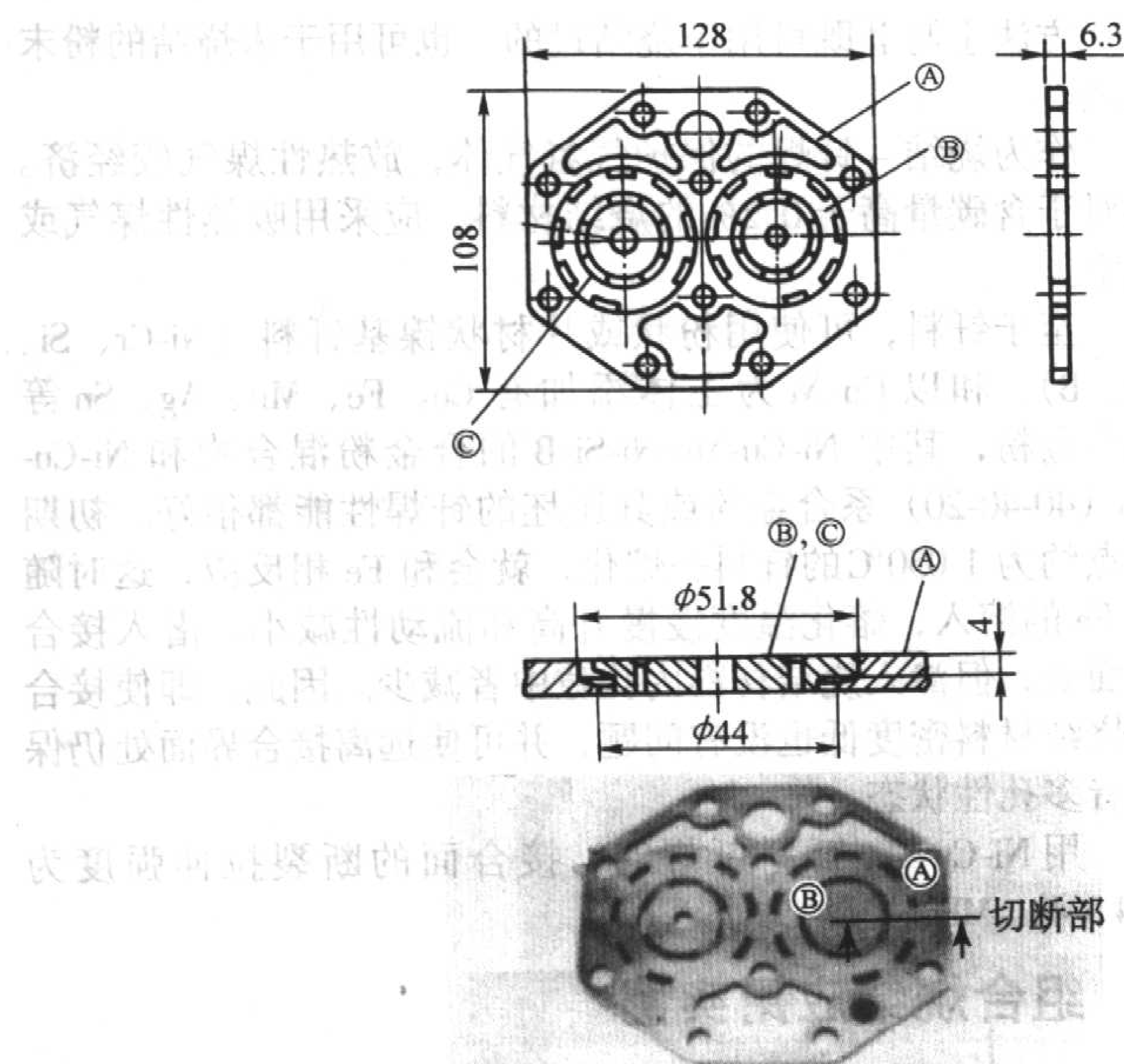


图 4.5-22　中空凸轮轴（液相扩散接合例）

1. 用途：汽车发动机。
2. 材料与处理
材料组成：Fe-5Cr-1Mo-2Cu-0.5P-2.5C 和 STKM15C（日本钢号）碳钢钢管；
密度：7.6 g/cm³；
制造方法：液相扩散接合。
3. 说明：
① 将凸轮Ⓐ进行预烧结（940℃以下），然后，嵌合固定在凸轮轴管Ⓑ上。这时，Ⓐ内径的 V 型突起要嵌合于Ⓑ的 V 型沟槽中（间隙 < 0.3 mm），以起到定位和防止转动的效果。
② 在烧结（1 110℃，30 min）中产生液相，凸轮与凸轮轴管之间发生扩散、渗透，进行强固接合。同时，凸轮因烧结收缩大而致密化，并产生与凸轮轴管“烧结接合”的复合效果。
③ 关于接合强度，可用从轴上脱出的试验来评价剪断强度，或用轴的弯曲疲劳强度试验来评价交变耐久性（次数）。



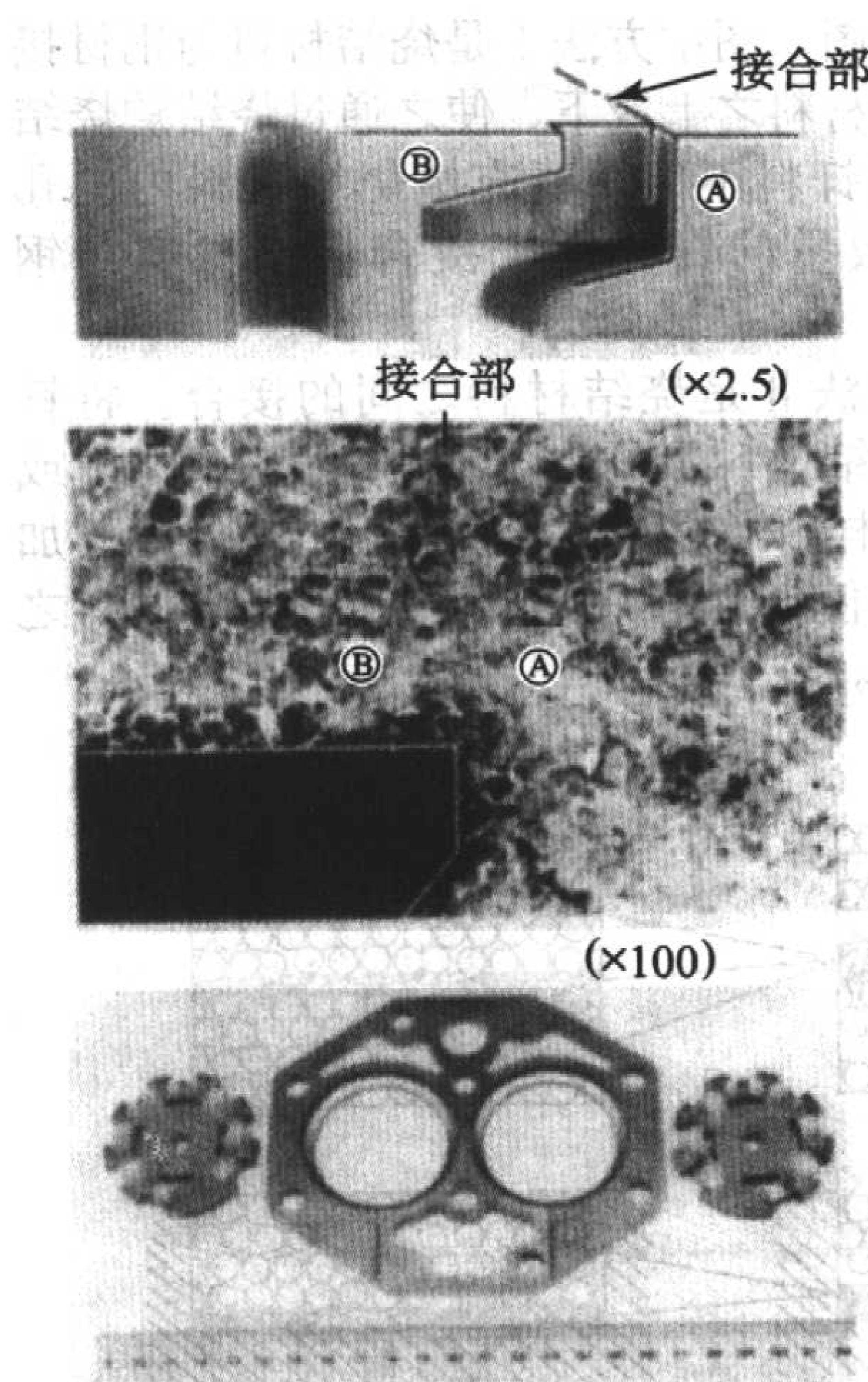


图 4.5-23 阀板（熔渗接合例）

1. 用途：汽车冷气机用压缩机。

2. 材料与制造方法

材料组成：ⒶFe-(0.4～0.1)C,6.2 g/cm³；

ⒷFe-(4～6)Cu-(0.2～0.6)C,6.4 g/cm³；

ⒸFe-(4～6)Cu-(0.2～0.6)C,6.4 g/cm³。

(以上都是接合前的材料)。

制造方法：熔渗接合。

3. 说明

① 将与Ⓐ尺寸变化率不同的材料Ⓑ与Ⓒ组装于Ⓐ中，一旦烧结（1 130℃，15 min）接合后，用熔渗（1 130℃，30 min）铜进行完全封孔和实现高强度接合。

② 成形时，各部分都压印有使相位一致所需之标记。接合后，须用磨削加工将这些标记除掉。

③ 接合强度是用将Ⓐ固定脱出Ⓑ、Ⓒ的方法进行评定的，脱出负荷应大于 22.56×10^3 N。

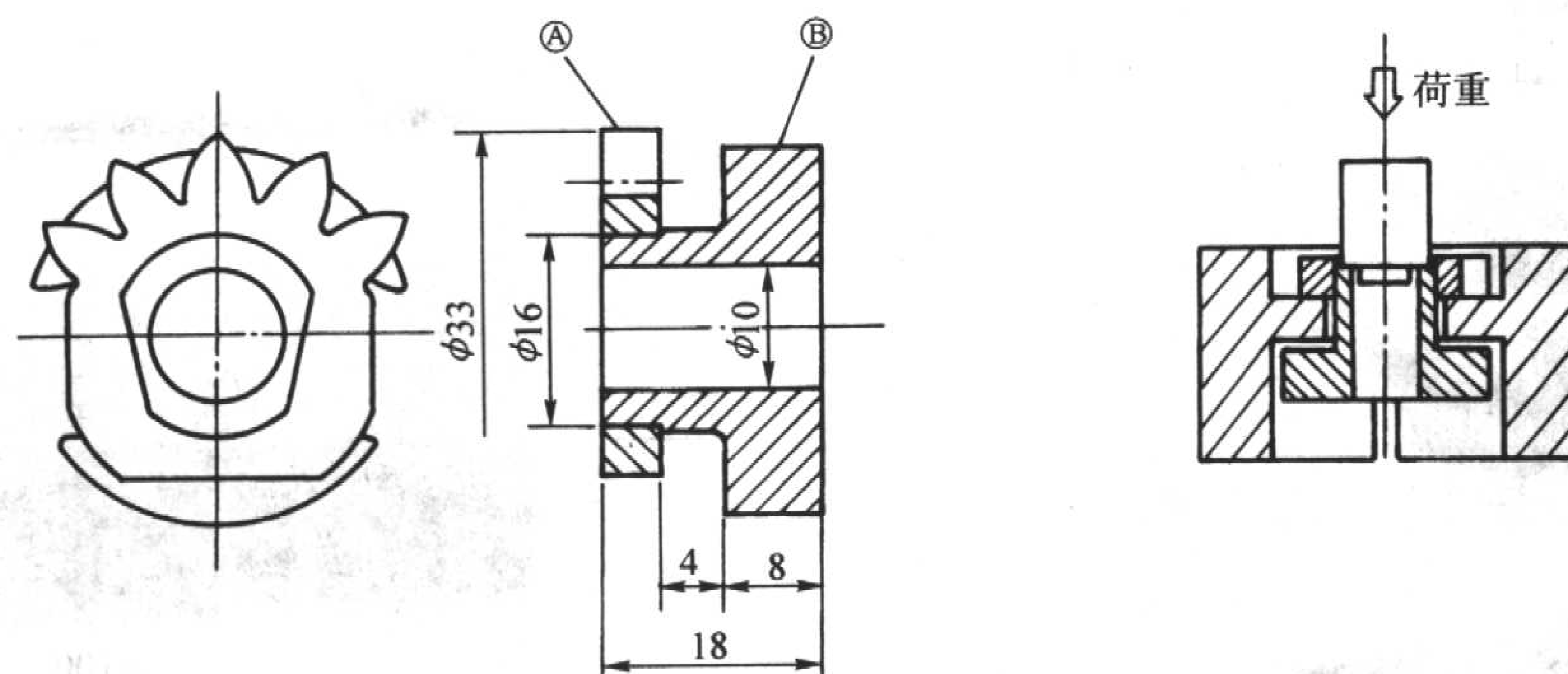


图 4.5-24 凸轮从动齿轮（熔渗接合例）

1. 用途：摩托车变速机构。

2. 材料与制造方法

材料：ⒶFe-2Cu-0.8C，6.9 g/cm³；

ⒷFe-2Cu-0.5C，6.8 g/cm³。

(以上都是接合前的材料)。

制造方法：熔渗接合。

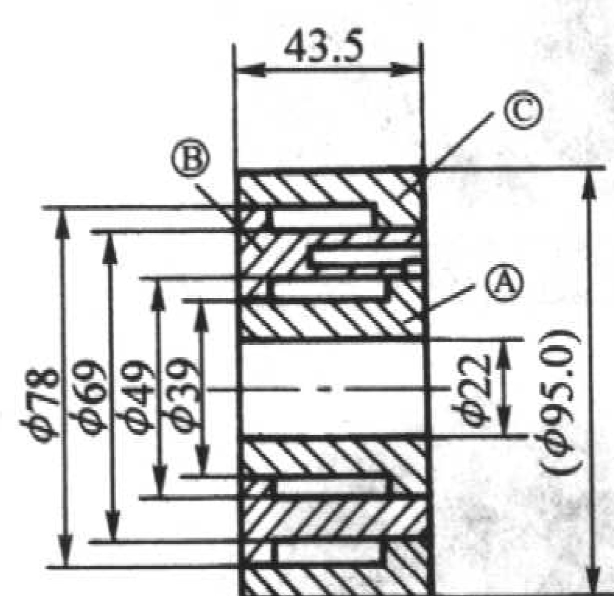
3. 说明

① 烧结（1 130℃，20 min）的同时熔渗以 Cu-3Co 合金，Cu-3Co 合金充填孔隙和界面间的微小间隙，以实现接合。部分切削加工（钻孔）后，进行淬火、回火处理，以赋予材料以强度与耐磨性。

② 功能上，齿轮部分Ⓐ比凸轮部分Ⓑ含碳量高与密度高。

③ Ⓐ与Ⓑ接合面的形状是为了防止回转，和Ⓑ上的台阶用于确定高度方向的位置。

④ 接合强度用图示之方法进行评定，基准是高于 8.82×10^3 N（900 kgf）。但是，生产管理上要检验质量，脱出力要大于 14.7×10^3 N（1 500 kgf）。



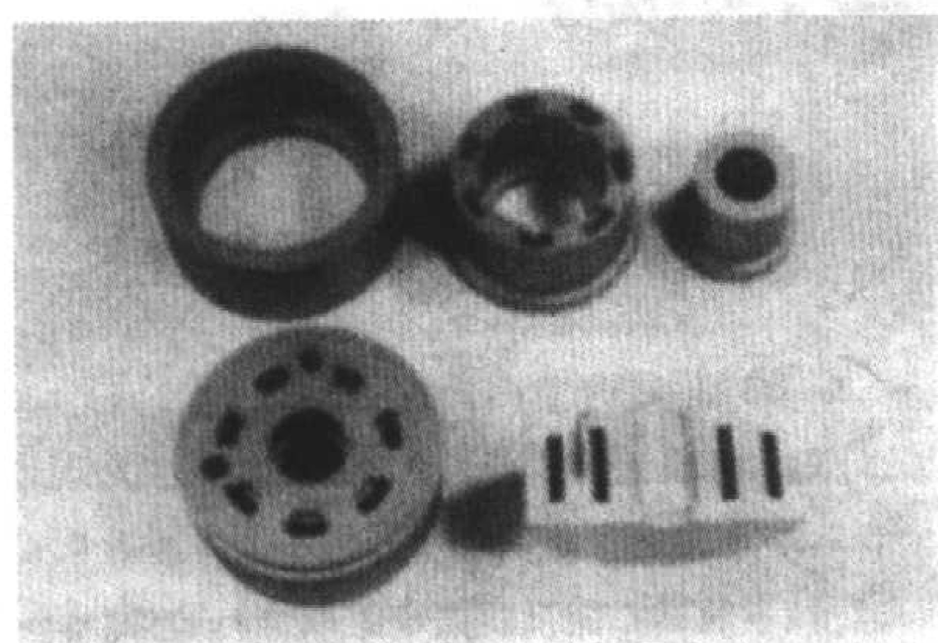


图 4.5-25　工业油压马达侧板（熔渗接合例）

1. 用途：工业用油压马达。

2. 材料与制造方法

材料：接合前的材料。

Ⓐ：Fe-3Cu-0.7C，密度 6.7 g/cm^3；

Ⓑ：Fe-1.5Cu-1.0C，密度 6.7 g/cm^3；

Ⓒ：Fe-1.5Cu-1.0C，密度 6.7 g/cm^3。

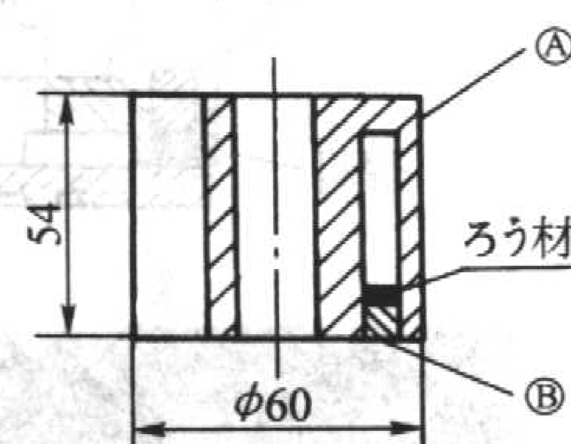
制造方法：熔渗铜。

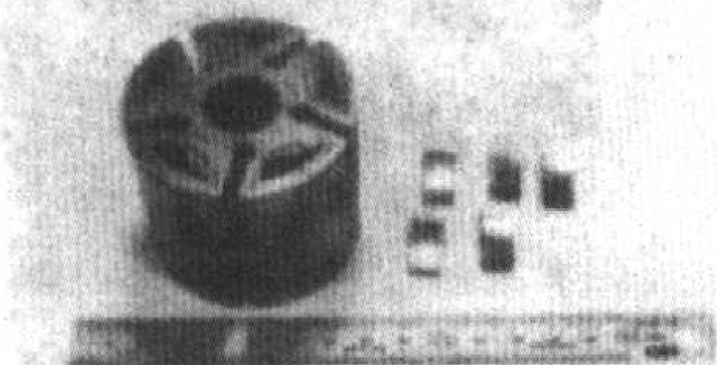
3. 说明

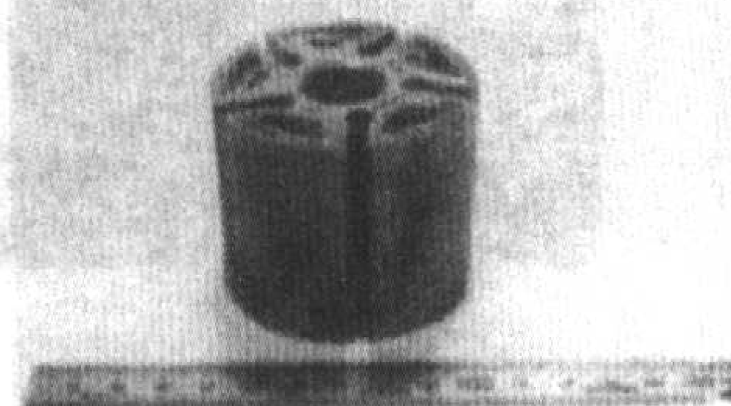
① 将Ⓐ、Ⓑ、Ⓒ3 个压坯进行组合，在烧结的同时，熔渗铜，铜渗入孔隙内，并进行接合。

② 为确保无残余铜和气密性充分，要设定适当的熔渗量。

③ 要测试气密性，以确认制品质量。







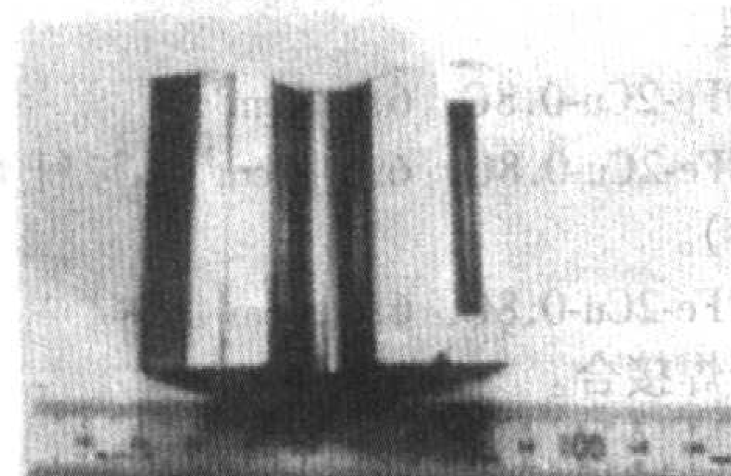


图 4.5-26　旋转压缩机转子（钎焊接合例）

1. 用途：汽车空调器用。

2. 材料与制造方法

材料组成：ⒶFe-3Cu-1C，6.7 g/cm^3；

ⒷFe-3Cu-1C，6.7 g/cm^3（与钎焊材料二层成形）。

制造方法：钎焊接合。

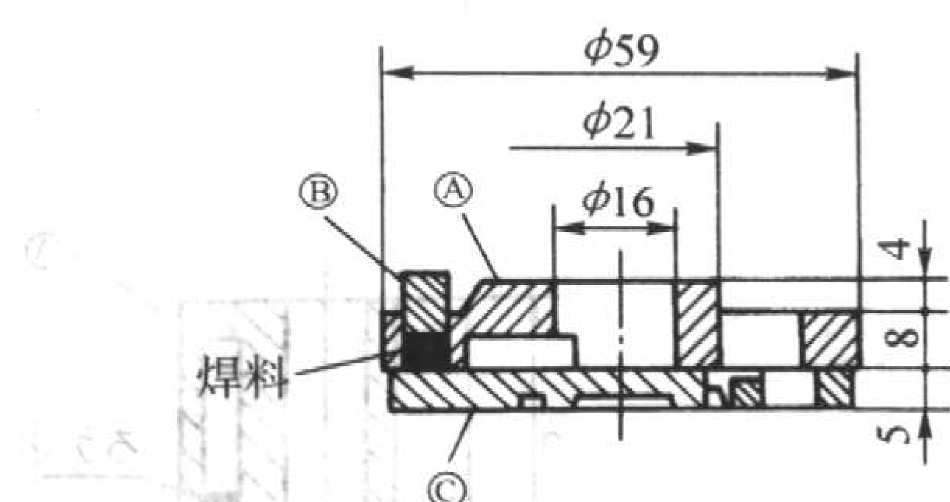
3. 说明

① Ⓑ是由堵头材料与钎焊材料成形的双层压坯，以之来确保钎焊时钎料的放置位置与数量。

② 将Ⓐ、Ⓑ组装好，烧结（1 130℃，30 min）的同时使钎料熔化流布于接合面上，从而使它们一体化。结果，制成了具有中空部的制品，实现了轻量化。

③ 钎焊材料在接合面的分布状况和图 4.5-27 相同。

④ 须对接合部进行气密性试验，以确认制品质量。



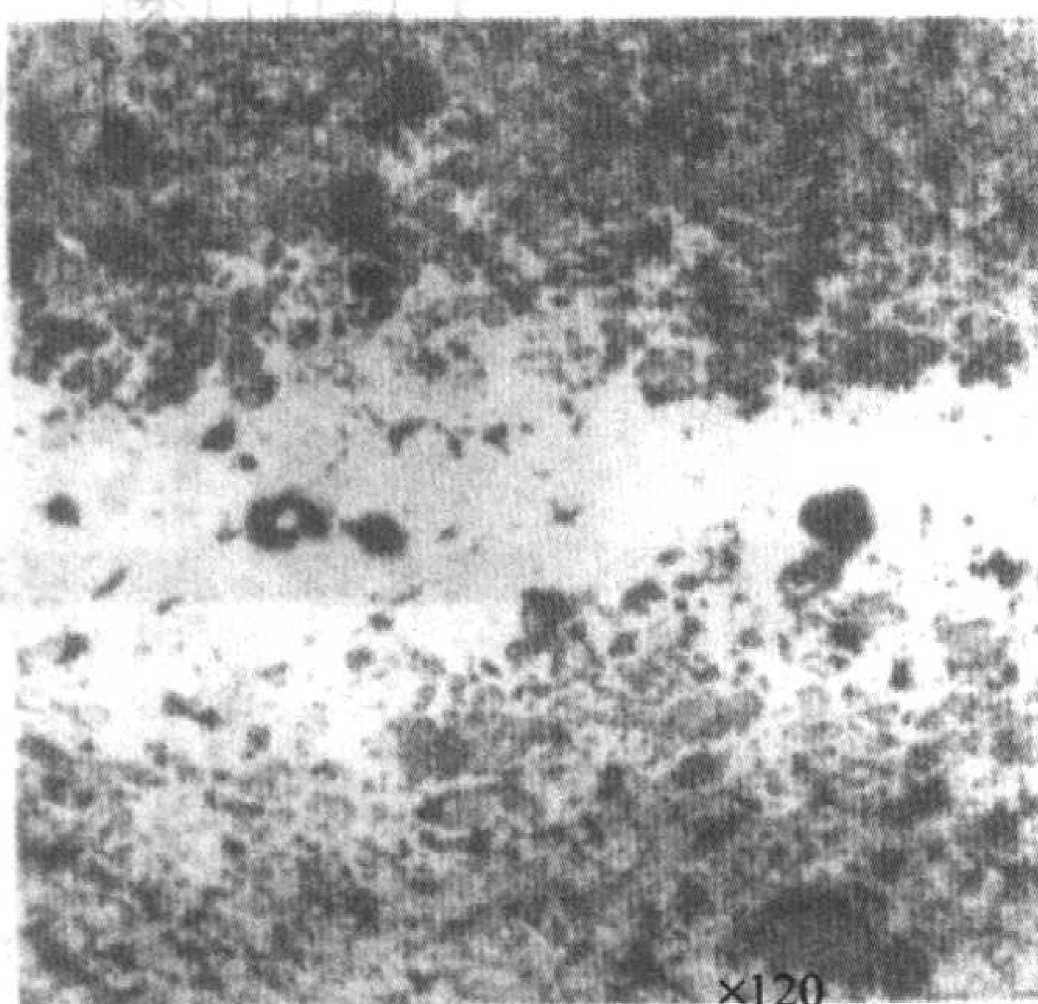


图 4.5-27　叶片泵侧板（钎焊接合例）

1. 用途：汽车动力转向用。

2. 材料与处理

材料组成：ⒶFe-2Cu-0.8C，6.6 g/cm³。

ⒷFe-2Cu-0.8C，6.6 g/cm³（与钎焊材料分二层成形）。

ⒸFe-2Cu-0.8C，6.6 g/cm³。

制造方法：钎焊接合。

3. 说明

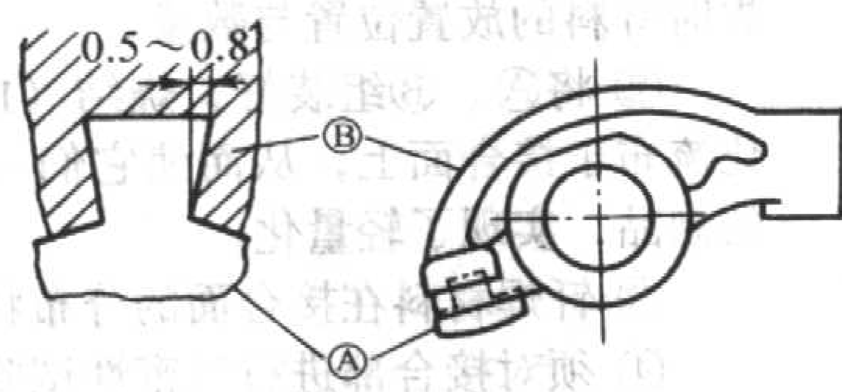
① 将ⒶⒷⒸ3部分分别压制成形后，将它们的压坯组装好进行烧结。烧结（1 130℃，30 min）的同时对各个界面进行钎焊，从而制成内部有通道的零件。

② Ⓑ是一双层压坯，一层为Fe-2Cu-0.8C材料，一层为接合所需之钎焊材料量（2个接合）。如图示的装好后，送到烧结工序。烧结时，钎焊材料熔化后，一部分上升至Ⓐ/Ⓑ界面处，其余的流布于Ⓐ/Ⓒ界面。

③ 如接合部的显微组织照片所示，钎焊材料仅只很薄的一层渗入接合面，极大地减低了钎焊材料的消耗。

④ Ⓑ的上端部的突出部分，在后续加工中车削掉。

⑤ 可确保接合强度和材料自身的强度相同。



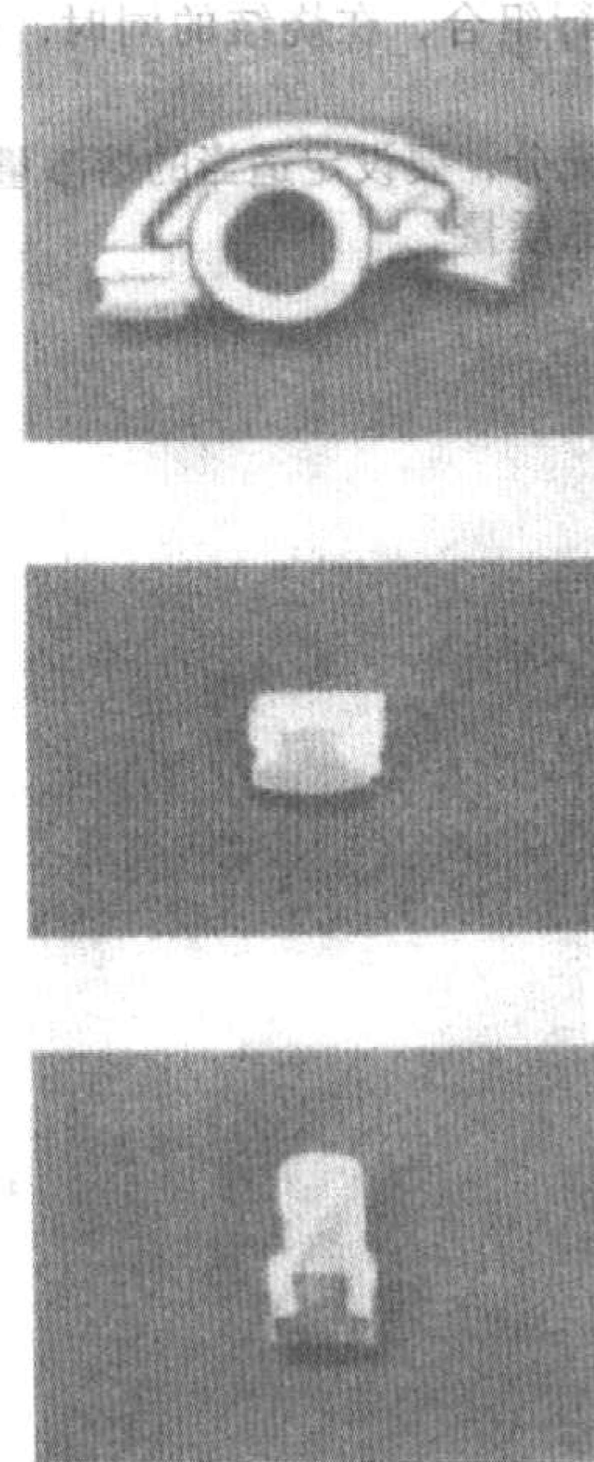


图 4.5-28　阀摇臂（镶铸结合例）

1. 用途：汽车发动机。

2. 材料与处理

材料组成：ⒶFe-16Cr-4Mo-2.2C-1其它，密度7.6 g/cm³；

Ⓑ压铸铝合金12种（ADC12）。

制造方法：镶铸结合。

3. 说明

① 将烧结合金工具钢（SKD11）镶块置于压铸模内，用制造摇臂本体的铝合金进行压铸。

② 烧结合金工具钢的碳化物粒度小，比同种熔铸钢材特性好。另外，镶块在压铸前要进行淬火、回火处理。

③ 用镶铸法，成功地开发了轻量、耐磨性好的摇臂。

编写：韩凤麟（中国机械通用零部件工业协会粉末冶金分会）

第6章 燃烧合成

1 概述

燃烧合成（combustion synthesis，缩写 CS），或称自蔓延高温合成（self-propagating high-temperature synthesis，缩写 SHS），是利用化学反应放热来制备材料的新技术。燃烧合成的基本要素为：

1）利用化学反应自身放热，完全或部分不需要外热源；

2）通过快速自动波燃烧的自维持反应得到所需成分和结构的产物；

3）通过改变热的释放和传输速度来控制过程的速度、温度、转化率和产物的成分及结构。

燃烧合成的早期科学发现可追溯到 19 世纪。1825 年，发现非晶锆在室温下燃烧并生成氧化锆；1865 年，发现铝热反应；1895 年，Goldechmidt 用铝粉还原碱金属和碱土金属氧化物，并描述了放热反应从试料一端迅速传播到另一端的自蔓延现象。但这些发现没有进一步发展为科学和工业应用。在 20 世纪，气体火焰传播理论、气化凝聚系统的燃烧理论、铝热燃烧研究等成果为后来 Merzhanov 等人固体火焰的发现及 SHS 理论的建立奠定了理论和实验基础。

1967 年，苏联科学院化学物理研究所的 Borovinsaya、Skiro 和 Merzhanov 等在研究钛和硼的混合粉坯块的燃烧时，发现“固体火焰”，并获得有用的硼化钛。后又发现许多金属和非金属的反应有强烈放热，反应形成有价值的难熔化合物。1972 年，该所建立了年产 10～20 t 难熔化合物粉末（碳化钛、二硼化钛、碳氮化钛、氮化硼、硅化钼等）的 SHS 中试装置。1973 年，SHS 产品进入工业应用，召开了全苏 SHS 会议。1975 年，苏联开始 SHS 致密化技术的研究，将 SHS 和传统冶金及材料加工技术结合，在燃烧合成的同时，进行热固结或加工成形，一步合成具有所需形状和尺寸的产品。1979 年工业生产 $MoSi_2$ 粉末和加热元件。1987 年，苏联成立 SHS 研究中心。苏联工业生产的 SHS 产品有 TiC 磨料、$MoSi_2$ 加热元件、耐火材料、形状记忆合金、硬质合金、$LiNbO_3$ 单晶等。1996 年工业生产铁氧体。以 Merzhanov 院士为代表的俄罗斯学者为燃烧合成学科的建立和实际应用作出了杰出的贡献。

20 世纪 80 年代，苏联的 SHS 成就引起外界的注意。美国、日本、中国等国家先后开展了 SHS 的研究和应用。SHS 的发展由苏联阶段进入国际发展阶段。90 年代，进行了广泛的国际交流和合作。1991 年起，每两年召开一次国际 SHS 会议。1991 年、1993 年、1995 年、1997 年、1999 年和 2001 年（后改 2002 年）分别在苏联、美国、中国、西班牙、俄罗斯和以色列召开了 SHS 国际会议。从事 SHS 研究的几个重要国家对 SHS 的发展都作出了贡献。俄罗斯对 SHS 理论建立和常规 SHS 技术的发展和应用作出了杰出贡献。美国发展了新的燃烧模型、有机物的燃烧合成及非常规 SHS 技术，中国对非常规 SHS 技术，反应烧结超硬材料的工业应用，陶瓷内衬钢管的产业化作出了贡献。日本发展了梯度材料和陶瓷内衬钢管技术。

在 SHS 的发展过程中，其内涵不断扩展。最早的 SHS 技术以元素粉末为反应物，通过燃烧波的自动传播模式来合成难熔化合物，因此，称为自蔓延高温合成（SHS）。后来，SHS 在反应物、合成产物和燃烧模式等方面都得到扩展。反应物由元素固体扩展到气体（如氮、氢、氧）、液体和化合物（如氧化物、氮化物、碳氢化物），再由无机物扩展到有机物。合成产物先由化学化合物扩展到所需结构的均匀和非均匀材料，再扩展到所需形状和尺寸的近终形制品。此过程伴随着 SHS 成形致密化技术的发展。燃烧模式由局部点燃的自蔓延燃烧发展到靠外热整体点燃的体积燃烧模式（volunme combustion synthesis，缩写 VCS）。这也伴随着靠外热将反应物整体同时点燃的热固结技术的发展。

总之，凡能获得有用材料或制品的自维持燃烧过程都可以称为 SHS 或燃烧合成。“燃烧合成”更能全面反映过程的实质和发展现状。燃烧合成的两种模式示于图 4.6-1。

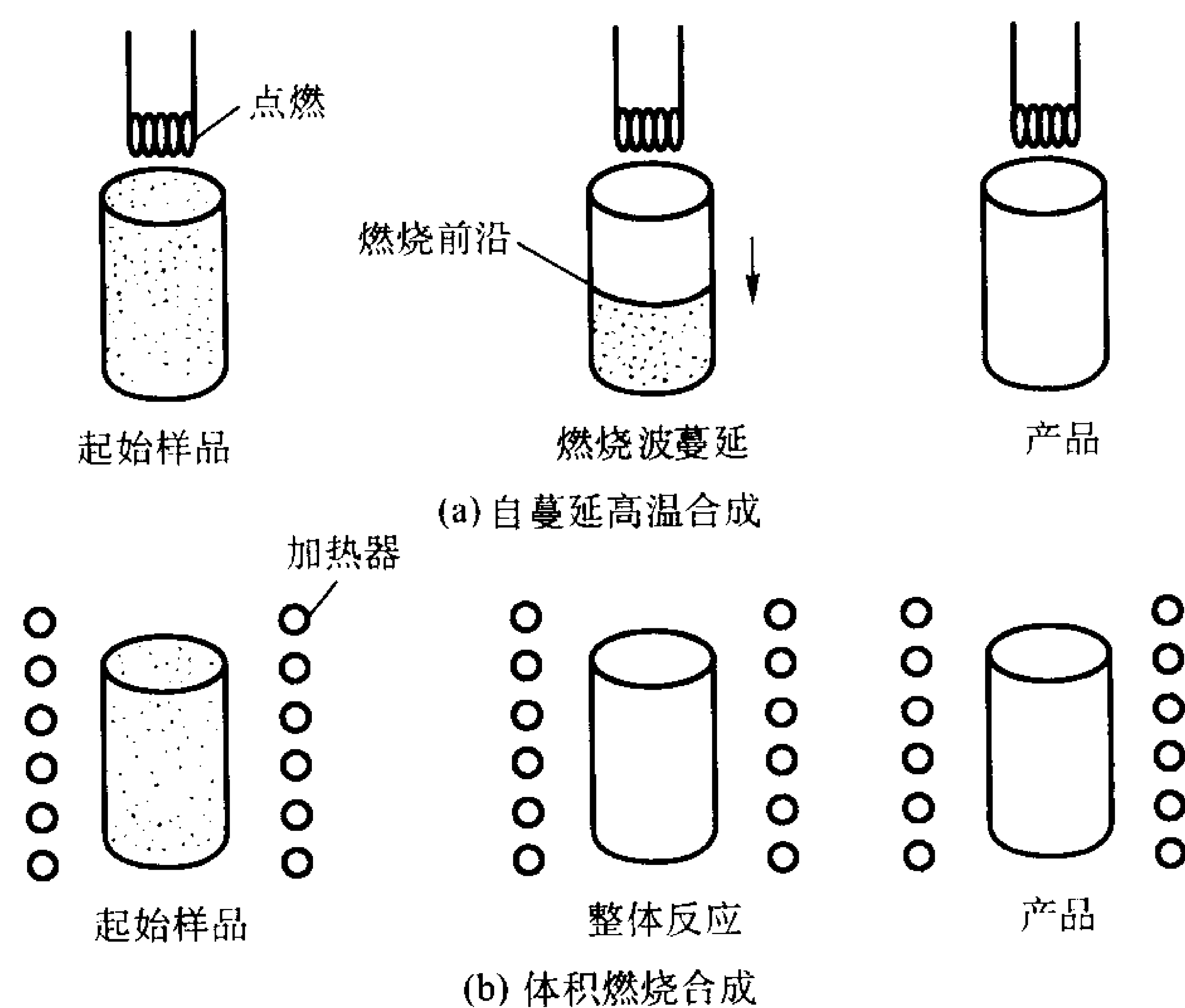


图 4.6-1 两种燃烧模式

在苏联发展起来的 SHS 技术包括 SHS 制取粉末、SHS 烧结、SHS 加压致密化、SHS 冶金、SHS 焊接和 SHS 气相传输涂层等 6 类。燃烧合成的粉末，可作为传统粉末冶金和陶瓷的原料，经成形烧结制备材料或制品。SHS 同传统冶金、材料加工技术的结合，发展了 SHS 烧结、SHS 加压致密化、SHS 冶金、SHS 焊接和 SHS 气相传输涂层技术。在燃烧合成的同时，利用自热成形固结，获得材料或制品。这些 SHS 成形固结技术可一步获得所需成分和结构的材料，但是，还难以制备准确形状尺寸完全无需后切削加工的制品。近来，制备准确形状尺寸的近终形制备技术得到发展，例如，高压氮下合成的陶瓷内燃机摩擦副，其尺寸变化小于 1%。随着 SHS 的产业化，俄罗斯发展了一些工业规模的生产线。例如，年产 1 000 t 的 TiC 连续环形生产线和铁氧体连续生产线。苏联和俄罗斯，在燃烧合成的基础上结合传统技术而发展起来的 SHS 技术，被称为常规 SHS 技术。美国、中国和日本等国，在传统材料加工技术的基础上，同时利用反应和放热，发展了一系列材料反应加工技术，称为非常规 SHS 技术。非常规 SHS 技术中，大部分是粉末冶金技术与 SHS 的结合，例如，反应球磨、反应烧结、反应热压、反应等静压、反应准等静压等。此外，还有超高压反应烧结，反应爆炸固结、反应铸造、反应涂层和反应热喷涂等。以有机物为反应物合成陶瓷粉末的点燃温度和燃烧温度都远低于常规的燃烧合成，也被称为低温燃烧合成。

燃烧合成的材料已覆盖材料的所有领域：金属、陶瓷、有机物和复合材料。燃烧合成的铁合金、钛合金和金属间化合物已得到应用。燃烧合成的陶瓷种类繁多，包括碳、氮、

硼、硅化合物等难熔化合物和氧化物，还有氢化物、磷化物和硫族化物。陶瓷基或金属基复合材料或梯度材料都可以用燃烧合成来制备。燃烧合成有机物称为有机物的波聚合，可用于有机物单体的聚合和树脂的固化，具有节能，无需溶剂，减少污染等优点。燃烧合成已用于树脂基复合材料和热色复合材料的制备。燃烧合成的典型材料的出现年代列于表4.6-1。

表 4.6-1 燃烧合成的典型材料出现年代

年代	材料合成
1967	金属－非金属粉末混合物→硼化物，碳化物，硅化物
	元素－氮→氮化物
1972	金属－金属粉末混合物→金属间化合物
	液体有机物单体→聚合物
1975	金属－氢→氢化物
1976	多组元反应物→多组元材料，金属陶瓷
1977	金属－S、Se、P混合物→硫族化物，磷化物
1979	简单氧化物的混合物→复杂氧化物
1980	铝热还原混合物→难熔化合物＋Al_2O_3
1981	镁热还原混合物→难熔化合物＋MgO
1983	金属－叠氮化物→氮化物
1988	金属－过氧化物－氧化物－氧→复杂氧化物
1990	有机化合物粉末混合物→有机化合物

早期的燃烧合成理论是在燃烧科学的基础上发展起来的。燃烧波的特征、温度和速度的研究也沿用其已有的实验技术。随着燃烧合成材料及其应用的发展，燃烧合成也深受材料科学的影响。材料的制备、表征和控制都借用材料科学的已有成果。SHS材料的制备过程类似于传统粉末冶金，主要的不同是合成时不需要外热炉。可以说，燃烧合成已发展为一门介于燃烧科学和材料科学之间的新学科。燃烧合成的发展也受到固体物理、固体化学、热传输与物质传输理论、高压物理与技术、冶金学、化学热力学等学科的影响。SHS理论和技术的发展也反过来丰富和发展了燃烧科学和材料科学。例如，无气燃烧、渗透燃烧和火焰传播的非平衡理论丰富了燃烧理论。燃烧合成粉末的原理及技术，一步粉末固结原理及技术，也丰富了粉末冶金材料科学和技术。

2 燃烧合成的基本理论

2.1 燃烧理论

2.1.1 概述

燃料和氧化剂发生激烈自维持放热反应的过程称为燃烧。燃烧反应多为氧化还原反应。被氧化剂所氧化的物质叫做燃料。反应所生成的物质称为燃烧产物。

自发现火以来，人类的生活就与火密切相关。工业革命推动了化学科学的发展，燃烧科学也随之也得到发展，人们对燃烧现象的本质开始有所了解。在20世纪，发展了燃烧动态过程的理论，提出燃烧反应动力学的链式机制和火焰物理的一些基本概念。随后，根据反应动力学和传热、传质相互作用，建立了着火、火焰传播和湍流燃烧理论。计算机的应用，建立了燃烧数学模型，使燃烧理论得到进一步发展。

燃烧过程可分为两类：均匀体系的燃烧和非均匀体系的燃烧。在均匀体系燃烧过程仔，体系保持宏观均匀，也不需要组元混合和传输，预混气体体系是典型的均匀燃烧体系。非均匀燃烧体系在燃烧过程中为宏观不均匀，燃烧速率受物质传输的控制。各凝聚体系，分散在气体氧化剂中的燃料颗粒体系和多孔燃料渗透气体氧化剂体系等属非均匀体系。表4.6-2列出燃烧的类型。

表 4.6-2 燃烧类型

经典的预混气体燃烧	X(气)＋Y(气)→Z(气)
气体的冷凝燃烧	X(气)＋Y(气)→Z(气)(颗粒)
燃料悬浮在气体中的燃烧	X(颗粒或液粒)＋Y(气) →Z(气或气＋颗粒)
非均匀体系燃烧	X(表面)＋Y(气)→Z(气)
渗透燃烧	X(多孔体系)＋Y(气)→Z(气或固体)
单一燃料燃烧	X(液)→Z(气) X(固)→Z(气)
混合物燃烧	X(液)＋Y(液)→Z(气) X(固)＋Y(固)→Z(气)
铝热剂燃烧(液体火焰)	X(粉末)＋Y(粉末)→Z(液)
固体火焰	X(粉末)＋Y(粉末)→Z(固)

传统燃烧的目的是获得热能。经典燃烧理论主要研究燃烧的本质和规律，从而充分、有效、安全地利用燃烧能。而燃烧合成的目的是获得有用材料。燃烧合成的燃烧理论，是在经典燃烧理论的基础上，结合燃烧合成材料的特点而发展起来的。在表4.6-2中，燃烧合成涉及渗透燃烧、铝热剂燃烧和固体火焰三类。在燃烧合成出现之前，人们对固体火焰知之甚少，燃烧合成技术的发展，推动了固体火焰理论研究，取得的大量理论成果，极大地丰富了燃烧理论。

燃烧合成过程属非均匀体系燃烧，过程复杂，现象多样。燃烧合成的燃烧过程可按其燃烧体系和燃烧波速的特征进行分类。

按燃烧体系可分为：

1) 固体火焰，指燃烧组元、中间产物和最终产物均为固体的燃烧。

2) 准固体火焰，指反应组元和最终产物均为固体，但燃烧过程中组元和中间产物可为气体或液体。

3) 渗透燃烧，即气体通过孔隙渗入多孔金属或非金属压坯发生燃烧，产物为固体。

按燃烧波速，燃烧可分为：

1) 稳态燃烧，即燃烧过程中火焰以稳定的恒速传播，是燃烧合成中常见的现象。

2) 非稳态燃烧，即燃烧过程中火焰传播速度不为常数。非稳态燃烧可分为振荡燃烧、螺旋燃烧和无序燃烧。

2.1.2 稳态燃烧

(1) 燃烧波结构

在稳态SHS燃烧中，燃烧前沿呈平面或稍微弯曲状。燃烧前沿是燃烧波的“着火”部分，紧接其后的狭窄区内，发生放热化学反应和物理化学转变。这些反应和转变过程对波前沿的传播规律有决定性影响。因此，研究燃烧波结构，有助于对过程的了解。燃烧波结构研究是SHS燃烧理论的重要组成部分。燃烧波可表示为温度分布或浓度分布。由于温度的测量比浓度测量容易，通常，燃烧波表示为温度分布图。图4.6-2是稳态燃烧四种温度分布图，箭头表示燃烧波传播方向。

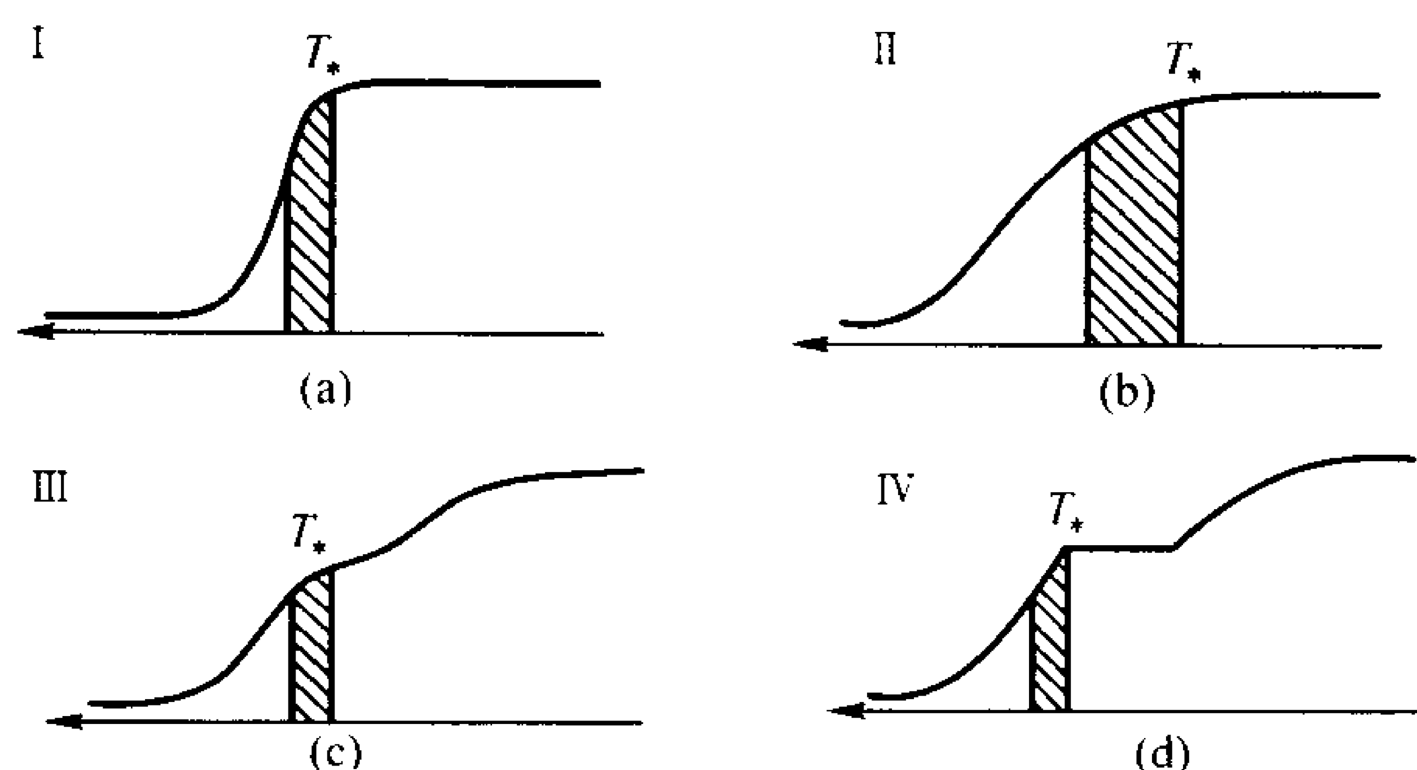


图 4.6-2　稳态燃烧波的温度分布

T_* 表示影响燃烧波传播的温度

第Ⅰ种是经典类型，燃烧波由预热区和反应区（阴影部分）两部分组成，后者比前者窄。预混气体燃烧属于此类。

第Ⅱ种的反应区较宽，由放热亚区和后燃烧亚区组成，放热亚区促使前沿传播，宽反应区是大激活能非均匀体系的特征。理想固体火焰属这类。

第Ⅲ种的温度分布曲线上有一拐点。拐点的二阶微分为零。由于燃烧波中存在复杂的化学反应，出现数个化学反应区。燃烧前沿的传播仅受第一化学反应区的影响。

第Ⅳ种燃烧波存在一个等温平台，是化学反应和相转变（熔化）同时发生的结果。

第Ⅰ种燃烧波的传播速度由反应的完全转变和最高燃烧温度决定。最高燃烧温度可用热力学计算。另外 3 种燃烧波的传播速度由燃烧组元的部分转变和中间燃烧温度决定。4 种燃烧波的主要燃烧阶段的燃烧温度可按下列方法计算。

第Ⅰ种：

$$T_* = T_o + Q/\overline{c_p} \tag{4.6-1}$$

$$\eta_* = 1 \tag{4.6-2}$$

第Ⅱ种：

$$[\mathrm{d}\ln\phi/\mathrm{d}\eta]_{\eta_*} + QE/\overline{c_p}RT_*^2 = 0 \tag{4.6-3}$$

$$\eta_* = \overline{c_p}(T_* - T_o)/Q \tag{4.6-4}$$

第Ⅲ种：

$$T_* = T_o + Q_1/\overline{c_1} \tag{4.6-5}$$

$$\eta_* = 1 \tag{4.6-6}$$

第Ⅳ种：

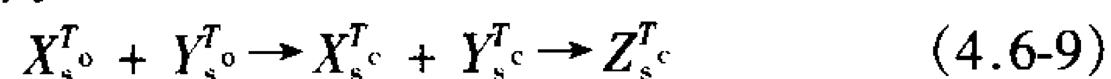
$$T_* = T_p \tag{4.6-7}$$

$$\eta_* = \overline{c_p}\ (T_p - T_o)\ /Q \tag{4.6-8}$$

式中，T_*、T_o、T_p 分别为主要燃烧阶段的燃烧温度、初始温度、相变温度；η_* 为主要燃烧阶段的转化程度；Q、Q_1 分别为单位质量反应热和反应第 1 阶段的单位质量反应热；$\overline{c_p}$ 为产物平均质量热容；$\overline{c_1}$ 为反应第 1 阶段产物质量热容平均值；R 为气体常数；E 为反应激活能；$\phi = \phi$（η）为描述反应速率与转化程度关系的函数。

(2) 固体火焰

固体火焰存在理想固体火焰、实际固体火焰和准固体火焰三种情况，属非均匀燃烧体系。理想固体火焰是指燃烧组元、中间产物和最终燃烧产物均为固相，不出现气相或液相的过程。可表达为



$$X_s^{T_o} + Y_s^{T_o} \rightarrow X_s^{T_c} + Y_s^{T_c} \rightarrow Z_s^{T_c} \tag{4.6-9}$$

式中，X_s、Y_s 为固态反应组元；Z_s 为固态反应产物；T_o、T_c 为分别为初始温度和最高燃烧温度。

在理想固体火焰中，X_s 和 Y_s 的反应通过它们间的接触界面扩散进行，X_s 和 Y_s 被反应产物分开。放热速率与 X_s、Y_s 通过产物层的扩散速率成正比。在分析时，需要考虑 X_s 和 Y_s 间物质扩散的扩散方程，同时考虑沿波传播方向的热传导方程。在固态，物质扩散系数总是远远小于热扩散系数。燃烧波存在的大量扩散过程可按点热源处理。扩散问题可以用反应动力方程式代替，非均匀燃烧体系可视作均匀燃烧体系。这样，理想固体火焰就可以按经典均匀介质燃烧问题处理。忽略对流和辐射散热，沿波传播方向的一维问题，可用以下方程描述。

热传导方程：

$$\lambda \mathrm{d}^2 T/\mathrm{d}x^2 - c_p\rho v \mathrm{d}T/\mathrm{d}x + Q\rho\phi(T,\eta) = 0 \tag{4.6-10}$$

动力学方程：

$$v\mathrm{d}\eta/\mathrm{d}x = \phi(T,n) \tag{4.6-11}$$

边界条件：

$$X = -\infty, T = T_o(\mathrm{d}T/\mathrm{d}x = 0, \mathrm{d}\eta/\mathrm{d}x = 0) \tag{4.6-12}$$

$$X = +\infty, \mathrm{d}T/\mathrm{d}x = \mathrm{d}\eta/\mathrm{d}x = 0 \tag{4.6-13}$$

根据金属氧化理论，反应速率 ϕ（T，η）可表达为

$$\phi(T,n) = \lambda_{oe}^{-E/RT}\eta^n \exp(-m\eta) \tag{4.6-14}$$

式中，T、v、x、λ_o 分别为温度、稳定燃烧速率、沿传播方向的坐标和 Arrhenius 常数；λ、c_p、ρ 分别为热导率、产物质量热容和密度；m、n 为级数。其他符号意义与前述相同。

固体火焰同均匀燃烧体系的预混气体火焰比较，方程组大致相似，但也有差别。图 4.6-3 为理想固体火焰的绝热燃烧波结构特点。

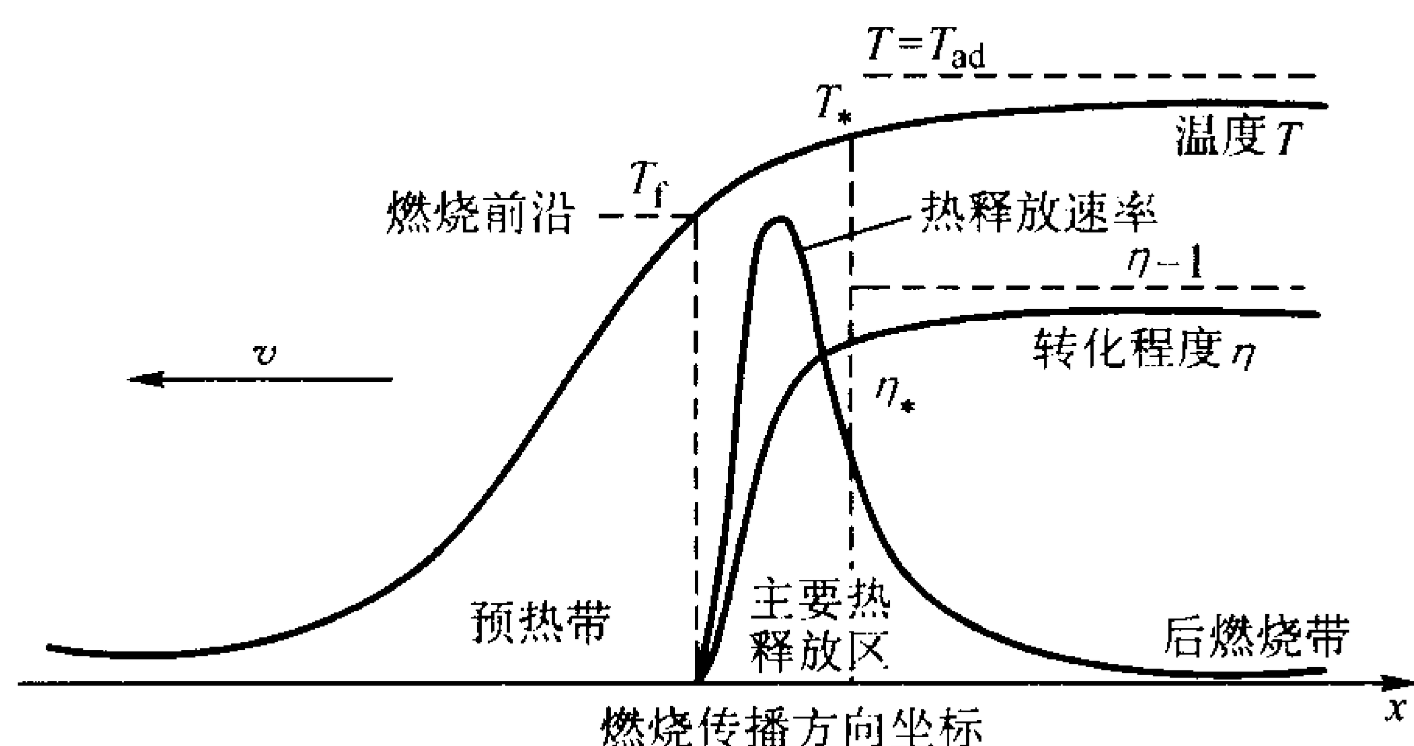


图 4.6-3　理想固体火焰的绝热燃烧波结构

预热气体火焰中，预热区的转化程度曲线与温度分布曲线相似。而固体火焰的燃烧产物不向预热区扩散，其转化程度曲线与温度曲线不相似。

反应区由放热区和后燃烧区两个亚区组成。固体火焰的两个亚区都宽。预混气体火焰，不需要组元的混合传输，反应可在狭窄区内完成。

为了得到燃烧速率的表达式，需解方程式（4.6-10）～式（4.6-14）。动力学表达式有两种处理方法：Arrhenius 化学动力学和扩散动力学。

按 Arrhenius 化学动力学处理方程式（4.6-14）时，将反应区的扩散过程当点热源处理，固体火焰看作均匀燃烧体系，经简化，得到如下燃烧速率的表达式

$$v^2 = f(n)(c_p\lambda/Q)(RT_*^2/E)K_0\exp(-E/RT_*) \tag{4.6-15}$$

式中，f（n）为反应级数 n 的函数；K_0 为常数。

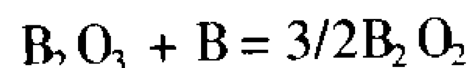
这种处理方法没有考虑反应组元颗粒尺寸的影响，将尺寸效应等因素都包含在因子 K_0 中。扩散动力学处理方法考虑了反应组元尺寸和形状，把固体火焰按非均匀体系处理，经简化得到如下燃烧波速率表达式：

$$v^2 = (2K_d/d^2 c_p \rho s) D_o \exp(-E/RT_*) \qquad (4.6\text{-}16)$$

式中，d、s、K_d、D_o 分别为某组元颗粒尺寸、反应化学配比、常数和扩散系数。

理想固体火焰是理想情况。事实上固体火焰总存在一些气体。粉末中含有吸附或溶解的气体，气体还可以通过金属颗粒表面氧化膜的还原而产生；也可能由可气化的组元产生。少量气相在实际固体火焰中起重要作用，并可以解释接触不好的粉末颗粒体系的反应为何能以燃烧波形式迅速传播。实际上，气体杂质在实际固体火焰中起气相传播作用，增加了颗粒间的有效接触面。

在研究 Mo + B 体系时，发现如下反应：



$$B_2O_3 + B = 3/2B_2O_2$$

正反应发生在硼表面，逆反应发生在钼表面。通过气相传输组元 B_2O_2，硼传输到钼表面，加速 Mo + B 间的反应。

气相传输机制可以被应用于提高过程的燃烧速率。例如，在 Ta + 2B 体系中，添加 I_2。在燃烧波的低温区，I_2 和钽、硼反应，生成易挥发化合物 TaI_4 和 BI_3，在高温区这些气相化合物分解出钽和硼。新产生的钽和硼非常活泼，和原有钽、硼或相互间快速反应，加快了燃烧速率。

准固体火焰是指燃烧组元和产物均为固体，过程中一个或两个组元熔化的燃烧。准固体火焰中出现的液相强烈促进燃烧。反应由扩散反应模式转为液相反应模式，出现所谓毛细管铺展现象。例如，在 Ti + C 系中，钛在预热区熔化，由于毛细管和润湿作用，钛熔液铺展在碳颗粒表面。混合物的均匀化，导致高燃烧速率。在实际固体火焰中，燃烧波速率约为 0.1 ~ 0.5 cm/s，而在准固体火焰中可达 5 ~ 20cm/s。某一组元部分或全部气化，但不参与反应，产物为固体的燃烧体系，可列入准固体火焰中。例如，金属同硫、磷的反应。

多孔固体在气体中的燃烧，也可列入准固体火焰，即所谓渗透燃烧。准固体火焰的重要特点是燃烧波存在大量相变：晶型转变、熔化、组元或产物的气化。这些相变属吸热反应，影响燃烧波的结构。

(3) 渗透燃烧

在自然界和工业上，存在许多气体渗入多孔体中的渗透燃烧现象。但只是在发现 SHS 后渗透燃烧才得到系统的研究。在渗透燃烧中，一种反应物是多孔体，通常是金属硅、硼或化合物的粉末压坯；另一种反应物是气体氧化剂，例如氮、氢或一氧化碳。渗透燃烧已用于氮化物、氢化物和氧化物的合成。气体渗透入多孔介质有如下几种方式（图 4.6-4）。

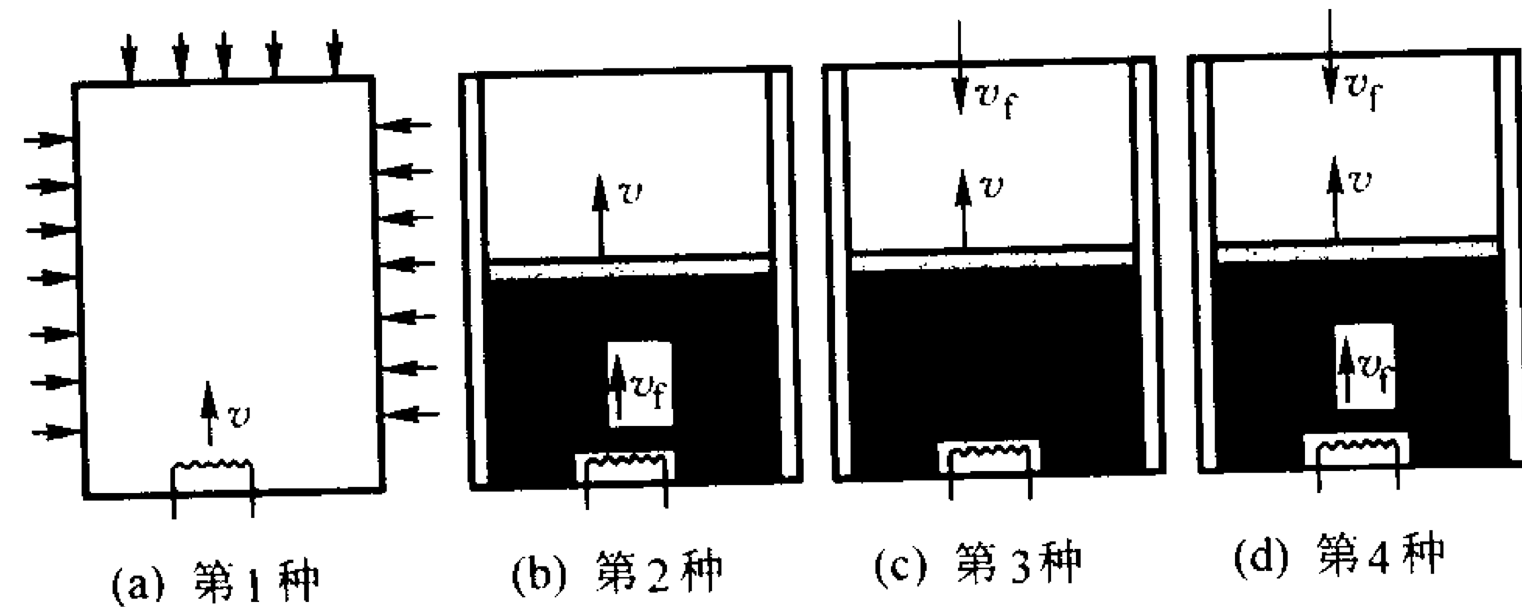


图 4.6-4　气体渗透方式

第 1 种是燃烧合成中最常见的，多孔介质的全部自由表面处于气体氧化剂中，气体既通过未反应物料也通过燃烧产物向多孔固体渗透。这种燃烧波结构是三维的，最难进行实验研究和理论分析。其余 3 种的燃烧波是一维的，易于研究。第 2 种，气体通过燃烧产物层，其渗透方向和燃烧波传播方向一致，称为同向渗透燃烧。第 3 种，气体通过未反应料层，其渗透方向和燃烧波方向相反，称反向渗透燃烧。最后 1 种是双向渗透燃烧。

渗透燃烧是气体在多孔固体间发生的非均匀燃烧反应，在反应中，气相和固相间存在温差。气相、固相本身，气相与固相之间都有热交换。如果这些都考虑进去，数学模型就很复杂。假设气体与多孔体间温度相同，对于简单的一维等温模型渗透燃烧过程就可用下列方程描述：

$$(c_g\rho_g + c_p\rho_p + c_m\rho_m)\mathrm{d}T/\mathrm{d}t = \lambda \mathrm{d}^2 T/\mathrm{d}x^2 - c_g\rho_g v_f \mathrm{d}T/\mathrm{d}x + Q\rho_m^0 \mathrm{d}\eta/\mathrm{d}t \qquad (4.6\text{-}17)$$

$$\mathrm{d}\rho_g/\mathrm{d}t = -\mathrm{d}\,(\rho_g v_f)\,/\mathrm{d}x - \mu\rho_m^0 \mathrm{d}\eta/\mathrm{d}t \qquad (4.6\text{-}18)$$

$$\mathrm{d}\eta/\mathrm{d}t = \omega\,(T,\ \eta,\ P) \qquad (4.6\text{-}19)$$

$$v_f = -K_f \mathrm{d}P/\mathrm{d}x,\ P = \rho_g R T_m^{-1},\ \rho_p = \rho_m^0(1+\mu)\eta,\quad \eta = (\rho_m^0 - \rho_m)/\rho_m^0 \qquad (4.6\text{-}20)$$

式中，x 为沿样品轴向坐标；t 为时间；ρ_g、ρ_p 分别为单位体积内气体和产物的质量；ρ_m^0、ρ_m 为分别为单位体积内最初时刻和反应过程中金属的质量；c_g、c_p、c_m 为分别为气体、产物、金属的热容；v_f 为渗透速率；K_f 为渗透系数；P 为气体压力；μ 为气体与金属的质量化学配比；其他符号与前同。式 (4.6-17)、式 (4.6-18)、式 (4.6-19) 分别为热传导方程、渗透方程和动力学方程。式 (4.6-20) 由气体状态方程、质量平衡方程和达西方程组成。通过计算机模拟可解以上方程组。

2.1.3　非稳态燃烧

在稳态燃烧中，燃烧波前沿和燃烧波中各点均以同一常速运动。不具有这一特征的燃烧波均为非稳态燃烧。稳态燃烧时，作用于燃烧体系的微扰，随时间推移而消失，燃烧波恢复稳定。在非稳态燃烧中，微小扰动不随时间而消失反而放大，使燃烧体系失去稳定性处于非稳定状态。

非稳态燃烧存在振荡燃烧、螺旋燃烧和混沌燃烧几种表现形式。

振荡燃烧时，预热区沿轴向燃烧消耗掉，燃烧产物同时加热燃烧前沿，形成新的预热区，新预热区被点燃，如此反复进行直至燃烧结束。燃烧前沿以振荡方式蔓延，一波接一波地快速推进和停止，即闪燃和熄灭交替进行。

螺旋式燃烧时，预热区沿横向燃烧消耗，形成以螺旋线运动的热点。通过热传导，热点运动又产生新的预热区，如此继续燃烧。螺旋燃烧既可出现在表层，也可出现在整个样品中，大尺寸样品可出现多热点螺旋波。

在一定条件下，燃烧前沿传播除失去稳定性外，还失去时间上的周期，燃烧波中各点似乎各自传播，称为混沌燃烧。

通过改变样品成分、添加剂、初始温度、散热条件、样品密度、颗粒尺寸或气体压力等条件可改变燃烧模式。

2.1.4　点火

从无化学反应向稳定的自维持强烈放热反应的过渡称为着火。相反，从强烈放热反应向无反应的过渡叫做熄火。着火的方法可大致分为 3 类：

1) 化学自燃　不需外界加热，在常温下依靠自身的化学反应发生着火。

2) 热自燃　燃料和氧化剂混合物被均匀加热到某一温度整体着火。

3) 点燃　采用火花、电弧、钨丝、热平板等高温热源加热混合物的局部使其着火并传播到整个反应体系的空间。

上述着火方法的分类是相对的。它们之间既有区别又有一定联系。例如，化学自燃和热自燃，既有化学反应的作用，又有热的作用，只不过后者所需热较多，或化学活性不如前者。点燃和热自燃的区别在于局部加热和整体加热。

燃烧合成中，绝大多数依靠局部点燃而着火。有时，也采用热自燃，即整体加热着火。

由于反应的剧烈加速，反应体系在某瞬间和空间的某部分达到高温反应燃烧态而着火。实现这个过渡的初始条件或边界条件就称为着火条件。着火条件不是一个简单的初始温度条件，而是化学动力学参数和流体力学参数的综合函数。对于开口体系，除了热交换，还需要考虑体系与环境的物质交换。闭口系统中的物理因素较简单，通常被用于着火研究。点火温度仅是着火临界条件中的一个参数，它随着其他参数变化而变化。实际上，着火区还存在温度梯度，因此，点火温度应为着火区的温度场。

热爆炸理论被用来解释点燃和热自燃的物理过程。假设密闭容器中，可燃混合物在反应放热的同时，还通过容器壁向外散热。放热速率与温度呈指数曲线关系。散热速率与温度呈直线关系。当放热速率和散热速率随温度变化曲线画在同一图上时，就可得出着火条件。这两条线相切时，切点就是热爆点，与切点相应的温度就是热爆炸温度。在切点，放热速率等于散热速率，但它是不稳定的。在没有外界能量补充时，仅靠反应放热，使系统的温度略大于热爆炸温度，则自动加热导致热爆炸，即着火。

2.2　热力学和动力学

2.2.1　热力学

有关 SHS 热力学的研究旨在判断燃烧体系能否发生反应，反应后能否自我维持，预测燃烧产物的状态，为反应体系的成分设计提供依据。燃烧合成热力学的主要任务是计算绝热燃烧温度和燃烧产物的平衡成分。

绝热燃烧温度是指在忽略散热的条件下反应放热使体系能达到最高温度 T_{ad}。

化学反应生成焓 ΔH_{298}^0 是决定化学反应能否进行的参量。当生成焓较大时，反应才能自发完成。假定绝热体系，比热不变，反应完全，在 298 K 发生的反应则有如下平衡方程：

$$\Delta H_{298}^0 + \sum n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_{i,\text{生成物}} = 0 \qquad (4.6\text{-}21)$$

式中，$(H_T^0 - H_{298}^0)_i$ 为各生成物在 T 温度的相对焓，n_i 为反应式中生成物的摩尔数。

对于最复杂的情形，即反应产物在升温过程中经历相变（相变温度 T_{tr}，相变热 ΔH_{tr}）、熔化（熔点 T_m，熔化热 ΔH_m）、汽化（沸点 T_B，汽化热 ΔH_B），生成物的相对摩尔焓可表达为

$$H_T^0 - H_{298}^0 = \int_{298}^{T_{tr}} c_p \mathrm{d}T + \Delta H_{tr} + \int_{T_{tr}}^{T_m} c'_p \mathrm{d}T + \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_B} c''_p \mathrm{d}T + \Delta H_B + \int_{T_B}^{T_{ad}} c'''_p \mathrm{d}T \qquad (4.6\text{-}22)$$

式中，c_p、c'_p、c''_p、c'''_p 分别为反应产物低温固态、高温固态、液态和气态的摩尔热容。

上式右边各项根据实际情况取舍。

查出生成物的焓变，就可以按上式计算出绝热燃烧温度 T_{ad}，还可判断体系中是否出现液相和气相及它们所占的比例。T_{ad} 可作为反应能否自我维持的判据。Merzhanov 提出半经验判据：当 $T_{ad} > 1\ 800$ K 时，SHS 反应才能自我维持。不满足此条件时则需由外界补充能量，如“预热”。

此外，T_{ad} 和产物熔点 T_m 的对比数据，可作为工艺过程和产物控制的参考依据。热力学的另一任务是计算燃烧产物的平衡成分，以便选择最佳反应混合物成分。俄罗斯结构宏观动力学研究所对许多二元、三元反应体系进行了计算，建立了 SHS 燃烧温度和产物平衡成份的数据库。

对于带还原期的 SHS 多元反应体系，根据平衡态相应于自由能最小值原理和物质守恒定律，计算出常压下燃烧产物的平衡成分和燃烧温度。热力学计算结果表示为燃烧平衡图，示出燃烧产物的浓度变化和燃烧温度。图 4.6-5 是 TiO_2-B_2O_3-Mg 系的燃烧平衡图。图中阴影区是合成 TiB_2 时的最佳反应物成分范围。由于反应物或中间产物的挥发，有时使最佳成分偏离化学计量配比。最佳原始组分区的燃烧温度高于 1 800 K，说明燃烧合成具有可能性。

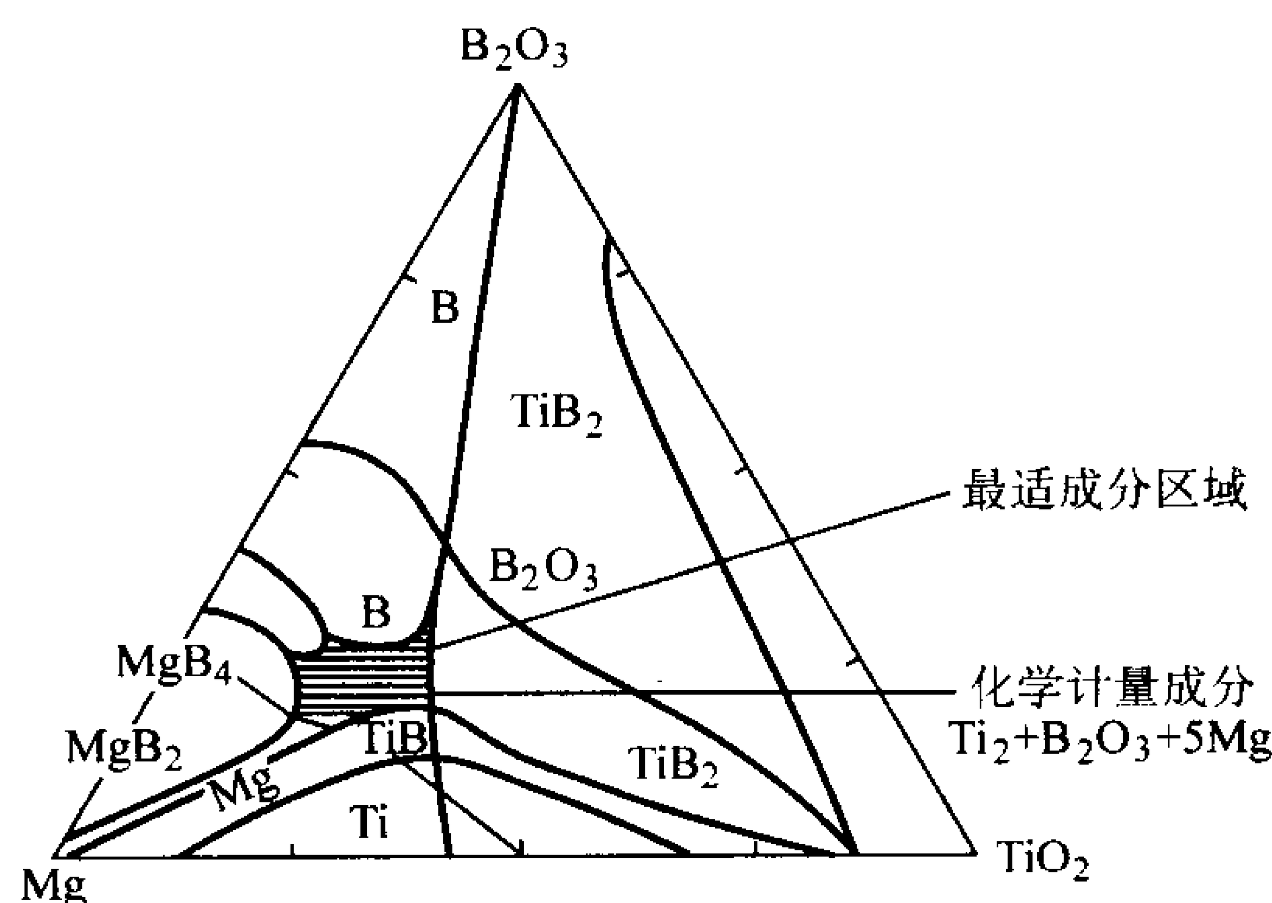


图 4.6-5　TiO_2-B_2O_3-Mg 系燃烧平衡图

2.2.2　动力学

SHS 动力学旨在研究燃烧波附近化学转变的速率和规律，以便控制燃烧速率和模式。SHS 动力学的参量有反应速率、燃烧波速率、质量燃烧速率和能量释放速率等。

反应速率是描述化学反应过程的普通参量。反应速率 $\mathrm{d}\eta/\mathrm{d}t$ 可用下式表示：

$$\mathrm{d}\eta/\mathrm{d}t = \xi(\eta, t) \qquad (4.6\text{-}23)$$

式中，η 为反应物转变为产物的百分数，即转化率。对于从固一液或液一液反应系的过饱和溶液中析出固相产物的反应，可表示为

$$\mathrm{d}\eta/\mathrm{d}t = \lambda(1-\eta)^n \qquad (4.6\text{-}24)$$

$$\lambda = \lambda_0 \mathrm{e}^{-E/RT} \qquad (4.6\text{-}25)$$

式中，n 为反应级数；λ 为反应常数；λ_0 为 Arrhenius；E 为激活能；R 为气体常数；T 为绝对温度。

因此，反应速率方程可以表示为

$$\mathrm{d}\eta/\mathrm{d}t = \lambda_0 (1-\eta)^n \mathrm{e}^{-E/RT} \qquad (4.6\text{-}26)$$

当片层状组元混合物的反应受扩散控制时，反应速率方程为

$$\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}t} = \frac{D}{a_0(a_0+b_0)} \cdot \frac{1}{\eta}$$

$$D = D_0 \mathrm{e}^{-E^*/RT} \qquad (4.6\text{-}27)$$

式中，a_0、b_0 分别为组元 A 和 B 的厚度；D 为扩散系数；D_0 为频率因子，不随温度变化的常数；E^* 为扩散激活能。

因此，反应速率方程可表示为

$$\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}t} = \frac{D_0}{a_0(a_0+b_0)} \times \frac{1}{\eta} \mathrm{e}^{-E^*/RT} \qquad (4.6\text{-}28)$$

燃烧合成中，燃烧波随着反应的进行而不断推移。燃烧波速率是描述燃烧前沿移动速度的动力学参数。在固体火焰节中，已介绍了燃烧波速率的化学动力学和扩散动力学表达式。影响燃烧波速的因素有预热温度、化学成分、稀释剂量、压坯相对密度和反应物颗粒尺寸等。

质量燃烧速率和能量释放速率不同于燃烧波速率，它们的值与所取的参照系无关。质量燃烧速率表示单位时间所燃烧的物质的质量。能量释放速率是单位时间所释放的化学能量。

2.2.3　结构宏观动力学

在燃烧过程中，发生燃烧和结构形成过程。燃烧理论只描述燃烧反应过程，不描述燃烧产物的形成过程，如产物的

相组成和结构形成过程。Merzhanov 提出的结构宏观动力学，旨在研究像燃烧合成这类远离平衡态的化学物理过程，阐述过程发生的化学转变和物质结构转变的规律及它们的关系。结构宏观动力学是一门研究化学动力学、传热传质学、结构转变动力学以及它们之间的关系的新学科。结构宏观动力学可定义为：

经典宏观动力学 = 化学动力学 + 传质传热理论

结构宏观动力学 = 经典动力学 + 结构转变动力学

在燃烧合成中，从反应物到最终产物之间常出现某些中间结构。广义的“中间结构”指宏观结构（成分分布、宏观缺陷）、显微结构（相分布、粒度、杂质、孔隙）和晶体结构（晶体的对称性与晶格参量、扭曲、位错、有序化及超结构）。对于具体的亚稳中间结构包括过饱和固溶体（易分解）、熔体及液态溶体（易结晶）、非平衡结构晶体（易有序化）、细晶结构（易再结晶）和多孔宏观结构（易烧结）。在化学转变过程中，发生旧结构的解体和新结构的建立过程。往往在旧的结构已解体，而此刻新结构尚未形成，出现中间结构及其向最终结构转变的情形。对于这种产物的结构形成落后于化学转学的情况，称为“非平衡机制”。非平衡机制的结构宏观动力学可用图 4.6-6 表示。

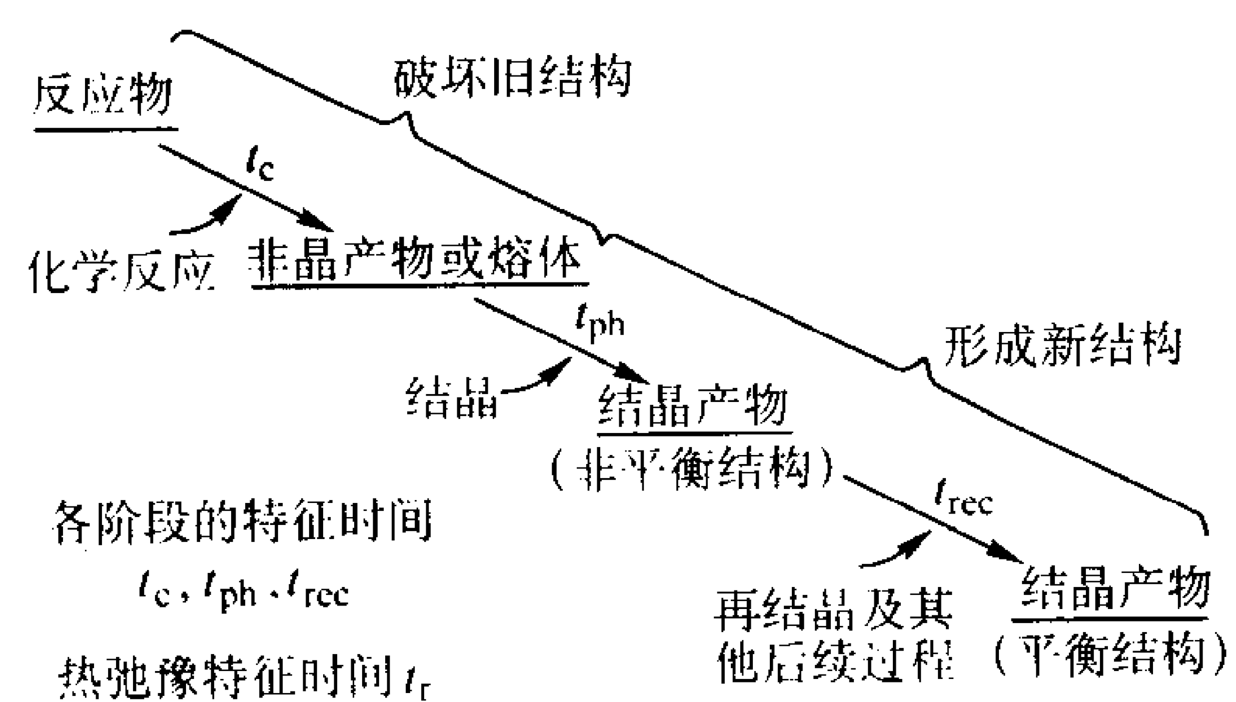


图 4.6-6 结构宏观动力学示意图

非平衡机制是一种极限情况，适合于快速 SHS 过程的准固体火焰体系。对于燃烧波中反应混合物的结构解体和新结构的形成同时发生的情形，称为“平衡机制”，即不存在后续过程，燃烧波过后，立即形成最终化学组成和结构的产物。平衡机制是另一种极限情况，适合于燃烧波速极低，扩散反应的固体火焰体系。

Merzhanov 提出了一个无量纲的燃烧波特征距离作为区分反应机制的判据。为了描述包含中间产物的燃烧合成过程，他又提出平衡—非平衡混合机制，认为中间产物属平衡机制，最终产物属非平衡机制。

结构宏观动力学的发展和完善还有赖于新实验技术（例如，时间分辨 X 射线衍射 TRXRD）的发展。

2.3 燃烧化学和化学合成

2.3.1 燃烧化学

传统燃烧化学主要研究燃料的热分解反应和氧化反应，以便获得最高发热量，对产物不太关心。燃烧合成的目的是借放热反应合成有用材料，关心产物。对于燃烧体系热效应的兴趣仅在于关心燃烧能否自我维持。燃烧化学研究燃烧过程的化学反应、反应机制、中间产物及最终产物的形成，探明燃烧条件与产物的化学成分及相组成的关系，从而选择合适的燃烧体系，优化合成条件，合成出所需要的材料。

燃烧反应通式如下：

燃料 + 氧化剂 = 产物 + 热量

根据燃烧合成中燃料和氧化剂的组成，燃烧合成体系分为 3 大类：

1）元素间的直接合成；

2）以无机化合物为反应物的合成；

3）以有机化合物为反应物的合成；

典型燃烧合成的燃料、氧化剂及产物列于表 4.6-3。

表 4.6-3 燃烧合成的燃料、氧化剂和产物

燃料	氧化剂	产物
Ⅰ元素直接合成		
①Ⅳ-Ⅵ族过渡金属和铝	非金属 C，B，Si	碳化物，硼化物，硅化物
	P，S，Se，Te	磷，硫，硒，碲化物
	N_2，H_2	氮化物，氢化物
②Ⅳ-Ⅵ族过渡金属	金属 Al，Ni，Co，Fe	金属间化合物
③非金属 B，Si，P	非金属 C，N_2，P	非金属间化合物
Ⅱ以无机化合物为反应物的合成		
①Al，Mg（金属还原剂）	Ⅴ，Ⅵ，Ⅶ金属氧化物，B，C，Si，N_2（或其氧化物）	难熔化合物和金属氧化物
②低价氧化物	过氧化物	复杂氧化物
③金属 Cu，Nb，Fe	过氧化物，氧化物，O_2	复杂氧化物（铜酸盐、铌酸盐、铁氧体）
Ⅲ以有机化合物为反应物的合成		
①尿素，肼类有机物	金属硝酸盐	氧化物，复杂氧化物
②金属肼羧酸盐前躯体	（氧化还原化合物）	氧化物，复杂氧化物）

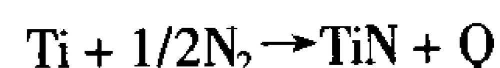
元素直接合成是应用广泛的合成反应。与传统燃烧不同，这类反应的氧化剂不是氧，属无氧燃烧。在绝大多数情况下，燃烧是金属元素，氧化剂是非金属元素。在少数情况下，非金属也可用作燃料，金属也可作氧化剂。在传统供热燃烧中用作燃料的许多元素，如碳、硼、铝和氢，在燃烧合成中则被用作氧化剂。

难熔化合物是元素直接合成的一大类产物，其反应无明显气体放出，称为“无气相合成”，反应通式如下：

$$\sum_{i=1}^{m} a_i x_i + \sum_{y=i}^{n} b_i y_i = Z + Q$$

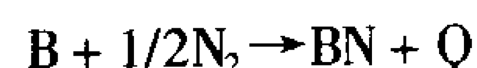
式中，x_i 为燃料 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Mo 等；y_i 为氧化剂 B、C、Si；Z 为产物硼化物、碳化物、硅化物；Q 为热量。

金属燃料同硫、硒、碲等非金属燃烧，合成出硫化物、磷化物等，例如 $Mo + 2S = MoS_2 + Q$ 由于高挥发组分形成的气相在反应中起重要作用，称为放出气体的合成。气体氧化剂（如 N_2，H_2）与金属粉末多孔体反应，合成氮化物，氢化物的反应，称为“渗透合成”，如


$$Ti + 1/2N_2 \rightarrow TiN + Q$$

过渡金属燃料与金属氧化剂反应，合成出一系列金属间化合物，如 $Ni + Al \rightarrow NiAl + Q$，$Ti + Al \rightarrow TiAl + Q$。

非金属燃料 B、Si 和非金属氧化剂 C、N_2 等反应，可合成许多重要陶瓷材料。如


$$B + 1/2N_2 \rightarrow BN + Q$$



$$3Si + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4 + Q$$

元素直接合成，有 4 种典型反应途径：

1）无中间产物，如



$$Ti + C \rightarrow TiC$$

2）一种中间产物，如



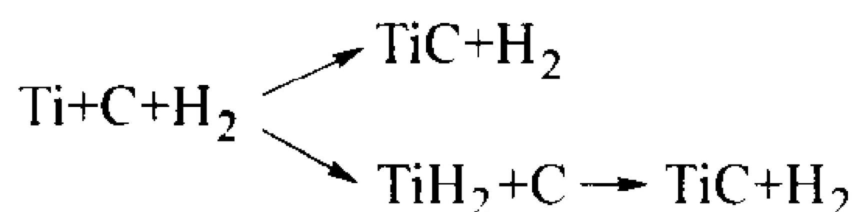
$$Ta + C \rightarrow 1/2Ta_2C + 1/2C \rightarrow TaC$$

3）两种中间产物，如



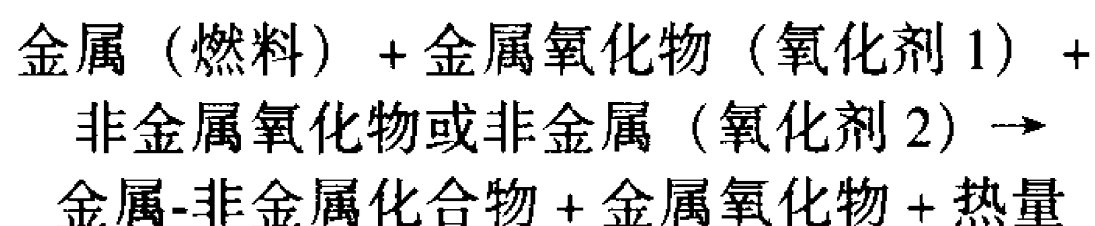
$$2Ti + C + 1/2N_2 \rightarrow TiC + TiN \rightarrow 2TiC_{0.5}N_{0.5}$$

4）非唯一途径，如



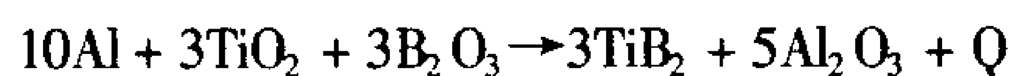
$$Ti+C+H_2 \nearrow TiC+H_2$$
$$Ti+C+H_2 \searrow TiH_2+C \rightarrow TiC+H_2$$

以化合物为反应物的合成，有 3 类反应：以 Al、Mg 为还原剂的金属热还原反应；金属低价氧化物和高价氧化物的反应；金属与氧或过氧化物的反应。金属热还原反应的通式为：



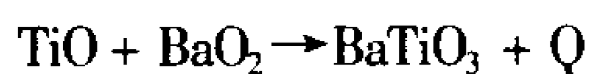
金属（燃料）+金属氧化物（氧化剂 1）+
非金属氧化物或非金属（氧化剂 2）→
金属-非金属化合物+金属氧化物+热量

金属热还原合成由金属还原和合成两阶段组成，即氧化物先被还原成金属后与其他元素反应形成化合物。合成产物含有金属还原剂的氧化物（Al_2O_3 或 MgO）和难熔化合物两相。例如：



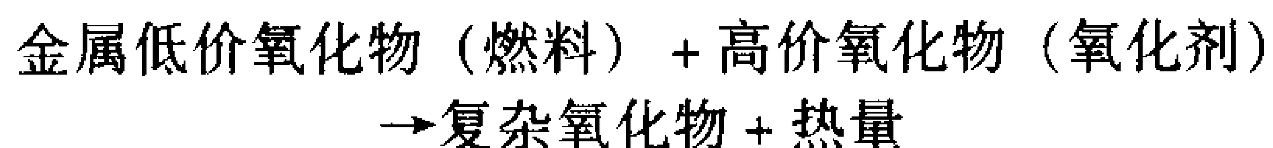
$$10Al + 3TiO_2 + 3B_2O_3 \rightarrow 3TiB_2 + 5Al_2O_3 + Q$$

金属低价氧化物和另一种金属高价氧化物反应，可合成许多复杂氧化物，例如：



$$TiO + BaO_2 \rightarrow BaTiO_3 + Q$$

反应通式如下：



金属低价氧化物（燃料）+高价氧化物（氧化剂）
→复杂氧化物+热量

金属与气体氧或过氧化物燃烧合成复杂氧化物，例如，铁氧体、超导陶瓷等，反应通式为



金属+过氧化物+气体氧+氧化物→复杂氧化物+热量

以有机物为反应物的燃烧合成有两类。一类是有机物为燃料，金属硝酸盐为氧化剂，在较低温下燃烧合成氧化物。另一类是以金属羧酸肼盐（氧化还原化合物）为前驱体，经分解燃烧反应，合成氧化物。此外，燃烧合成也用于合成有机物。

2.3.2 元素间的直接合成

元素间的直接合成，存在无气相合成、放出气体的合成和渗透合成 3 种情况。在无气相合成中，没有明显的气相出现，惰性气体、真空度等对产物的组成无明显影响。含高挥发性成分的体系，合成时放出气体，气相起重要作用，合成需在气密反应器中或惰性气体压力下进行。渗透合成是气体氧化剂渗入金属粉末多孔燃料中的合成。

在无气相合成中，控制过程的主要因素是：反应物的浓度比、粉末粒度、料坯相对密度和尺寸。无气相合成包括固-液、固-固和液-液 3 种类型反应。

碳化物、硼化物和硅化物的燃烧合成多属固-液反应，其燃烧温度高于金属元素的熔点，例如，$Ti + C \rightarrow TiC$，Ti 为液相。Ta、Nb、W 等高熔点金属同碳、硼等合成化合物的反应属固-固反应，通过扩散机制进行，燃烧速度最低。例如，合成 NbB_2 固-固反应的燃烧速率只有 0.3～0.36 cm/s，而固-液反应合成 TiB_2 的速率则为 1～18 cm/s。许多金属间化合物的合成属液-液反应，燃烧速率最快。

Ti-C 合成 TiC 时，碳钛摩尔比、料坯直径 D、惰性气体压力 p、钛粉粒度 r、稀释度和料坯相对密度等对燃烧速率的影响示于图 4.6-7。碳钛摩尔比为 1 时，燃烧速率最大，碳钛摩尔比为 0.8～0.32 时，转为非稳定性燃烧至熄灭。反应坯料直径对燃烧速率影响很小。惰性气体 Ar 压力对燃烧速率没影响，这是无气相合成的主要特征。燃烧速率随钛粉粒度的增大而下降。稀释剂降低燃烧速率，无论细钛粉（线 1）还是粗钛粉（线 2），料坯相对密度与燃烧速率的关系曲线都存在最大值。这与燃烧机制有关。

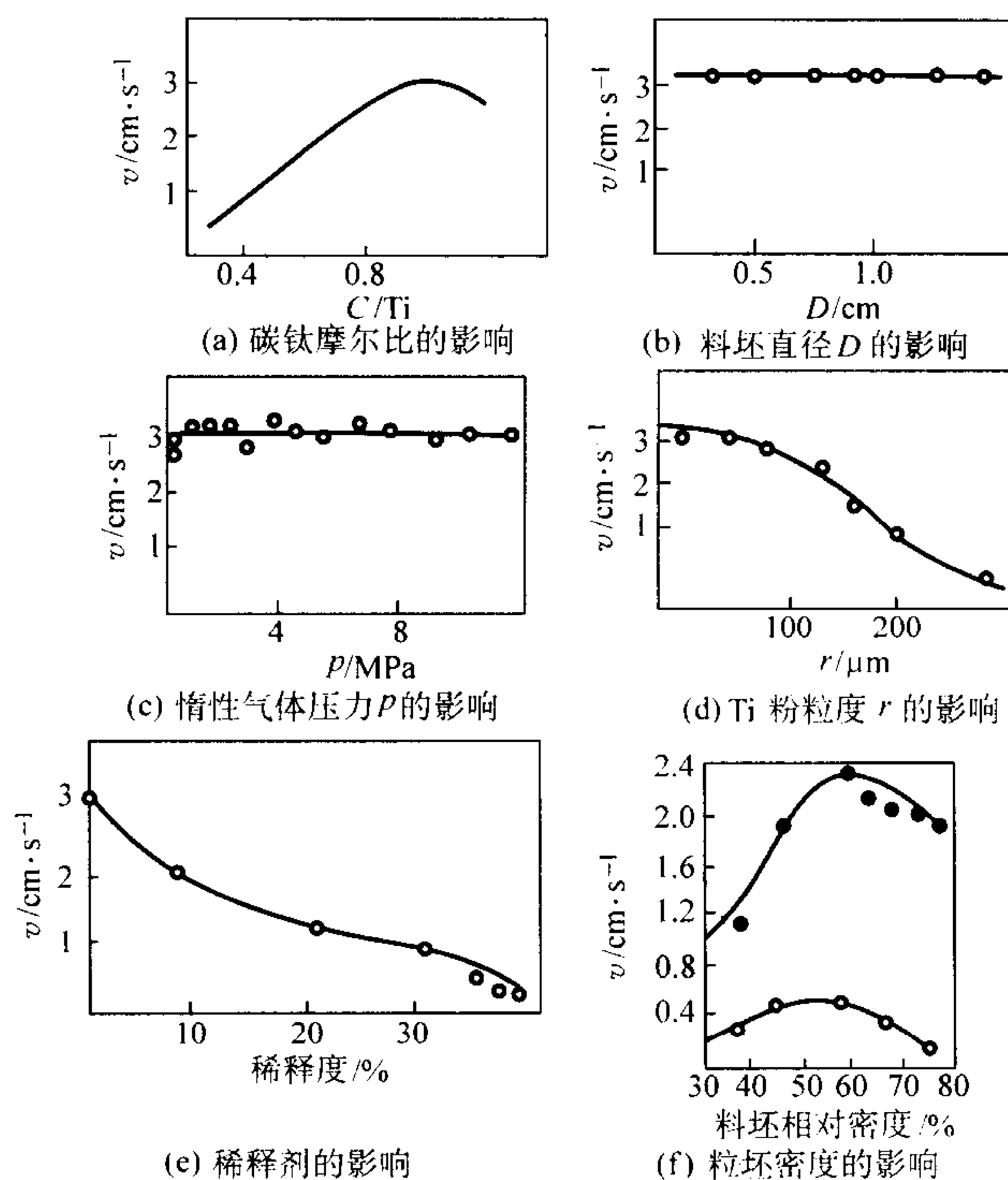


图 4.6-7 TiC 系的燃烧规律

燃烧合成 TiC 时，钛粉先熔化后填充碳粒间的孔隙，同碳的表面接触，发生反应。TiC 的燃烧合成存在扩散和毛细管铺展两种机制。细钛粉的 Ti-C 接触部位多，钛熔化后组元之间易于扩散而发生燃烧，燃烧速率大，过程受扩散控制。对于粗钛粉，Ti-C 接触少，钛熔化后需通过毛细管漫流同碳粒表面接触，才能发生燃烧，速率较慢，过程受毛细管铺展控制。

反应物料坯相对密度与燃烧速率的关系曲线中，最佳相对密度值的存在，同燃烧速率受反应物接触程度和热传导两因素的控制有关。

钛粉粒度对燃烧温度的影响类似对于燃烧速率的影响。钛粉越细，反应越剧烈，燃烧温度和速率都高。反应的完全程度（以 TiC 中游离碳表示）受钛粉粒度和起始温度的影响。游离碳随钛粉粒度增大而增加。反应起始温度高时，燃烧温度提高，反应完全程度也高。

固-固反应的 Ta-C 系的燃烧规律在许多方面类似于 Ti-C 系。最大的区别在于其反应通过固相扩散进行，燃烧速率慢。引入气相是提高其燃烧速率和转化率的有效方法。

液-液反应，例如，Ni-Al 合成 NiAl，燃烧合成过程如下：反应物颗粒熔化，两种液滴熔合为大液滴，成分均匀化，液/液界面反应，结晶出 NiAl。

2.3.3 渗透合成

氧化剂气体向多孔料坯的渗透合成过程受气体压力和孔隙度等因素的影响。在高压氮下（100～500 MPa），孔隙中的氮量足以维持燃烧，孔隙对渗透过程没有影响。在低氮压下（0.05～15 MPa）孔隙内的氮量不足以维持燃烧，需要外部提供氮，渗透是过程的控制因素。

在低的氮压下，可能发生表面燃烧或逐层燃烧。前者燃

烧只发生在表面，心部物料不发生反应。后者氮气通过孔隙渗透入样品内部，燃烧波一层接一层地在整个样品中推进，可获得宏观均匀的燃烧产物。提高氮气压力，减小样品直径，加入稀释剂都可以使表面燃烧转为逐层燃烧。

在渗透燃烧合成中，气体压力和成分，多孔坯的孔隙度，粉末粒度和稀释剂等是重要工艺参数。

假定只有样品孔隙内的氮参与反应并转化为氮化物，可导出转化率与氮气压及孔隙度的关系。

$$\eta = \frac{V_m}{RT} \times \frac{1}{s} \times \frac{\theta}{1-\theta} \times P_{N_2}$$

式中，η 为转化率；P_{N_2} 为氮气压力；θ 为样品孔隙度；V_m 为金属的摩尔体积；s 为氮化物中氮与金属的摩尔比；R 为气体常数；T 为温度。

图4.6-8示出某些金属氮化物转化率与氮压的关系（孔隙度0.7，温度1 500 K），转化率随氮压的提高而提高。

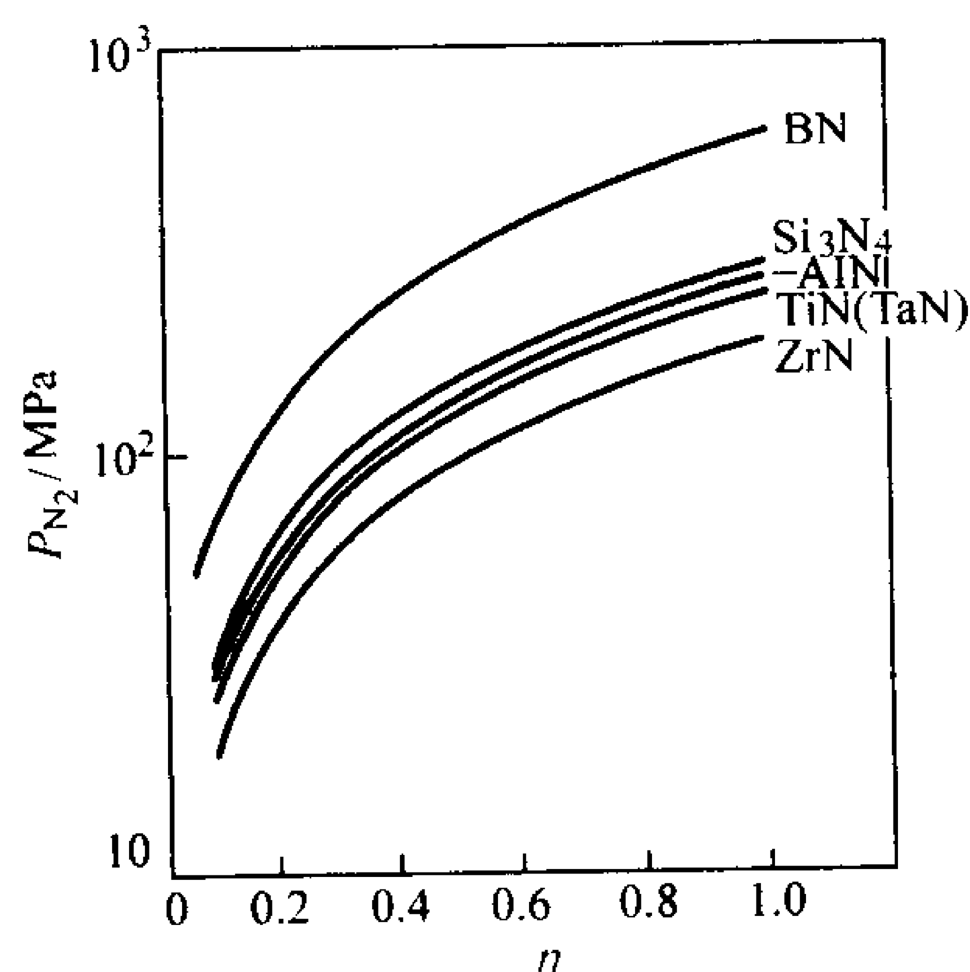


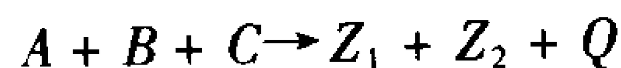
图4.6-8 转化率 η 与氮气压力 P 的关系

孔隙度影响渗透率。燃烧时料坯孔隙度的变化随燃烧温度与金属熔点的关系而不同。当燃烧温度低于金属熔点时，金属不熔化，孔隙度不变，转化率随金属料坯相对密度的降低而提高。金属熔点低于燃烧温度的样品，相对密度在58%附近时，转化率最高。孔隙度大时，反应剧烈，金属熔化，不利于渗透。孔隙度过小也不利于渗透和转化。

细金属粉末在氮中，反应剧烈，燃烧温度和速率都高，易于氮化完全。通常通过调整氮压，加入稀释剂，改善物料的渗透性，提高产物的转化率。

2.3.4 以化合物为反应物的合成

以化合物、天然矿物和固体废料为原料，比元素原料便宜，且可合成多相材料。金属热还原合成是合成多相产物的多组元反应，反应通式为



$$A + B + C \rightarrow Z_1 + Z_2 + Q$$

式中，A 为 TiO_2，ZrO_2，H_3BO_3，SiO_2 等氧化物；B 为 Mg、Al、Ca 等金属还原剂；C 为 N_2、C、Si、B 等；Z_1 为氮化物、碳化物、硅化物、硼化物；Z_2 为金属还原剂的氧化物。

金属热还原合成的反应机制和产物形成，在很大程度上取决于产物 Z_1、Z_2 的熔点 T_{Z_1}、T_{Z_2} 和燃烧温度 T_c 之间的关系。图4.6-9以 T_c/T_{Z_2} 为纵坐标，T_c/T_{Z_1} 为横坐标，构成金属热还原的SHS过程图。图中实点表示铝热还原合成的化合物，虚点为镁热还原合成的化合物。图分为4个区。

第Ⅰ区，产物 Z_1 和 Z_2 为固相，单相或多相粉末。

第Ⅱ、Ⅲ区，一种产物熔化，另一种为固相颗粒。由于重力作用，可能发生部分相分离，形成梯度材料或多相复合材料。

第Ⅳ区，两种产物均熔化，形成不互熔的多相熔体。两产物分别独立结晶。通过离心力或重力分离可得到两种产物熔铸材料。当快冷时，来不及相分离，可获得均匀多相材料或梯度材料。

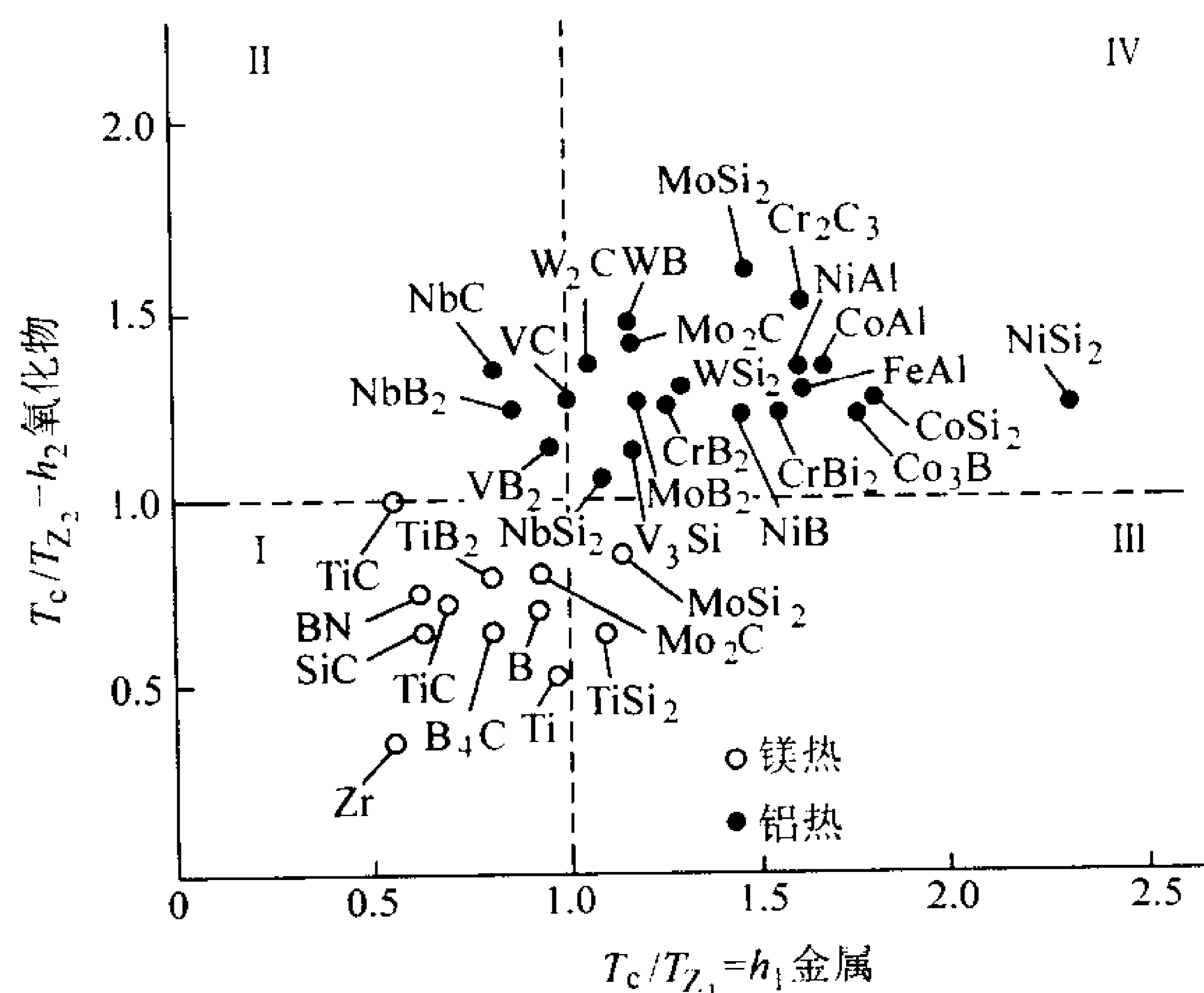


图4.6-9 金属热还原SHS过程图

合成复杂氧化物的反应有如下两类：

金属低价氧化物和过氧化物的燃烧反应可合成钛酸盐、硅酸盐、钼酸盐和钨酸盐等。例如，$WO_2 + PbO_2 = PbWO_4$，合成钨酸铅的反应途径为：过氧化物 PbO_2 分解出 PbO 和 O_2，低氧化物 WO_2 被氧化成 WO_3，PbO 和 WO_3 反应生成 $PbWO_4$。

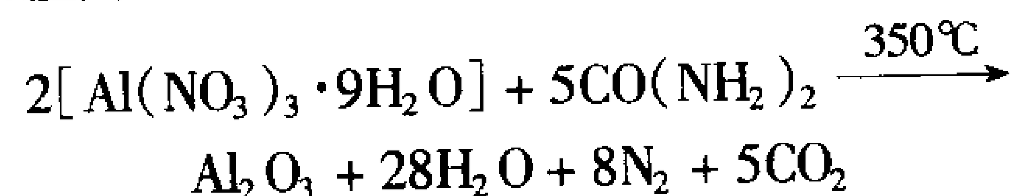
金属燃料与高价氧化物和气体氧的燃烧，可合成铌酸盐、钽酸盐、钛酸盐、锆酸盐、铁氧体、超导陶瓷耐火材料、建筑材料、催化剂和载体等。例如，合成铌酸锂，$2Nb + 5Li_2O_2 + 4Nb_2O_5 \rightarrow 10LiNbO_3$，燃烧反应开始时发生 Li_2O_2 的分解，Nb 被部分氧化，后出现中间产物 $LiNb_3O_8$，Li_3NbO_4，最后形成化学计量最终产物 $LiNbO_3$。

在合成超导陶瓷、耐火材料和铁氧体的反应中，气体氧的渗透燃烧也起重要作用。

2.3.5 以有机物为反应物的合成

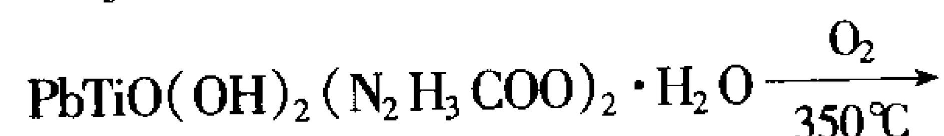
以有机物为反应物，可合成出超细或纳米单相或复杂氧化物。其点火温度低（150～300℃），燃烧火焰温度低（1 000～1 400℃），被称为"低温燃烧合成"。低温燃烧合成的反应物有两类。一类以金属硝酸盐为氧化剂，有机物为燃料的氧化还原混合物。另一类以金属羧酸肼盐为前驱体（氧化还原化合物）。

金属硝酸盐和有机物燃料的水溶液，在加热到300～500℃时，发生沸腾、浓缩、冒烟、起火、燃烧。分解出大量可燃气体，发生氧化还原反应，可得到高比表面积的超细或纳米粉。例如，以尿素为燃料，硝酸铝为氧化剂合成 Al_2O_3 的反应为



$$2[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O] + 5CO(NH_2)_2 \xrightarrow{350℃} Al_2O_3 + 28H_2O + 8N_2 + 5CO_2$$

有机物作为前驱体的低温燃烧合成，以金属羧酸肼盐或其固溶体为原料，通过其分解和燃烧反应，合成单一或复杂氧化物。在120～300℃，一旦点燃，分解和燃烧自动进行，放出大量气体，可获得大比表面的细氧化物粉。金属羧酸肼盐是富燃料的氧化还原化合物，需要环境氧参加燃烧。例如，合成 $PbTiO_3$ 的反应为



$$PbTiO(OH)_2(N_2H_3COO)_2 \cdot H_2O \xrightarrow[350℃]{O_2}$$

3

$PbTiO_3$(固) + $2CO_2$(气) + $5H_2O$(气) + $2N_2$(气)

3 燃烧合成技术

3.1 概述

Merzhanov 把苏联发展起来的利用自热制备材料的 SHS 技术分为 6 类：SHS 制粉、SHS 烧结、SHS 加压致密化、SHS 冶金、SHS 焊接和气相传输涂层。他还把 SHS 和粉末冶金技术进行比较，认为 SHS 和粉末冶金都以粉末为原料，产物也都是粉末、多孔或致密制品，因此它们是一致的。但是它们的原理和方法有差别。SHS 利用自热，而粉末冶金利用外热。SHS 可用一个工序制成制品而粉末冶金则需用几个工序。

SHS 粉末即燃烧合成粉末的技术，其工艺流程如图 4.6-10 所示。

燃烧合成粉末的工序类似于粉末冶金制粉，如混料、合成、产物加工等。它们的主要区别在合成工序。SHS 粉末不需要加热炉，而是在反应放热的反应器当中进行。

合成非氧化物粉末的方法有元素合成、镁热还原和铝热还原合成。元素合成法广泛用于碳、硅、硼、氮、氢、硫、磷等的化合物，金属间化合物和金属-陶瓷粉末的合成。镁热还原法以廉价化合物为原料合成碳、硅、硼、氮等的化合物粉末。铝热还原法可合成难熔化合物与氧化铝的复合粉。氧化物类粉末的合成方法有低价与高价氧化物间的燃烧，金属与过氧化物及气体氧间的燃烧和以有机物为反应物的燃烧合成。合成的粉末可作为材料制备的原料，也可直接用于喷涂或磨料等。

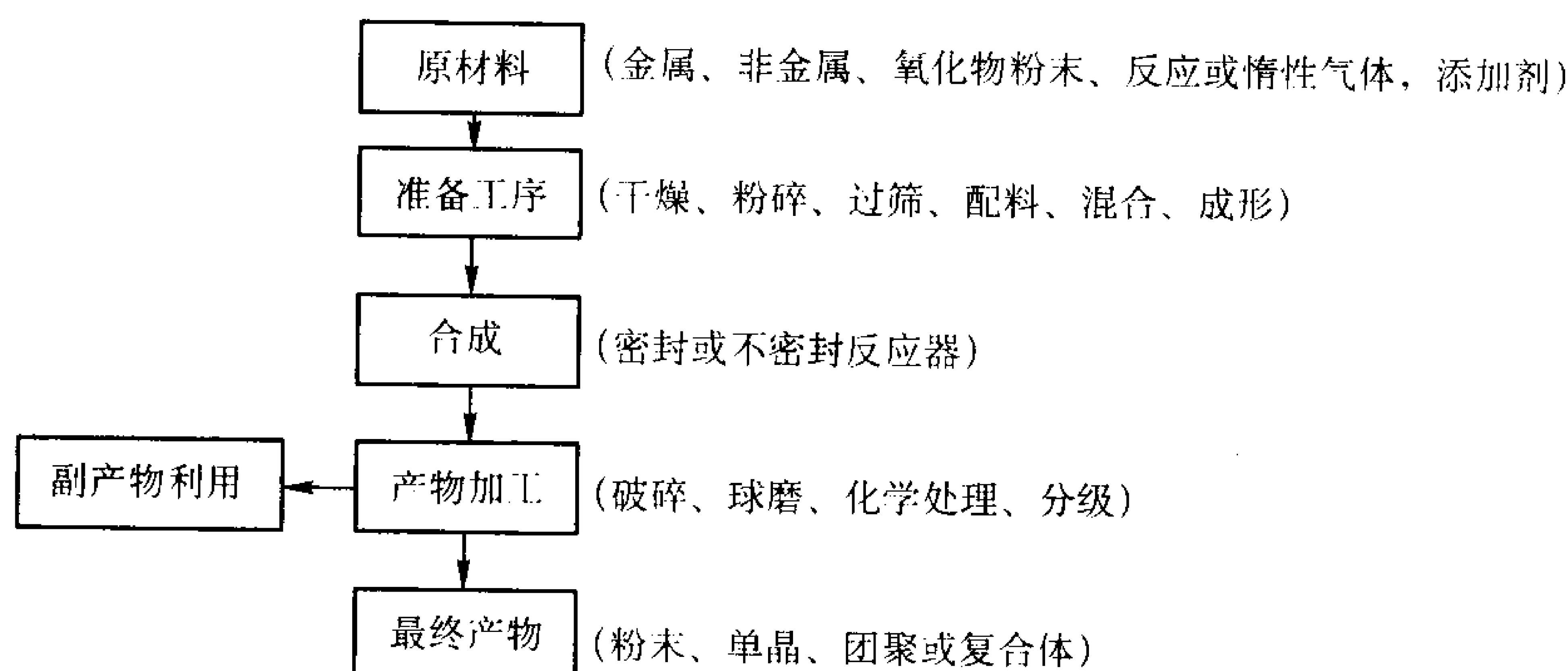


图 4.6-10 SHS 粉末工艺流程

SHS 烧结和 SHS 加压致密化是合成和利用自热同时固结的技术。SHS 烧结主要依靠反应放热产生的高温，通过自身的固相或液相传质进行烧结，有时也利用反应气体的压力促进致密化。SHS 加压致密化是在 SHS 过程中产物处于热塑性状态下借外部载荷（静载、动载或爆炸冲击）实现致密化，有时也利用高压惰性气体促进致密化。SHS 烧结和 SHS 加压致密化，将合成、成形和烧结工序合并为一个工序同时进行，节能、节时、节省设备投资和成本。前苏联的 SHS 烧结法和 SHS 加压致密化是局部点燃蔓延燃烧模式。其他国家在传统致密化技术（外热）基础上同时利用反应和放热的反应烧结等技术，属整体同时点燃燃烧模式。

许多高放热体系在燃烧合成时燃烧温度高于产物熔点，形成熔体。SHS 冶金是利用 SHS 合成熔体，并用冶金方法处理熔体的技术。SHS 冶金包括 SHS 熔铸、SHS 熔铸涂层和 SHS 离心铸造技术。铝热反应由于其高放热而广泛用于 SHS 冶金。

SHS 焊接是利用 SHS 反应放热及其产物来焊接受焊母材的技术。根据反应过程中有无液相出现可分为 SHS 焊接和 SHS 连接，统称 SHS 焊接。SHS 焊接又可分为一次焊接和二次焊接。一次焊接指被焊接的母材或部件是在 SHS 焊接过程中同时原位合成的。二次焊接则指焊接现存的母材或部件。

气相传输涂层是用适当的气体作为载体来输运反应原料，并在基件材料（工件）表面发生化学反应，使反应产物沉积在基体表面的涂层技术。根据点火方式，SHS 气相传输涂层可分为局部点火蔓延燃烧和热爆两种模式。

以上技术称为常规 SHS 技术。美国、中国和日本等国，在传统材料加工技术的基础上同时利用反应和放热，发展了一系列材料反应加工技术。粉末冶金与 SHS 结合，形成反应球磨、反应烧结、反应热压、反应热等静压等技术。还发展了超高压反应烧结、反应爆炸固结、反应铸造、反应涂层和反应热喷涂等技术。这些技术称为非常规 SHS 技术。反应烧结、热压等分别见本篇第 4 章与第 7 章。

3.2 SHS 制取粉末

3.2.1 元素直接合成难熔化合物

利用元素粉末原料可燃烧合成金属或非金属的碳化物、硅化物、硼化物和氮化物等难熔化合物粉末。碳、硅、硼化合物的合成属无气合成。氮化物的合成属渗透合成，将在下一节中介绍。本节主要讨论碳、硅、硼化物的合成。

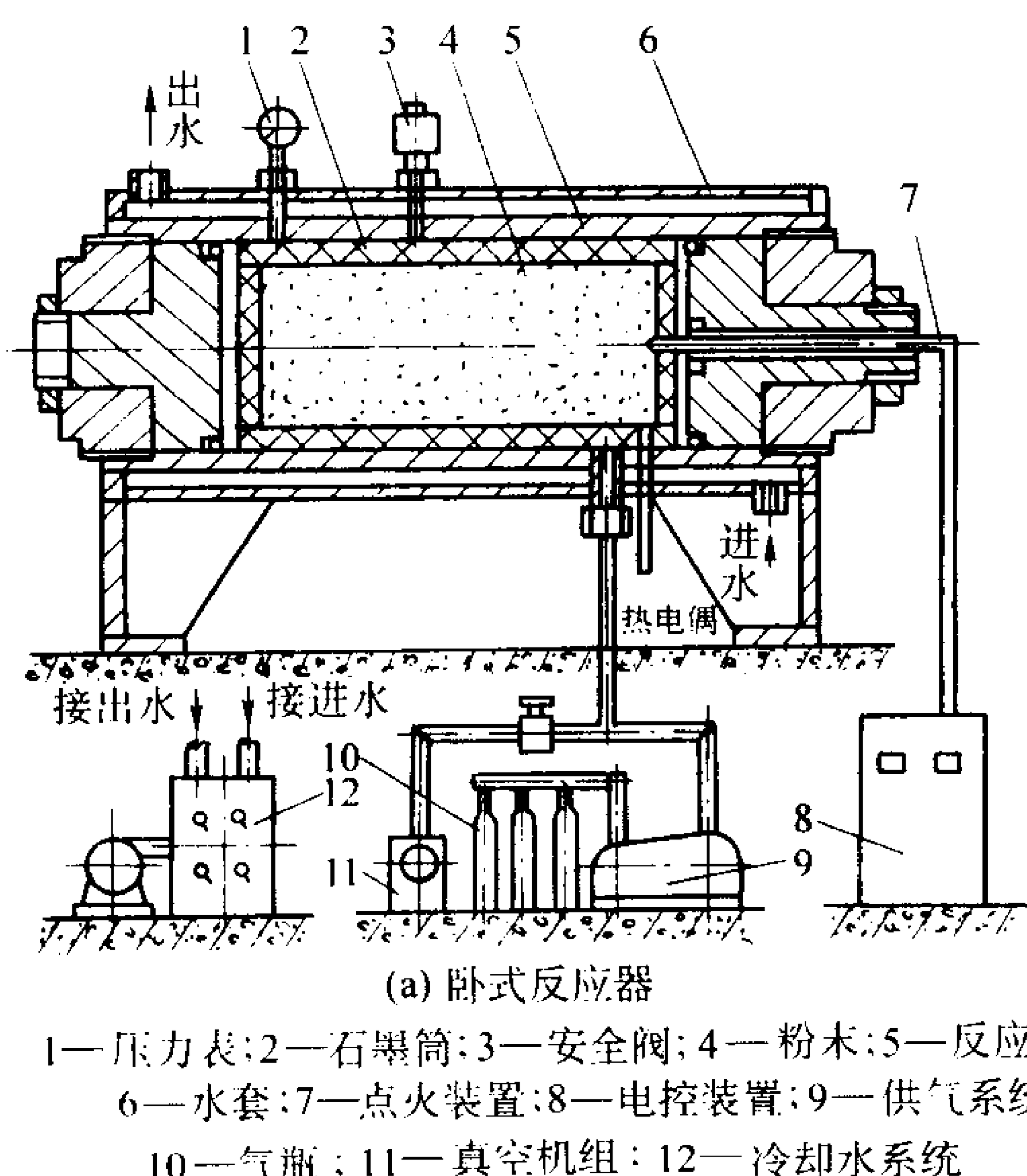
SHS 粉末的合成器如图 4.6-11 表示。合成难熔化合物需通惰性气体保护，合成氮化物或氢化物需通氮或氢反应气体。气体压力可在 0.1 ~ 15 MPa 之间调节。

合成粉末时，将反应物坯料装入反应器的石墨筒内，置好点火钨丝，关闭盖子。抽真空后，充入保护气体或反应气体。通电点火，引发反应，经 1 ~ 2 min，反应完毕。冷却后，取出产物经处理得到粉末。

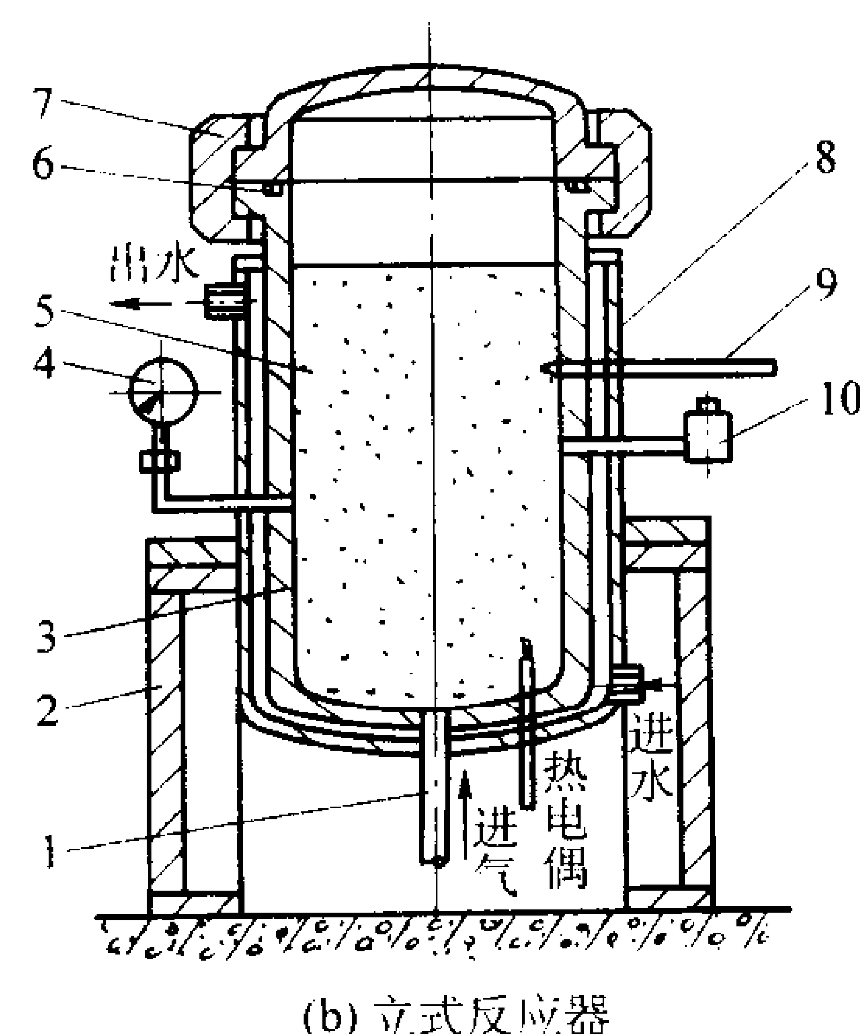
对于低放热反应物料，须提供附加热，例如：预热物料；热爆，即在炉内加热反应物料至几乎同时整体发生反应；化学炉法，即用强放热反应物把弱放热物料包在中间，通过前者的反应点燃后者。

表 4.6-4 列出几种难熔化合物的绝热燃烧温度和燃烧速率。Ti、Zr、Hf 的碳化物和硼化物的燃烧温度高，属固 - 液反应，合成工艺类似。Mo、W 的碳化物和硼化物、Si-C、B-C 系属弱放热系，合成时需提供附加热。

由于高温净化作用，SHS 粉末的纯度高于常规法。其团聚较松，易于破碎成粒度范围窄的粉末。其压制性和烧结性不亚于其他粉末。表 4.6-5 对比了几种方法制备的 TiC 和 SiC 粉的特征。



(a) 卧式反应器
1—压力表；2—石墨筒；3—安全阀；4—粉末；5—反应容器；6—水套；7—点火装置；8—电控装置；9—供气系统；10—气瓶；11—真空机组；12—冷却水系统



(b) 立式反应器
1—进气；2—支架；3—反应容器；4—压力表；5—粉末；6—密封；7—快开上盖；8—水套；9—点火装置；10—安全阀

图 4.6-11 SHS 粉末反应器

表 4.6-4 几种难熔化合物的绝热燃烧温度和燃烧速度

化合物	T_{ad}/K	V/cm·s^{-1}	化合物	T_{ad}/K	V/cm·s^{-1}
TiC	3 210	1 ~ 12	Zr_5Si_3	2 800	2.0
TaC	2 700	0.1 ~ 0.4	TiB_2	3 190	2 ~ 18
WC	1 000	—	NbB_2	2 400	0.32 ~ 0.62
$NbSi_2$	1 900	—	CrB_2	2 470	0.2 ~ 2.0
$MoSi_2$	1 900	0.4	MoB	2 800	0.65

表 4.6-5 不同方法制备的 TiC、SiC 粉的特征

粉末	方法	平均粒度/μm	BET 比表面/m^2·g^{-1}	$C_{总}$/%	$C_{游}$/%	O/%	金属杂质/%
TiC	SHS	0.5	1.1	19.8	0.07	0.55	0.15
	炉合成	1.3	0.8	20.2	0.25	0.75	0.5
	等离子	0.06	23	—	0.08	2.3	0.3
SiC	SHS	0.2	15.0	—	<0.1	<0.3	0.1
	碳热还原	2	5 ~ 15	—	0.6	0.02	<0.2
	激光合成	0.02	97.5	—	—	1.45	4.5

此外，元素合成也可制备复杂碳化物的均匀固溶体（如 TiC-Mo_2C）和金属－碳化物复合粉［如 Ni－（Ti、Cr）C］。

3.2.2 渗透合成氮化物、氢化物

多数氮化物的绝热燃烧温度都在 3 000 K 以上。为了降低温度，保持渗透性，合成时常加入氮化物稀释剂。有时也加入惰性气体稀释剂。表 4.6-6 列出 SHS 氮化物的特性。

燃烧合成的氢化物已有 50 多种。在较高的氢压下（0.1 ~ 10 MPa），合成金属的氢化物时，产物中的氢含量同氢压、粉末粒度及粉末坯密度无关，即过程不受渗透机制控制。而在低的氢压（<0.1 MPa）下合成时，过程和产物受渗透的影响。

3.2.3 硫族化物和磷化物的合成

硫族化物和磷化物属高挥发性燃烧合成体系，合成必须在气密反应器中进行，并利用惰性气体的压力，抑制气体的逸出。

表 4.6-6 SHS 氮化物粉末的化学成分和特性

粉末	比表面/m^2·g^{-1}	B 或 Si/%	氮/%	杂质/%	应用
Si_3N_4（80% α 相）	1 ~ 3	—	38.6 ~ 39.0	$O_2$0.5 $Si_{游}$ 0.1	耐磨材料
BN（氮化）	10	B：42 ~ 43	54.5 ~ 55.2	$B_{游}$ 0.5，$O_2$0.3	绝热，高温润滑
BN（Mg 热氮化）	10 ~ 20	—	53 ~ 54.6	$B_{游}$ 0.5，Mg0.5	合成 CBN 原料

硫化物的燃烧温度高于其分解和熔化温度，并远远超过硫的熔点（113℃）和沸点（445℃）。为了抑制硫的挥发和产物的分解，减少硫的损失，一般采取 3 个措施：一是采用较高压力惰性气体保护；二是加入稀释剂降低温度；三是在反应物中加入过量硫。

合成 MoS_2 的最佳工艺参数为：氩气压力 6 MPa，过量硫 10%，MoS_2 稀释剂 40%。合成产物的游离硫小于 0.1%，化合硫接近理论值。合成 WS_2 的条件与 MoS_2 相近。

合成 AlP 时，采用红磷和铝粉为原粉。采用粒度细于 30 μm的铝粉和 30 μm 的红磷时，不预热时反应也能进行完全。氩气压力大于 5 MPa 时，磷的损失减到 4%。氩气压力在 3 ~ 3.5 MPa 时，燃烧温度和速率最高。

3.2.4 金属热还原合成陶瓷粉

金属热还原合成包括镁热还原和铝热还原。镁热还原合成法适用于弱放热体系或细难熔化合物粉的合成，可用廉价化合物原料取代昂贵的元素粉末。铝热还原可合成氧化铝与难熔化合物的复合粉。

六方 BN 粉，采用元素粉合成时，需要很高的氮压，且硼粉很贵。采用镁热还原合成法，以 B_2O_3 为原料，按 $B_2O_3 + N_2 + 3Mg \rightarrow 2BN + 3MgO$ 式反应，产物经破碎酸洗去除 MgO 后就得 BN 粉，成本较低。

镁热还原合成 TiB_2，用 TiO_2、B_2O_3 和 Mg 粉为原料，产物为 TiB_2 和 MgO，酸洗去除 MgO 后，得到粒度 1 ~ 5 μm 的 TiB_2 细粉。

属弱放热系的 WC、SiC、B_4C、MoB_2 等，都可采用镁热

还原法合成。用金属氧化物和硼反应来合成铬、钼、钨的硼化物，实质上也是金属热还原法在弱放热系的应用。

铝热还原法可合成一系列氧化铝与难熔化合物的复合粉。同常规机械混合法比较，该法合成的多相陶瓷分布均匀，粒度细，烧结性较好，某些材料的力学性能有所提高。

$TiC\text{-}Al_2O_3$ 粉的合成，采用 TiO_2、Al 粉和石墨粉（或炭黑）为原料在流动氩气保护下，按式 $3TiO_2 + 4Al + 3C + xAl_2O_3 \rightarrow 3TiC + (2+X)\ Al_2O_3$ 反应，形成 $Al_2O_3 + TiC$。产物经破碎可得到 0.1～0.5 μm 的细 $TiC\text{-}Al_2O_3$ 复合粉。

$TiB_2\text{-}Al_2O_3$、$SiC\text{-}Al_2O_3$、$B_4C\text{-}Al_2O_3$、$WC\text{-}Al_2O_3$、$B_{13}C_2\text{-}Al_2O_3$ 等复相陶瓷粉都可采用类似的方法获得。合成的多相陶瓷粉末，例如，$TiC\text{-}TiB_2\text{-}Al_2O_3$ 等，具有较好烧结性，有助于力学性能的提高。

3.2.5 以无机化合物为原料合成氧化物

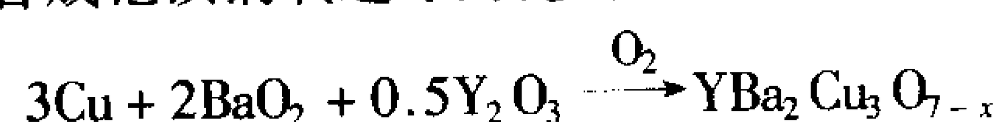
以高价氧化物及氧为氧化剂、金属为燃料，采用燃烧合成可制出许多铌酸盐、钽酸盐、铜酸盐、铁氧体、超导陶瓷、耐火材料和催化剂及载体。用于电子工程的 $LiNbO_3$、$LiTaO_3$ 和稀土钼酸盐 $Ln_2Mo_3O_{12}$（Ln 代表稀土金属）都可燃烧合成，用作单晶原料。燃烧合成的铌酸锂，纯度高（> 99.999 9%），相对密度比常规炉法高 1 倍，用于制备大单晶时产出率提高 15%。表 4.6-7 对比了 SHS 法和炉法的技术经济指标。

表 4.6-7 SHS 法和炉法制备 $LiNbO_3$ 的技术经济指标

方法	原料	产物相对密度/%	生产周期/h	温度/℃	生产率/$kg.h^{-1}$	能耗/$kW\cdot g^{-1}$	劳动力相对值	工序/个
SHS	Li_2O_2 + Nb + Nb_2O_5	50～80	5	1 200～1 260	0.1	0.017	1	5
炉法	Li_2CO_3 + Nb_2O_5	20～40	52	1 000～1 050	0.04	80	3	12

燃烧合成铁氧体已工业规模生产。燃烧合成铁氧体是以铁粉为燃料取代部分氧化铁，以空气或氧为氧化剂，在高温合成时完成铁氧体化。同传统方法比较，省去预烧工序，成本低。而且，燃烧温度高，铁氧体化程度高，粉末粒度范围窄，烧结性好。

燃烧合成钇钡铜氧超导陶瓷的反应式为



$$3Cu + 2BaO_2 + 0.5Y_2O_3 \xrightarrow{O_2} YBa_2Cu_3O_{7-x}$$

将产物破碎成粉末，其平均粒度 8～9 μm，含氧量 95%。烧结后相对密度 90%，T_c 为 92 K。

利用廉价铝为燃料，天然矿物为氧化剂可合成耐火材料和涂料。例如，以方镁石、镁砂和铝为原料经反应 $3MgCO_3 + MgO + Al \rightarrow MgO + MgAl_2O_4 + C$，获得的耐火砖，用于冶金炉，耐火度 2 040 K，具有良好抗金属和渣的侵蚀性。

铝粉和 Co_3O_4 燃烧合成出含钴催化剂的 $CoO\text{-}CoAl_2O_4$ 陶瓷载体，用于石油热解。

3.2.6 以有机物为原料合成氧化物

以有机物为反应物的燃烧合成有两类原料。一类是氧化还原混合物（金属硝酸盐作氧化剂，有机物作燃料），另一类是氧化还原化合物（金属羟酸肼前驱体）。

以金属硝酸盐为氧化剂，有机物（尿素、羧酸、羧酸盐、肼类含氮有机物、氨基酸等）为燃料合成氧化物时，硝酸盐与有机燃料的配比要根据推进剂热化学理论，计算出氧化剂的总氧化价和燃料的总还原价，它们平衡时的系数就是燃料与氧化剂的摩尔比。

图 4.6-12 为硝酸盐和四甲基三嗪 TFTA 为原料，合成锆钛酸铅镧 PLZT 的工艺流图。

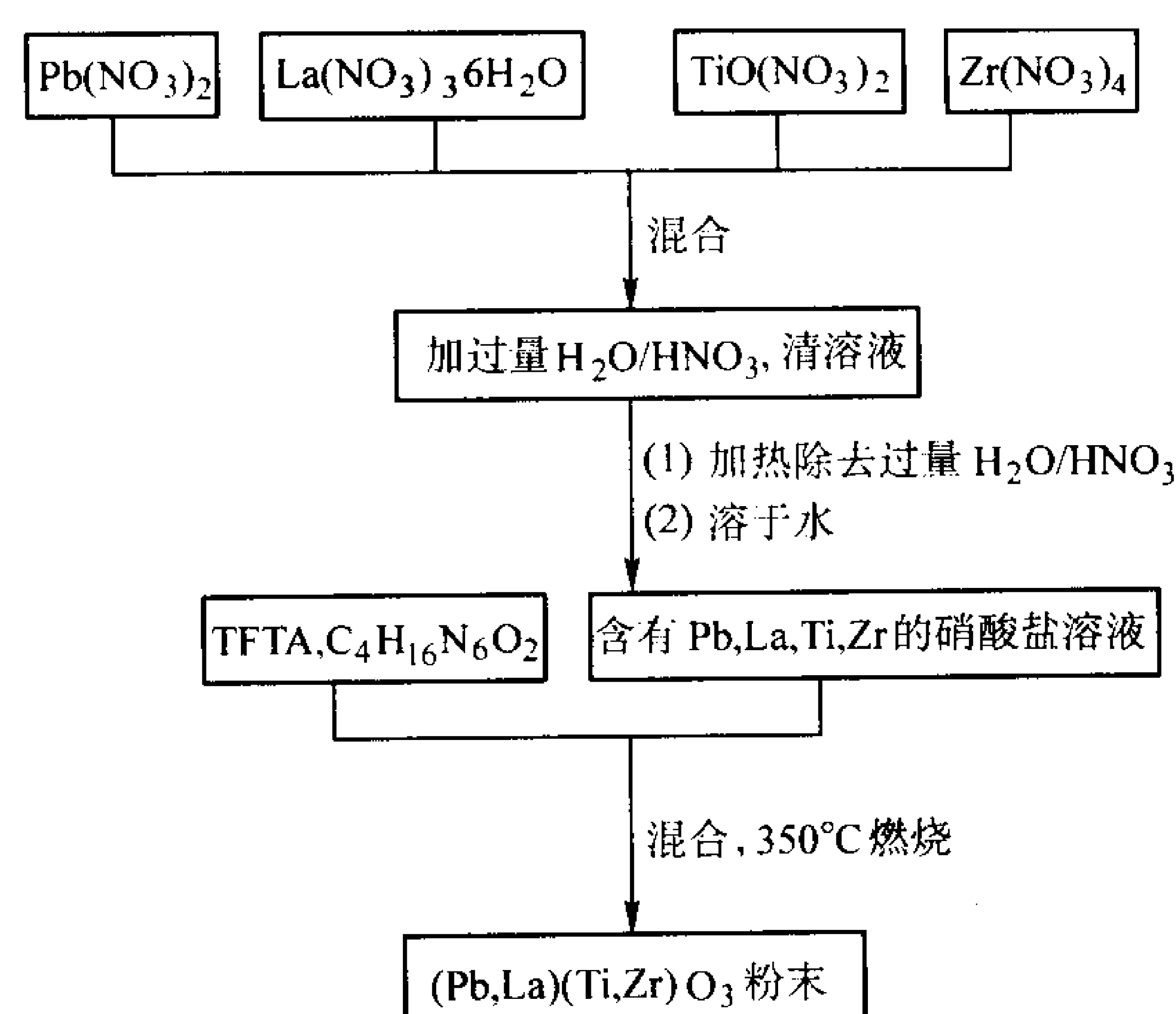


图 4.6-12 硝酸盐-有机物燃料合成氧化物的工艺流程图

以金属羧酸肼盐为前驱体分解燃烧合成氧化物的第一步是制备金属羧酸肼盐及其固溶体。合成 PLZT 的工艺流程如图 4.6-13 所示。

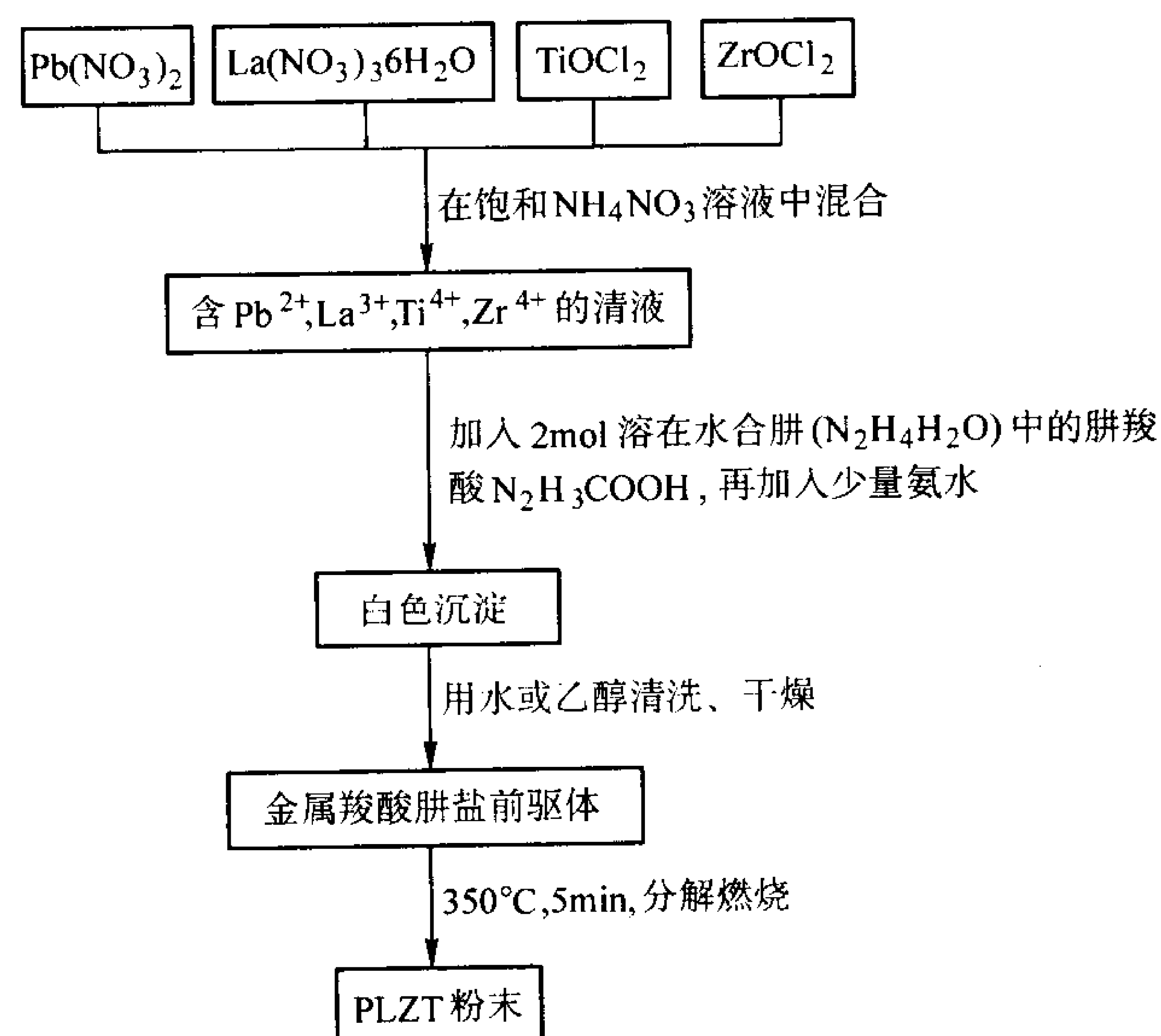


图 4.6-13 金属羧酸肼盐前驱体燃烧合成氧化物流程图

以上两种方法合成 $PbTiO_3$、PZT 和 PLZT 粉末的性能列出表 4.6-8。

表 4.6-8 两种方法合成 $PbTiO_3$、PZT 和 PLZT 粉末的性能

性能	$PbTiO_3$ A	$PbTiO_3$ B	PZT A	PZT B	PLZT A	PLZT B
比表面/$m^2.g^{-1}$	23.03	29.61	43.5	19.6	29.53	30.49
粒度(比表面换算)/μm	0.04	0.03	0.03	0.05	0.03	0.02
介电常数 K（25℃）	196	234	829	1 024	645	743
介电损失 δ（25℃）	0.02	0.02	0.04	0.03	0.07	0.04
压电常数 d_{33}（25℃）	34	45	276	335	—	—

注：A 为氧化还原化合物；B 为氧化还原混合物。

3.3 SHS致密化技术

3.3.1 SHS烧结

SHS烧结是反应物粉末或压坯在燃烧合成的同时，借自身放热进行烧结和致密化的技术。SHS烧结可采用3种不同的方式进行：在空气中；在真空反应器中；在充有反应气体的反应器中。前两者无外压力，后者则利用反应气体的压力。SHS烧结用于制备多孔材料、氮化物陶瓷和耐火材料等。

制备高孔隙度陶瓷，孔隙度可控制在40%～70%范围。影响因素有反应物组成、坯体结构、气体逸出体积速率和燃烧波处的液相状态等。SHS烧结的TiC多孔材料的孔隙度比粉末冶金法的高15%～20%，但同时强度也高。这可能与SHS高温下杂质气化和强烈烧结有关。

制备蜂窝状陶瓷时，将粉浆浇注法预制的蜂窝状坯进行烧结合成，就得到形状保持良好的蜂窝状制品，例如，Sialon陶瓷。蜂窝状制品可用作高温过滤器、催化剂及其载体。

SHS烧结技术最成功的应用是在高压氮下合成氮化物陶瓷。SHS烧结不必像常规技术那样添加烧结助剂，就可获得良好性能的氮化物陶瓷。例如，黑色陶瓷（Si_3N_4-SiC-TiN-C），其强度不随温度下降反而提高。SHS烧结法已合成出许多硼、铝、硅和钛的单相和多相氮化物陶瓷。

制备耐火材料和建筑材料：以天然矿物和固体废料为氧化剂、铝为燃料，在空气中燃烧合成具规则形状的砖。

3.3.2 SHS加压致密化

SHS加压致密化是在燃烧合成的同时，对处于热塑性状态的产物施加压力的致密化技术。施加压力可由机械力、介质压力等静载荷或爆炸冲击、锻击、脉冲电磁力等动载荷。

图4.6-14是SHS模压致密化装置图。在燃烧合成的同时，采用模压施压，实现成形和烧结致密化。操作时，将反应粉末装入压模中，驱动活塞施压，通电点火，燃烧和烧结后就获得致密制品。这种方法适于形状简单的硬质合金和金属陶瓷的制备。

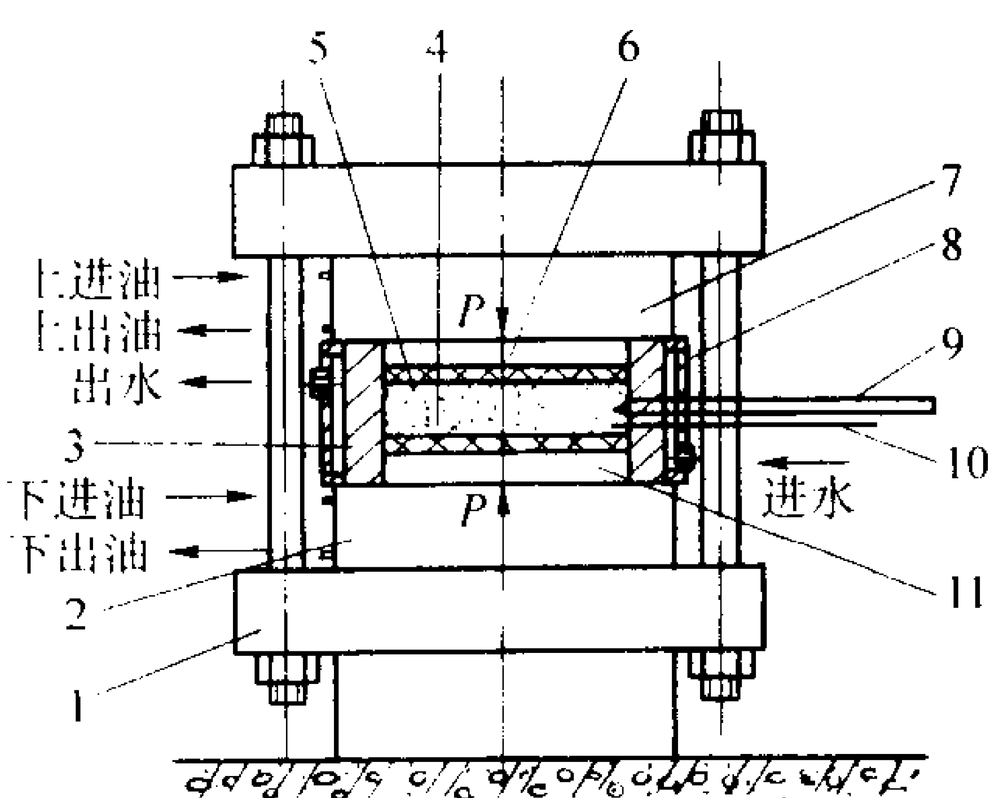


图4.6-14 SHS模压致密化装置

1—承力机架；2—下液压缸；3—压模；4—粉末坯体；5—绝热垫；6—上活塞；7—上液压缸；8—水套；9—点火装置；10—热电偶；11—下活塞

如果模腔内装入传递压力的砂子，反应坯块埋于砂子中，就形成SHS准等静压，可克服模压制品的方向性问题。对砂子的要求是：压缩性小、不易变形、传力性和绝热、保温性好。俄罗斯已用这种方法生产硬质合金件。当硬质合金件体积大于500 cm^3 时，其成本低于粉末冶金法。

此外，热爆加压法也试验用于TiC、TiB_2 等的制备。将反应料装入石墨模具中直接（如通电）或间接加热至整体几乎同时发生SHS反应，施加压力，就可获得较致密材料。机械力施压方式中，还有弹簧加压法。

图4.6-15是SHS气氛压力烧结致密化装置图。工作气体为氩气或氮气。该装置同常规热等静压机的主要区别是没有加热系统。操作时，将料坯放入承压容器内，点燃，充入高压气体进行合成和致密化。装置的工作压力一般为0.1～10 MPa。

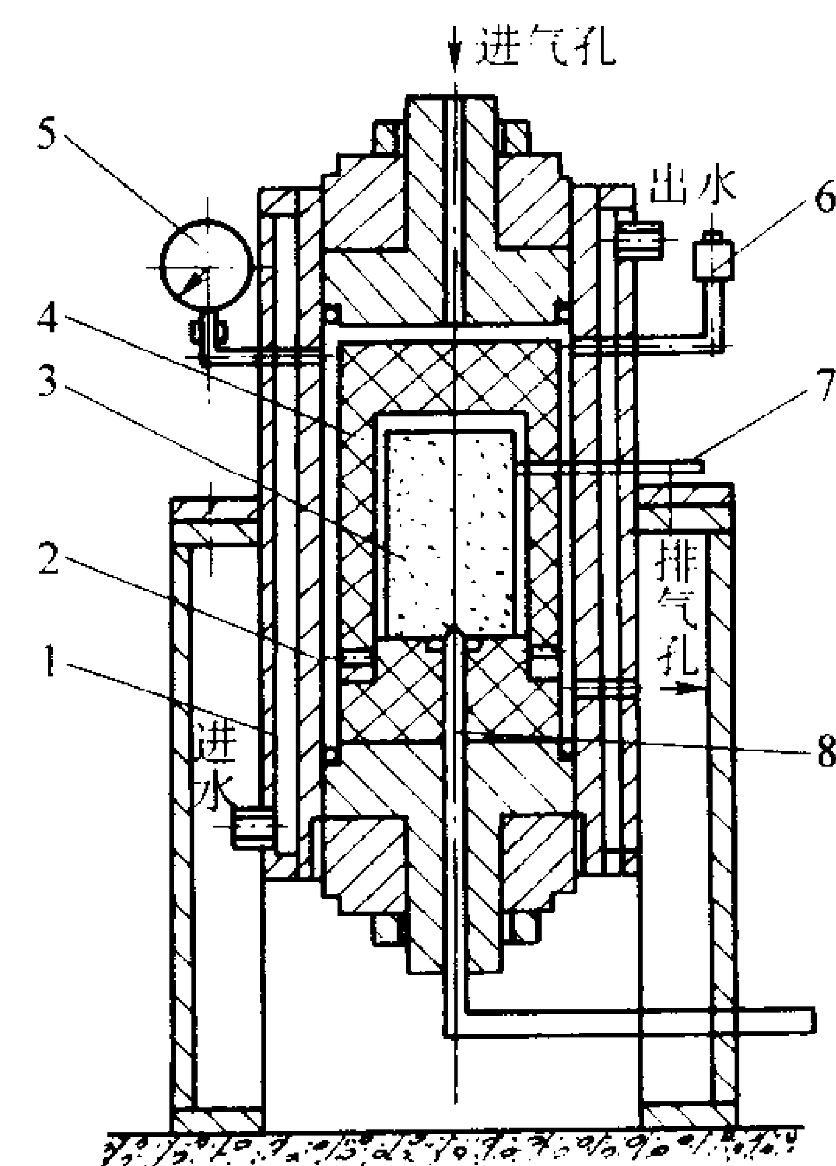


图4.6-15 SHS气氛压力致密化装置

1—水套；2—承压容器；3—坯料；4—隔热屏；5—压力表；6—安全阀；7—热电偶；8—点火装置

为了制取性能要求高的制品，例如，氮化硅叶片和六方氮化硼分流环，俄罗斯设计了SHS热等静压装置，可获得接近理论密度的产品。SHS热等静压装置类似于常规热等静压机，工作压力10～200 MPa，温度1 000～2 000℃（图4.6-16）。

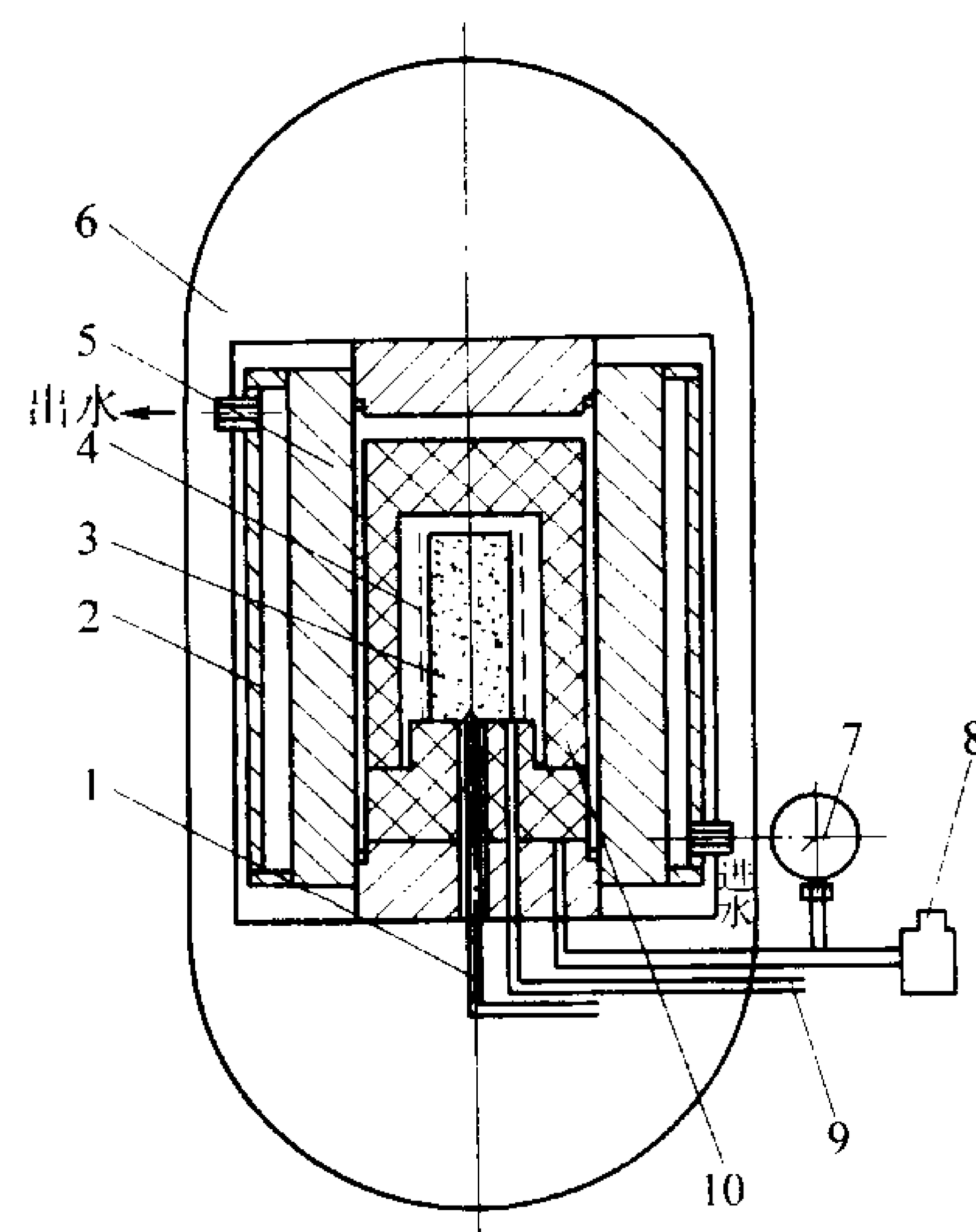


图4.6-16 SHS热等静压设备

1—点火装置；2—水套；3—粉末坯体；4—加热体；5—承压容器；6—承力框架；7—压力表；8—安全阀；9—热电偶；10—隔热屏

一些研究者也采用常规等静压装置或高压釜燃烧合成致密陶瓷、金属间化合物或复合材料。此外，液体也被用作传压介质。

SHS－爆炸冲击加载法是利用炸药爆炸冲击产生的高温高压诱发SHS反应并实现致密化。SHS－高速锻击加载法是在反应物被点燃发生燃烧合成的同时，利用高速锻压机锻击，使样品致密化。SHS－脉冲电磁力加载法是利用电磁力加压，使燃烧合成的样品致密。这些实验方法曾用于致密陶瓷、金属间化合物或金属陶瓷的合成。但试验样品仍存在百分之几的孔隙度、裂纹等问题。

3.3.3 SHS 特殊成形法

SHS 挤压法和 SHS 轧制法可直接燃烧合成条材、棒材和带材等型材。

SHS 挤压时，先将反应物料模压成形，表面包覆隔热层后放入模腔中。盖上带有点火的钨丝的模盖。当压机冲头与模盖接触时，通电点燃料坯。料坯从燃烧温度降到挤压温度时，启动压机挤压，将产品从挤压嘴挤出。挤压温度应相当于材料的最大塑性温度，并低于金属相的熔点。

SHS 挤压法制备的材料有 TiC-Ni 基、$TiC-Cr_3C_2$ 基和 TiB_2-Ti 基硬质合金电极材料，W-Ni-Fe 合金和 $MoSi_2$ 加热元件。$MoSi_2$ 在 1 600℃以上才具有塑性，但其绝热燃烧温度低于 1 670℃。反应物中加入铝热剂（$Al + MoO_3$）可提高燃烧温度到 1 900℃。反应物先压成密度 54% 的生坯，模具预热到 200 ~ 350℃，点火，经三道不同压下量的连续挤压，就得到 $\phi 3$ mm 的 $MoSi_2$ 基热元件。

SHS 轧制法已用于金属间化合物带材和薄板材的制备。反应粉料在 500℃以上温度真空脱气热处理后，点燃和真空轧制，可获得孔隙度低于 3% 的 TiAl 带材和板材。轧制速度要与燃烧速率协调。

3.4 SHS 冶金、涂层和焊接

3.4.1 SHS 冶金

SHS 熔铸发生在图 4.6-9 的第Ⅳ区。铝热还原合成的难熔化合物和氧化铝均被反应产生的高温熔化，形成熔体，通过铸造获得铸件。SHS 熔铸主要用于难熔化合物铸件的制备，例如，铬、钨、钼的碳化物和硼化物铸件。表 4.6-9 列出几种多组元高温反应体系。

表 4.6-9 多组元高温反应体系

反应物	最终产物	绝热温度/K	最终产物熔点/K
$2MoO_3 + 4Al + C$	Mo_2C	5 200	2 573
$3CrO_3 + 6Al + 2C$	Cr_3C_2	6 500	2 168
$WO_3 + 2Al + C$	WC	3 800	3 058
$2MoO_3 + 6Al + B_2O_3$	MoB	3800	2 823
$CrO_3 + 4Al + B_2O_3$	CrB_2	4 100	2 473
$2WO_3 + 6Al + B_2O_3$	WB	3 600	3 073
$MoO_3 + 14Al + 6SiO_2$	$MoSi_2$	3 200	2 293

这些体系的燃烧温度高于产物的熔点，产物处于熔化状态。由于难熔化合物和氧化铝的密度不同，在重力作用下发生相分离。当产物凝固过程的时间长于分离所需时间时，就可以完全分离。去除氧化物后就得到最终产物。离心力也是有效的相分离手段。由于高温时金属、氧化物的蒸发、气化，在大气压下常产生喷溅现象。加大外部气体压力或离心力可防止喷溅。金属难熔化合物铸件可直接应用，也可破碎成粉末应用。例如，Cr_3C_2 粉用于热喷涂，涂层的黏结强度、硬度和材料利用率分别是炉制 Cr_3C_2 粉的 1.35、1.4 和 1.2 倍。

SHS 熔铸技术也可用于金属间化合物和金属基复合材料的制备。SHS 熔铸 TiNi 形状记忆合金的工艺为：Ti 粉和 Ni 粉在 330 ~ 350 K 真空烘干，混合，压成圆柱，放入石墨坩埚并装入反应器中，通氩气，预热至 1 073 K，点燃，熔融产物在石墨坩埚中结晶。SHS 熔铸的金属基复合材料有 Al/TiC，Ni_3Al/TiC，Al/TiB_2 等。

SHS 熔铸涂层是将高放热反应原料置于钢基体表面，点燃后形成熔体并与基体产生冶金结合，得到涂层。燃烧温度应高于基体熔点，熔体要能与基体形成冶金结合。气体压力或离心力都可提高熔铸涂层质量。

Cr-Ti-C-Ni-Mo 和 Cr-Ti-C-Fe 涂层用于搅拌叶片、钻头等，寿命比传统材料高几倍以上。涂层厚 2 ~ 3 mm，过渡层 0.5 ~ 1.1 mm。过渡层主要成分为铬、钛的碳化物。

SHS 离心法是将离心力应用于 SHS 熔铸或 SHS 熔铸涂层的技术。SHS 离心法已用于制备复合材料（如内衬陶瓷复合钢管）、块体材料和涂层。

制备陶瓷内衬钢管的小型 SHS 离心装置示于图 4.6-17。制备内衬陶瓷钢管时，将铝热剂（$Fe_2O_3 + Al$）填装入钢管内，后者夹固在轴向离心机的型筒中，开动电机使钢管高速旋转，启动点火装置点燃反应物料，发生铝热反应，形成 Al_2O_3 和 Fe 的熔体。由于 Fe 的密度较 Al_2O_3 大，在离心力作用下，铁与钢管熔焊在一起，Al_2O_3 则在最内层，形成内衬氧化铝陶瓷复合钢管。复合管综合了氧化铝陶瓷和钢的优点，具有良好的耐磨、耐蚀和抗热冲击及抗机械冲击性能。该复合管在我国已开始产业化，广泛用于煤灰渣、矿粉、焦炭的输送。

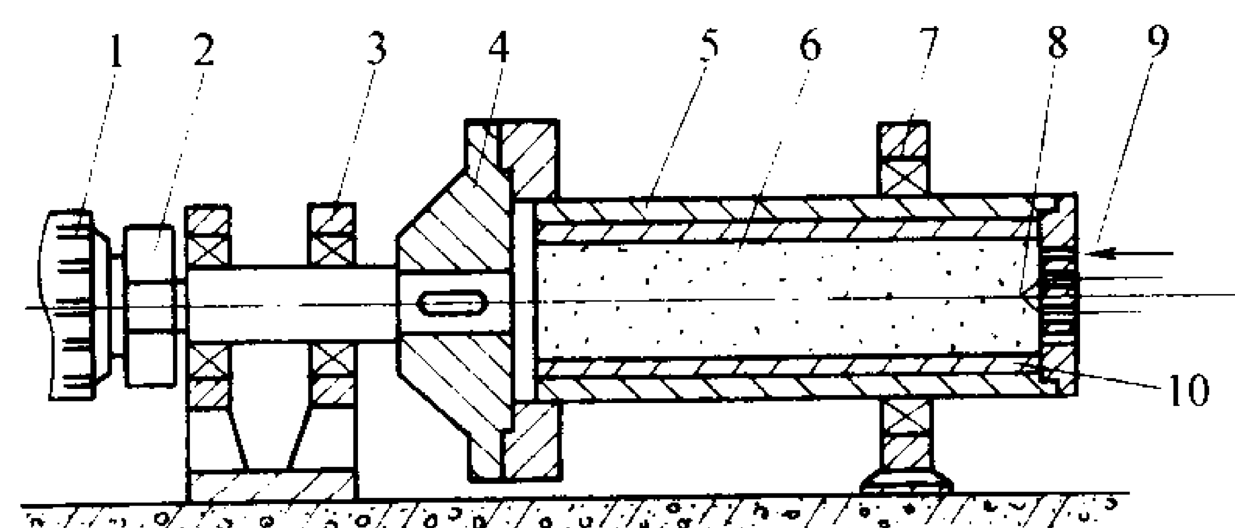


图 4.6-17 SHS 离心装置

1—电动机；2—联轴器；3—轴承座；4—卡盘；5—型筒；6—粉末；7—轴承支座；8—点火装置；9—进气；10—钢管

SHS 离心法也试验用于不锈钢内衬钢管、金属陶瓷内衬钢管、陶瓷内衬钛管的制备。

SHS 离心法制备熔铸块体材料和熔铸涂层时，采用径向离心机。SHS 径向离心法制备的熔铸 Cr-Ti-C-Ni-Mo 块体材料已用作高温冲头。制备的 Cr-W-C-Ni、Cr-Ti-C-Ni 涂层，耐磨性比常规 Sormite 合金高几倍。

SHS 离心法只限于复合直管的制备。复合弯管则需采用 SHS 重力法制备。

3.4.2 SHS 气相传输涂层

SHS 气相传输涂层是利用气体载体来输运反应原料，并在基体表面发生化学反应，使生成物沉积在基体表面的涂层技术。图 4.6-18 是 SHS 气相传输涂层装置示意图。

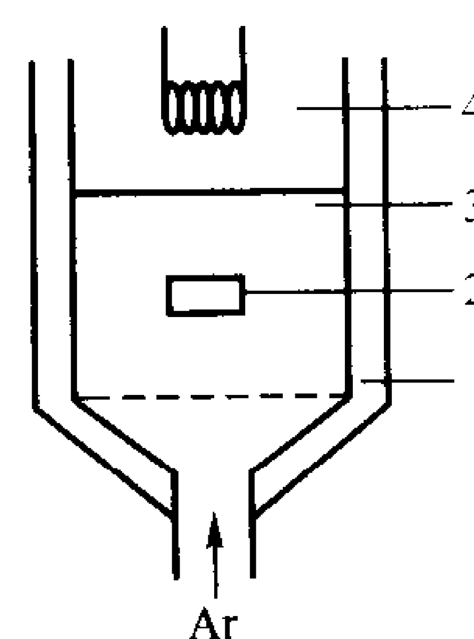


图 4.6-18 气相传输涂层装置示意图

1—反应室；2—工件；3—反应原料；4—点火线圈

工件埋在反应原料中，点燃，引发燃烧波。燃烧波总存在温差，在低温处，反应原料与气相传输介质反应，形成气相化合物，随后在高温处气相产物发生分解。这样，反应物就通过气相传输介质从一个地方转移到另一个地方。反应物与另一种反应物接触或工件表面接触而发生一系列反应。结果，在工件表面形成涂层。由于气相的参与，气相传输涂层

比通常的 SHS 反应速率快 5～6 倍。

该技术可在金属、硬质合金、陶瓷或石墨等基体表面制备硼化物、碳化物、硅化物或金属间化合物的涂层，以增强材料表面的耐磨、耐蚀性。不同反应原料采用不同的气体载体。例如，氢传输碳，卤素气体传输金属。在钢表面涂覆碳－铬涂层时，反应原料为 Cr_2O_3 + Al + C。在碳钢表面涂层的组织由里向外依次为：Cr、Al 在 α-Fe 中的固溶体、Cr_7C_3 和 Al_2O_3。涂层厚度 5～250 μm，硬度 HV1 500～1 700。

气相传输涂层兼有化学气相沉积 CVD 和扩散饱和表面改性 DS 的特点。涂层像 CVD 一样薄，又像 DS 具有较厚的过渡层。

3.4.3 SHS 焊接

利用 SHS 反应放热及产物进行焊接的装置示于图 4.6-19。操作时，可采用数层混合粉料构成梯度，加热引发 SHS，同时施压，进行焊接。SHS 焊接的特点是：可合成梯度材料焊接异类材料；焊接中可加入增强相；节能；可方便进行一次焊接和二次焊接；局部快速放热可减小母材的热影响。

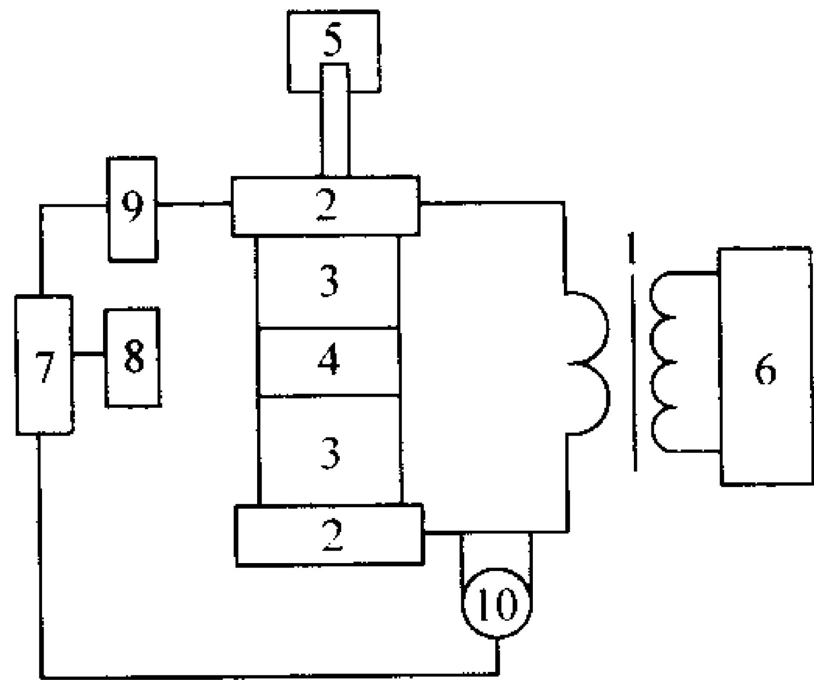


图 4.6-19 SHS 焊接装置示意图

1—变压器；2—电极；3—试样；4—焊料；5—气缸；6—电流控制系统；7—记录系统；8—光电二极管；9—位移探测器；10—电流表

利用 Ti、Mo 与 C、B 配成焊料，焊接钨、钼、石墨、不锈钢等的条件和结果列于表 4.6-10。

表 4.6-10 SHS 焊接条件及相应的接头强度

被焊材料	焊料组成（质量分数）/%	原坯相对密度	焊接电流/A·m^{-2}	焊缝区产物	焊接强度/MPa	断裂位置
W-Mo	Mo80，B20	0.77	600	Mo_2B_5	180～200	焊缝区
W-Mo	Mo64，B16，Cu20	0.85	850	Mo_2B_5-Cu	270～320	焊缝区
石墨-石墨	Ti86，C14	0.6	900	7TiC-3Ti	70	石墨
W-石墨	Ti86，C14	0.7	1 000	7TiC-3Ti	60	石墨
Mo-石墨	Ti86，C14	0.75	1 100	7TiC-3Ti	70	石墨
Nb-10X18H10T	Nb70.9，Ni10，C9.1	0.8	1 500	NbC-Ni	130～150	焊缝区
Zr-10X18H10T	Zr79.6，C10.4，Ni10	0.8	1 200	ZrC-Ni	90～110	焊缝区

陶瓷间的焊接，利用活性元素与陶瓷发生界面反应来改善产物与陶瓷的润湿性。用 Ti-C-Ni 粉末作焊料，焊接 SiC 陶瓷焊接压力 20～50 MPa，氩气保护，接头焊缝区抗弯强度达 98～128 MPa。

Ti + B 作焊料，焊接金属 Mo 与 TiB_2 陶瓷时，界面形成厚度 80～170 μm 的反应层，反应产物为 Mo_2B，Mo-TiB_2-Mo。焊件的抗拉强度为 20～40 MPa。

3.5 反应加工技术

3.5.1 反应球磨

球磨诱发化学反应合成材料的技术称为反应球磨。反应球磨过程有一个孕育期。根据孕育期后有无突然启动、快速发生的高放热反应，反应球磨可分为两类：有高放热的 SHS 反应球磨，无明显放热的反应球磨。

SHS 反应球磨过程经历 3 个阶段（图 4.6-20）。图中 *ab* 段为孕育期，球磨使粉末不断细化和充分接触，并获得足够的界面能和储存能，为 SHS 反应（*bc* 段），提供了条件。球－粉－罐间的剧烈碰撞，点燃局部 SHS 反应，并引发邻近处于临界状态粉末突然发生放热反应，大部分原料反应完毕。进一步球磨，未反应的粉末继续反应直至反应完成（*cd* 段）。

SHS 反应球磨的反应物的绝热燃烧温度不必大于通常的 SHS 热力学判据 1 800 K。金属－氧化物系的 T_{ab} > 1 300 K，高能球磨就可引发 SHS 反应。T_{ad} 越高，通常越易点燃。T_{ad} 与孕育期也有一定关系（见表 4.6-11）。

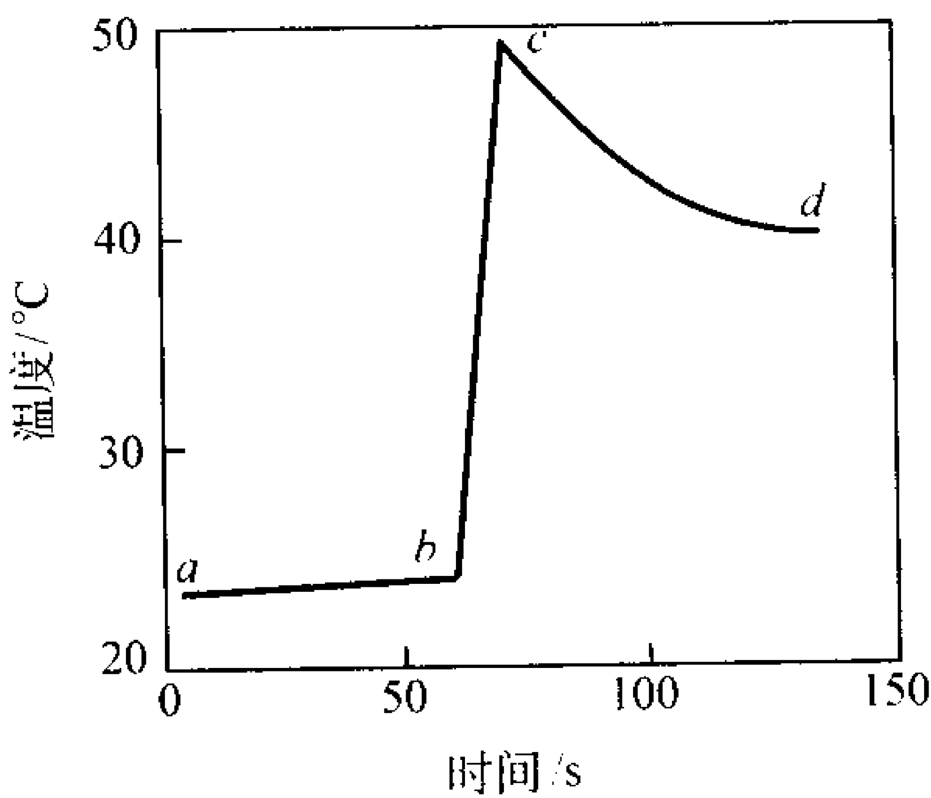


图 4.6-20 50Ni50Al 反应球磨热分析

表 4.6-11 金属－氧化物 SHS 反应球磨系的绝热燃烧温度 T_{ad} 和孕育期

反应体系	T_{ad}/K	孕育期/min
$3CuO + 2Al \rightarrow 3Cu + Al_2O_3$	5 151	15
$3Ag_2O + 2Al \rightarrow 6Ag + Al_2O_3$	4 914	86
$CuO + Mg \rightarrow Cu + MgO$	4 531	129
$ZnO + Ca \rightarrow Zn + CaO$	2 242	87
$CuO + Mn \rightarrow Cu + MnO$	2 227	43
$4CuO + 3Fe \rightarrow 4Cu + Fe_3O_4$	1 668	153

无明显放热的反应球磨系，可分为高放热系和低放热

（或吸热）系。难熔金属－氮系属高放热系。球磨时该系不发生高放热SHS反应的原因在动力学方面。例如，$Nb-N_2$反应球磨在常压流动的氮气中进行，氮量不足以产生强放热反应，而是通过缓慢的固－气界面扩散，氮逐渐溶入Nb中，经200 h才形成50%NbN。在氮气中球磨Fe-Ti、Cu-Ti等合成TiN-Fe、TiN-Cu也属此类。Fe-C、Co-C和Ni-C系属低放热或吸热反应系。球磨中发生反应的驱动力不是生成焓，而是储存能。球磨Ni-Ti-C、Ni-W-C等合成TiC-Ni、WC-Ni也属这类。

反应球磨已在制备弥散强化金属、纳米复合材料、稀土永磁和高熔点金属化合物方面得到应用。例如，铝粉、钛粉或锆粉分别与Y_2O_3粉反应球磨，形成Al_2O_3-Y_2O_3、TiO_2-Y_2O_3或ZrO_2-Y_2O_3复合弥散相强化的合金，如12Cr钢、MA957、MA956。氧化物尺寸10～40 nm，材料高温蠕变强度明显提高。球磨Ti-Si_3N_4系制备TiN/$TiSi_2$复合粉，热压成纳米复合材料，晶粒尺寸为100 nm。

3.5.2 超高压反应烧结

超硬材料金刚石和立方氮化硼（CBN）是共价键物质，烧结性差，一般的超高压烧结很难获得大尺寸的致密体。超高压反应烧结利用添加剂与金刚石或CBN间的反应，降低烧结温度和压力，可制备大尺寸致密材料。

静压超高压装置由油压系统、高压模具、加热系统和测试控制系统组成。常用高压设备为两面顶和六面顶压机。两面顶压机采用年轮式模具，通过同轴线上相向的硬质合金顶锤两面加压，形成高压反应腔。六面顶压机采用六个顶锤，作用于六面体叶腊石形成的高压腔。金刚石或CBN烧结时，同时施加压力和加热，烧结温度1 600℃左右，压力6 GPa左右。

金刚石的超高压反应烧结，采用碳化物形成元素（如钛、硅）作添加剂。烧结时，添加剂与金刚石表面的碳反应生成碳化物并将金刚石黏结起来。Ti-Si和Ti-Si-B是应用较多的添加剂。反应烧结金刚石多晶体和金刚石/硬质合金复合片已用作钻头、拉丝模、刀具等。

超高压反应烧结立方氮化硼，采用铝钛作添加剂。烧结时，当高压腔的温度超过铝的熔点后，引发Al-Ti的反应生成TiAl并放热，随后，TiAl熔化同CBN颗粒接触并与其表面氮、硼原子反应，生成TiN、AlN、TiB_2将CBN黏结起来，成为致密CBN烧结体。反应烧结立方氮化硼/硬质合金复合片用作刀具，加工淬火钢、淬硬铸铁、热喷涂材料等难加工材料，具有良好的切削性能。同其它陶瓷刀具比较，切削速度提高1～2倍，刀具寿命提高几倍到几十倍，也可进行断续切削和粗加工。

3.5.3 反应爆炸固结

反应爆炸固结是借爆炸产生的高压高温诱发粉末材料反应，直接合成致密材料的技术。反应爆炸固结多采用平面加载方式，有时也采用柱面加载方式。

平面加载方式利用炸药平面波发生器，推动平面飞片打击样品，并在其中形成平面冲击波，粉末在瞬时高压高温下发生反应并使产物固结。

冲击波做功使材料产生大量空位、位错等缺陷，发生大塑性变形，反应粉末紧密接触。同时，冲击波能量也转变为热量，使材料产生大温升，诱发反应并使合成材料致密化。

反应爆炸固结的影响因素有冲击条件（速度、压力、温度）、粉末特性、料坯密度和预热等。

3.5.4 反应铸造

反应铸造是铸造技术与SHS反应的结合。在反应铸造中，利用反应合成增强相。由于增强相是在金属液内原位生成，避免了表面污染和氧化，改善了与基体的结合，并能形成均匀分布的微米亚微米级增强相。反应铸造技术有气－液法、液－液法、固－液法等。

气－液法是指一反应组元以气体形式通入金属液中，与金属液中的某组元反应生成增强相，获得金属基复合材料。气体为含碳、氮气体，如CH_4、C_2H_2、CCl_4、NH_3和N_2。通常采用氩气作气体载体。金属液是铝液或镍液、铜液。金属液中含有强碳化物或氮化物形成元素，如钛、钽、铌、铬。已制备的复合材料有AlN-Al、TiC-Al、SiC-Al、TiC-Cu、TiC-Ni等。同时通入CH_4和NH_3，可得到AlN-TiC-Al。在制备TiC-Al时，将CH_4 + Ar通入Al-Ti液中。在1 300℃，出现Al_3Ti相，随后发生分解并生成更稳定的TiC，最后，Al_3Ti完全消失，冷却凝固后得到TiC-Al。TiC粒子0.1～3 μm，TiC的体积分数小于15%。

液－液法是将两种或两种以上金属液一起注入，其中所含特定元素相互反应生成增强相，从而得到颗粒增强复合材料。不同的金属液经过一定装置形成高速液流，在混合室中相互碰撞，反应生成增强相粒子。汇在一起的金属液，经保温、搅拌、促进反应完全和粒子分散均匀，最后浇注冷却，获得复合材料。这种方法已生产出TiB_2增强铜合金，用于电力工程。

固－液法将固相反应物料与金属液接触，相互反应生成增强相，获得颗粒增强金属基复合材料。其模式有两种：一种是将固相反应物料加入金属液中，如直接接触法、混合盐反应法；另一种是在负压下将金属液吸入反应物料中，如负压铸渗法。固相反应物料有单质元素、氧化物和盐。固－液法制备TiC-Al时，Ti和Al粉装入不锈钢管中，一端插入铝液中，另一端通过负压将铝液吸入，铝与钛反应生成Al_3Ti，得到Al_3Ti-Al复合材料。

3.5.5 反应涂层

反应涂层技术利用传统技术提供的热量，引燃预先布在基体表面的反应物料，通过反应形成涂层材料。反应涂层与SHS熔铸涂层的区别在于，它主要依靠外热，反应产物不完全熔化。目前开发的反应涂层有反应铸渗涂层、湿法粉末反应涂层、金刚石表面涂层和反应溅射涂层等。

反应铸渗法制备钢铸件的Al_2O_3增强铁基复合涂层时，将Fe_3O_4和Al粉制成糊膏，涂于型芯表面，经干燥，将钢液注入，渗入预涂层中并引发$Fe_3O_4 + Al \rightarrow Al_2O_3 + Fe$反应。脱模后退火，就得到涂层。

湿法粉末反应涂层是将反应粉料与黏结剂等制成混合物，用压缩空气喷涂（或手工刷涂）在基体表面，经干燥，加热（或辅以化学炉），引发SHS反应，形成涂层。例如，SiC-石墨涂层是将硅粉涂覆在石墨基体表面，外包以Ti + C化学炉料，加热引燃Ti + C及Si + C（石墨）的SHS反应，从而获得SiC涂覆石墨。

金刚石表面涂层是利用界面的反应，使金刚石表面金属化，形成金属－碳化物涂层。例如，将铜、钛、铝粉与金刚石混合，在真空1 000℃热处理，点燃Ti-Al反应，TiAl熔体与金刚石表面碳反应生成TiC，在金刚石表面形成内层为TiC外层为Cu-TiAl的涂层。涂层总厚10 μm，TiC层0.1 μm。

反应溅射涂层是在溅射过程中通过反应形成涂层的技术。例如，在Mo基体上制备$MoSi_xC_yN_y$涂层，以$MoSi_2$-SiC为靶标，利用交频磁控技术将其溅射到Mo基体上，电流频率13.5 MHz，工作室压强2.7×10^{-1} Pa，气氛为10%N_2-Ar，Ar为产生离子束工作气体。溅射过程中，$MoSi_2$-SiC与N_2反应，生成$MoSi_xC_yN_y$，沉积在Mo基体表面。

3.5.6 反应热喷涂

反应热喷涂技术是采用高放热系作为喷涂材料，利用传统热源熔化并引燃喷涂材料的反应，将合成出的熔滴经雾化喷射到基材表面，形成涂层。目前，反应热喷涂利用的热源

有电弧和等离子弧。

反应电弧热喷涂采用含有反应物料的金属管线即反应药芯线材作自耗电极。在电弧的作用下，电极熔化，引燃药芯的放热反应，熔融产物与金属外管熔合为熔滴，在外加压缩气流作用下，脱离电极并被雾化成细微熔粒向前喷射，在飞行过程中，反应物继续反应，当熔粒接触基材表面时，产生碰撞－变形－冷凝收缩，形成涂层。涂层颗粒之间，涂层与基材间，以机械结合为主，也有些部位产生了微区冶金结合。反应电弧热喷涂技术已制备出 TiB_2－不锈钢涂层和 Al_2O_3-Cr 涂层。

反应等离子喷涂以高放热反应系为喷涂粉末，采用常规气稳等离子设备进行喷涂。在热喷涂过程中同时完成材料合成和喷涂过程。由于硬质相原位合成，且反应放热可以使硬质相熔化，可克服常规等离子喷涂存在的硬质相难熔化且粗大、分布不均等缺点。当送粉气流将粉末送入高温高速等离子射流后，其温度迅速升至 2 000℃，发生放热反应并合成涂层材料，同时，喷涂粒子被等离子射流加速飞行。当喷涂粒子束撞击到基材表面时，发生碰撞－变形－冷凝收缩，形成涂层。涂层是富硬质相和富基体相的无数变形粒子互相交错，堆叠在一起的层状组织。涂层粒子之间，涂层与基体之间，仍以机械结合为主。但冶金结合的部位也很多。反应等离子喷涂已制备出 TiB_2-Fe、TiC-Fe、TiB_2-Cu 等涂层。

4 燃烧合成材料

4.1 金属间化合物

4.1.1 含铝金属间化合物

金属间化合物是高温结构材料和功能材料重要组元。构成金属间化合物的绝大多数金属元素之间的化学反应是强放热反应或中强放热反应。因此，燃烧合成已成为制备金属间化合物的方法之一。铝的金属间化合物具有良好的抗高温氧化和高温强度。燃烧合成已制备出 Ni_3Al、NiAl、Fe_3Al、Fe-Al、Ti_3Al、TiAl 和 ZrAl 等化合物。

Ni_3Al 和 NiAl 是近年受重视的高温结构材料。

合成致密 Ni_3Al 的方法有反应烧结、反应热压和反应热等静压等。由于 Ni-Al 系有 Ni_3Al、Ni_2Al_3、Ni_5Al_3 和 NiAl 等 5 个化合物，合成时控制 Ni_3Al 的纯度是很重要的。加热、加压的方式、速度和时机等对产物的纯度都有影响。要完全消除非 Ni_3Al 相较困难。反应热等静压的优点是，过程热损失少，可继续保持一定温度使中间产物转化为 Ni_3Al，有可能获得单相或均相组织。反应热等静压合成硼微合金化 Ni_3Al 材料时，在 800℃施加 104 MPa，30 min，得到全致密材料，其屈服强度 265 MPa，极限强度 722 MPa，延伸率 10%。反应热等静压的 Ni_3Al 基 IC218 合金，室温延伸率 39.8%，断面收缩率 28.9%。但是，燃烧合成的 Ni_3Al 材料室温塑性仍比熔铸合金差。这是原料粉末表面氧高所致，有待解决。

NiAl 的熔点和绝热燃烧温度都是 1 638℃。反应烧结或反应热压时发生 NiAl 熔融，得到铸态组织，且不能保持原有形状。因此，需加入预合金 NiAl 粉末作为稀释剂以获得等轴晶组织并保持样品的形状。反应热压或反应烧结的 NiAl，经热等静压可提高室温和高温性能。加 20% 预合金，反应烧结后经热等静压的 NiAl 合金，在 700℃ 拉伸强度为 191 MPa，而铸造 NiAl 合金只有 134 MPa。

NiAl 粉末作为涂层原料，显著提高基体金属在热冲击下的抗高温氧化性能。燃烧合成后经气流粉碎的 NiAl 粉的经济性优于传统氢化钙法 NiAl 粉。

Fe_3Al 和 FeAl，采用反应烧结法无法获得致密体。因为铝在铁的溶解度大于铁在铝中的溶解度，烧结时的不等量扩散造成反致密化现象。这两种化合物的反应放热也不足以使多孔产物致密化。采用反应热等静压法可获得致密材料。Fe-Al 系加入少量铬可改善其室温塑性。反应热等静压含 2%Cr 的 Fe_3Al，在 1 100℃保温 24 h，使 Cr 均匀化，后在 1 100℃、207 MPa 压力下热等静压，材料具有较好力学性能（见表 4.6-12）。反应热等静压含铬 Fe_3Al 的力学性能优于高铝 FeAl（见表 4.6-12）。

表 4.6-12 反应热等静压含铬 Fe_3Al 和 FeAl 的性能

合金	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%
Fe_3Al + 2Cr	884	1 100	5
Fe-50Al-5Cr	—	156	0.3
Fe-35Al-5Cr	—	594	4.2

燃烧合成 Ti-Al 系，很难获得很纯的单相 Ti_3Al 或 TiAl。此外，Ti-Al 系也存在不等量扩散的反致密化现象。燃烧合成时必须施压才能得到致密材料。采用燃烧合成法制备含 Ti_3Al 和 TiAl 的两相材料要比熔铸法简单。燃烧合成的 TiAl 粉末含氧量高，不利于合金的塑性。一种改进的方法称为浸透燃烧合成法，将高纯铝块置在钛粉坯上，在真空炉中升温至 620℃，铝溶化渗入钛粉中引发反应，得到以 TiAl 为主相和少量 Ti_3Al 的海绵体，粉碎成粉末。其含氧量 0.13% ~ 0.15%，低于雾化法粉末（0.14% ~ 0.20%）。

Zr-Al 是优良的吸气剂。燃烧合成的 Zr-16% Al 合金粉末比传统熔炼法便宜。而且，在 200 ~ 927℃范围内，其吸气性能也优于传统法。

此外，燃烧合成的含铝金属间化合物还有 RuAl、NbAl、PtAl、HfAl 等。

4.1.2 TiNi

TiNi 是应用广泛的形状记忆合金。传统 TiNi 合金采用熔炼法制备。燃烧合成法试图直接反应合成 TiNi 合金铸锭。但是，燃烧合成产物中 Ti_2Ni、Ti_4Ni_2O 等杂质相难以消除。改进的工艺是，燃烧合成 TiNi 自耗电极，经重熔提纯和压力加工成材。这样，可省去传统制备自耗电极的设备，且电极熔点由传统自耗电极的 1 800 ~ 2 000℃ 降至 1 240 ~ 1 360℃，节省能源。

燃烧合成 TiNi 自耗电极的方法是：钛粉、镍粉在 60 ~ 80℃真空中烘干，按化学计量混合，装入反应筒中，经振实至一定密度放入炉内 270 ~ 350℃预热后热爆合成，在 780 ~ 900℃，1 m 长电极棒只需 1 ~ 2 min反应完毕，得到多孔 TiNi。合成的 TiNi 自耗电极，在氮气保护下，在铜坩埚中熔化后铸锭，经热轧（空气中 850 ~ 900℃）成 0.1 mm 带材，再经挤压、锻打，轧成薄板或拔成丝。表 4.6-13 列出燃烧合成 TiNi 合金的性能。

表 4.6-13 燃烧合成法 TiNi 合金性能

合金成分（质量分数）/%	记忆性能		−186℃下的力学性能			150℃下的力学性能		
	形状恢复温度区间/℃	恢复程度/%	$\sigma_{0.1}$/MPa	σ_b/MPa	δ/%	$\sigma_{0.1}$/MPa	σ_b/MPa	δ/%
Ti-53.58Ni	70 ~ 120	88	360	1 140	21	240	680	24
Ti-54.07Ni	70 ~ 120	85	410	1 200	20	260	770	27
Ti-54.57Ni	60 ~ 90	85	420	1 300	20	260	840	24
Ti-55.06Ni	60 ~ 90	85	540	1 350	20	350	840	22
Ti-55.56Ni	10 ~ 90	88	140	1 460	19	580	1 140	16
Ti-56.05Ni	− 20 ~ 30	90	300	1 580	15	—	—	—

4.1.3 金属间化合物基复合材料

反应热等静压的 NiAl 基和 TiAl 基复合材料具有较好力学性能。

TiB_2 颗粒在 NiAl 基复合材料中，可细化 NiAl 晶粒，提高强度。例如，加入 15%（体积分数）粒度 13 μm 的 TiB_2，NiAl 基体的晶粒尺寸由 30 μm 细化到 5 μm，室温压缩屈服强度由 890 MPa 提高到 1 060 MPa。当 TiB_2 的体积分数增到 20%时，室温压缩屈服强度进一步提高到 1 350 MPa。若采用更细的 TiB_2 颗粒（3 μm）强化 NiAl，显著提高其高温强度。20% TiB_2-NiAl 材料，在 700～800℃，抗拉强度和屈服强度提高 50%～100%，700℃抗拉强度达 350 MPa，断面收缩率略有下降。

陶瓷晶须和颗粒同时增强的 NiAl 材料，具有更好的高温变形抗力。例如，15% Al_2O_3 晶须（长径比 7.4，直径 2～20 μm）和 10% TiB_2 颗粒增强的 NiAl，热压后热等静压，得到全致密复合材料。在 1 027℃，其变形抗力比 NiAl 提高近 1 倍。

反应热等静压的 TiB_2 颗粒增强 TiAl 复合材料，试验了两种 TiB_2 加入方式。一种是加入粒度 1.17 μm 的 TiB_2 粉。另一种是加入粒度 0.87 μm 硼粉，通过钛、硼反应原位生成 TiB_2。铝粉和钛粉粒度均为小于 44 μm。当 TiB_2 体积分数为 5%或 10%时，在 1 050℃加压 160 MPa 获得 TiB_2-Ti_3Al-TiAl 材料。加入 10% TiB_2 粉的材料室温压缩屈服强度 847 MPa，应变 16%。而原位反应形成 TiB_2 的材料，屈服强度 785 MPa，应变为 21%。随 TiB_2 体积分数增加，压缩屈服强度提高，断裂应变降低。

4.1.4 其他金属间化合物

Mg_2Ni、$LaNi_5$ 和 FeTi 是贮氢合金。Mg_2Ni 已有工业应用。熔炼法生产 Mg_2Ni 时，由于镁大量蒸发，需要多次补镁重熔。燃烧合成法采用粗镁粉（117 μm）和细镍粉（2～3 μm）混合后等静压成生坯，在 777～827℃保温进行燃烧合成。合成后，样品的质量损失只有 0.5%。损失的物质不是镁，而是少量杂质 $Mg(OH)_2$ 和残留水分。Mg_2Ni 的熔点为 760℃，燃烧最高温度也达 760℃，反应产物是液相，镁和 Mg_2Ni 的损失很少。合成产物主相为 Mg_2Ni，但有少量未反应的镁和镍。提高 Mg_2Ni 的纯度是有待解决的问题。

TiPd 和 $Ti_{50}Ni_{50-x}Pd_x$ 是形状记忆合金。TiNi 合金中的镍全部或部分被钯取代后，可提高其转变温度和形状记忆性能。燃烧合成 Ti-Ni-Pd 合金，采用粒度小于 44 μm 的钛、镍、钯原料粉，混合后压成相对密度 68%～72.5%的坯块，燃烧反应时的高温使产物熔化，形成近全致密铸锭，后在 800℃轧成 0.5 μm 薄板。$Ti_{50}Pd_{50}$ 的马氏体转变温度最高，为 459～427℃。$TiNi_{27}Pd_{23}$ 合金的马氏体转变温度在 50～25℃之间。材料由 $TiNi_{1-x}Pd_x$ 主相和 $Ti_2Ni_{1-y}Pd_y$ 次相组成。在 Ti-Ni-Pd 三元系中，Ti-Pd 的反应比 Ti-Ni 的反应更容易。因此，在主相 $TiNi_{1-x}Pd_x$ 中，分布着较多的钯，往往多于化学计量值。

4.2 陶瓷

4.2.1 碳化物

燃烧合成的碳化物有 TiC、SiC、WC、W_2C、V_8C_7、Mo_2C、TaC 及 Ti-Si-C、Ti-Al-C、Ti-Cr-C 等单元和多元碳化物。

TiC 具有高硬度、高熔点和良好的导电导热性。俄罗斯已建成年产 1 000 t 的燃烧合成 TiC 生产线。TiC 粉主要用作磨料。燃烧合成的 TiC 为颗粒团聚体。在研磨过程中，团聚体被分散、破碎。因此粗磨和细磨可一步完成。TiC 单晶可用作放射阴极材料。采用燃烧合成的 TiC 粉制成坯，经区熔法制备 TiC 单晶，可避免传统 TiC 粉中钨的污染，且氧、氮含量低，纯度达 99.99%，比其它方法高一个数量级。SHS 法可制备 TiC 多孔材料和催化剂载体。钛、碳反应物中加入易气化添加剂，可提高 TiC 多孔体的气孔率。当以硼砂为添加剂时，可得到大开孔尺寸的泡沫陶瓷。将钛、碳反应物压坯置于真空中匀速加热，热爆合成的产物可保持压坯的原有形状和尺寸，得到孔隙尺寸可控的双层膜结构材料，可用作水净化过滤器。其选择层厚 200～250 μm，孔隙尺寸 0.1～0.15 μm，基体层厚 5～6 μm，孔隙尺寸 14～15 μm。以高聚物作造孔剂，可制备用作催化剂载体的多孔材料。在反应物中加入钴、镍金属，可在 SHS 过程中实现催化剂和载体的同步合成。钴、镍催化剂分布在载体表面。致密 TiC 的制备方法有反应热压、SHS-加压法等。

燃烧合成 SiC 的绝热燃烧温度为 1 800 K，在室温难以引燃，需加补充能量来合成，如预热、利用镁热或强氧化放热剂 KNO_3 等。燃烧合成的 SiC 粉加入 0.5% B + 1.0% C 烧结助剂，在 2 200℃烧结 1 h 可得到密度 97%的致密 SiC。在合成前，烧结助剂加入硅、碳粉中，在 SiC 形成和析出的过程中能与 BxC 达到纳米级混合。SiC 材料比传统热压 SiC 具有更高的断裂韧性，分别为 5.22 和 4.80 $MPa \cdot m^{1/2}$。利用 Ti-C 化学炉，进行冲击波烧结 SiC，可获得细晶 SiC 致密材料。冲击波首先引发 Ti-C 的燃烧波，强化了冲击波烧结过程，材料的显微硬度比单纯冲击波烧结 SiC 高 10 GPa。工业上广泛应用的反应烧结 SiC 是由 α-SiC 粉末和石墨混合压成压坯，加热使之与液态硅接触，硅与石墨反应生成 β-SiC，再与原坯中的 α-SiC 结合而成。反应烧结温度约为 1 400～1 600℃。反应烧结 SiC 的密度、抗弯强度和抗压强度分别为 3 050 kg/m^3、200 MPa 和 500 MPa。反应烧结 SiC 中残留 8%～20%的游离硅，限制了其高温应用。一种燃烧熔渗法制备的 SiC-C 材料，可望在高温应用。将硅粉和碳粉分别制成压坯，置于两电极之间，通电后在硅坯周围放电，使硅熔化并与下部的碳坯反应，熔融硅继续下渗，完成燃烧熔渗过程，获得 SiC 包覆的碳材料。

除了 TiC、SiC 外，SHS 还可制备 WC、W_2C、V_8C_7、Mo_2C、TaC 等材料。它们具有类金属的导电性、导热性、顺磁性和高温稳定性，可望用作催化剂和载体。钨和钼的碳化物有很高的催化活性，有望取代贵金属催化剂。燃烧合成 WC 大尺寸坯体，经几天缓慢结晶可获得 3 mm 的 WC 单晶。燃烧合成的 V_8C_7，经区熔可得到 V_8C_7 单晶。

SHS 法还可合成出性能优异的多元碳化物，例如，同时具有金属的延性、导电导热性及陶瓷的耐高温抗氧化性的 Ti_3SiC_2。但是，Ti-Si-C 三元系中反应较复杂，只有适当控制配比和燃烧参数，才可能合成出纯的 Ti_3SiC_2。

4.2.2 氮化物

燃烧合成氮化硅粉同常规硅粉氮化法比较，具有氮含量高、氧含量低的优点。为获得 α-Si_3N_4，应在硅粉中加入 α-Si_3N_4 作为晶核和稀释剂，降低燃烧温度，避免 α→β 转变。加入卤化铵，可在 4～30 MPa 氮中燃烧，得到 88% α-Si_3N_4 粉。改善 SHS 氮化硅粉烧结性和陶瓷性能的一种方法是，燃烧合成氮化硅基固溶体。例如，硅粉中加入 4% Al + 6% Y_2O_3，在氮中合成的氮化硅基固溶体粉在 1 600～1 650℃烧结接近完全致密。连续化悬浮燃烧合成法可望实现氮化硅粉的低成本规模生产。在几百 MPa 氮中燃烧合成氮化硅，可实现等静压烧结致密化。在硅粉中加入其他相，在高压氮中燃烧可获得氮化硅基致密陶瓷。其性能高于纯氮化硅陶瓷。表 4.6-14 列出 Si_3N_4-SiC、Si_3N_4-SiC-TiC 和 Si_3N_4-SiC-TiN-C（黑陶瓷）的性能。黑陶瓷不用烧结助剂，其强度不随温度升高而下降，反而提高。且其摩擦系数低，可用于摩擦副，高温轴承等。

表 4.6-13 燃烧合成氮化硅基陶瓷性能

性能	Si_3N_4-SiC	Si_3N_4-SiC-TiN	黑陶瓷
密度/kg·m^{-3}	3 020 ~ 3 250	3 050 ~ 3 250	3 050 ~ 3 400
孔隙度/%	8 ~ 10	8 ~ 15	< 1 ~ 15
弹性模量/GPa	180 ~ 194	194 ~ 200	180 ~ 250
洛氏硬度 HRA	85 ~ 93	85 ~ 93	85 ~ 93
维氏硬度/GPa	6.1 ~ 11.3	6.1 ~ 11.3	6.1 ~ 14.6
抗弯强度（室温 ~ 1 773 K）/MPa	300 ~ 430	300 ~ 430	300 ~ 650
断裂韧性/MPa·m$^{1/2}$	2.5 ~ 4.9	2.5 ~ 4.9	2.5 ~ 5.0
导热率（600 ~ 1 100℃）/W·(m·K)$^{-1}$	—	18	75.6 ~ 84
热稳定性（水冷，1 523 ~ 1 533 K）/次	40 ~ 60	—	~ 60

采用 Si、Al、Al_2O_3、β-Si_3N_4 粉为反应物，在 3 ~ 10 MPa 氮压下，可燃烧合成出赛隆（Sialon）。其中，20% β-Si_3N_4 作为稀释剂加入。以硅、Si_3N_4、AlN 为原料，在 10 MPa 氮气中合成的 β-Sialon 粉，经球磨，1 200℃煅烧 2 h，再在1 900℃、180 MPa、氩气中热等静压 3 h，可得到密度大于 99.5% 的致密材料。其强度在 1 000℃以下保持在 600 ~ 700 MPa。SHS 法制备赛隆多孔材料时，先将反应物浇注成蜂窝状坯体，后在氮气中燃烧，产物为形状保持良好的蜂窝状赛隆陶瓷。其高温强度高于 Al_2O_3 多孔陶瓷，可用作高温过滤器、催化剂、载体和金属冶炼容器。

六方氮化硼（HBN）粉多采用镁热还原法合成，以 B_2O_3 和 Mg 为原料在氮气中燃烧合成。产物经酸洗去除 MgO 后就得到六方氮化硼粉。硼粉在氮中燃烧合成法，由于成本高，多不用于制备 BN 粉，而是直接制备致密或多孔材料。硼粉和添加剂预成形坯体，在 10 ~ 200 MPa 氮气中燃烧，就得到氮化硼基陶瓷。表 4.6-15 示出 SHS 烧结 BN 和 BN + SiO_2 陶瓷的性能。六方 BN 的熔点高，热稳定性、介电性、润滑性和耐磨性好。SHS 烧结六方 BN 陶瓷可用于 1 800 ~ 2 000℃的真空和惰性气体或含铝蒸气介质或金属熔体中。BN + SiO_2 陶瓷用作电机绝缘材料，在苛刻环境中，其寿命比传统 Si_3N_4 材料长。

表 4.6-15 SHS 烧结氮化硼陶瓷的性能

特性	HBN	HBN-SiO_2
化学组成（质量分数）/%	N < 0.5，B_{free} < 0.5 B_2O_3 < 0.3，C_{total} < 0.5	BN-74%，SiO_2-26%
密度/kg·m^{-3}	1 500	1 850
热导率/W·(m·K)$^{-1}$	373 K 时 84， 873 K 时 33.6	873 K 时 33.6
介电常数/F·m^{-1}	3.1	6.0
介质损耗 tanδ（f = 1 MHz）	0.003 4	0.36
电阻率/Ω·m	2×10^8	1.3×10^8

氮化铝是高导热材料。铝粉中加入 33% AlN 粉稀释剂，在含 1% Ar 稀释剂的氮气 0.5 MPa 压力下，可燃烧合成出粒度 1 μm 的 AlN 粉。燃烧合成的 AlN 粉已用作硅有机结合剂密封胶的导热填料，用于电子工程。该密封胶的导热系数和强度是同类产品的 1.5 ~ 2 倍。SHS 氮化铝粉经热压可得到高导热和强度的致密基板材料。

4.2.3 硼化物和硅化物

对燃烧合成 TiB_2 的研究较多。传统碳热还原法合成 TiB_2 时，B_2O_3 损耗大，能耗大。燃烧合成 TiB_2 效率高，可得到纯度大于 99.5% 的 TiB_2，更适合作合成单晶的原料。SHS TiB_2 原坯料不含阻碍单晶生长的金属杂质，生长速率达 8 ~ 9 cm/h。TiB_2 烧结性差。采用 SHS-准等静压法，以粒度 < 40 μm 钛粉和无定形硼为反应物，在 3 GPa 压力下，可在几秒钟内得到密度 95% 的 TiB_2 材料。TiB_2 与碳化物的相容性好，常作为添加剂制备高性能复相陶瓷。例如，以钛和 B_4C 为反应物燃烧合成 TiB_2/TiC，在 1 850℃热压，可得到 98% 密度的陶瓷，而常规混合粉在相同热压条件下才能达 93.6% 密度。SHS 法的 TiB_2、NbB_2 也是良好的催化剂，用于化工。$MoSi_2$ 具有陶瓷的高熔点和抗氧化性，又有金属的导电性和高温塑性。SHS 加压法制备的 $MoSi_2$ 热元件已工业应用。Mo-Si 的绝热燃烧温度为 1 670℃，而 $MoSi_2$ 在 1 600℃以上才有塑性。体系中需引入铝等，在燃烧时形成低共熔相，使结晶温度降低，拓宽加压温度和时间。$MoSi_2$-8% Al_2O_3 和 $MoSi_2$-8% SiO_2 热元件，比传统粉末冶金法 $MoSi_2$ 具有更稳定的伏 – 安特性。为了提高 Mo-Si 的燃烧温度，也可加入铝热剂 Al + MoO_3。表 4.6-16 列出 SHS 挤压和 SHS 轧制法 $MoSi_2$ 热元件的性能。$MoSi_2$ 也是潜在高温结构物材料。以硅、钼、碳粉和 SiC 晶须为原料，反应热压制备的 SiC 颗粒和晶须共同增强的 $MoSi_2$ 复合材料，抗弯强度高于 $MoSi_2$，强度随温度的升高而提高。

表 4.6-16 SHS $MoSi_2$ 热元件的性能

性能	片状加热体	棒状加热体
最高工作温度/K	2 173	2 153
电阻率/Ω·m		
(293 K)	58×10^{-5}	62×10^{-5}
(1 923 K)	340×10^{-5}	360×10^{-5}
短周期使用次数	250	221
长周期使用次数	170	140

4.2.4 氧化物

燃烧合成的氧化物材料有铁氧体、高温超导体、电子陶瓷、催化剂及载体、耐火材料和建筑材料。

以铁作燃料，空气或氧气、过氧化物为氧化剂，加入其他氧化物，燃烧合成得到尖晶石型铁氧体。由于燃烧温度高，铁氧体化程度高，可省去传统工艺的高温焙烧工序，降低成本。合成的铁氧体粉经成形和烧结就得到致密材料。SHS 已制备出多种软磁和硬磁铁氧体，工业上有应用。几种 SHS 铁氧体的性能见表 4.6-17。

表 4.6-17 SHS 铁氧体的性能

铁氧体	起始磁导率/H·m^{-1}	居里温度/K	电阻率/Ω·m	平均粒径/μm
MN2500（Mn-Zn）	2 500	473	100	6.8
NN600（Ni-Zn）	600	473	10^5	6.5
BaO·$n$$Fe_2O_3$		773	10^5 ~ 10^7	8.0

SHS 可制备高温超导陶瓷 $LnM''_2M'_3O_y$（Ln = Y、Sc、La，M'' = Ba、Ca、Cr，M' = Cu，Cu + Ag，y = 6 ~ 8）。例如，重量比 YH_2 : BaO_2 : CuO_2 = 13.61:50.68:35.71 的粉料，在加入 20% 氧气的空气中燃烧合成，后在氧中冷却至室温，产物含 98% 超导相 $YBa_2Cu_3O_7$，晶粒尺寸 5 μm，孔隙度 50%。产物

再在氧气中930℃煅烧8 h后，获得较致密的Y_{123}相材料，Y_{123}含量99%，氧含量6.93%，转变温度93.5 K。

SHS法可制备光电子材料、压电陶瓷、介电陶瓷。以钇、铝、铬、铕的硝酸盐同尿素为原料，低温燃烧合成的YAG: Cr^{3+}和YAG: Eu^{3+}，可发光，经热处理提高发光强度，作光电子材料。以有机物为原料，可合成一系列介电陶瓷和压电陶瓷$PbTiO_3$、PZT、PLZT-BT、PEN-PT。燃烧合成的铋钒酸盐、铋铁酸盐可用作气敏和光敏材料。

过渡金属铜酸盐和金属－尖晶石－氧化物是两类燃烧合成的催化剂及载体。过渡金属铜酸盐是指$Ln_xMe_yCu_ZO_n$（Ln＝La、Y、Bi、Ga，Me＝Ca、Ba、Sr)，其合成方法类似于高温超导陶瓷。这类催化剂利用其化合价和组成的可变性及半导体性，吸附气体中的氧，促进氧、氢原子的迁移和电子的传递，用于甲烷的氧化脱氢裂化。金属－尖晶石－氧化物催化剂及载体，以金属为燃料，过氧化物为氧化剂，并加入其他氧化物，燃烧合成含钴、镍、铜、铬、铁、钒、镁、硅、锰、铝等的催化剂及载体，用于石油裂化。以铝、Co_3O_4为原料合成的Co-$CoAl_2O_4$-CoO系催化剂的性能与钴含量有关。当含钴量为28%时，石油裂化氢的产出率达90%。

采用低品位铝粉为燃料，铬铁矿、镁砂、白云石等为氧化剂，模压成形后，在炉内预热点燃，可得到规则形状的耐火砖。例如，以镁铁矿为原料的耐火砖的耐火度大于2 043 K，剪切强度10 MPa。SHS还可在高炉内直接形成整体炉衬。以鳞片状铝粉、铬铁矿和硫酸铝为原料，制成浆料涂覆在炉内工作面上，在硬化后烘炉，升温点火，当涂层温度升高并稳定后，炉子就可装料工作。这种涂层大大缩短烘炉时间，涂层耐火度达1 800℃，压溃强度68 MPa，孔隙度35%。

以铝、镁为燃料，砂子、黏土、固体废料为氧化剂，在空气中燃烧，可合成高强耐磨地板砖等建筑材料。

4.3 硬质合金和金属陶瓷

4.3.1 直接合成硬质合金

SHS在硬质合金生产中的应用主要有两方面：直接合成硬质合金和合成复式碳化物及碳氮化合物粉末。

俄罗斯开发了SHS准等静压合成硬质合金的技术，即将反应物压坯埋入装有砂子的模具中，燃烧时加压，直接得到近终形的致密硬质合金。表4.6-18为STIM系列硬质合金的组成和性能。

表4.6-18 STIM系列硬质合金的组成和性能

合金牌号	基本组成	密度/$g\cdot cm^{-3}$	平均晶粒尺寸/μm	硬度HRA	抗弯强度/MPa	应用
STIM-B/3	(TiC-TiB_2) + Cu	4.94	5～7	93.5	700～800	切削刀片
STIM-2	TiC + Ni	5.50	5～7	90	1 000～1 100	装甲板
STIM-2A	TiC + (Ni-Mo)	6.40	1～2	87	1 600～1 800	抗压工具
STIM-3B	(TiC-Cr_3C_2) + Ni	5.37	3～4	92.5	800～1 000	切削刀片
STIM-B	(TiC-Cr_3C_2) + 钢	5.40	2～4	92.5	700～800	量具
STIM-4	TiB_2 + Ti	4.20	1～2	86	1 200	抗热震部件
STIM-5	(TiC-TiN) + (Ni-Mo)	5.80	1～2	91.5	1 200～1 400	切削刀片

TiC-TiB_2-Cu合金强度不高但红硬性好，其切削性能与陶瓷刀具相似。TiC-Cr_3C_2-Ni合金的抗氧化性好，在1 100℃的抗压强度600 MPa，用作高温压模，其寿命比传统合金高几倍。TiB_2-Ti合金中，由于TiB_2与Ti的热胀系数和导热性匹配好，具有极好的抗热冲击性，在1 000℃水淬的热循环次数比普通硬质合金高一个数量级，耐蚀性和综合性能也好，可用作抗热震部件。苏联已制备出外径247 mm内径150 mm重12 kg的轧辊，用于非铁金属的轧制。

SHS法也有其局限性：只适于制备放热性高的Ti-C系基合金；制备细晶粒合金较困难；只适于制备大尺寸硬质合金，据估算，当制备体积大于500 cm^3时，其成本才明显低于粉末冶金法。也曾试验反应热压、反应烧结、SHS－热等静压、SHS－冲击锻造等方法制备硬质合金，但效果不理想。

4.3.2 合成复式碳化物和碳氮化物

用SHS法合成的复式碳化物和碳氮化物粉末作为原料，按常规方法生产硬质合金，在许多情况下，合金性能优于常规合金。例如，传统TiC-(NiMo)合金，钼通常在黏结相中加入，会形成使合金变脆的“环形结构”。而采用SHS的TiC-Mo_2C粉末制备合金，其性能优于传统合金，表4.6-19列出合金的性能。许多复式碳化物和碳氮化物可以采用SHS法制备。例如，合成TiC-WC，TiC-WC-TaC，TiC-WC-Mo_2C，TiMo（CN）等。采用SHS $Ti_{0.97}Mo_{0.03}C_{0.5}N_{0.5}$粉末制备合金，其硬度HRA91.5～92.0，抗弯强度2 000 MPa。采用SHS TiC和$TiC_{0.5}N_{0.5}$粉及其他碳热还原粉，生产硬质合金，在硬度相同的情况下，强度高达1 660 MPa，比传统合金高出330 MPa。采用SHS TiC、TaC粉，生产TiC-WC-TaC-Co合金，抗弯强度高达2 330 MPa。

表4.6-19 SHS TiC-Mo_2C粉制备硬质合金的性能

$Ti_xMo_{2x}C_{0.95}$碳化物成分中的x	硬质合金成分/%（质量分数）		硬度HRA	抗弯强度/MPa	切削寿命系数k	顶锤寿命（合成金刚石）/次
	碳化物	黏结相				
0.95	84	16	92.3	1 520	2.1	3 560
	88	12	92.6	1 480	3.3	3 760
	92	8	92.7	1 420	3.0	4 650
0.97	84	16	92.4	1 800	2.5	6 960
	88	12	92.2	1 570	2.7	4 160
	92	8	92.3	1 400	3.0	3 240

4.3.3 金属陶瓷

元素合成金属陶瓷复合粉，例如，Ni + Ti + C→TiC－Ni，Ni + Ti + Cr + C→Ni－（Ti、Cr）C、Ni－20Cr－TiC（40%体积分数）、FeCr－TiC（50%体积分数）等金属－碳化物复合粉用作热喷涂粉，涂层性能优于常规碳化物。复合粉球磨后适用于喷涂的部分（粒度40～80 μm）占65%。Ni－（Ti、Cr）C涂层接近无孔隙，耐磨性是镍包（Ti，Cr）C粉涂层的1.5倍。

反应热压法和SHS－准等静压法常用于制备Ni－(TiC + Al_2O_3)和NiMo－(TiC + Al_2O_3)金属陶瓷。反应热压NiMo－(TiC + Al_2O_3)的抗弯强度、洛氏硬度和断裂韧性分别为744 MPa、93.5和6 MPa·$m^{1/2}$。

SHS法合成的金属陶瓷还有Al－(TiC + Al_2O_3)和Ti－(TiC + Al_2O_3)等。

4.4 复合材料和梯度材料

4.4.1 陶瓷复合材料

SHS法已用于制备复相陶瓷、颗粒增强陶瓷。制备工艺有两类：一类是采用反应热压等一次工艺直接合成材料；另一类是SHS合成复相陶瓷粉，然后用常规致密化技术制备材料。

Al_2O_3陶瓷常需加入TiC、TiB_2、SiC等改善其强度、韧性和耐磨性。SHS法以氧化物为原料合成氧化铝基陶瓷，可降低成本，克服传统机械混合法增强相分布不均的缺点。SHS法已合成出Al_2O_3-TiC、Al_2O_3-Ti(C，N)、Al_2O_3-WC、Al_2O_3-B_4C、Al_2O_3-TiC-TiB_2等多种Al_2O_3基陶瓷。表4.6-20列出几种Al_2O_3基陶瓷的性能。

TiB_2和$MoSi_2$都是有应用前景的陶瓷，加入第二相可改善它们的性能。表4.6-21列出几种反应热压的TiB_2基和$MoSi_2$基陶瓷的性能。

4.4.2 金属基复合材料

反应铸造法常用于颗粒增强金属基复合材料的制备。金属液中反应生成的陶瓷增强颗粒尺寸在0.5～3 μm之间，有效提高了材料强度。几种铝基复合材料的性能见表4.6-22。

反应热压、反应热静压法也用于钛基和金属化合物基复合材料的制备。表4.6-23列出几种金属间化合物基复合材料的性能。

表4.6-20 Al_2O_3基陶瓷的性能

组成/%	制备方法	密度/g·cm^{-3}	抗弯强度/MPa	维氏硬度/GPa	断裂韧性/MPa·$m^{1/2}$
Al_2O_3/30TiC	传统热压	4.25	600～800	19～22	3.8～4.5
Al_2O_3/30TiC	SHS粉末＋热压	4.25	600～750	19～23	3.5～5.5
Al_2O_3/45TiC	反应热压	4.39	643	20	5.4
Al_2O_3/22B_4C	SHS粉＋热压	3.47	479	20.8	—
Al_2O_3/TiB_2	SHS粉＋热压	3.97	440	22.7	—
Al_2O_3/TiC + TiB_2	SHS粉＋热压	3.99	400	18	4

表4.6-21 反应热压陶瓷的性能

材 料	原料	密度	抗弯强度/MPa	硬度/GPa	断裂韧性/MPa·$m^{1/2}$
TiB_2-SiC	TiH_2，Si，B_4C	99.3%	330	16.3	8.7
TiB_2-Ti（C，N）	TiH_2，BN，B_4C	97%	435	25	—
TiB_2-Ti（C，N）-Al_2O_3	TiH_2，BN，B_4C	98.7%	384	16	—
$MoSi_2$-30SiC	Mo_2C，Si	5.34 g/cm^3	475	14.2	6.7

表4.6-22 反应铸造铝基复合材料

材 料	增强相含量（体积分数）/%	增强相大小/μm	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	弹性模量/GPa	制备方法
TiC-Al	4.4	0.5～3	470	495	8	80.9	气－液
AlN-TiC-Al	9.5	TiC2～5	229	325	6.1	93	气－液
TiB_2-Al	4	0.5～2	79	183	16	82	固－液
TiC-Al	1.5（质量分数）	0.1～1.0	237	256	5	—	固－液

表4.6-23 金属间化合物基复合材料

材 料	原 料	试验条件	抗拉强度/MPa	伸长率/%	断裂韧性/MPa·$m^{1/2}$
TiB_2-NiAl	20%TiB_2，Ni，Al	热等静压1 200℃，172 MPa	室温1 350，700℃406	—	—
Al_2O_3-Ni_3Al	3%Al_2O_3，Ni，Al，B	热等静压800℃，170 MPa	室温548	1	—
Y_2O_3-Ni_3Al	2%Y_2O_3，Ni，Al，B	热等静压800℃，170 MPa	室温464	2	—
Al_2O_3-TiAl	5%Al_2O_3，Ti，Al	热压900℃，4 MPa	抗弯71.8	—	—
Al_2O_3-NiAl	Al，预氧化Ni	热压1 250℃，50 MPa	—	—	7.0

4.4.3 梯度材料

梯度材料是成分、组织由一侧向另一侧连续变化，性能也成梯度变化的新型复合材料。燃烧合成是制备陶瓷－金属、陶瓷－金属间化合物梯度材料的主要方法之一。燃烧合成的梯度材料有 TiB_2-Cu、TiB_2-Ni、TiC-Ni、TiC-NiAl、Cr_3C_2-Ni、TiC-Al_2O_3-NiAl、ZrO_2-TiAl、(Ti、Si、O)-Ti 等。

在制备时，首先预制成分梯度变化的粉末积层体。为此，开发了自动粉末喷粉装置。粉末积层体经冷静压成形或直接装入模具中，真空加热脱气。燃烧合成时的成形致密技术有静水压合成、气体加压合成和强磁场加压合成等。

TiB_2-Cu 是研究最早的梯度材料。TiB_2 具有良好耐热性和力学性能，生成热大。铜则是导热性好的金属。

TiC-Ni 梯度材料可采用气体加压法制备。钛、碳和镍粉混合后，经冷等静压成形，在 100 MPa 气体压力下合成烧结，可得到完全致密的 TiC-Ni 梯度材料。随镍含量增加，材料硬度降低、断裂韧性提高，晶粒细化。

采用沉积法制备的 NiAl-Al_2O_3 梯度材料，由四层组成，Al_2O_3 含量分别为 0、30%、70% 和 100%。材料的断裂韧性达 11 MPa·$m^{1/2}$，接近 NiAl 的 2 倍，抗弯强度 570 MPa，是 NiAl (150 MPa) 的 3～4 倍。表 4.6-24 列出 5 层组成的 NiAl-Al_2O_3 梯度材料的硬度变化。

表 4.6-24 NiAl-Al_2O_3 梯度材料的显微硬度

层	材料 1		材料 2	
	Al_2O_3	HV	Al_2O_3	HV
1	0%	315	0%	334
2	3%	365	5%	382
3	8%	361	15%	396
4	14%	373	25%	421
5	20%	413	35%	510

4.5 有机物

许多有机物的反应放热很大，在 20 kJ/mol 以上，例如，氧化反应、卤化反应、质子化反应和酰化反应。这些高放热有机物反应体系适用于燃烧合成。有机物的燃烧合成同无机物一样，过程都是热波，放热反应以燃烧波的方式传播，波过后反应物转为新材料。有机物单体通过燃烧波聚合称为波聚合。环氧树脂通过热波固化称为波固化。有机物和无机物燃烧合成的主要区别是，有机物的燃烧温度低 1 个数量级，燃烧速率慢近 2 个数量级。

有机物的燃烧合成，同样具有节能、简化工艺和可合成非平衡材料等优点。此外，它还不需溶剂，减少污染，合成工序不需混合设备。

液体单体的波聚合试验可在玻璃试管中进行。有机物单体加入百分之几的过氧化物或腈氧化剂作反应物。以外热源（例如电烙铁）点燃上部的有机物，燃烧波由上向下传播，反应区的单体就转为聚合物。一些有机物的燃烧反应可在常压进行。但沸点远低于燃烧温度的单体则需在压力下进行。起始温度、压力、引发剂浓度等对进程和产物都有影响。

固体单体的波聚合，将单体和引发剂粉末混合均匀，压成圆柱体，放入石英管中，借加热铜棒或电焊烙铁点燃聚合反应。反应物粉末粒度、生坯密度对过程有影响。表 4.6-25 列出几种固体有机物波聚合的反应温度和速率。

环氧树脂的波固化过程是，环氧树脂和胺固化剂按化学计量加入，经磁搅拌均匀和真空脱气，再加入填料（橡胶轮胎粉末），装入玻璃试管中，用电焊烙铁点燃反应。环氧树脂的波固化曲线如图 4.6-21 所示（波聚合也有相似的曲线）。

表 4.6-25 固体有机物波聚合温度和速度

类型	反应式	T_m/℃	v /mm·s^{-1}
氧化	$C_6H_6O_2 + KBrO_3 \rightarrow C_6H_6O_2C_6H_6O_2 + KBr + H_2O$	160	0.1
	$(C_6H_5)_3P + C_6H_5SO_2NNaCl \rightarrow (C_6H_5)_3P{=}O + C_6H_5SO_2NH_2 + H_2O + NaCl$	240	5
质子化	$C_3H_4O_4 + C_4N_2H_{10} \rightarrow C_7H_{14}O_4N_2$	130	1.4
卤化	$C_3H_4O_4 + C_4H_4O_2NBr \rightarrow (C_3H_3O_4Br + C_3H_2O_4Br_2 + C_2H_3O_2Br + C_2H_2O_2Br_2)$	90	1
	$C_9H_7NO + C_6H_5SO_2NNaCl_3H_2O \rightarrow C_9H_7NOCl + C_6H_5SO_2NH_2 + NaOH + H_2O$	110	0.5
酰化	$(C_5H_6)_2Fe + C_8H_4O_3 \xrightarrow{AlCl_3} (C_5H_6)_2FeC_8H_4O_3$	185	0.5

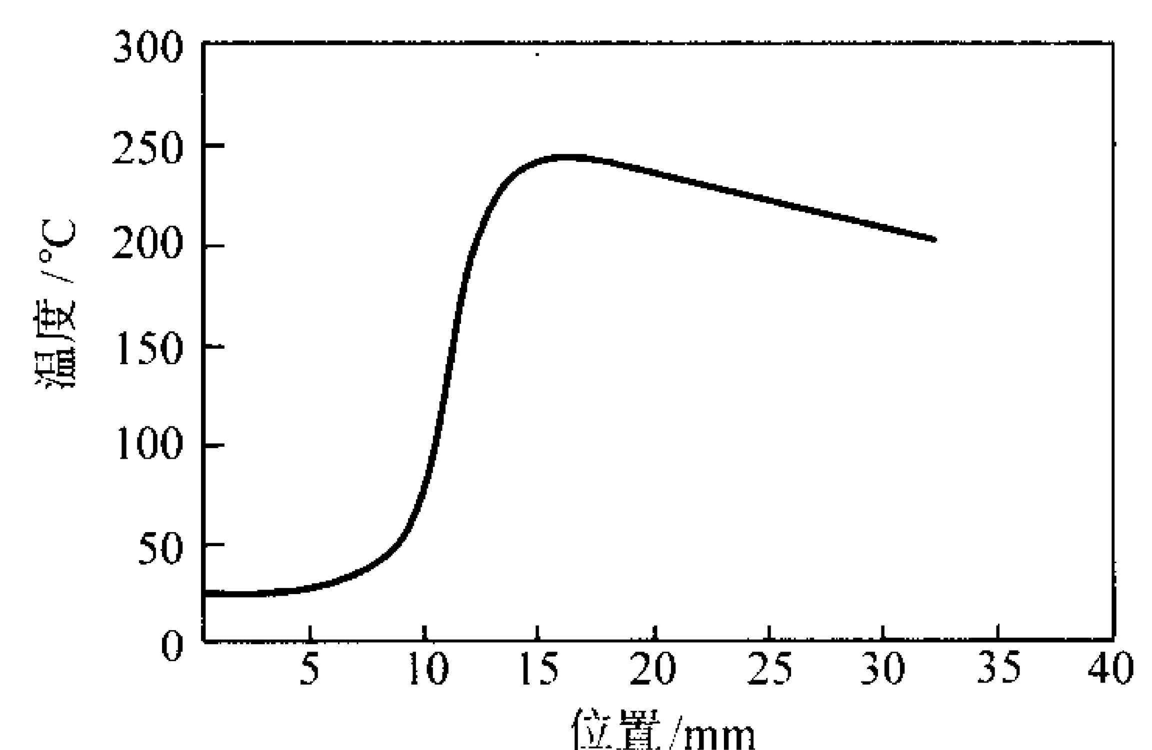


图 4.6-21 环氧树脂波固化曲线

环氧树脂的波固化工艺，可在固化温度下完成转化，不需要常规固化的物理时效，固化时间短得多。波固化和常规固化的环氧树脂的性能相近（见表 4.6-26）。

表 4.6-26 环氧树脂的性能比较

固化方法	玻璃化温度/℃	完全固化温度/℃	抗拉强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	屈服形变 /%
波固化	121	146	68.2	2.26	5.15
常规固化	130	146	75.9	2.36	6.36

波聚合适于取代常规间歇式聚合工艺，用于高附加值聚合物的合成和制备复合材料。波聚合连续生产大断面复合材料是很有前景的应用。现有技术很难固化大断面复合材料。因为内部温度滞后于表面，内部残存未反应的树脂，造成成分不均和孔隙。制备大矩形和大圆柱形石墨纤维增强复合材料的连续固化工艺如图 4.6-22 所示。对于大矩形制品（图 4.6-22a），预浸件（石墨纤维用热固性环氧树脂浸渍）一层一层地放入模中，从底部加热点燃反应，施加压力至固化波

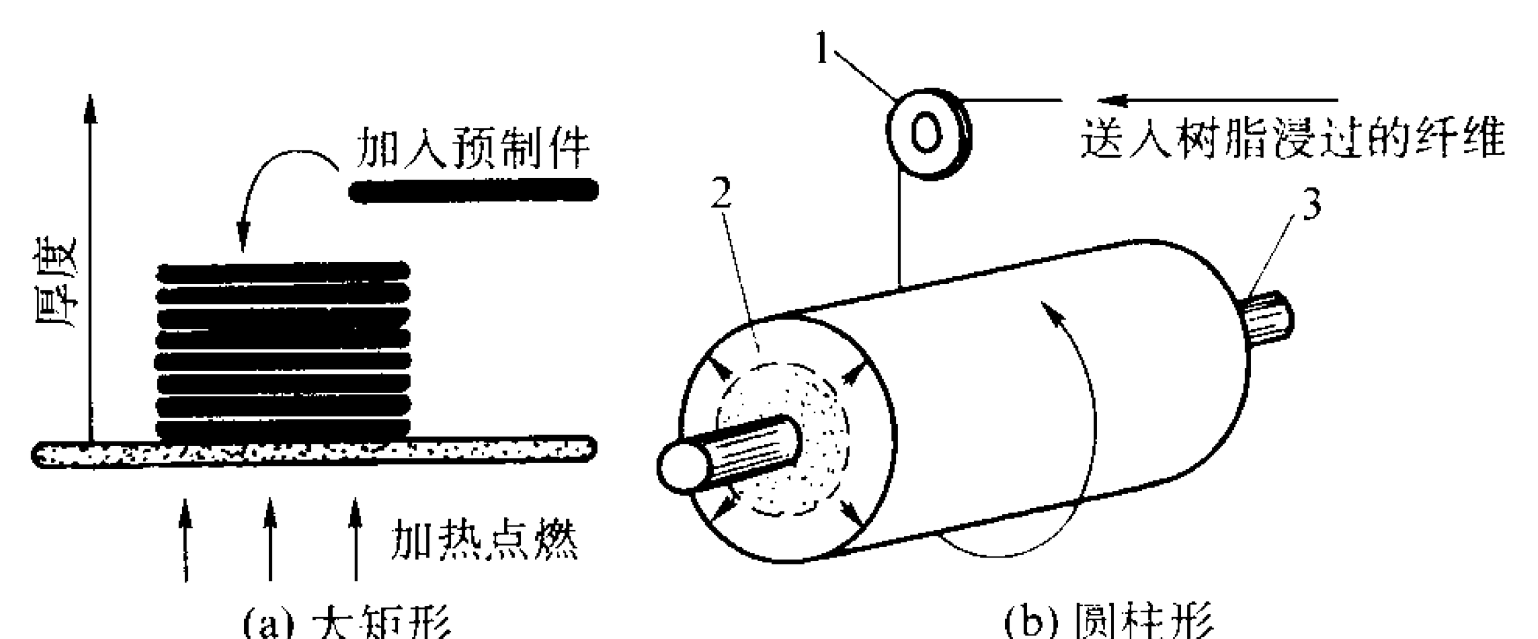


图 4.6-22 制备大矩形和圆柱形石墨纤维强化树脂复合材料
1—导轮；2—固化波；3—型芯

传播到顶部后，撤除压力，再放入另一层预浸件，如此重复直至获得所需厚度的制品。制备圆柱形制品时（图 4.6-22b），树脂浸渍过的纤维连续缠绕在加热的型芯上，缠绕速度同固化速度匹配。

波聚合也可拉拔出纤维增强树脂复合线材。树脂浸渍的纤维从模具一端拉出，加热模具以点燃反应，固化波自我维持并传播。传播速度与纤维的拉拔速度同步。

波聚合是解决填料沉降问题的有效方法。其反应速度快，可使成分“冻结”而来不及沉降。波聚合技术制备的热色复合材料，其颜色从 80℃到 140℃逐渐改变。这是波聚合制备的材料性能优于常规间歇工艺的一个实例。

编写：殷声（北京科技大学）

第7章 高密度固结原理与生产工艺

1 金属粉末热等静压

1.1 概述

1.1.1 热等静压技术的发展及研究现状

热等静压（HIP）是一种材料制备技术，20世纪60年代以后得到迅猛发展，70年代开始在工业生产中扎根，显示了独特的优越性。进入80年代后，此项技术日臻成熟，其工艺已逐步摆脱过去靠试验及经验的方式，而建立在严格的科学基础之上；并且与材料处理及其他先进的材料制备工艺相结合，揉为一个整体技术。在设备方面，各种功能或专用的HIP设备相继出现。在HIP技术的应用上，继续向各个工业部门及高技术材料制备方面迅速扩展。目前，此项技术已成为当前工业生产新材料，特别是高新技术材料及元部件制备不可缺少的一项新技术。HIP技术的发展可概括地分为3个阶段。

第1阶段：HIP设备的建立及应用探讨阶段，20世纪50年代中期到60年代末期。

第2阶段：60年代末到80年代初期。HIP技术进入工业生产的阶段。在满足大生产要求的同时，HIP设备进一步完善。

第3阶段：80年代后，HIP技术进入成熟阶段。开展了系列的基础研究工作，HIP设备的数量以及应用领域均得到大幅度发展。

热等静压技术最初是为处理核燃料的包覆黏结焊而发明的，后来发展到制备航空发动机用的Ni基合金涡轮盘、陶瓷、纤维增强、Al合金等，同时热等静压技术还可以用于消除材料内部的气孔和缺陷。热等静压技术的应用使硬质合金、陶瓷和多种特异性能材料的研究与生产提高到一个新的水平。由于热等静压的烧结温度低，时间短，因此，许多难以成形和固结的材料在都可以利用热等静压技术来制造。

热等静压技术是1955年由美国Battelle Memorial研究所的Saller等人发明的，早期的设备是热壁式的，即加热装置在压力容器的外面，所以工作压力和温度都不高，制备样品的大小受到限制。后来发展了冷壁式热等静压设备，使工作温度和压力大大提高。1968年瑞典ASEA公司研制了昆塔式热等静压机，其压力容器采用钢丝预应力缠绕结构，使其压力和温度能达到200 MPa和2 000℃以上。这种结构的炉子使热等静压技术向前迈进了一大步，且安全、可靠。目前这种类型的热等静压设备已在工业中得到应用。近年来，为了缩短工艺周期，在快速升温与快速冷却等方面已进行了大量卓有成效的研究。

20世纪50年代，一台热等静压设备只能处理数公斤重的材料，到了80年代每台设备的最大装料量已达20多吨，每年每台设备能生产数千吨材料。我国在热等静压技术的研究和应用方面比美国约晚10年，于1966年研究和制造了3台具有连续螺纹端盖的内热式热等静压机。70年代初，研制成较大型的热等静压机，其工作室尺寸为$\phi 20\times 700$ mm，工作温度为1 500℃，工作压力为147 MPa。随后又完成了钢丝缠绕结构的设计计算，并解决了绕丝工艺和设备问题。1975年我国自行设计与制造的1 200 t热等静压机问世。1986年，北京钢铁研究总院设计制造的LRD750/690冷热等静压机通过鉴定，为研制和开发粉末冶金高温合金及其他新材料创造了条件。

经过多年的努力，随着市场的要求和技术水平的提高，我国已有北京钢铁研究总院和川西机器厂生产热等静压装置的两大厂家，而且产品也已系列化。还开发出用于硬质合金的低压烧结热等静压装置以及温度不低于2 000℃、压力不低于200 MPa的微型热等静压装置，为高温陶瓷的研究提供了有效的手段。由于热等静压装置在我国进一步完善，我国的热等静压技术逐步进入成熟阶段，与国外的差距越来越小。随着应用领域的发展和扩大，热等静压已成为我国生产新材料、特别是高新技术材料及零部件的研究和生产的不可缺少的一项新技术。

现在，我国约有30个单位进行热等静压技术的研究和应用研究，研究的材料包括粉末高温合金、钛合金、硬质合金、高速钢、铝、铍、难熔金属、陶瓷和石墨等，而且都取得了良好的效果。

1.1.2 热等静压的特点

热等静压经过几十年的发展，现已成为世界高性能材料生产不可缺少的一项技术，同时也成为新材料开发中的重要高新技术。热等静压工艺继承和发展了粉末冶金和冷等静压成形的优点，将粉末成形和烧结两步作业合并成为一步作业，克服了粉末冶金过程烧结温度高的缺点，使产品性能提高，工艺流程缩短。热等静压工艺目前主要用于各种粉末成形固结和铸件处理。它的应用潜力非常大，在复杂形状零件或近终形零件加工、新合金制备、非晶态材料及复合材料制备，以及金属表面涂层等方面，将会很有前途。

热等静压技术是通过在高温下将一均等的高压气体作用在零件或压坯之上，使其内部的粉末颗粒之间进行快速致密化（可达理论密度的100%）。由于压坯在高温高压下受到各向均匀压力，所以压坯产生均匀的收缩，也正是由于这个原因，热等静压具有以下基本特点：

1）使粉末制品的密度接近或达到理论值。

2）由于压制－烧结温度较低（一般为熔化温度的0.5～0.7），且所用时间短，因此得到的制品晶粒细小而均匀，性能良好。

3）可以一次制备出形状结构复杂的零件，与传统冶金工艺相比，节约原材料，减少冶金或切削加工作业，使材料的利用率大幅度提高，降低产品成本。

4）热等静压技术制备的制品中，可避免常规冶金工艺中的化学成分偏析，因此易制得组织结构和物理-力学性能均匀的产品。

5）使用热等静压技术生产有毒粉末或放射性材料时，由于包套是密闭的，可以大大减少对操作人员的危害，改善了劳动条件。

6）不仅可以用来生产各种金属、陶瓷、硬质合金与复合材料等粉末冶金制品，而且可用来消除铸件、锻件的内部疏松、空洞和裂纹等缺陷，也可将铸、锻件在使用中产生的内缺陷或表面磨损进行热等静压修复。

7）热等静压工艺比较复杂，设备投资大，一般只对具有特殊性能要求的材料或制品的研究与生产才能显示其优越性。

1.2 热等静压粉末致密化机理

1.2.1 热等静压的原理

把粉末压坯或把装入特制容器（或粉末包套）内的粉末体置入热等静压机高压容器中，如图4.7-1所示，施以高温

高压，将这些粉末体压制和烧结成致密的零件或材料，这一过程称为粉末热等静压。粉末体（粉末压坯或包套内的粉末）在等静压高压容器内同一时间经受高温高压的联合作用，强化了压制与烧结过程，降低了制品的烧结温度，改善了制品的晶粒结构，消除了材料内部颗粒间的缺陷和孔隙，大大提高了材料的致密度和强度。

热等静压技术是消除制品内部残存微量孔隙和提高制品相对密度的有效方法。目前已将许多金属粉末或非金属粉末采用热等静压技术制得接近理论密度值的制品和材料，如Be、Mo、工具钢、硬质合金、Al_2O_3、ZrC、SiN等。

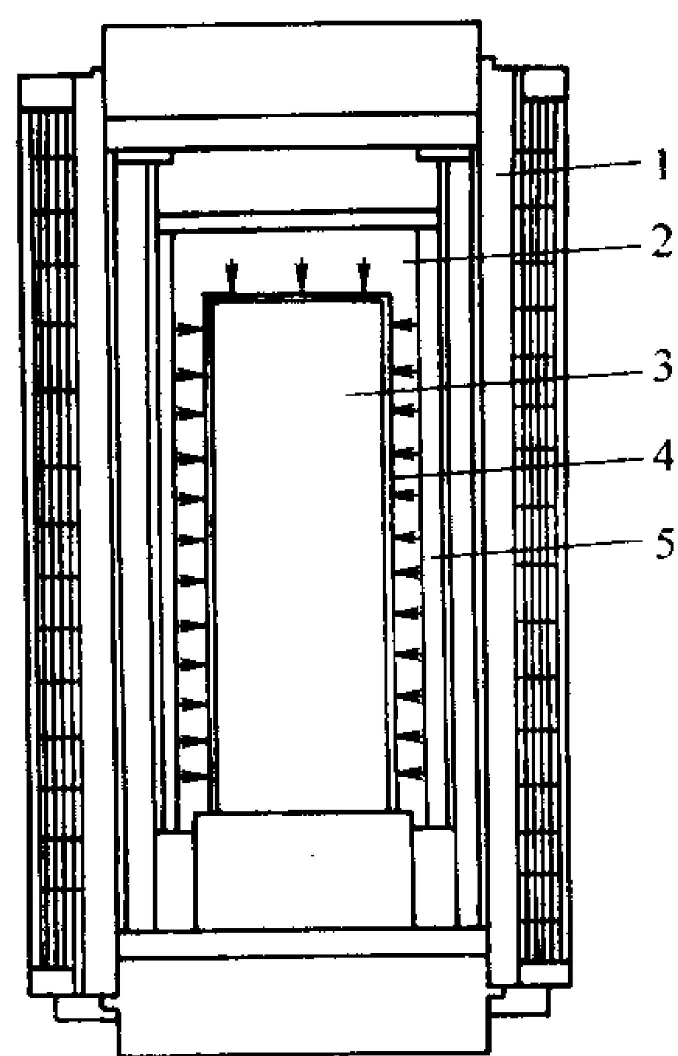


图4.7-1　热等静压原理图

1—压力容器；2—气体；3—压坯；4—包套；5—加热炉

表4.7-1为热等静压法与热压法压制的某些材料的密度值的比较。从表中可以看出，用热等静压制取的制品密度比热压法要高些，尤其在压制难熔金属时，差别更为明显。

表4.7-1　热等静压法与热压法压制的制品密度比较

材　料	压制温度/℃		压制压力/MPa		相对密度/%	
	热等静压	热压	热等静压	热压	热等静压	热压
铁	1 000	1 100	99.4	10	99.90	99.40
钼	1 350	1 700	99.4	28	99.80	90.00
钨	1 485～1 590	2 100～2 200	70～140	28	99.00	96～98.00
钨-钴硬质合金	1 350	1 410	99.4	28	99.999	99.00

1.2.2　粉末致密化机制

在高温高压同时作用下，粉末体的致密化过程与一般无压烧结即常规压制－烧结有很大差异。与无外压烧结相比，致密化速率大大提高；而与常温压制－烧结相比，最后得到的粉末体相对密度及强度均有显著增加。由此可知，高温高压同时作用可大大强化致密化过程。致密化机制可归纳为以下几种微观机制。

（1）颗粒靠近及重排机制

加温加压开始之前，在粉末颗粒之间存在大量空隙，由于粉末颗粒形状不规则及表面凹凸不平，它们之间多成点状接触，所以与其他颗粒直接接触的颗粒数（颗粒配位数）很少。当向粉末体施加外力时，在压应力作用下，粉末体可能发生下列几种情况：随机堆积的粉末颗粒将产生平移或转动而相互靠近；某些粉末颗粒被挤入邻接孔隙中；一些较大的拱桥空洞将发生崩塌等，如图4.7-2所示。结果，颗粒的邻接配位数明显增大，从而使粉末体的孔隙大大减少，相对密度迅速提高。正是由于开始阶段颗粒间有效接触面很小，变形阻力很低。当粉末体的相对密度增大到某一定值后，每个粉末颗粒的邻接配位数达到饱和，颗粒间的接触部分变成了面接触。这时，整个颗粒移动而其外形基本不变的收缩方式将不再起作用。这一致密化机制只适用于收缩过程刚开始阶段。

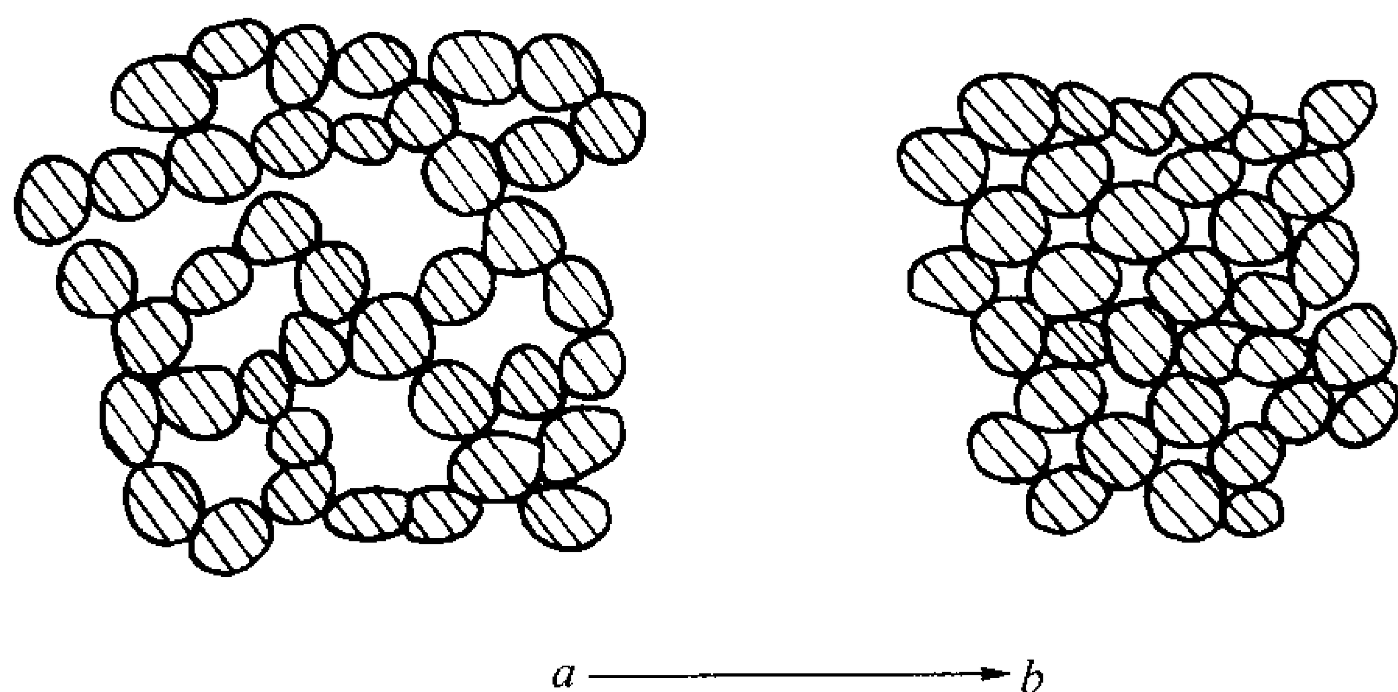


图4.7-2　粉末颗粒靠近及重排引起的致密化

（2）塑性变形机制

第一阶段的致密化使粉末体的密度已有了很大的提高，颗粒之间的接触面积急剧增大，颗粒之间相互接触或相互楔住。这时要使粉末体继续致密化，必须提高外界压力以增加颗粒接触面上的压应力，或提高温度以降低不利于粉末发生塑性流动的临界切应力。如果同时提高压力和温度，对继续致密化将更加有效。当粉末体承受的压应力超过其屈服切应力时，颗粒将以滑移方式发生塑性变形。在这种塑性变形中，一部分粉末颗粒或颗粒团被挤入邻近的孔隙中，使得孔隙不断被挤入的粉末所填充，孔隙体积逐渐变小，孔隙总数也大量减少，粉末体的密度显著增大。特别是当温度升到一定值的，如果材料体系中有液相出现时，在热等静压压力的作用下将产生更为显著的黏性流动，而大大加速致密化过程和提高材料的综合性能。

（3）扩散蠕变机制

粉末颗粒发生大量塑性变形流动后，粉末体的相对密度迅速接近理论密度值。这时，粉末颗粒基本上连成了一个整体，残留的孔隙已不再相互连通，而是弥散分布在粉末基体之中。这些孔隙开始是以不规则的狭长条形态存在，但在表面张力作用下，被球化成圆形，如图4.7-3所示。残存孔隙在球化过程中所占体积份额也将不断减小。颗粒间的接触面积增大，使得粉末承受的有效压应力不再超过其临界切应力，这时以大量原子团滑移而产生塑性形变的机制将不再起主要作用，致密化过程主要依靠单个原子或空穴的扩散蠕变来完成，因此整个粉末体的致密化速率缓慢下来，最后趋近于理论密度值。

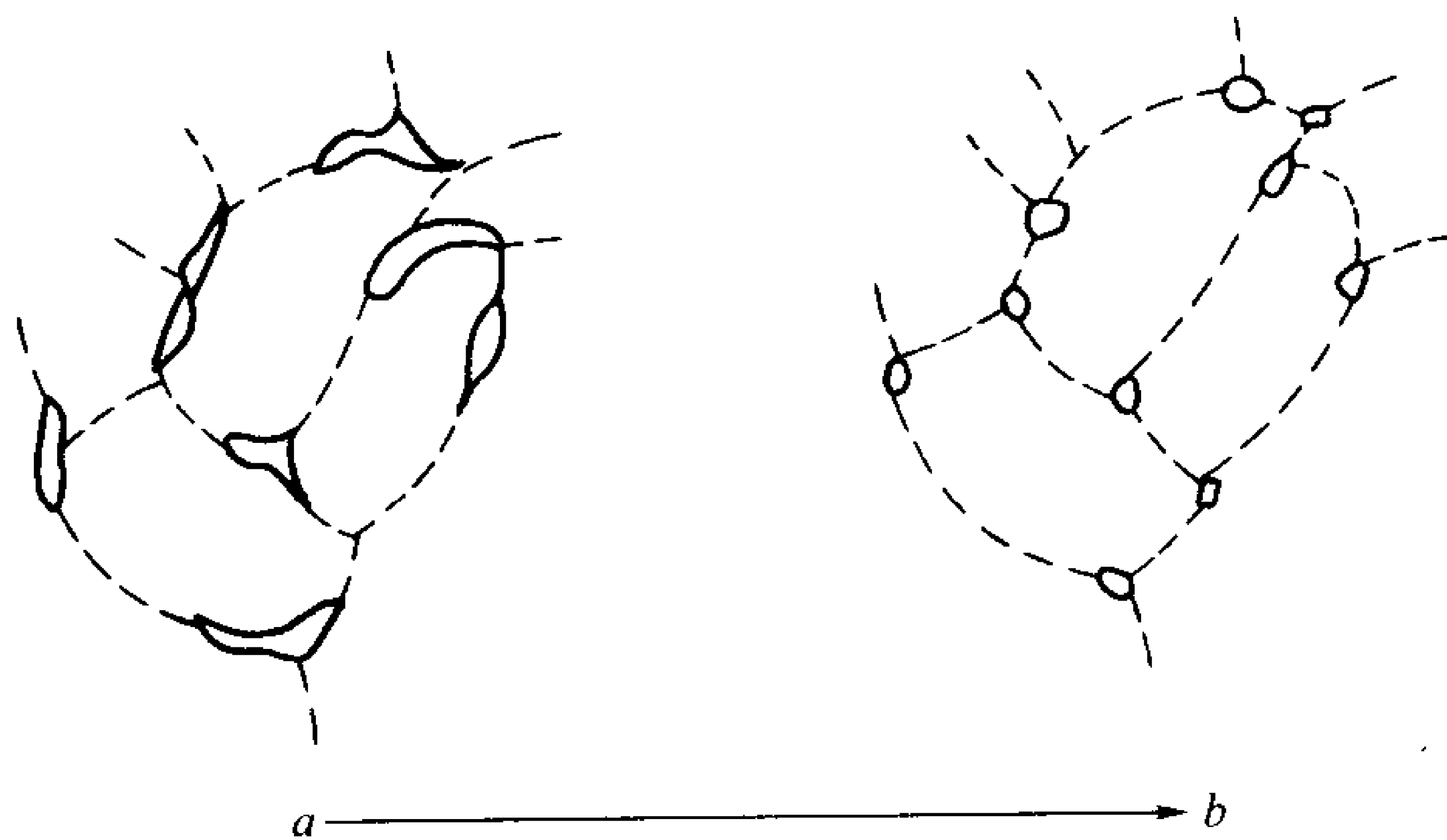


图4.7-3　致密化后期残存气孔的球化

致密化过程的上述3种微观机制实际上并不能按阶段截然分开，在热等静压过程中它们往往同时起作用促进粉体的致密化，只是这3种机制相比较而言，塑性变形机制或粘性流动将是高温高压下粉体致密化最主要的机制，而粉末颗粒重排及扩散蠕变机制只在致密化过程的前、后期作用较显著。

1.3　热等静压的基本工艺及参数

1.3.1　热等静压的工艺流程

一般热等静压的工艺流程如图 4.7-4。

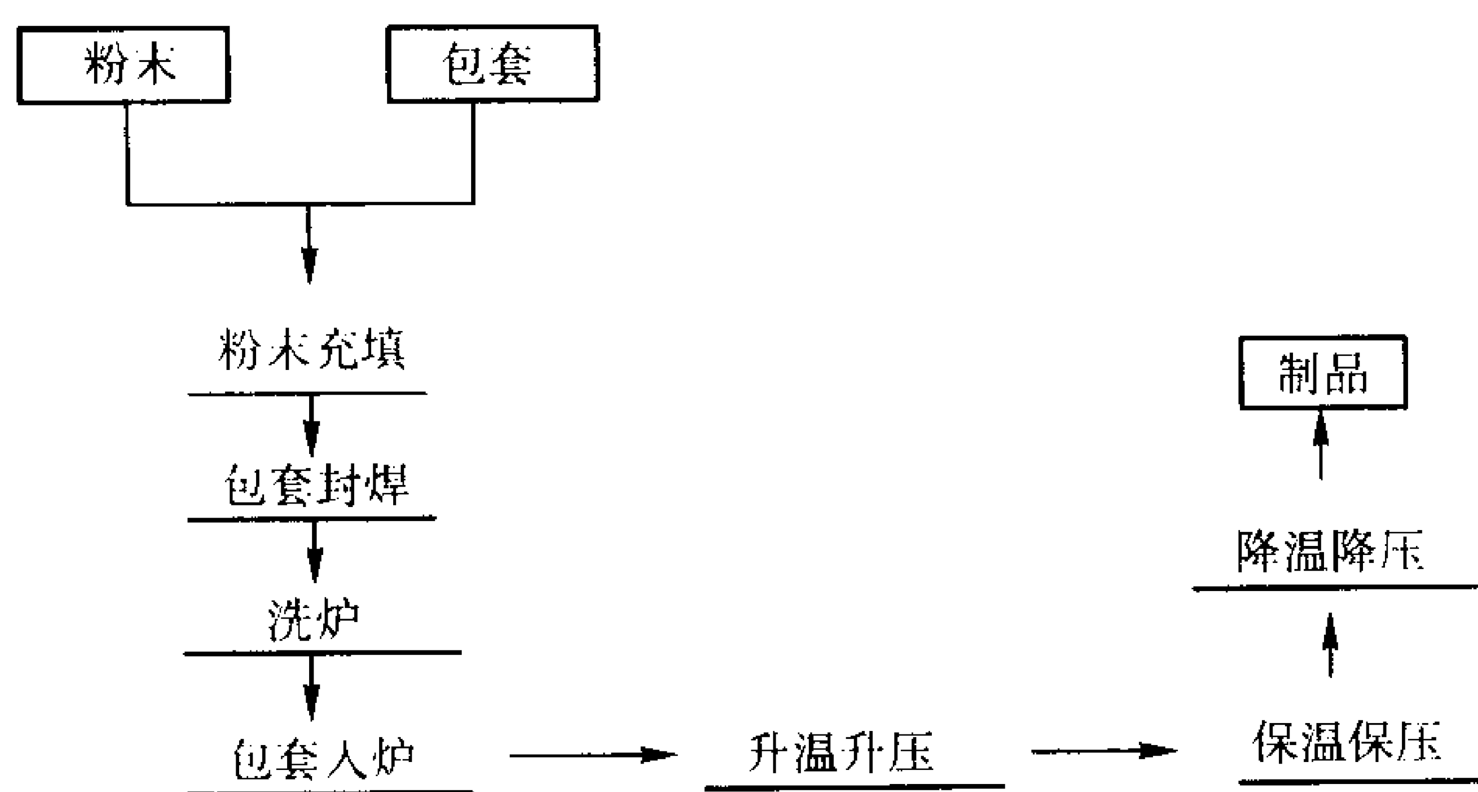


图 4.7-4　热等静压工艺流程图

随着材料种类、粉体形状及粒度分布、包套种类的不同，采取的热等静压工艺的某些环节可能有所不同。

1.3.2　热等静压的工艺种类

热等静压工艺一般可分为先升温后升压、先升压后升温、同时升温升压和热装料 4 种。

1）先升温后升压　此类工艺方法适用于使用玻璃包套的情况。先升温使玻璃包套软化后再升压，软化的玻璃是传递压力和热量的介质。这种方式也可用于采用金属包套和固相扩散黏结的情况。其工艺流程如下：

洗炉冲氩气（使压力达到 0.1 MPa）→升温→充氩气（使压力达到所需压力）→保温保压→降温降压→出炉

2）先升压后升温　此类工艺方法适用于采用金属包套的情况，不可用于玻璃包套，因为在不加温的情况下就加压会使玻璃包套炸裂。先升压后升温方式无需将压力升到保温时所需的最高压力，采用低压气压机即可满足要求。其工艺流程如下：

抽空洗炉→升压→升温→保温保压→降温降压→出炉

3）同时升温升压　此类工艺方法适用于装料量大，保温时间长的工件。可用低压成形，并可缩短工艺周期，但需要使用高压气压机。其工艺流程如下：

洗炉→同时升温升压→保温保压→降温降压→出炉

4）热装料　以上 4 种工艺均为冷装料，适用于硬质合金、钛合金、金属和陶瓷等粉末的成形固结。热装料是将工件在一台普通加热炉内加热到一定温度，然后再将热工件移入热等静压机内。热等静压后，取出工件在炉外冷却。该方式可进行连续作业。因此，热装料工艺节省了工件在热等静压机中升温和冷却的时间，缩短了生产周期，提高了热等静压的设备的生产能力。其工艺流程如下：

预热工件入炉→加热冲氩气→保温保压→降温降压→出炉

1.3.3　热等静压工艺参数的选择

热等静压的工艺参数包括温度、压力、升温速率、升压速率、保温时间、降温速率、降压速率、出料温度等，其中尤以温度、压力及保温时间为重要控制参数。

保温温度是保证产品获得优良质量的关键因素，主要根据粉末的熔点而定。单相纯粉末的保温温度 $T = 0.5 \sim 0.7\ T_m$。几种不同元素的混合物粉末的保温温度应选在粉末主要元素的熔点与其他元素的最低熔点之间。如果是液相烧结，其保温温度应小于基本元素的熔点，而大于共晶熔点。另外，对产品的最终组织结构、密度、强度等方面的要求也是决定保温温度的因素。

保压压力一般是根据所处理材料在高温下变形的难易程度来决定。容易变形的材料所需的压力可低些，而难变形的材料所需的压力则应高一些。保压压力的选择还与粉末的成分、形状和粒度有关。

保压时间根据压坯或工件的大小和成分而定。对于大型的压坯或制件，为了充分压实烧透，需要较长的保温保压时间。

升温升压速率不应过快，因为热等静压是粉末体致密化过程，升温升压速率太快不利于致密化过程的充分进行，同时还可能损坏炉内加热元件和热屏蔽元件。

降温降压速率对于某些粉末冶金产品，出于对组织性能的要求，需要快一些。而对于一些大型工件，降温降压却不能太快，以防止由温差应力引起的制品开裂。

出炉温度以压坯或工件不产生过分氧化为宜。

1.4　热等静压成形用包套

包套是热等静压成形必需的容器，包套材料的合理选择、设计与加工对热等静压技术的实际应用具有决定性的作用。包套的主要作用是：一是作为气密性容器，在装入粉末或冷压压坯后经过真空抽气可排除粉末中的气体和水分，并在热等静压过程中可保证压力介质不进入粉体孔隙，从而确保成形材料的质量；二是包套作为模具，可使所装入的物料成形为预定的形状和尺寸。实践证明，在整个热等静压成形过程中，包套内不得有任何气体漏入，否则，包套将失去作用，达不到将粉末压制成全致密材料的目的。另外，包套外部卸压后，漏入包套内的气体迅速膨胀，有发生包套炸裂的危险。因此包套的选择、设计和加工质量具有十分重要的作用。包套的损坏和设计的失误都将降低热等静压工艺的效果，甚至导致高压炉体的损伤。

1.4.1　包套材料的选择

包套材料的选择对热等静压过程的实现具有重要意义，一般要遵循以下原则。

1）在选定的成形温度与压力下，包套应具有可塑性和一定的强度，并能把包套外的热量与压力传递到内部，使粉末致密化。在整个操作过程中，包套应不发生破裂，不漏入高压气体。对于非金属包套，应注意其冷脆性；而对金属包套，则应考虑其热脆性。包套材料的良好可塑性，可以保证随物料的收缩压实，使包套壁厚均匀增厚，不起皱，以免影响压坯的均匀收缩和表面质量。

2）具有良好的加工性和焊接性。因为用热等静压工艺不仅可以成形形状简单的制品，而且还可制备形状复杂的制品，因此包套作为模具必须能适应复杂形状的设计要求。这些形状复杂包套的制造需要切削加工和焊接，所以所选包套材料应具备良好的切削性和焊接性能。

3）具有很好的气密性。气密性是指包套在抽空排气时和在高压气体介质作用下不渗漏，这是确保热等静压成形得以实现的前提。

4）不与被压物料反应，不污染粉末。包套材料在热等静压过程中的高温、高压下不能与被成形的物料发生任何反应和作用，以防止包套失效，避免污染被压物料和炉体。

5）热等静压后，包套应容易去除，即易剥离。成形后能通过常规的机械方法或化学腐蚀方法使包套与压件分离。

6）成本低廉。在满足以上条件的同时，应选择尽可能便宜的材料来制作包套。

金属包套适用性大，易加工和焊接成所需形状，应用范围很广。玻璃与陶瓷包套是后发展起来的包套材料，亦可选

择使用。包套材质还应根据拟成形粉末的种类来选择，常用的包套材料如表4.7-2所示。

表4.7-2 包套材料及适用范围

包套材料	化学成分/%	适用范围	适用温度/℃	封焊方法
钢	S：0.03 Si：0.2 C：0.1 P：0.03 Mo：0.5	粉末高速钢 铍 高温合金	≤1 400	TIG MIG 气焊
镍	Ni：99.5 C：0.01 Fe：0.2 Si：0.1 Cu：0.13	钛 陶瓷 铁氧体	≤1 430	TIG MIG 气焊
钛	工业级钛	碳化物 硼化物	≤1 700	TIG 惰性保护气氛
不锈钢	18/8	氮化物 不锈钢	≤1 350	TIG、MIG
钼		钼 钨	>1 450 <2 200	TIG 电子束焊
铜	工业纯	铜、铁	≤1 050	TIG、MIG
锆		二氧化铀		电子束焊
钾钠铅硅玻璃		金属 陶瓷	410～613	热焊
硼硅玻璃		金属、陶瓷	550～990	热焊
铝硅玻璃		金属、陶瓷	700～980	热焊
高硅氧玻璃	96石英	金属、陶瓷	890～1 800	热焊
石英玻璃		金属、陶瓷	1 130～1 800	热焊

1.4.2 包套的制作

热等静压用包套根据其制作材料可分为金属包套和非金属包套。

(1) 金属包套

金属包套是目前最为流行和最常采用的一种包套，其种类很多，使用最广泛的是用碳钢加工、焊接而成的。像圆筒形等简单形状的实验包套，可用无缝钢管加焊盖板制成，上盖焊上抽空管便可使用。大型生产用包套（如3吨重的粉末高速钢）可通过旋焊钢板制得。金属包套的优点是强度和延展性高，在输送、装料和搬运过程中不易损坏，对热等静压工艺的不同工序的适应性好。缺点是形状复杂，包套的制作工艺难度大，成本高，在热等静压过程中若收缩量大则容易产生皱纹，使压坯的形状受到影响。另外，金属包套在热等静压成形后须用切削或化学腐蚀方法剥离，只能使用一次。

为了制作形状复杂的制品，出现了一种称作电沉积金属壳的包套。用电沉积的方法在由石蜡、聚苯乙烯或金属铝做成的预制型模上沉积形成一层金属壳，然后去掉型模，便可得到尺寸精确、形状复杂的薄壁包套。日本钨公司还研制了一种气相沉积金属薄膜包套，用于含50%氧化镁的氧化铝陶瓷的热等静压。其工艺是首先将粉末冷压压坯烧结到92%理论密度，然后在其表面沉积一层厚10 μm的钛膜，这层薄膜在热等静压过程中可以起到气密性包套的作用。国际镍公司提出的所谓超塑性包套是将两块超塑性合金薄板焊接在一起，然后吹成所需形状的模具，以制备形状复杂的制品。金属软包套也是成形形状复杂制件的一种方法，即用某种适当的金属粉末进行等静压烧结或无压烧结，再加工成一定形状的工件，然后将它放在软钢包套内构成所需的型腔，用以充填被压粉末。这种软模的密度应和充填在其中粉末的密度一样，以保证粉末在热等静压过程中能均匀收缩。

1) 金属包套的设计　金属包套壁厚应根据热等静压成形工件的尺寸来确定。在保证气密性、装料后包套不变形和有利于封焊的前提下，尽量选用较薄的包套，以对压坯的收缩有利。若包套尺寸较大，为防止装料后在操作过程中变形，包套壁应适当加厚。同样，包套在热等静压前需要经过加热脱气工序，会使包套材料的强度相应地有所下降，此时包套壁厚也应适当加大。

包套上下端盖的材质和厚度原则上应与包套本体相同。端盖应带有冲压成的高度为10～20 mm的翻边，其斜度为1°，端盖底部的最小外径应稍大于包套的内径。

抽空管内径大有利于抽空排气，而抽空管内径小且壁薄则有利于脱气后的卡死焊接。设计中应根据包套的大小和装料量的多少来选择抽空管的尺寸。

在压制形状复杂的零件（如中空、盲孔、凹槽等）时，包套中应设置模芯。成形管状和锥筒形的零件的模芯多用刚性好的材料制成，可以是整体的，也可以是组装可拆式的。这种模芯在压制时不发生收缩，称为硬模芯。模芯一般要放在包套内部，不能直接与包套接触，以减少焊缝。

模腔是充填粉末或安放冷压压坯的空间，其形状应和热等静压成形件的形状一致。其尺寸的确定应考虑到压坯在致密化过程中有一定的收缩量，并在此基础上适当加以放大。具体的尺寸受多种因素的影响，如粉末充填密度或压坯的相对密度、包套材质、压件的形状等，所以模腔的尺寸难以精确计算，只能估算，然后再经实验加以确定。

2) 金属包套的焊接　金属包套的焊接包括钢板的螺旋卷焊、上下端盖板和抽空管焊缝等。焊接必须满足下列要求：

① 焊缝不得有任何微小裂缝和孔洞，以期得到良好的真空密封性与高压密封性。

② 焊缝要有足够的强度与塑性，在热等静压时不开裂。

③ 要保证焊透，焊缝深度一般与壁厚相等。

④ 焊接表面无油、无锈、无污垢。

实验室常用手工电焊，大规模生产中选用各种自动焊。除此以外，必要时可考虑采用钨电极惰性气体保护焊、金属活性气体保护焊、真空电子束焊等。

为了保证包套在真空和压力下的气密性，应在装料抽空和热等静压前对焊缝进行检漏。常用的方法有氦气或卤素检漏法，其原理是将示踪气体通入包套，探头沿焊缝移动，如遇有空洞或裂纹等缺陷时，则示踪气体被探头捕集，送至谐管，转换成指示信号。实验室里也可用在水中充压的检漏法找出焊缝中的毛病。总而言之，每一个焊接部位，都要经过检漏，以便及早发现问题，进行补焊。

3) 金属包套的充填　将粉末充填到热等静压包套中的基本原则是：粉末的充填密度高而均匀，并且不出现粒度和成分的偏析。充填密度高而均匀不但有利于制品的质量，还会改善粉体的导热性，缩短热等静压的升温时间。粉末的充填密度低会增大压缩量。当充填密度低于理论密度的65%时，包套易出现褶皱，导致压坯形状发生畸变。所以应先对充填密度低于理论密度65%的粉末进行冷等静压。如果粉末在包套中发生成分和粒度的偏析，不仅会使成形后的材料性能下降，而且会因为包套变形不均匀使制品的形状发生失控。不让粉末以自由降落方式进入包套可防止包套内粉末发生偏析。粉末充填的方法大致可以分为手工充填和机械充填两种。进行实验研究时多用手工充填，实际生产中则必须采用机械充填的方法，如振动装粉和离心装粉等。进行振动装粉时，当包套被粉末充满后，需要进行振动以使粉末颗粒呈最紧密堆积的程度。需要注意的是，振动时间要严格控制，

以防止粉末颗粒在包套中的"沸腾"运动引起粒度组成的偏析和颗粒的择优取向。离心装粉适用于充填形状对称而又复杂的包套。通过旋转时产生的离心力作用可将粉末充入沟槽和凹腔。如果需要加大充填密度，还可以在旋转的同时加以振动。需要在热等静压包套中安放冷等静压压坯时，要尽量减少包套内壁和压坯之间的间隙，以防止包套在热等静压过程中起皱，使压坯变形。

不同类型的粉末可以得到的充填密度如表4.7-3所示。

表4.7-3　各种粉末的充填密度

粉　末	相对密度/%
高速钢	65～70
高温合金	65
球形粉末	60～70
不规则形状粉末	25～35
铍	50～60

4）金属包套的抽空和封焊　对包套进行抽空脱气处理也是热等静压工艺的一个重要环节。因为装入包套中的粉末或压坯中总是不可避免地会存在孔隙，在物理或化学吸附作用下必然会有数量可观的气体和水分。对于那些在加热过程中会发生分解并形成化合物的金属粉末来说，抽空脱气则显得尤为重要。为了达到预期的抽空脱气效果，抽空往往在加热的条件下进行。操作中要注意避免把粉末抽到真空泵内，以保持真空泵油不受污染。缓慢打开真空阀门与接入缓冲瓶或管路过滤器是可行的防油受污染的措施。

对不同粉末材料要求包套的真空度和加热温度如表4.7-4所示。

表4.7-4　各种粉末材料抽空参数

粉　末	真空度/Pa	包套加热温度/℃
铁	133	20
高速钢	133	600～1 150
高温合金	1.33～0.13	1 000
碳、硼、氮化物	1.33	600～1 000
铁氧体	1.33	1 000
铍	1.33×10^{-3}	960

试验用的包套可能要长时间地加热抽空脱气。为了防止抽气管材料因受热而发生晶粒长大，必须附加冷却水套。包套脱气工序结束前，抽气管需要用焊枪加热至红热状态，然后用液压钳卡死。卡死后可以剪断过长的部分，然后立即封焊剪口，使之成为封闭的真空容器。大规模生产时，包套抽空的时间要尽量缩短，这就要求包套有较大的抽空通道。

（2）非金属包套

非金属包套主要包括玻璃包套、陶瓷包套和熔融玻璃介质包套。非金属包套的优点是：制作容易，成本低廉，对压坯形状适应性强，使用过程中不会因起皱而影响压坯尺寸、形状的精确性，而且容易剥离。缺点是：非金属包套性脆易碎，所以装粉和搬运过程中要求小心处理。值得一提的是，非金属包套对热等静压工艺有特定的要求，即炉子应设计成低压加热式甚至无压加热式，使包套在低压或无压情况下快速加热，在粉末开始收缩变形前软化，然后才可升压，如果在粉末软化前受压会导致包套的破裂。

玻璃包套是一种塑性良好的高温模具，它的成形工艺包括：吹制、粉浆浇注、模压注等。这种包套除了某些能与玻璃成分起反应的氧化物粉末不宜使用外，大部分粉末和压坯都可采用。玻璃包套的设计比较简单，当被压物料为冷压坯时，玻璃包套的形状不一定要完全与压坯的形状密合。即简单的玻璃包套可以成形较为复杂的粉末零件。一定黏度的软化玻璃具有良好的形状可变性。如果把一个形状复杂的压坯装入到形状简单的玻璃包套内，热等静压时，玻璃包套可以按压坯形状变化，沿压坯表面包覆上一层包套，这是玻璃包套的特有性能。

非金属包套中还包括陶瓷包套，它是将陶瓷粉浆涂覆在蜡模上制成的。陶瓷包套的主要原料是Al_2O_3粉和SiO_2粉，并添加少量MgO粉和TiO_2粉作为助烧剂。将陶瓷粉末按一定比例混合、搅拌均匀后，加入一定量的黏结剂调成浆。然后再经过涂覆、脱蜡、烧结便制得陶瓷包套。该类包套可以做成比较复杂的形状，但制备该包套的工艺比较复杂，任何一步都不允许出现差错。目前，已有一些新型制备陶瓷包套的技术出现，通过进一步优化工艺，降低成本，相信一定可以制备出用于形状复杂的大型零件的陶瓷包套。

1.5　热等静压的压力介质

热等静压的压力介质可分为气体和液体介质两种。气体介质常用的有氩、氦、氮气；氩气的价格比氦气低廉，是当今各个厂家广泛采用的压力介质。氦气也是极为优良的压力介质，只不过价格较高，所以很少采用。氮气价廉，并且不腐蚀气体循环、净化装置，还可简化操作，节省投资。液体介质常用熔融盐浴、熔融玻璃等。在快速热等静压中，也有用水和水蒸气作为压力介质的。

对压力介质一般有以下几个要求：

1）最好选择惰性气体或不可燃、不爆炸的液体，以可在高温高压下能安全操作为原则。

2）不与发热元件或工件发生反应，不损害炉体，而且无毒性。

3）尽可能选择廉价的气体或液体，以降低操作费用。

1.6　热等静压压机

热等静压机一般来说其主体结构由高压缸、热等静压炉、气体加热系统、电气和辅助系统五个部分组成。辅助系统包括气体压缩机、循环、供电、测温、水冷系统，另外还有液压升降机构用于上、下活塞的开闭。

1.6.1　高压缸

在热等静压机的高压缸中装有高温加热炉，充满高压惰性气体，一般通过下盖与炉子的外伸部分连接。高压缸既要密封可靠又要与电绝缘，用O形橡胶圈或U形聚氨酯橡胶来密封高压缸。隔热屏外表面要低于250℃，缸体内壁温度低于80℃以保证在炉子高温工作时缸的强度不降低。炉内通过缸壁散发的热量由处理过的冷却水带走。上下盖都设有水冷板。在缸内装有螺旋槽水冷套的称内冷式，在缸外加可拆水冷套的称外冷式，靠循环水达到冷却的目的。

现今所用的热等静压缸主要有框架式和螺纹式两种型式。

（1）框架式高压缸

框架式缸的生产率较高且安全可靠，因此使用较广泛。框架式缸由无螺纹缸、上下盖和框架3部分组成。缸内产生的轴向力由框架承受，缸仅受切向和径向力。因缸无螺纹，消除了不连续的应力、应力集中和轴向应力，因此可使高压缸的疲劳寿命和安全性提高，并且可简化操作。

框架式缸又可分为绕丝框架式缸、绕带框架式缸和叠板框架式缸3种类型。

绕丝框架采用绕丝结构，在钢丝层外涂防锈散热层，外加冷却水套，以确保炉内传给缸壁的热量由循环水带走，使

芯筒和钢丝的强度不降低。绕丝结构缸内部非常平滑，没有螺纹和其它能引起应力集中的因素，即使在高压状态下，芯筒仍保持压应力状态，这是其他结构缸所无法比拟的优点。如果芯筒破裂，高压缸内储存的能量由钢丝层吸收，最后随着压力介质通过钢丝层渗漏，使能量缓慢释放。

绕带框架式缸，按尺寸、压力和疲劳寿命的要求，绕带框架式缸可设计为单层、双层和多环层结构。单层缸造价最低，当满足安全和规范的要求以及其尺寸和疲劳寿命也在设计要求的范围内时，应首先采用。双层缸由两个锻造筒体制造，其应力分布可按疲劳寿命的观点优化。多环层缸在尺寸、可行性、安全性、可修理性和互换性方面，比前两种结构更为先进，尤其适合于大型缸体。缸内或缸外可装水冷套，以使缸内的高温高压不导致缸壁的强度降低。

叠板框架式缸的结构与绕带框架式相同，所不同的是承受轴向力的框架式用多层钢板靠螺栓和销钉连接在一起，与整体框架比较，该结构可避免使用大铸件或大锻件，所用热轧钢板的力学性能也易保证。

(2) 螺纹式高压缸

螺纹式缸的筒体上下端采用螺纹弹性密封，压力容器承受流体压力的大小在很大程度上取决于密封接口。螺纹式缸通常是单层结构，但也可为多层结构，主要取决于缸的尺寸、压力和对疲劳寿命的要求。缸内径尺寸的范围通常为150～1 500 mm。

螺纹式缸的优点是：结构比较简单；容器能够承受较高的流体压力；投资较小。它的缺点是：螺纹在使用过程中磨损严重；操作劳动强度较大；使用寿命短。

1.6.2　高温炉体的构造

热等静压机的炉体虽然也起烧结炉作用，但它不同于一般真空或保护气氛烧结炉，它更精巧和高效。炉体在工作时是受高压压力介质所包围，若要使高温炉体高效正常地运转，需要解决以下两个关键问题：

① 炉体构造必须能防止炉内外高密度压力介质的有害对流，并保证炉温均匀。

② 一般情况下，炉内需要有 1 000℃以上的高温，而炉外壳温度只允许在 100～200℃左右。这就要求在几十毫米厚的隔热层内能使温度下降一千多度。

(1) 发热元件

发热元件一般采用镍络丝、铁络铝合金、钼、钨及钨铼和石墨等，要根据不同的使用温度进行选择，对于体积大、未经冷预成形的粉末包套的致密化和热装炉的热等静压机，用铁络铝合金加热最为合适。这种材料具有良好的抗氧化性，在空气中能正常工作。压力介质除用惰性气体外，还可用价格便宜的氮。铁铬铝合金热等静压炉的最高额定温度为 1 250℃。对于压制温度要求超过 1 250℃的工艺，通常采用钼丝作为发热元件。为达到压制高温陶瓷材料所要求的最高温度，可用石墨作为发热元件，其工作温度可达 2 000℃以上。

(2) 隔热

一般来说热等静压炉内工作温度可达 1 000℃以上，3 000℃以下，而高压缸只允许在 100～200℃的温度范围内工作，且炉体又不宜过于庞大，要想得到理想的结构，除采用水冷缸壁外，就在于设计高效隔热层。多层隔热就是将隔热层分成若干个单层间隔，在层间充填隔热性能良好的耐热氧化物纤维。

第 1 层耐热度决定最高使用温度，常用的是钼隔热屏，可在 1 400℃使用。钼本身的再结晶温度较低，再结晶钼的强度很差，脆而易坏，寿命短，使用或拆卸炉体时，要小心保护好各种钼丝结构体。炉体第 2 层采用高温合金或不锈钢材料。各层之间填充隔热材料，现有的耐热纤维以硅酸铝用得较多，其隔热效果好，适于作为 1 400℃以下温度的炉体的耐热隔热材料。

实验结果表明，多层隔热效果明显优于单层隔热。实际上，从制作和经济观点等因素考虑，热等静压高温炉体的隔热层只允许有 3～4 层，因此，可选用纤维材料填充于隔热层间来达到大幅度降温的目的。

(3) 对流问题

热等静压机的炉体结构非常关键，一方面需要防止炉内外压力介质的有害对流，另一方面又要善于利用炉内外压力介质的有利对流，以便使炉内温度均匀且可快速加热工件。当以氩气为压力介质时，在 100 MPa 的压力下，密度比常压下增加了 500 倍。如此高的气体密度，携带着发热元件提供的大量热能，如果它与炉外产生对流，就会把大量的热量散失在炉外，使炉温不能上升，而炉外壁与高压缸壁冷却水的温度却升高，因此必须防止这种有害的对流。图 4.7-5 是炉体设计不当，炉内发生了有害对流，炉温的上升受到缸壁升温过高而被迫断电所得的温度变化图。

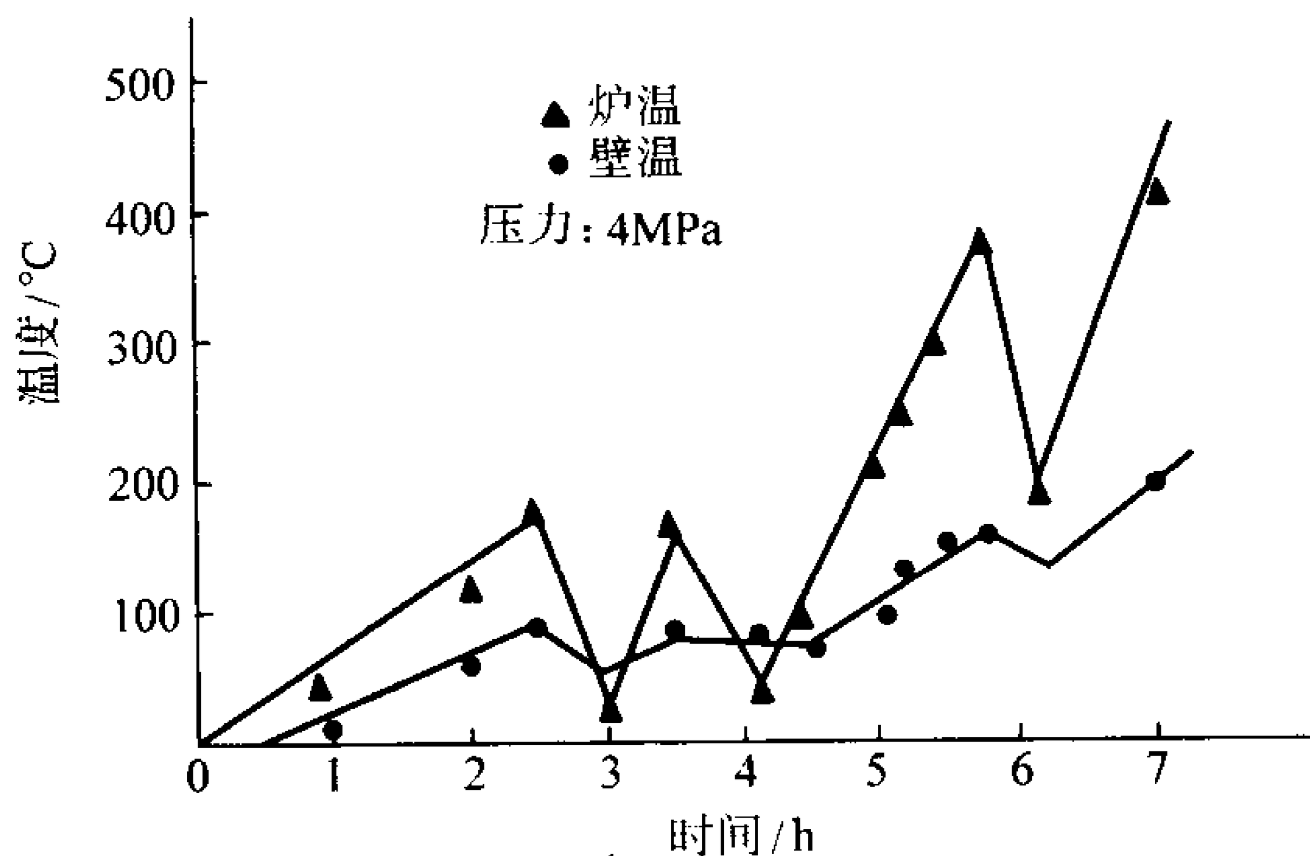


图 4.7-5　炉内外对流时的炉温

防止有害对流的办法是将炉内外对流环路切断，不让炉内高温气体流出炉外。隔绝炉内外对流和保持炉内的有益对流是处理热等静压机炉体结构的两个方面。图 4.7-6 是切断炉内外对流环路，改变了炉体构造后的升温曲线。可以看出改进后的炉体，炉内温度较均匀，炉外壁温度保持在 150℃左右。

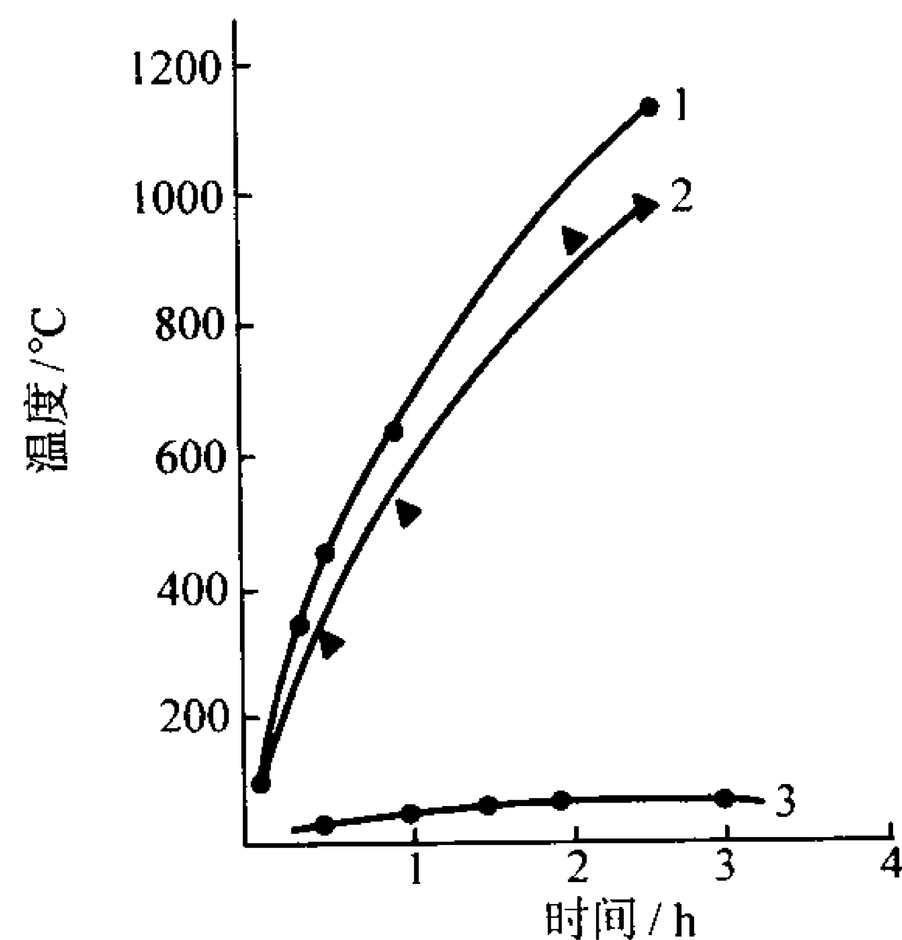


图 4.7-6　消除有害对流后的温度上升曲线

1—炉内上部温度；2—炉内下部温度；3—缸体内壁温度

(4) 测温

热等静压机的测温装置非常复杂，如果测温装置出现高压泄漏则会导致密封系统失败。因此测温装置要有可靠的高压密封性。热等静压机的测温元件一般是常规的热电偶。将热电偶插入炉内与引出炉外的热电偶线中间需要加装一个高

压密封装置，热电偶线的密封是热等静压机测温研究的重点。图4.7-7是单丝式密封热电偶，其结构是将热电偶丝分成两半，一半丝焊接在黄铜密封锥体的尖端上，另一半丝焊到锥面上。借助于黄铜锥体作为导体，将黄铜锥体4缠上若干层涤纶塑料薄膜，镶嵌进钢套的锥孔上，用塑料薄膜使锥体与锥孔密封。钢套3有六个锥孔，可装三对热电偶。这种组装方式的热电偶组装过程简单，耐高温密封性好，且易更换，在实际使用中效果很好。

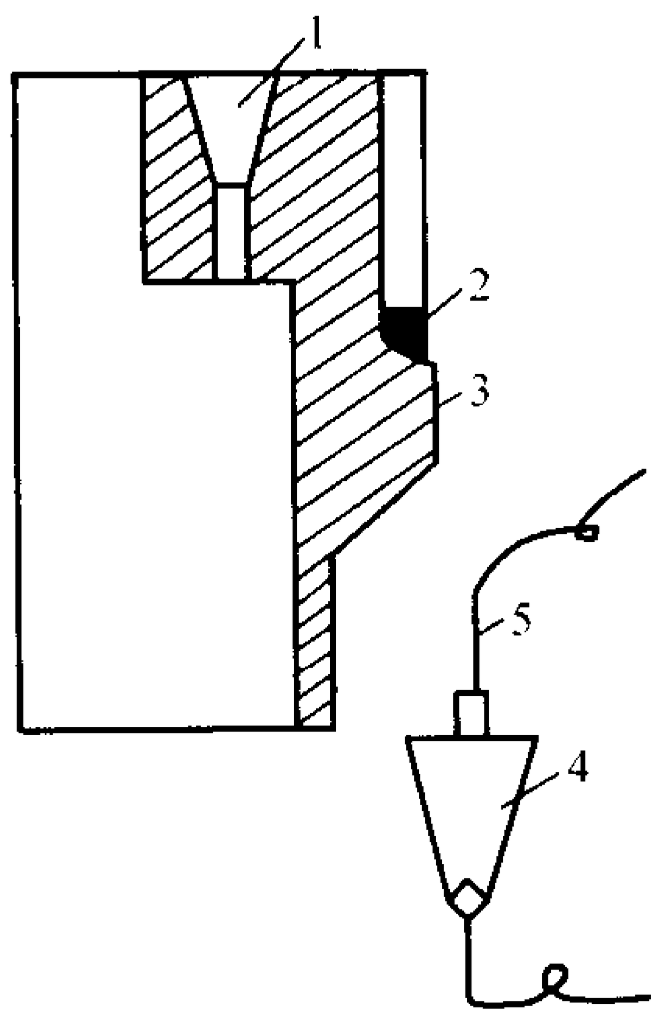


图4.7-7　单丝式热电偶结构

1—钢套上的锥孔；2—密封圈；3—钢套；4—黄铜锥体；5—热电偶丝

1.6.3　辅助系统与机构

（1）气体升压循环系统

热等静压技术通常是以昂贵的稀有气体如氩气、氦气等作为压力介质。压力介质的升压系统包括压缩机、管路、阀门等，这些装置既要满足热等静压机高压的需要外，还要有正确的气体返回管路。多数热等静压机都有氩气回收、净化系统与返回管路，形成完整的气体升压与循环的回路，以节省昂贵稀有气体。

（2）冷却系统

冷却系统是热等静压机的重要组成部分，它的主要作用就是使高压缸体能在常温状态下工作。如果工作过程中冷却系统出现故障，便会导致严重事故。冷却系统应满足以下几点要求：

① 系统内安装水电连锁装置。当冷却水温度超过35℃、流量过小或管道堵塞与断水时，能自动切断电源。

② 应备有备用水源。在闭路冷却系统中，应接有备用水源，以作为停水或缺水等情况下的应急冷却手段。

③ 最好用加防锈剂的冷却液作为冷却介质。一般自来水容易产生水垢并且易带进自来水管路中的铁锈等杂质，长时间使用便有可能堵塞管道，使冷却系统失灵。

（3）计算机控制系统

计算机控制系统是由IBM兼容PC、软盘驱动、彩色SYGA监视器、键盘、IBM兼容打印机输出、数据采集、控制软件及手动控制支持的台式部件等组成。在HIP工艺过程中，可实现温度、压力、真空的程序控制，并显示所有工作状态。在程序控制和手动控制之间，由可编程控制器提供安全可靠的联锁。

（4）安全装置

热等静压机在高温高压下工作，存在爆炸的危险。被压缩的气体压力介质储存着巨大的能量，即使对高压缸体和框架采用了预应力钢丝缠绕结构，但整个气体系统处在高压之中，一个管路炸裂、管接头的脱落都会像子弹一样飞出，有可能造成事故。热等静压机的不安全因素主要来自3个方面，应加以注意：

① 高温高压气体压力介质。在高压装置中必须安装安全阀、防爆阀等装置。

② 窒息性压力介质。虽然像氩气一类的压力介质的窒息性对人体有危害，但在一般情况下，操作间不会有大量的这种气体存在。不过，像ϕ320 mm热等静压机缸体体积将近1 m^3，在工作升温前，需要冲入约25 m^3 的氩气，如果这些压力介质泄漏到大气中，可充满20～30 m^3 的空间。因此要注意压力介质的泄漏，防止惰性气体过多地积存在操作间里，使操作者发生窒息的危险。

③ 操作区应与高压系统隔离，安全系统的指示信号应集中在操作台旁，严格按操作规程工作。

1.7　热等静压技术的应用

1.7.1　硬质合金

热等静压技术在硬质合金生产中的应用始于70年代初。硬质合金经热等静压处理后，其抗弯强度与使用寿命大幅度提高，加工后制品的表面粗糙度也大大提高。许多采用常规工艺难以生产的零件，在采用热等静压技术后也可以顺利生产。多年的试验研究表明，要想得到全致密的硬质合金产品，并不需要太高的压力（一般只需要几个MPa）。80年代初开发了一种低压烧结技术，即低压烧结热等静压技术，此项新工艺把硬质合金生产中的脱蜡－烧结－热等静压致密化合为一道工序在同一设备内完成。由于所需压力低，使热等静压设备的制造成本大幅度降低。几道工序合而为一不但降低了制品的生产成本，同时提高了产品的质量。目前热等静压技术已成为世界各硬质合金厂生产高质量硬质合金的主要手段。近年来我国各主要硬质合金生产厂都引进了多台先进的热等静压设备，1999年热等静压会议发表了数篇有关报道。其中，株洲硬质合金厂采用平均粒度为0.8 μm的WC粉和钴粉为原料及加入少量VC、Cr_3C_2 制备出了HRA≥90、抗弯强度≥3 000 MPa的产品；株洲硬质合金厂还采用热等静压工艺生产了外径ϕ285 mm/内径ϕ66 mm×145 mm的大件，其单件质量为118 kg；他们对采用此工艺与采用常规真空烧结工艺制品的性能进行了比较，见表4.7-5。

表4.7-5　热等静压工艺与常规真空烧结工艺制品性能的比较

烧结工艺	密度 /g·cm^{-3}	硬度 /HRA	抗弯强度 /MPa	抗压强度 /MPa	晶粒尺寸 /μm
HIP	14.22	89.2	3 710	5 550	1.2
真空烧结	14.11	88.9	2 730	4 680	1.4

注：合金成分WC＋13%Co（质量分数）。

1.7.2　陶瓷材料

（1）铁氧体

作为音频、视频信号磁带记录器、计算机的磁记录等的铁氧体材料，采用常规烧结会存在许多孔隙，加工性和磁性能差。如果提高烧结温度，将使晶粒长大，导致脆性，而在1 050～1 200℃、压力大于110 MPa、保温2 h的条件下进行热等静压，使铁氧体的内部孔隙全部闭合，可得到密度高、晶粒细且均匀的Mn-Zn或Ni-Zn铁氧体材料。但铁氧体烧结后的相对密度必须大于95%，热等静压才有明显效果。

（2）SiC陶瓷

SiC陶瓷材料也是重要的工程陶瓷材料之一。制备此类材料的特点是烧结温度高，材料的全致密化程度仍不理想。为此，人们进行了大量研究，如选用不同的烧结助剂、降低

原材料粉末的粒度和改进烧结工艺等，但收效不大。日本采用包套热等静压工艺制备了致密的 SiC 陶瓷材料，研究了 TiC 及 Si_3N_4 陶瓷颗粒增强和 SiC 晶须增强的复合陶瓷材料，还研究了不同烧结添加剂（B_4C、AlN 及 Al_2O_3）及上述陶瓷材料增强剂对 SiC 系陶瓷材料烧结致密度、显微组织及力学性能的影响。

上海硅酸盐研究所开发了"活性"热等静压后处理 SiC 烧结制品的新工艺。热力学分析表明，许多碳化物（如 SiC、TiC 和 B_4C 等）在高温、高压氮的作用下不稳定，因此氮气可以作 SiC"活性"热等静压后处理的一种典型压力介质。SiC 材料经高压氮处理后，在材料表面形成 Si_3N_4，且使部分内部 SiC 氮化成 Si_3N_4。在 SiC 氮化成 Si_3N_4 时，由于产生体积膨胀，而使材料的孔隙度下降，从而使材料表面的孔隙和表面缺陷（如裂纹）得以愈合，因此，材料的力学性能大幅度提高。而采用常规惰性气体作为压力介质时，由于不能改变 SiC 陶瓷烧结制品的表面组成与结构，因此，当存在表面缺陷时会使材料的力学性能大幅度降低。

表 4.7-6 列出了 SiC 系材料在"活性"热等静压处理前后，一些力学性能的比较。从表 4.7-6 可以看到，经过"活性"热等静压处理的材料，其密度有不同程度的提高，抗弯强度显著提高（有的甚至提高近 1 倍），断裂韧性值有的提高 50%以上。日本的研究验证得到了类似的结果。

表 4.7-6 高压氮处理前后一些材料的性能变化

材　料	氮化处理前			氮化处理后		
	密度 /g·cm^{-3}	抗弯强度 /MPa	K_{IC} /MPa·m$^{1/2}$	密度 /g·cm^{-3}	抗弯强度 /MPa	K_{IC} /MPa·m$^{1/2}$
SiC	3.14	660	5.7	3.20	1 000	8.4
SiC·25%(体积分数)TiC	3.45	354	6.5	3.60	690	7.9
SiC·5%(体积分数)SiC_w	3.13	595	6.7	3.17	920	8.5
SiC·20%(体积分数)Sialon	3.18	630		3.19	908	
Al_2O_3·20%(质量分数)SiC_w·10%(质量分数)SiC_p	3.70	705		3.75	1 033	

陶瓷材料的 HIP 工艺路线如图 4.7-8 所示，工艺路线有 4 种：①陶瓷材料与添加剂混合制得陶瓷粉体，装入包套直接在 HIP 设备内致密烧结成形，这种工艺流程能制作形状简单的陶瓷制品；②陶瓷材料与添加剂混合制得陶瓷粉体，模压成形，制得陶瓷素坯，包套封装，再进行 HIP 致密烧结成形；③陶瓷材料与添加剂混合制得陶瓷粉体，模压成形，预烧结使陶瓷体密度达到理论密度的97%左右，再进行 HIP 致密化处理；④陶瓷粉体模压成形，在 HIP 中将素坯一次完成陶瓷预烧结和烧结体致密化处理。此工艺路线可减少烧结时间和节能，是目前所关注的工艺。在上述工艺中，模压成形可以干压成形、冷等静压成形和凝胶注模成形。

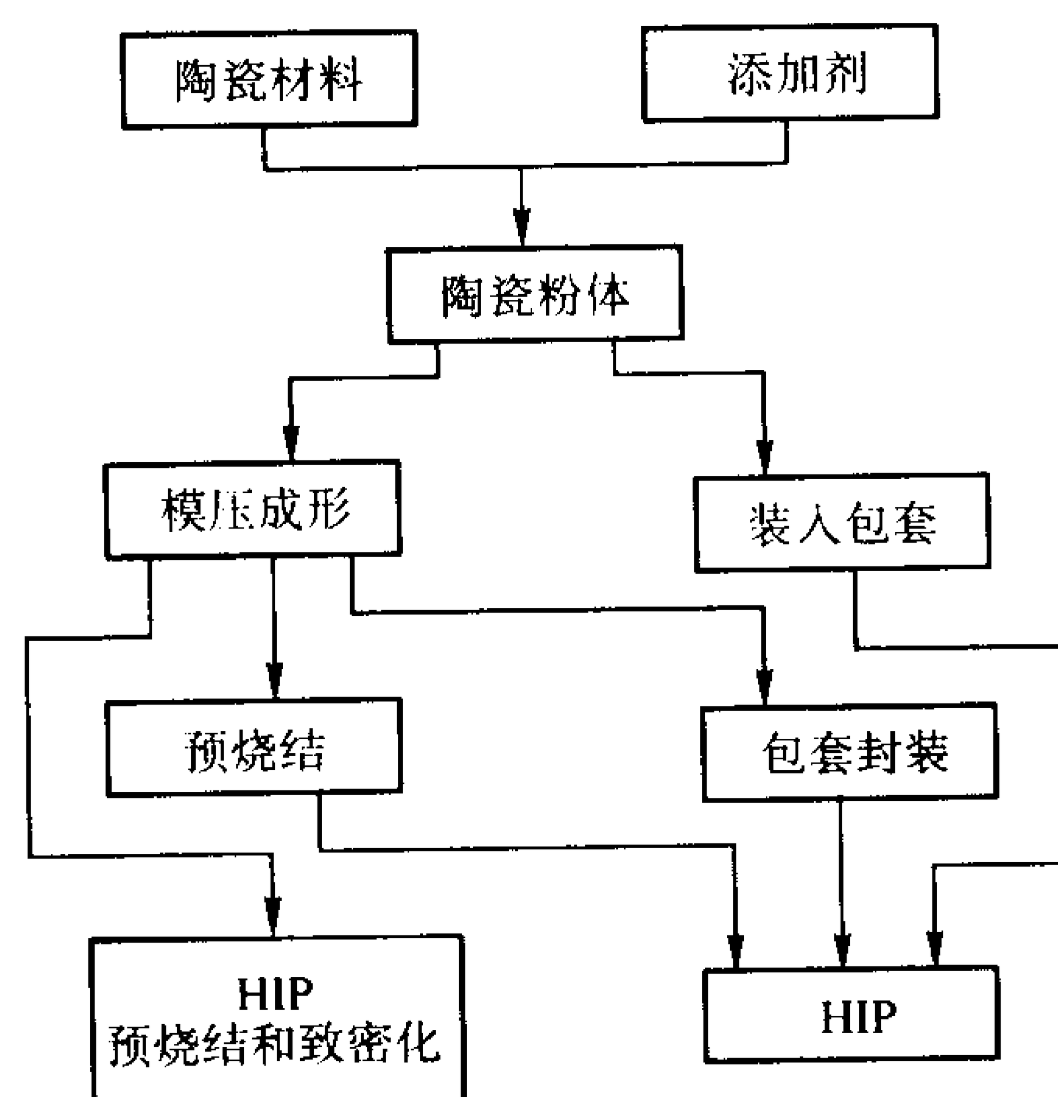


图 4.7-8 陶瓷材料的热等静压工艺流程图

1.7.3 高压触头及电极材料

W-Cu 和 Cr-Cu 是两种常用的高压触头及电极材料。如果材料的致密度不高，则抗电弧烧蚀、抗熔焊性及导电、电热性差。采用热等静压对材料进行处理，能够消除材料的孔隙，改善材料的性能。热等静压前的坯料有两种：一是混合后的粉末直接装入钢制高真空包套中；另一种是将混合粉先 CIP 成形并经烧结得到烧结坯，然后装入包套。进行热等静压的温度为 1 000℃左右，压力为 85～95 MPa，保温2 h。这样得到的钨颗粒或铬颗粒均匀连接成致密化的整体，其连接强度以及其他性能均达到了使用要求。目前国内已采用热等静压法批量生产 W-Cu 或 Cr-Cu 材料，广泛用作高压触头及各种电极。

1.7.4 钛合金

航空工业用的钛合金零件、大于 2 000 r/min 的高速鼓风机钛合金叶轮以及人工关节等材料均是采用真空或离心铸造工艺生产的。这些零件大都对性能、可靠性、气密性要求很高；而铸造工艺不可避免地在材质中存在气孔、缩孔、疏松等缺陷，导致铸件质量下降和可靠性降低，而热等静压工艺是改善铸件质量的最好工艺。经过 900～930℃，压力大于 100 MPa、保温 2 h 的热等静压后，钛合金内部缺陷全部消除而完全致密化。经热等静压处理虽然使合金的强度水平略有下降，但它使材料的塑性及疲劳寿命增加，并使其力学性能的分散度下降，从而提高材料使用性能的可靠性。钛合金的热等静压应尽量避免在石墨发热体炉中进行，而且应严格控制传压介质氩气中的氧和氢的含量，防止钛合金的氧化和氢脆。Ti-6Al-4V 合金是钛合金的主要材料，目前最大的钛合金铸件是美国 GE 公司的 GE90 发动机风扇结构件，其外径为 1 500 mm。Pratt&Whitney 公司制造的 PW40 80 发动机过渡罩外径已达 1 800 mm。由于铸件的尺寸大于目前世界上正在运转的热等静压机尺寸，故在此件热等静压处理前先把它切开分别进行热等静压处理，然后再把它焊合，现已表明，钛精密铸件在热等静压后再经过适当的热处理可以使其性能达到锻件的水平（包括疲劳性能及塑性）。马丁/波音 F22 空中战斗机是热等静压钛合金应用的典范，所采用的 76 个零件约占飞机总重量的 45%，材料均为经热等静压后的钛合金铸件。

1.7.5 铍合金

金属铍以其低密度、高比强度、高弹性模量、高屈服强度以及在静、动负荷下的良好尺寸稳定性而被应用于战略武器和航空器（如飞机、宇宙飞船、导弹、舰船和潜艇）的精密导航部件上。

但由于铍粉难以用常规粉末冶金工艺固结，且价格昂

贵，又有强烈的毒性，过去一般用真空热压工艺，但原料消耗大、成本高。如果采用热等静压工艺，材料利用率是挤压工艺的62.3%，而且产品接近制品尺寸，各向同性性较好。国内从20世纪70年代起就开始用热等静压工艺研究反应堆用的铍组件，并获得成功。首先用CIP法将粉末压成坯料，然后装包套及抽真空脱气，封焊后进行热等静压。由于热等静压的温度范围较宽（760~1 100℃），温度的选择主要取决于铍粉和对产品性能的要求，若采用氧含量高的高纯细粉或压制成要求具有一定延伸率的产品，则热等静压温度应该高一些，压力和保温时间主要是应使热等静压过程中能充分进行热扩散和完全致密化。因此，热等静压工艺分2阶段进行，第1阶段热等静压温度为650℃，第2阶段温度为1 050℃，保证在整个第2阶段压力为120 MPa，保温各为3 h，从而获得的制品韧性较好，各项性能均达到使用要求，为国内提供了反应堆用的反射层铍组件。

1.7.6 难熔金属

钨、钼、铼等高熔点材料一般采用高温烧结工艺，但在高达2 000℃以上的温度烧结时，产品的相对密度仍难达到96%~97%，如此低的密度难以满足某些应用场合对疲劳性能及动负荷的要求。同时，高温烧结也会造成产品中晶粒的长大。此外，为了得到最终复杂形状的制品，仍需有大量的、艰难的加工过程，因而造成产品的最终价格大幅度上升，从而使这些很有希望的材料的应用受到限制。为此，俄罗斯新技术实验室（LNT）开发了新的包套热等静压近终形工艺，并制出钨、铼材料的复杂形状制品。由于采用特殊包套设计，可以改变材料在热等静压时的流变模型，并能实现补加的部分变形。这种新工艺能使热等静压温度下降到1 300~1 500℃，而制品密度高于99.5%。产品的晶粒较小，而且可按需求进行控制。采用此工艺，材料的产量可提高3~5倍，而材料加工量及加工成本为原先1/3~1/4，总制造费用为原先1/2~1/3。LNT与美国铼合金公司还共同开发制备一些复杂的近终形异型制品，如火箭发动机的喷口等。该技术充分显示出其良好的应用前景。

1.7.7 压力浸渗

压力浸渗比一般热等静压工艺复杂，对热等静压设备及工艺条件控制要求较严。例如，将金属铜或银用热等静压法浸渗到石墨中，由于石墨对金属的润湿性差，必须施加压力才能使金属液均匀浸渗到石墨中，热等静压法是压力浸渗的一种最有效的方法。此种复合材料一般用于宇航、汽车、电子等工业部门。但采用一般的热等静压装置时，必须注意金属蒸气对加热体的污染。此工艺能经济地进行金属及复合材料和无切削加工器件的研究和生产，目前国内正处在研究阶段。

1.7.8 铬靶材

磁控溅射镀膜机用的铬靶材，要求纯度高，而且要求达到理论密度。如果采用常规粉末冶金法生产，靶材尺寸受到限制，而且内部一般都存在缺陷，其密度达不到要求，氧含量难以控制。如果粉末直接进行热等静压，只要控制好原始粉末质量，通过在温度1 300℃以上、压力大于100 MPa、保温约3 h的热等静压后，就可得到加工性能好，完全致密化的铬锭，而且仍保持着原始粉末的纯度。这样保证了磁控溅射时的弧光稳定，并且使磁控溅射的金属膜均匀，表面光亮。此工艺已在国内推广。

1.7.9 粉末冶金高速钢

用热等静压法生产粉末冶金高速钢可以解决熔炼-锻造工艺生产高速钢时的合金成分偏析，而且热等静压后高速钢中的碳化物细小和均匀分布。国内从20世纪70年代就开始用热等静压方法来研究粉末冶金高速钢，到80年代，建立了从雾化生产粉末及粉末处理，直至热等静压后高速钢锭处理的一整套实验室装置。热等静压最佳工艺是：温度1 140~1 200℃，压力大于100 MPa，保温时间是根据温度、压力及包套的大小来确定的。目前国内已具备生产大于500 kg的热等静压粉末冶金高速钢锭的设备能力，但由于粉末冶金高速钢生产成本较高，因此，至今国内尚未推广这一工艺。

1.8 热等静压技术发展展望

近年来，随着热等静压技术及其工业化应用的不断发展与进步，热等静压设备正向生产实用化、压机大型化、气氛多样化和操作自动化等方向发展。

为了适应大批量工业化生产的需要，热等静压设备的有效容积不断增加，其有效加热区直径和高度已分别达到1 750 mm和3 000 mm。

为了缩短工艺周期，人们在原有工作的基础上，又进行了大量创造性的研究。现已研制出能在5 min内使气体压力达到500 MPa的快速增压热等静压装置和冷却速率可达1 000℃/min的快速冷却热等静压设备；

为了满足SiC和Si_3N_4等非氧化物陶瓷的发展要求，已开发出能在N_2或Ar气氛中使用，温度可达3 000℃的超高温热等静压装置。为了适应ZrO_2等氧化物陶瓷的研究需要，已制备出可在纯O_2气氛中使用的热等静压装置。

为了实现更高温度下的测量，有一种先进的光学测量系统问世，该系统可长期使用且测温精确。为了方便操作，提高自动化程度，大多数热等静压装置均已采用计算机程序控制系统。

热等静压技术在国内各个领域中，真正推广使用较少，其主要原因是热等静压设备及使用费用较高。因此，提高效率，降低成本是推广热等静压技术的一项重要任务。另外，不断开发新型包套材料，使包套的制作更加简单，使用更加方便；开发多个发热体共存的组合式加热装置，以保证整个加热区有较好的温度均匀性；研制新材料热电偶，提高热电偶高温使用寿命等也是今后热等静压技术研制的主要方向。相信随着科技的迅猛发展，热等静压技术将很快地更广泛应用于工业化生产。

2 粉末挤压成形

2.1 概述

粉末挤压成形是一种近终形成形技术，它是基于陶瓷挤压成形原理，与粉末冶金技术相结合而成。该技术是指粉末体或者增塑粉末物料（挤压料）在压力的作用下，通过挤压嘴挤压成坯料或制品的一种成形方法。挤压成形技术，广泛应用于粉末冶金、陶瓷、文化用品乃至食品加工工业中。在粉末冶金工业中主要用于磁性材料、难熔金属和硬质合金等制品的研究与生产。粉末挤压成形技术有如下特点：

1）粉末挤压成形属近终形成形技术，采用这一技术所得产品的尺寸精度可达±0.2 mm，大部分产品不需要切削加工，材料的利用率可达70%~90%。

2）等截面制品的生产长度不受限制。常规粉末冶金模压成形的产品长径比受到很大的限制，一般长径比大于4~5以上便难于成形，而挤压成形产品几乎不受这一限制。

3）生产薄壁管、细棒、细条独具特色。采用常规粉末冶金技术一般对于壁厚小于1 mm的产品，便难于成形，对细棒与细条更毫无办法。而采用挤压成形技术对这类产品的生产却独具特色，如硬质合金打印针生产，其直径仅为0.5~1 mm，而其长度几乎不受限制。

4）生产效率高。混合料制备好以后，挤压成形的整个过程是连续进行的，故生产效率很高，并易于机械化与自动化。

5）挤压制品的经济效益高。挤压制品属于特、异形制品，故其经济价值较高。一般硬质合金产品1 kg约为200元，而挤压硬质合金制品1 kg达到1 000元甚至更高。

6）由于大量使用增塑剂，不仅增塑剂的排除工艺复杂，而且很难保证制品中完全没有由于增塑剂的加入而产生的杂质。

挤压成形技术相对来说是一种较古老的技术，在金属材料加工工业上的运用已十分广泛。引入到粉末冶金工业最初多用于磁性材料的研究与生产。20世纪60年代以来在硬质合金与难熔金属（如钨、钼）的一些管、棒、条等产品的研究与生产中，我国不少单位采用了这种技术。

进入20世纪70年代以后，一些硬质合金等截面制品，如硬质合金轧辊、麻花钻用坯料棒、各种长条状的硬质合金切刀等的需求愈来愈多，为此开展了挤压成形的研究，我国各硬质合金大厂均组织了不少人力物力投入这一工作，并相继从国外引进了一些挤压成形技术与装备，而且先后有各种挤压成形产品面市。在20世纪80年代计算机技术的高速发展中，计算机的大量涌现。所需打印针是典形的挤压成形制品，为此不少研究单位与企业都投入这一研究，很快便取得了很多成果。对高温超导材料，采用挤压成形技术研制Y-Ba-Cu-O丝材获得了很好的效果。

20世纪80年代以来，增塑粉末挤压成形中采用以螺杆挤压机为代表的连续挤压设备，其自动化程度、工艺过程控制精度都有大幅度的提高，并大量采用了光电子监控、计算机在线适时控制等智能化部件，从而使得新一代挤压设备功能更加完善，操作更为方便，生产能力大大提高。随着新一代挤压设备的开发成功，增塑粉末挤压技术进一步得到开发。目前已能够挤出直径为0.5～32 mm的棒材，壁厚小于0.3 mm的管材，同时也生产出了各种形状、尺寸的蜂窝状横断面结构的陶瓷零件。产品有计算机打印针等电子工业用精密零件、汽车联杆、汽车尾废气净化器等汽车工业传统使用领域的各种粉末冶金零部件等。美国RTW公司报道了用WC-Co挤压料挤压成形技术生产出用于印刷电路板钻孔的微形麻花钻；另外据报道，德国Konard Friedrichs公司已能生产直径达32 mm并带有3个内螺旋冷却液孔的硬质合金挤压棒。

20世纪90年代开始，近终形成形技术引起了人们的高度重视，其原因是多方面的：一方面是工业技术的发展，如金属材料加工工业、军事工业、木材加工工业等对粉末冶金工业提出日益增多的等截面长条制品的要求。例如，在军事工业中需用大量ϕ4 mm×100 mm、ϕ8 mm×100 mm、ϕ10 mm×（300～400）mm、ϕ20 mm×（300～400）mm的高比重合金产品。材料加工工业中用到的各种尺寸的高精度、高性能轧辊和麻花钻用棒材；木材加工业用到的大量的木工刀具等等。因此，各国都投入了大量的人力物力进行粉末挤压成形技术研究。至2000年先后在挤压增塑剂的设计、制备、增塑剂的脱除，带内螺旋孔硬质合金棒料制取工艺的研究及钨基合金棒材的研制等方面均取得了突破性的进展。

2.2　粉末挤压分类及其工艺

按挤压条件的不同，粉末挤压可分为粉末增塑挤压法和热挤压法两大类。粉末增塑挤压是把金属粉末与一定量的有机增塑剂混合后在较低温度下（40～200℃）挤压成形，然后将增塑剂压坯经过脱除增塑剂、预烧和烧结便制成粉末冶金制品。粉末热挤压是指将金属粉末或压坯或粉末装入包套内加热到较高温度下挤压。热挤压法能制取形状复杂、性能优良的制品和材料。

2.2.1　增塑粉末挤压

为了给物料挤压创造优良的流动条件，一般采用在粉末中加入适量的增塑剂。粉末增塑挤压成形技术的基本工艺过程为：

粉末体＋增塑剂→混炼→挤压→脱除增塑剂→烧结→产品

首先选择符合挤压成形要求的金属、合金或化合物粉末与增塑剂，然后采用一些特殊的方法将粉末与增塑剂均匀混合成挤压料，再在专用的挤压机上进行挤压成形，所获得的坯料经脱除增塑剂的预处理，最后经烧结而得最终的挤压制品。

（1）粉末挤压过程力的分析

挤压增塑粉末混合料同挤压致密金属的过程基本相似。挤压增塑粉末混合料的受力状态如图4.7-9所示。

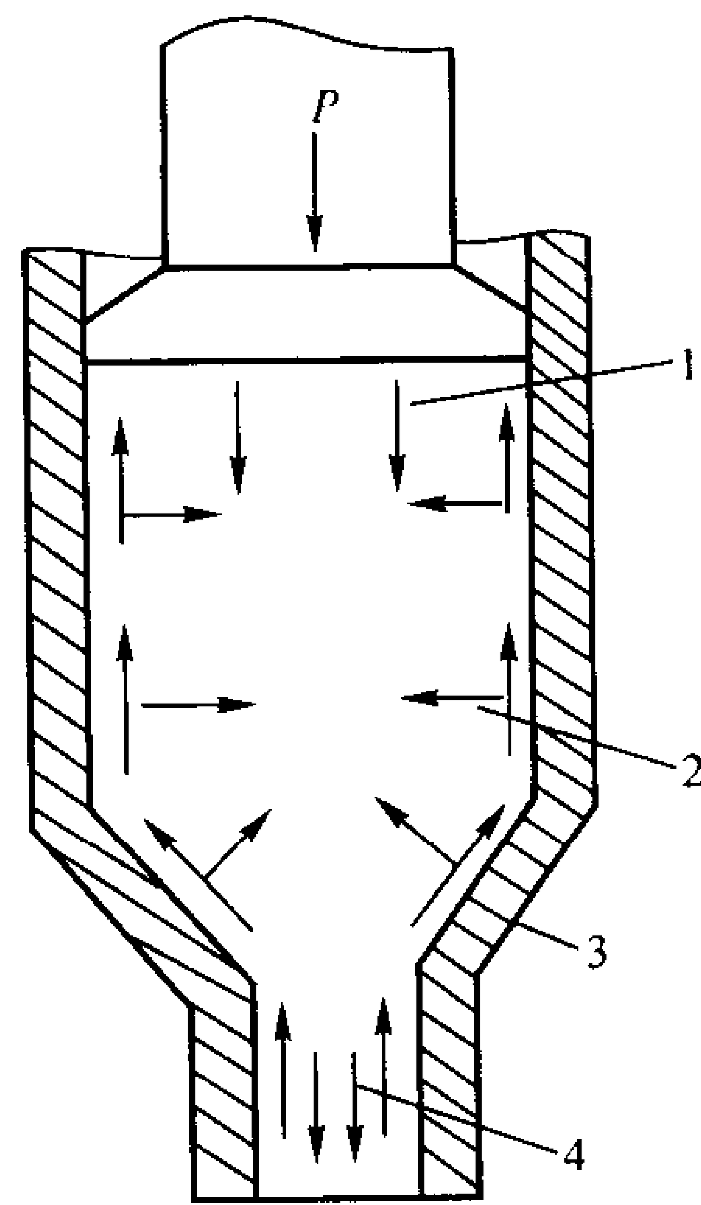


图4.7-9　挤压时混合料的受力状态

1—轴向压力；2—径向压力；
3—模壁摩擦力；4—拉力

压力P通过冲头挤压混合料，结果产生挤压侧压力：

$$p_{侧} = \xi p_{挤压}$$

式中，ξ为混合料的侧压系数；$p_{挤压}$为单位面积压力。

挤压时混合料与模壁间的相对位移产生的摩擦力，其方向与挤压压力方向相反，其值等于侧压力$p_{侧}$与混合料同模壁间的摩擦系数μ的乘积，即

$$p_{摩} = \mu p_{侧}$$

$$p_{摩} = \mu \xi p_{挤压}$$

上式表示挤压的摩擦力与挤压压力及侧压力的相互关系。由此可见，物料被挤压出的必要条件是，挤压压力大于挤压混合料对挤压圆筒模壁和挤压嘴模壁产生的摩擦阻力。摩擦力的方向始终与挤压料运动方向相反。结果在挤压时混合料在筒内的流动形成三个区域。如图4.7-10所示的V_3区内的挤压料受到一个拉力向模嘴流出。而V_2区内挤压料则受摩擦力的作用向上回流，在挤压应力的作用下又流入V_3区内。V_1区内的挤压混合料由于冲头的摩擦阻力在挤压初期及中期不产生流动，只当挤压后期冲头靠近模嘴时才流入V_3区。这3个区域的大小及形状受挤压料的塑性、模具结构、挤压料受热温度的影响。随着挤压过程的进行，V_3区不断扩大，V_1随之渐渐缩小。

挤压过程中由于挤压料与模壁之间存在摩擦，挤压压力沿高度下降且分布不均匀。靠近冲头的挤压料受力最大，随着远离冲头而逐渐减小。在挤压筒的径向上，愈靠近模壁受阻力愈大，愈接近中心受阻力愈小。结果中心部位的挤压物

36

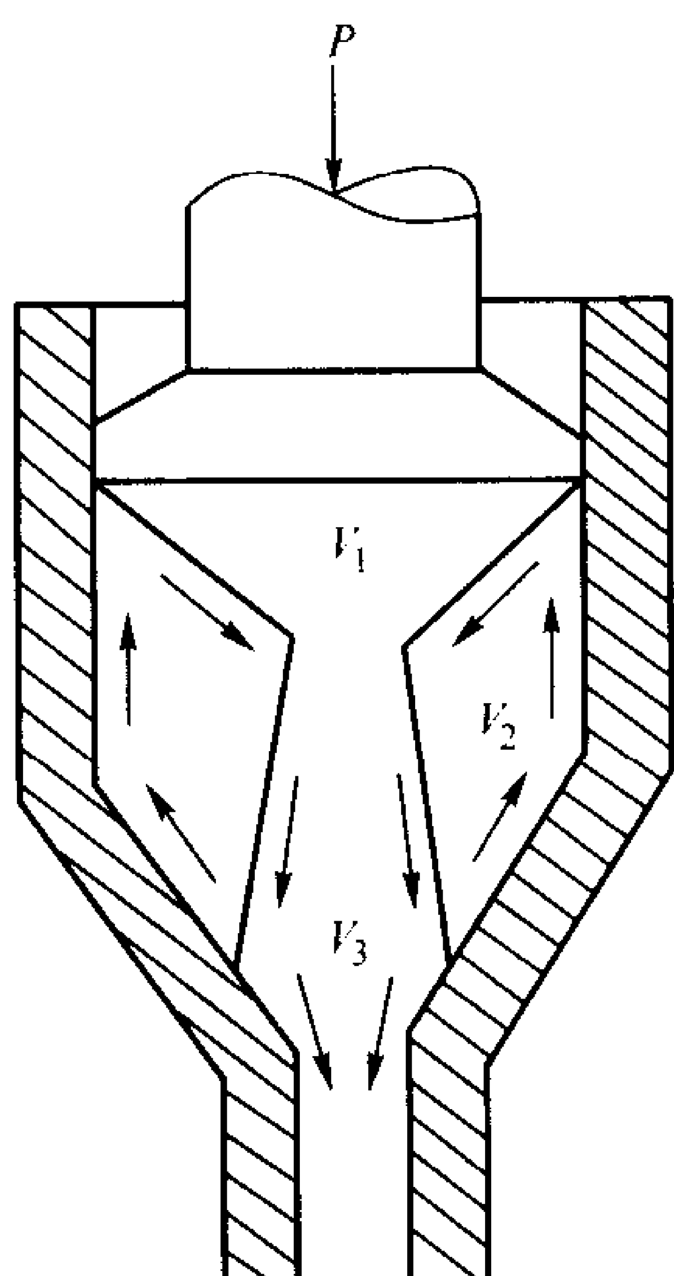


图 4.7-10　挤压混合料的流动状态

料的流动速度比外层挤压物料的流动速度快。这种现象称为超前现象。

随着挤压断面的减小，挤压物料中心部位的流动速度增快。当物料进入挤压嘴时，由于物料流动断面的突然减小超前现象更为严重。中心部位的挤压物料流动快，靠嘴壁层的挤压物料流动慢，结果在挤出制品中出现一个剪切拉力，这个力称为附加内应力。提高挤压模嘴的粗糙度，改善挤压物料与模壁的摩擦系数，设计合理的挤压模嘴角度都有助于降低附加内应力。

(2) 增塑粉末挤压成形的关键——增塑剂的选择与制备

1) 增塑剂的选择　粉末挤压成形增塑剂是能增强粉末流动性，使之顺利挤压成形的物质体系。增塑剂的选择是挤压成形技术的核心问题。它一般由起黏结骨架作用的组元、增塑组元以及少量起润滑作用的添加剂组元构成。增塑粉末挤压成形法与常规粉末冶金成形方法相比，一个很大的差别就是挤压成形中增塑剂体积分数达 40% ~ 60%。只有配方合理、增塑剂用量适当的粉末体才具有合适的流动性，在一定的工艺条件（温度、挤压压力等）下才能挤出合格的挤压毛坯，并使之保持制品形状直至增塑剂被脱除，毛坯烧结后才能得到物理、力学性能合格的挤压制品。

对增塑剂的选择，一般要遵循以下原则：

① 与粉末有良好的润湿性、黏结力强、与粉末不发生两相分离，且有一定的强度和韧性。

② 使挤压料具有良好的挤压性能与保形性能。

③ 不与制品发生反应，不污染制品，且无毒、无刺激性。

④ 在脱除增塑剂阶段能快速、顺利脱除且不污染环境。

2) 粉末挤压增塑剂的设计与制备　可作为增塑剂组元的有机物种类繁多，依据原料粉末和产品性能以及加工方式的要求不同而选用不同的种类。在众多的有机物品种中，很难选出所谓最佳的组元，而且针对不同的脱脂等后处理工艺，对增塑剂组元也有不同的要求。选择增塑组元主要考虑其脱脂行为特性，要求其组元能均匀脱除；对起维形作用的高聚物组元，一般只选用一种以减少高聚物品种之间的共混，避免共混不均而带来的种种不利影响。选择高分子组元，首先要考虑它与所选定的低分子组元间的相容性。粉末挤压成形技术中使用的增塑剂在成形后应能全部脱除，而且组成增塑剂的各类组元之间一般应不发生化学反应，从热力学角度考虑，应选择比热容小、热导率高的物质。

为了使增塑剂与粉末混合后形成的挤压料具有适当的流动性，在设计增塑剂时要重点考虑其流变性能。目前，较为合理的挤压增塑剂配方如表 4.7-7 所示。

表 4.6-7　增塑剂的配方

编号	增塑组元（质量分数）/%			黏性组元（质量分数）/%	表面活性组元（质量分数）/%	溶剂类型	制备条件
	SPW	LPW	B				温度/时间
1	30	40	8	20	2	单一溶剂	60℃/24h
2	30	40	8	20	2	混合溶剂	60℃/24h
3	40	35	—	20	5	单一溶剂	60℃/24h
4	40	35	—	20	5	单一溶剂	60℃/24h

注：SPW—脂类；LPW—低分子聚合物；B—增塑剂。

3) 增塑剂与物料的混炼　为了将粉末物料与增塑剂混合均匀，在 20 世纪 60 年代陶瓷工业中曾用手工混捏，其工序繁杂、劳动强度极大。后来逐渐采用双螺旋式对滚混料机，使混捏效率大大提高，但不能彻底排除坯料中常常夹杂的各种气体，而且有些增塑剂需在一定温度下才能达到均匀混合的目的。因此，又开发出低真空、恒温、多向混捏的挤压成形混料设备，不仅能使粉末物料与增塑剂达到十分理想的均匀混合，特别是在低真空的条件下，使物料中混有的各种气体得以较彻底的排除。这对于挤压制品与最终产品的质量都是十分重要的。

(3) 增塑挤压模具的设计

挤压模具主要由冲头、圆筒、压嘴构成。设计压模时必须根据挤压制品的要求正确选择压缩比和设计挤压嘴。压缩比是指挤压料受力横截面与挤压坯横截面差相对于受力横截面对比值（参照图 4.7-11）。

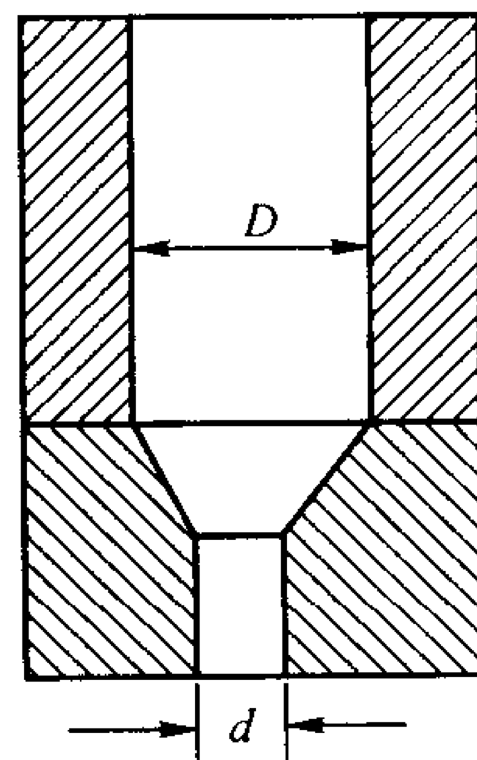


图 4.7-11　模筒

$$K = (F - F_0)/F, \text{或 } K = (D^2 - d^2)/D^2$$

式中，K 为压缩比，%，通常 K 取值≥95%；F、F_0 分别为挤压筒与压嘴的横截面积；D、d 分别为挤压筒与压嘴的直径。

设计挤压嘴时，要充分考虑 3 个影响因素：锥角的大小，定型带的长度，压嘴的加工粗糙度。

1) 锥角 α　从图 4.7-12 看，冲头轴向压力 P 作用于挤压嘴的锥面上，其可分解为两个力，即垂直于锥面的分布 $p_{直}$ 和平行于锥面的分力 $p_{平}$。分力 $p_{直}$ 力图阻止混合料流入定型带，其值由下式确定：

$$p_{直} = p\sin(\alpha/2)$$

分力 $p_{平}$ 则将混合料推入定型带内，其值由下式确定：

$$p_{平} = p\cos(\alpha/2)$$

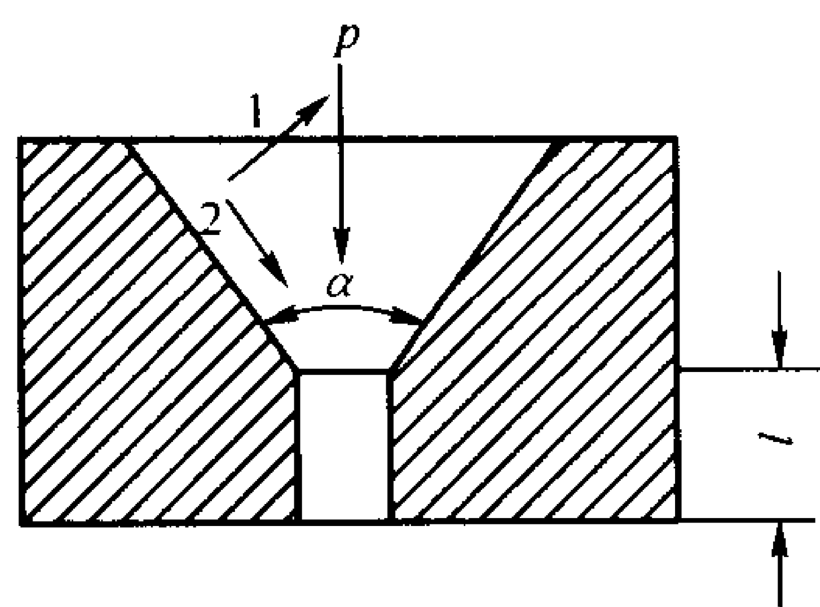


图 4.7-12 挤压嘴

1—分力 $p_{直}$；2—分力 $p_{平}$

当 p 一定时，$p_{直}$ 随 α 角的减小而减小，$p_{平}$ 则增加。在挤压实践中，α 角值通常确定在45°~75°之间，一般以60°为宜。

2）定型带的长度 l 值可按挤压嘴孔径 d 值决定。一般认为 l 值宜取 1.5~5 d。

3）挤压嘴的粗糙度 R_a 值小，则物料与模嘴壁的摩擦系数小，挤压物料的中心部位的流速与边缘层的流速差小，附加内应力小，毛坯的缺陷也随之减少。挤压嘴的粗糙度常常要求在 R_a0.4 μm 以上。

（4）影响挤压工艺的主要参数

1）预压压力　预压的作用是消除挤压前的混合料中的气体，使增塑成型剂与混合粉末充分接触，使混合料组分分布均匀，物料初步致密化。预压压力与挤压压力的关系如图 4.7-13 所示。

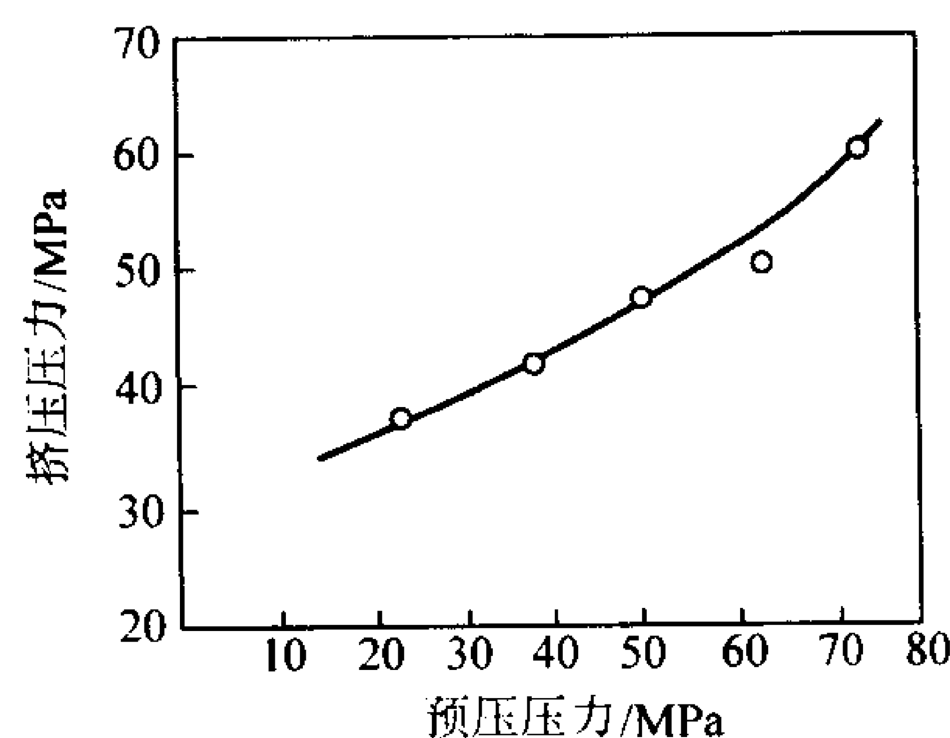


图 4.7-13 预压压力与挤压压力的关系

2）挤压温度　挤压温度会影响挤压物料的塑性，一般来讲，挤压物料的塑性随温度升高变好，但强度有所降低。因此，挤压温度不宜过高。如果挤压温度太低，物料塑性差，需要增加挤压压力，又易导致压坯分层和产生横向裂纹。

3）挤压速度　挤压速度是指单位时间内挤出坯料的长度，一般用 mm/min 表示。挤压速度过快，压坏易发生断裂。挤压压力对挤压速度有影响，两者的关系如图 4.7-14 所示。由图可以看出，当压力增加到一定值时，才能挤出压坯，随着压力的增加，挤压速度相应增加。当挤压速度达到某一值后，只要增加很小的压力，挤出速度就会急剧增加。这是因为，在挤压初期，挤压压力大部分用于克服物料间的相互位移阻力，当挤压压力达到某定值后，除了消耗与克服物料本身的内摩擦及变形阻力和挤压嘴之间的摩擦力外，还有一部分压力推动物料向外挤出。当挤压压力增大到某一临界值后，继续增加的压力几乎全部用于推动物料向外挤出，所以挤压速度急剧增加。

2.2.2 热挤压

随着温度的升高，金属或合金的变形阻力降低，塑性提高。利用此特性，将金属粉末或压坯加热通过模具进行挤压成形的过程称为粉末热挤压。挤出的坯件尺寸及形状完全由挤压嘴的尺寸与形状来控制。

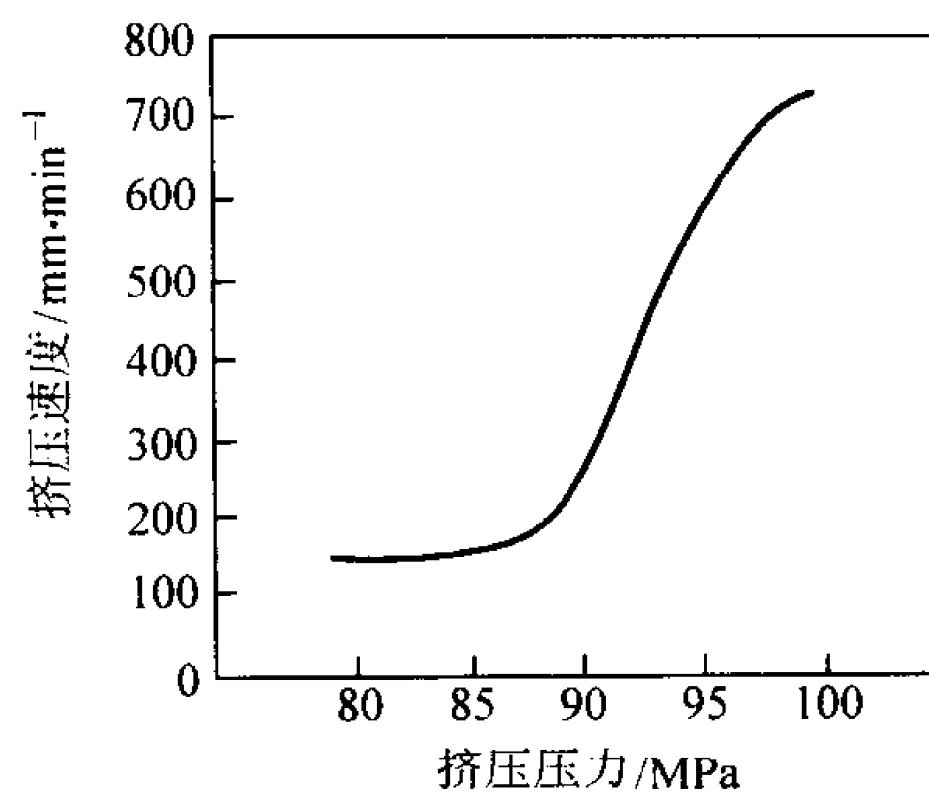


图 4.7-14 挤压压力与挤压速度的关系

粉末热挤压把成形与烧结、热加工处理结合在一起，从而可直接获得物理-力学性能较佳的制品。热挤压法能够准确地控制制品的成分和合金的内部组织。例如热挤压粉末高速钢可获得很细的碳化物，且分布均匀。热挤压粉末高速钢与熔炼高速钢相比，前者的高温硬度、耐磨性能都有明显的提高，切削寿命可提高 4~5 倍。

热挤法又称不加增塑剂的挤压成形技术。这种工艺有两种机制，即正向和反向挤压。

正向挤压时，粉体在冲头的加压下通过挤压嘴挤出，从而使粉体受压并发生拉伸，使横截面减小。相反，在反向挤压时，粉末相对料筒不动，因此粉体与料筒间无摩擦。两种挤压机制均有应用，但正向挤压用的较多。与铸坯成形等其他方法相比，热挤压法具有如下优点：

① 组织结构均匀以及成分偏析减小，制品的性能提高。

② 能生产出铸造、切削加工等难以成形的金属制品。

③ 便于生产弥散强化复合材料，弥散相能均匀混入主体相材质中。

④ 用热挤压法制备无需烧结和其它热处理的工件可减少工序，挤压毛坯即可直接使用。

⑤ 与铸坯挤压相比，粉末挤压可减小挤压压力。

由于热挤压法具有以上优点，所以被广泛应用于弥散强化复合材料、快速凝固粉末复合材料、高温合金等制品的生产。对于这种不加增塑剂的粉末挤压，一般来说是在加热升温的状况下进行的，所需达到的挤压温度因材质的不同变化很大。这种粉末高温挤压主要有如下 3 种方式，如图 4.7-15 所示。

① 将未预热的松散粉末置于加热的挤压容器中，并通过模具进行挤压。这种方法是为挤压某些镁合金粉而开发的，不用保护气氛，通常是用压模模体的热量将粉末的温度升高到足以容许的温度进行挤压。挤压前，推进压头需要 15~30 s，粉末可在这段进行升温。

② 松散的粉体先被压成一定形状的压坯，然后再进行挤压。这种粉体预压成形有助于挤压工艺的控制，并且挤出的毛坯密度较高。其缺点是挤出的毛坯表面不平整，或呈锯齿状。

③ 包套挤压。这是一种更成功的方式，压制成坯块，再装入包套，然后将包套密封或封焊、抽空，再拿去挤压。

包套挤压整个工艺过程如下：

将金属粉末生坯装于包套中，或用适度的压力将粉末冷压于金属包套中（如图 4.7-16 所示）。使用充填模可防止包套鼓胀。对用振动可达到高振实密度的球形粉末，不需要预压。将一带抽气管的端面置于粉末之上，并焊接在包套上。在室温或高温下抽出包套中的气体，然后将抽气管封死（如图 4.7-17 所示），之后再将包套与粉末进行加热。

为防止挤压时发生湍流，要将包套端部作成锥形，并将它装入一带锥形口的挤压模中。为防止因包套中的粉末充填

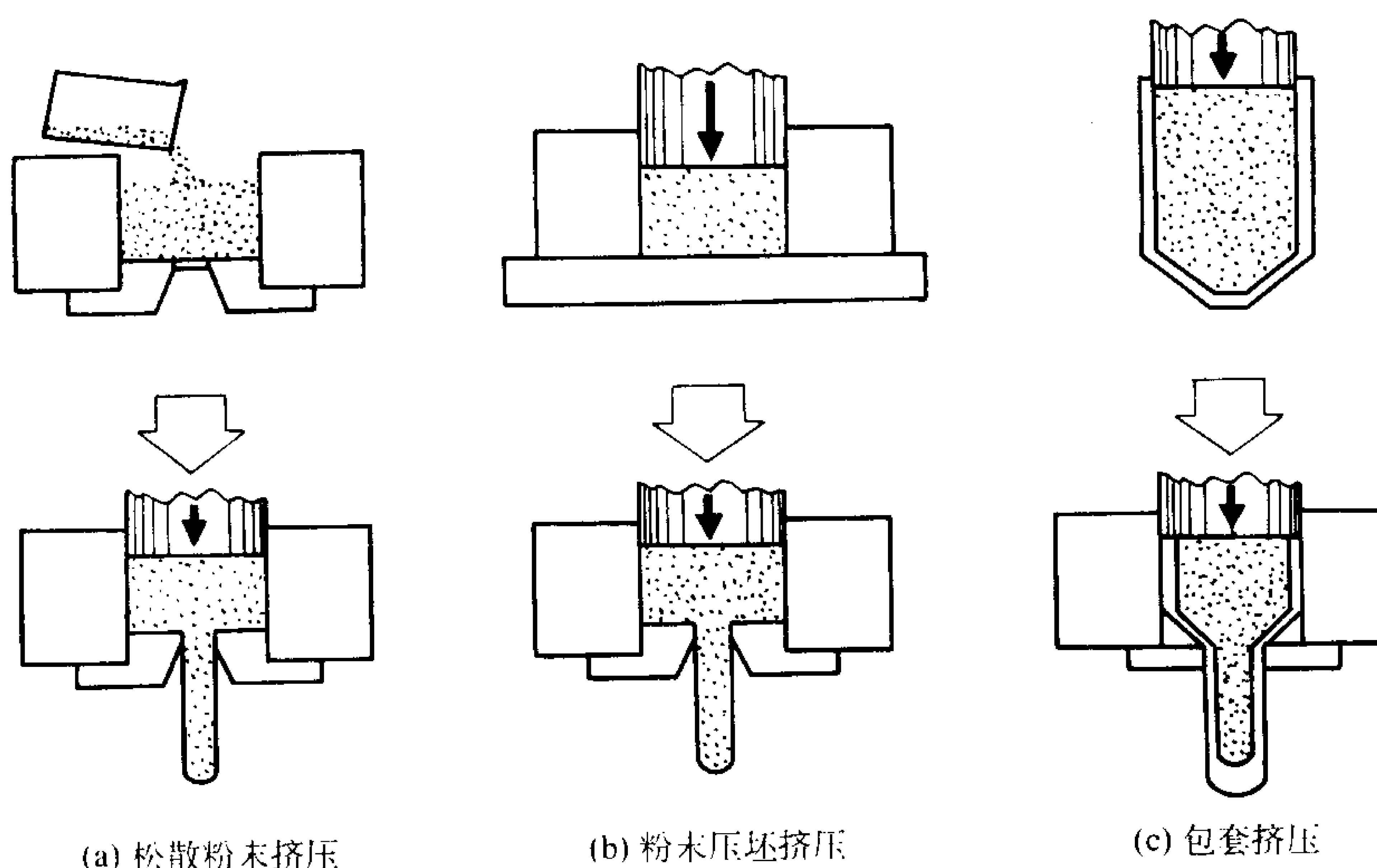


图 4.7-15　粉末高温挤压的 3 种方式

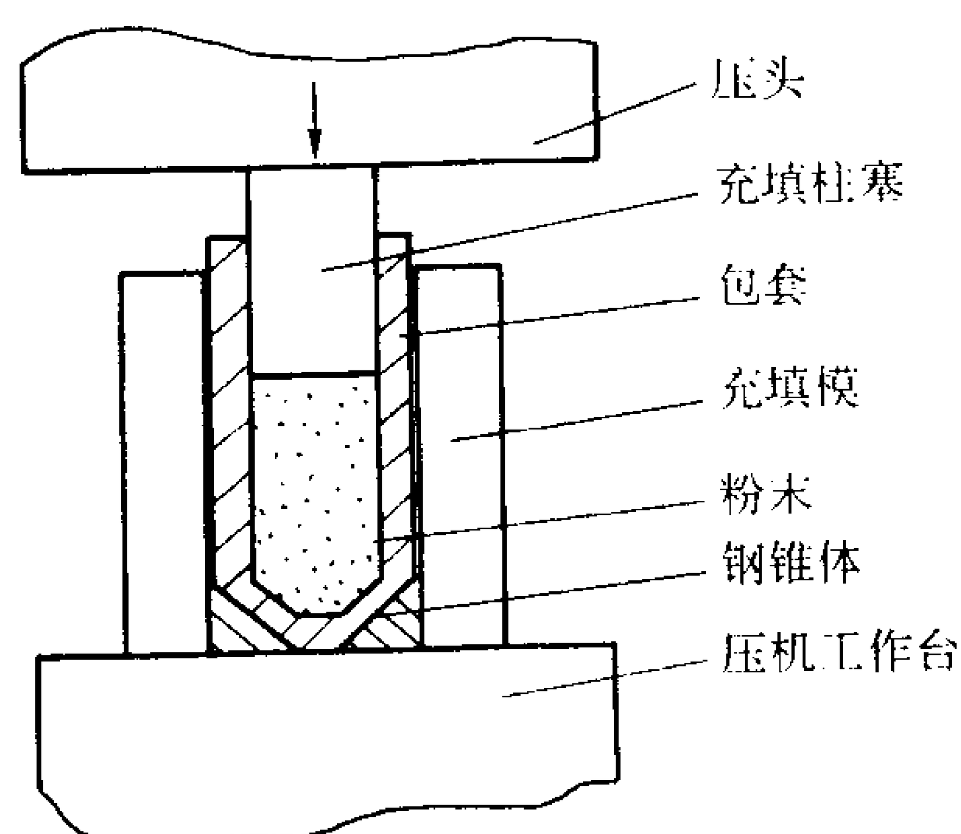


图 4.7-16　将粉末充填于金属包套中

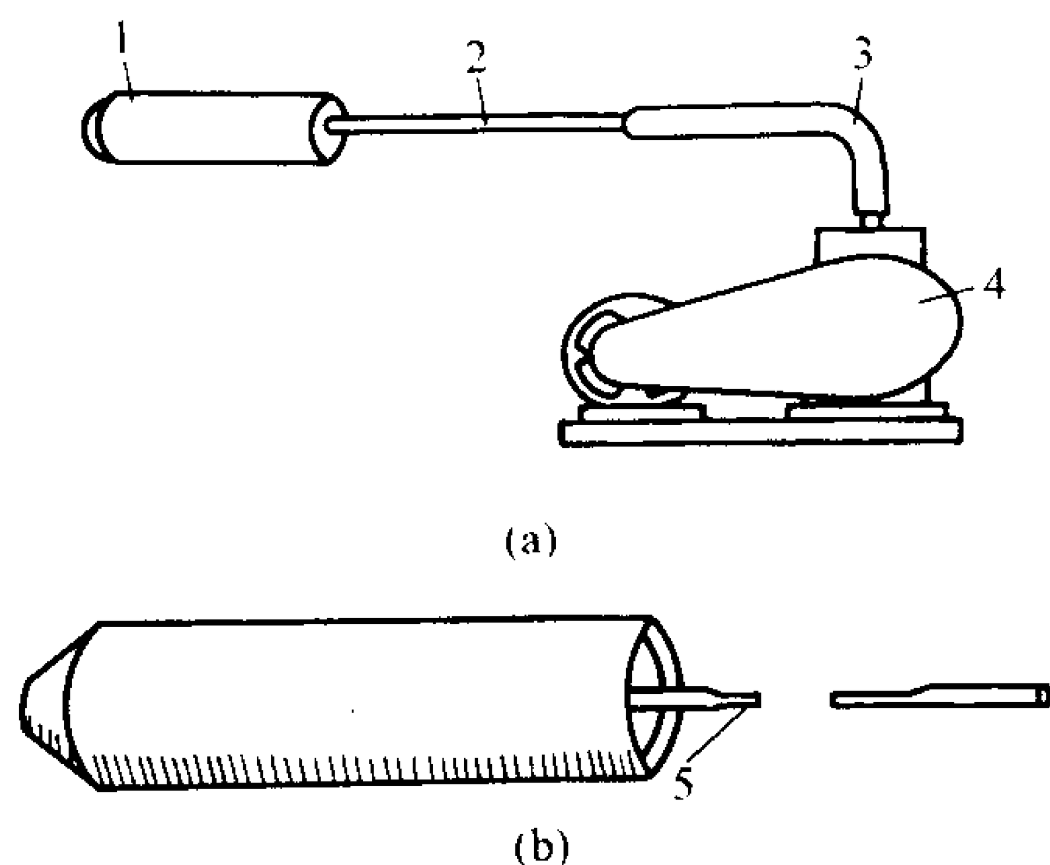


图 4.7-17　抽气密封

1—坯料；2—抽气管；3—真空软管；4—真空泵；5—切断密封

不够密实发生褶皱，可采用插入式压头。这种压头的头部挤入包套内，在有效地进行挤压之前将粉末压实。在挤压温度下，包套材料的刚性要尽量接近被挤压的粉末；包套材料不得与粉末发生反应，并应能用腐蚀或机械剥离除掉包套。

之所以使用包套是因为能够带来相对于前两种方式的许多优点，可对粉体可抽气；挤压物与外壁润滑剂相隔开，而不污染粉体；对有毒粉体如铍、铀制品的生产，用包套将有毒物质封入，便于操作；通过选取合适的包套材料，能提高挤出毛坯的表面质量等。当然包套挤压也有其缺点，如果包套材料使用不当，挤出物表面可能出现凹凸不平，横截面不均匀等缺陷。

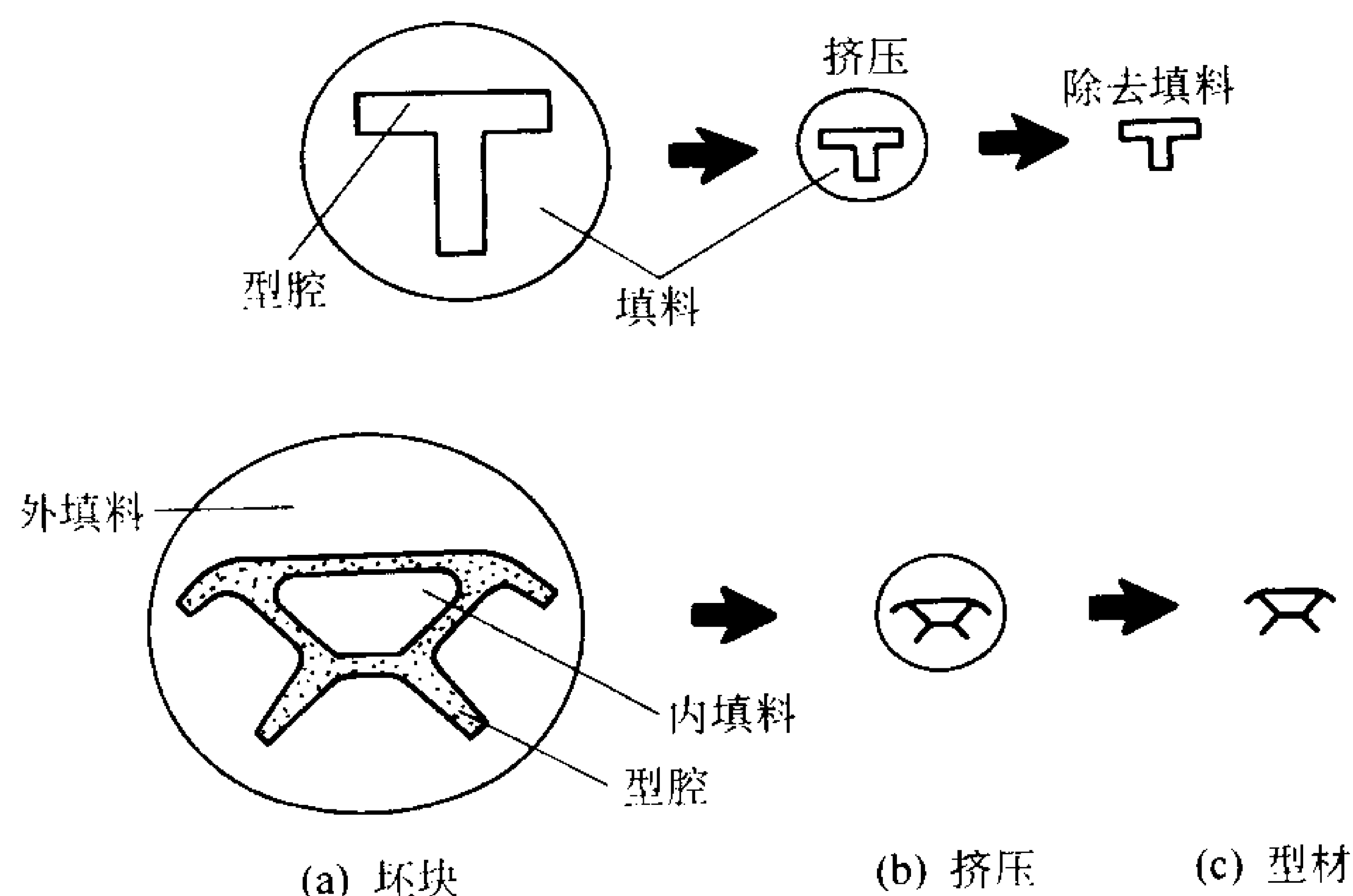


图 4.7-18　填充坯料挤压工艺流程

热挤压法中还包括一种填充坯料挤压工艺，这是制取复杂断面或凹形的高温合金材料的一种重要方法，其工艺过程如图 4.7-18 所示。

2.3　粉末挤压成形技术的应用

2.3.1　生产硬质合金制品

相对于铁基粉末的挤压工艺，硬质合金行业使用粉末挤压工艺技术更具优势，更引人瞩目。国内外已有不少单位从事该领域的研究开发工作。硬质合金厂挤压工艺早已投入生产。国内中南大学、株洲硬质合金厂、自贡硬质合金厂、南昌硬质合金厂、北京有色金属研究总院等单位都已开展硬质合金的挤压成形技术研究工作。

国外有关硬质合金粉末挤压的研究工作包括粉末、增塑剂、混炼与成形以及增塑剂脱除等。一般牌号硬质合金的粉末粒度已小于 10 μm，现有 WC-Co 制粉技术足以满足粉末挤压工艺的要求，可以保证能使粉末分散均匀，混炼良好，挤压料具有良好的流变性能。相对于铁基粉末挤压而言，制粉技术已不再是限制硬质合金粉末挤压工艺广泛应用的因素，使得硬质合金粉末挤压制品更具竞争力。但一般 WC 或固溶体的角状或不规则形状对于粉末挤压是不利的。粉末挤压要求粉末最好是球形，并有较宽的粒度分布范围。传统粉末冶金工艺用铁基粉末粒度太粗，不能满足粉末挤压工艺用原料粉末要求，制粉工艺增加了粉末挤压之成本。粉末太细也不

利于粉末挤压工艺，因为粉末过细将导致增塑剂加入量的增加，从而给其后的脱脂工艺造成困难，并直接造成制品缺陷。硬质合金粉末挤压工艺不宜使用超细粉末，以5～10 μm平均粒径的粉末最适宜。硬质合金粉末增塑体粉末挤压工艺进展的特点是不断采用新形增塑剂，并使其日益复杂化。早期主要以石蜡作增塑剂，目前则采用合成树脂、塑料、橡胶以及其他润滑剂及表面活性剂等多组分的体系。在硬质合金的粉末挤压工艺中，仅仅要求成形并不是太困难的事情，问题的关键在于应将增塑剂的选择和配方与增塑剂的脱除及最终产品的性能结合起来，这往往就成了决定工艺成败的关键。现在开发的增塑剂体系一般具有多组分的特征。增塑剂在硬质合金的挤压料中的用量以低含量为好，WC粉末形状的不规则性，增加了增塑剂用量。使得增塑剂体积含量一般达40%～60%，重量含量一般在10%以下。鉴于硬质合金对碳的含量十分敏感，根据有机物分解规律，增塑剂最好使用分子结构较规整的有机物。混炼是硬质合金粉末挤压工艺的十分关键的环节。在该工序中必须使增塑剂完全均匀地将粉末包复成为具有优良流变特性的挤压料。混炼不充分，混炼的时间、温度、方式等控制不当是导致成形不好的重要原因。由于硬质合金粉末混合料颗粒中碳化物形状的不规则性和硬脆性，使得其混炼过程、参数控制相对于铁基粉末更难进行，也更重要。粉末挤压成形工艺中的温度、进料速率、压力的控制与调节只有通过反复摸索，才能使挤压料具有最佳流变性能，从而生产出内部无裂纹、表面光滑的成形毛坯。脱脂，即增塑剂的脱除过程对硬质合金的粉末挤压工艺也十分关键。硬质合金制品对碳含量十分敏感，废品往往产生在增塑剂脱除阶段。升温速率、保温温度及时间、环境气氛、增塑剂配方均是该过程的重要影响因素。脱脂方式很多，主要有热脱脂、溶剂脱脂、催化脱脂、虹吸脱脂等。仅仅采用一种方式很难有效地将增塑剂全面脱除，可根据不同的增塑剂配方，将多种脱脂方式综合使用。目前用粉末挤压工艺已生产出了硬质合金打印针。美国RTW公司已生产出用于印刷电路板钻孔的硬质合金微形麻花钻。德国Konrad Friedrichs公司已生产出了带内螺旋冷却液孔的硬质合金棒材，直径达32 mm，还开发出了一种由3种有机物构成的新增塑剂体系。由于采用了多项新工艺，该公司硬质合金挤压产品性能好，质量稳定可靠。我国已生产的挤压制品品种很多。

2.3.2 生产磁性材料

近年来随着电子器件的高性能化和高功能化，对所用材料的性能和功能的要求日益提高。粉末挤压成形法从获得均匀微细组织实现磁各向异性等观点来看，是一种使磁性材料高性能化、高功能化的有效手段，同时为了使金属组织微细和均质化则宜采用快速凝固粉末。

利用气体雾化法制取的Mn-Al-C合金粉末—包套填充—加热—挤压工艺，在挤压初期即实现充分的高致密化。随后承受塑性加工，同时提高磁特性。Mn-Al-C磁体在挤压加工时磁性 τ 相沿压轴方向形成易磁化轴（001）方位。从而制得磁各向异性磁体。与传统方法相比，粉末挤压法所获得的Mn-Al-Si磁体，组织微细均匀，力学性能高，可切削加工成各种形状，适用于运输机器和高速旋转马达等。

高脆性Fe-Si-Al合金通常质地很脆难以塑性加工，历来多用铸造法生产或者热等静压和烧结法来生产，近年来则开发了高速粉末挤压成形。采取粉末挤压法固结成形，由于组织均匀化和高密度化而大大改善了力学性能。进行粉末包套挤压成形时，必须选择合适的包套材料以避免产生裂纹，Fe-Si-Al合金挤压成形时可采用与其热膨胀系数大致相同的不锈钢。包套挤压成形的压坯表面涂以玻璃质润滑剂后，采用挤压机以高速进行热挤压。粉末挤压的Fe-Si-Al合金无成分偏析，晶粒组织微细而均匀，密度为6.94 g/cm³，抗弯强度为铸造合金的1倍以上，且可采取以往不可能进行的车削加工。可望进一步扩大其作为电子零部件等方面的应用。

2.4 粉末挤压成形技术的新发展

传统的挤压成形技术与粉末冶金技术相结合而形成的粉末挤压成形新工艺，对于推动粉末冶金工业的发展具有重要的现实意义。这一技术还在不断发展。

1）挤压工艺的新发展　德国Konrad Friedrichs KG公司发明一种挤压新技术，即在挤压机上安装了一个特殊装置，可生产出带内螺旋孔的硬质合金棒材系列产品。产品外径 ϕ5～ϕ34 mm，带有2～3个内螺旋孔。用这种棒材可加工成带内螺旋冷却孔的硬质合金整体钻头，改变工具和工件的冷却方式，使加工速度和工件质量大大提高，并使整体硬质合金钻头的寿命得以延长。

2）挤压增塑剂的新发展　前文已叙及，在挤压成形与注射成形中，国内外均在成形剂（或增塑剂）方面作了大量的工作，其基本趋势是按多组元的方向发展，因此形成一系列增塑效果好、易脱除（脱脂过程从过去的几十小时缩短到一两个小时）、不污染环境、不脏化合金的材质等新形增塑剂。

3）挤压成形新产品不断涌现　由于粉末挤压成形技术的运用，因而开发出一大批具有很高性能的新产品。如日本住友电工公司生产的碳化钨晶粒度为0.2～0.3 μm的微形钻头，其硬度达HRA93.0，强度达5 000 MPa；德国斯达克公司生产出可以穿过针眼的 ϕ0.2 mm的微形钻头，钻头刃面含有200～300个碳化钨晶粒。硬质合金复杂立铣刀及其他特殊加工用的工具也在不断涌现。

整个来说粉末挤压成形技术还在发展，而我国在这一领域与世界先进水平尚有较大差距，但我国市场十分巨大，资源也较丰富，因此尽快开发这一近终形成形新技术是大有可为的。

3 热压

3.1 概述

热压是粉末冶金中发展和应用较早的一种热成形技术，它是指在加压的同时使粉末加热到正常烧结温度或更低一些，经过较短时间烧结成致密而均匀的制品。早在1910年就有了热压Fe粉的报导；1912年美国有了钨和碳化钨粉热压制造致密件的专利；1926年德国拥有了热压制造硬质合金的专利。从1930年起，热压得到了迅速的发展，目前已广泛应用于WC-Co硬质合金制品、陶瓷及其复合材料、金属基复合材料、难熔化合物以及复合纤维材料等制备。

3.1.1 热压的工艺特点

热压可将压制和烧结两个工序一并完成，其基本特点是使粉末处于一种易变形的状态下进行压制，并获得最终要求的性能。热压能在较低压力下迅速获得冷压烧结所达不到的密度，因此可以说，热压是一种强化烧结。热压的主要优点有：①热压时，加热可使粉末处于一种更好变形的状态，在成形过程中粉末颗粒之间的摩擦力和颗粒变形的阻力都大大减小，消除了加工硬化现象，使热压压力大大减小，仅约为冷压成形的1/10，因而可以压制大型制品；②热压时，多数情况下（如热压硬质合金制品等）有液相出现，粉末同时受到表面张力和外部压力的作用而产生塑性流动，大大加速了致密化过程，能在很短的保温时间内实现制品的致密化；③由于粉末没有充分的时间发生再结晶或再结晶不完全，因

此可以得到晶粒细小的材料；④热压可以得到孔隙度极低甚至完全致密的制品，因此制品的性能好；⑤热压时，粉末热塑性好、在压力作用下粉末易于填充模具，因此热压可以生产形状比较复杂的制品，如薄壁管、薄片和带螺纹的异型制品等；⑥粉末粒度和硬度对热压过程影响不明显，因此热压可以压制一些硬而脆的粉末。

然而，热压也存在着一些缺点，使其应用范围受到一定限制。热压的主要缺点有：①对压模材料要求高，压模寿命短、模具成本高；②生产率低，每次只能生产一个或几个制品；③工艺控制较困难，热压时温度、压力、升温和冷却速率等工艺条件不易严格控制，而这些因素对最终制品的性能起重要作用；④电能和压模消耗大、制品成本较高。

3.1.2 热压的致密化机理

热压的致密化过程大致通过3个阶段来实现：

1）早期阶段 粉末颗粒发生位移和重新排列，致密化速率较大，这主要取决于粉末的粒度、颗粒形状及材料的断裂和屈服强度。这阶段的线收缩 $\Delta L/L$ 正比于 t^n（$n=0.17\sim0.58$，t 表示时间）。

2）中期阶段 当热压压力超过热压温度下的材料屈服强度时，则产生塑性流动，此时致密化速率减慢。此阶段可用Murray热压方程式表示：

$$\ln[1/(1-\rho)] = 3pt/(4\eta) + \ln[1/(1-\rho_0)] \quad (4.7\text{-}1)$$

式中，ρ 为所压制样品的相对密度；p 为外加压力；t 为时间；η 为所压制材料的黏度；ρ_0 为热压开始时（$t=0$）的相对密度。

3）后期阶段 材料接近理论密度时，塑性流动基本消失，依靠扩散、蠕变的作用达到最终密度或理论密度。这阶段可用Coble热压方程式表示：

$$\theta = \theta_0\ (1+bt)^{-Kp} \quad (4.7\text{-}2)$$

式中，θ 为孔隙度；θ_0 为原始孔隙度；b 为常数；t 为时间；p 为外加压力；$K = 15kTbd_0^2/\ (2D_v\Omega)$；$k$ 为玻尔兹曼常数；T 为热力学温度；d_0 为平均原始晶粒大小；D_v 为体积扩散系数；Ω 为原子体积。

3.1.3 热压的工艺参数

热压的温度、压力和时间3个工艺参数是决定热压制品质量的3个关键性因素，因为它们直接影响着热压材料的相组成、各相的晶粒分布和形貌等显微结构，以及尺寸精度和表面状态等，而这些因素与材料的物理性能有密切关系。因此，为了获得性能最佳的热压制品，必须了解这3个工艺参数各自发挥的作用以及它们之间的内在联系。

在较低温度下进行热压时，压力的作用与冷压时相同，使得粉末颗粒更紧密的堆积，可能产生转动、变形或断裂。而在较高温度下进行热压时，粉末的塑性变形能力将增强，其致密化速度大大加快。若在热压温度下能产生液相，则将进一步促进压坯的致密化。

热压的压力大小应根据粉末的性质来决定，如粉末的硬度、颗粒大小和形状、表面状态、在各种温度下的塑性变形能力等。一般来说，热压压力约为冷压压力的1/10。值得注意的是，在热压过程中有液相产生时，压力不宜过高，以免将液相挤出，导致物料的成分改变和孔隙度增加。对于大部分金属及其化合物都会因温度升高而软化，变得较为可塑，因此在较高温度下热压时，所需的压力要相应地减小。

热压的时间影响热压材料的可塑性能，其长短因热压的材料不同而异。为了获得晶粒细小的材料，热压时间应尽量短，一般5～20 min即可。同时，热压的时间应保证物料有足够的反应时间。大量研究表明，较长时间的保压和保温可更加有效地实现致密化、从而提高压坯的物理性能。

3.1.4 热压技术的发展

热压技术的发展较快，除了通常使用的电阻加热和感应加热技术外，目前已发展了真空热压、振动热压、均衡热压和等静热压等新技术。

真空热压在真空下进行，可以避免氧、氮气体等与热压的物料发生反应，使得热压制品纯度更高，性能更好，目前已经广泛用于钛及其合金、铍和多种金属陶瓷等的制备。图4.7-19为真空热压铍粉的结构示意图。振动热压是在热压过程中通过使加压活塞振动来实现的。均衡热压和等静热压技术将另行介绍。

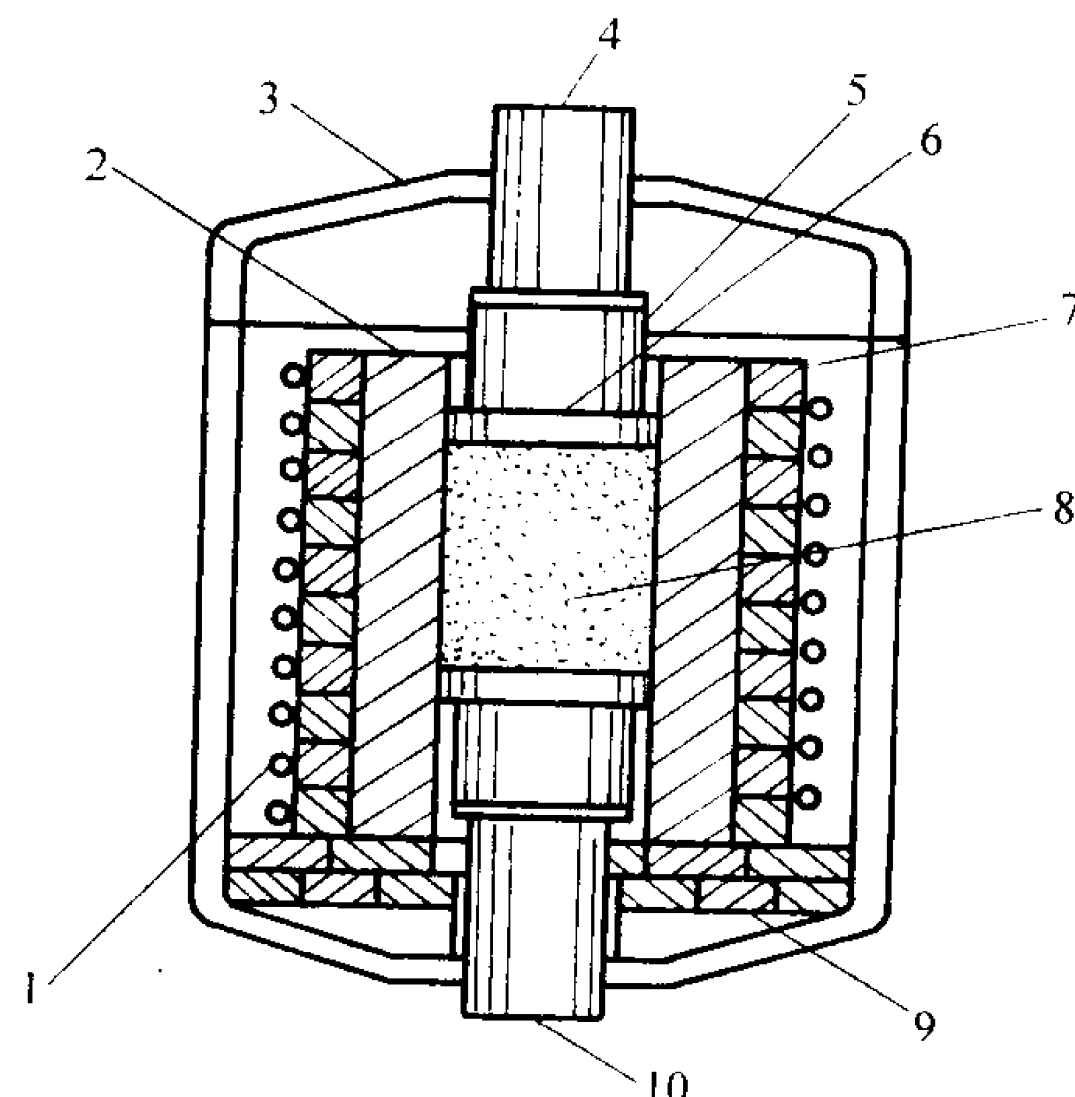


图4.7-19 真空热压铍粉结构示意图

1—感应线圈；2—阴模；3—冷却水套；4—上压头；5—定位块；6—模冲；7—真空室；8—粉末；9—耐火砖；10—下压头

3.2 热压模具

3.2.1 压模材料的选择

热压对压模材料要求较高，具体如下：①用于热压模具的材料必须熔点高，高于使用温度；②模具材料在高温下应不会分解，不与气氛反应，不与所压制的物料反应，以免造成物料污染和与模具粘连；③模具材料一般要求具有刚性，高温强度高，在使用温度和压力下，不断裂、不变形，有一定的抗热冲击性能；④模具材料应具有一定的导热性；⑤模具材料应易于加工，成本低。

其中石墨模具由于耐高温（最高使用温度可达3 300℃）、热导率大、热胀系数小、抗热冲击性能好、具有一定的润滑能力、一般不与其他物质发生反应、具有导电性、加工性能好、成本低等特点，因而成为被广泛使用的热压模具材料。但石墨材料的强度较低，材料的使用压力为35～50 MPa，三高石墨可达70 MPa；石墨易扩散，易氧化而产生还原性气氛。为了提高石墨模具的强度，可以将其进行渗硅处理，这样就容许在压制时采用较高的压制压力，并可提高石墨模具的使用寿命。

表4.7-8是一些常用模具材料的使用范围，根据已有的经验，选择模具材料时，最大的问题可能就是模具与物料的反应问题。进行热压时，模具与物料同时处于高温状态，并且在外加压力下紧密接触，模具可能会与物料产生各种化学反应，包括固溶、边界反应及扩散等过程。

热压时，最常用石墨模具，由于石墨的还原性，在烧结中会使氧化物还原。石墨与氧化物的氧化还原反应是通过气相进行的，通过气体的接触也能引发反应。要避免这种反应就必须将石墨与物料很好地隔离，在模具表面涂上陶瓷膜往往可以达到这个目的。

表 4.7-8 几种常用的热压模具材料的使用范围

材料名称	最高使用温度/℃	最高使用压力/MPa	备注
钢结硬质合金	900	39.2	长期使用易变形
镍基合金、不锈钢	1 100	68.6	
WC、TiC SiC	1 400 1 500	68.6 196.0	成本较高，加工较困难，易与物料起反应
Al_2O_3	1 200	171.5	加工较困难，加压速率不宜过大
Si_3N_4	1 000	98.0	成本较高
石　墨	2 500	70.0	耐高温，成本较低，易于加工，可在空气中使用，在真空或保护气氛中使用效果更佳
Mo W	1 100 1 500	21.6 24.5	易氧化，微量变形

石墨也易与金属发生碳化反应，例如用钢板作为石墨模具与物料的隔离材料时，石墨与钢板的反应可能使钢板与模具粘结在一起，这个问题可通过涂上特定的有机物溶剂来解决。

再如用石墨模具热压 Si_3N_4 时，也有反应的问题：$Si_3N_4+3C \longrightarrow 3SiC+2N_2$ 或 $2Si_3N_4+3CO \longrightarrow 3Si_2N_2O+N_2+3C$，所以往往在石墨模具表面涂以 BN 涂层将其与物料隔离。

由于模具使用寿命有限，在进行工业规模生产时，模具材料的损耗成为成本的一个重要因素，这也是值得注意的重要问题。

3.2.2 压模结构设计

热压的压模结构设计是否得当，将直接影响热压制品质量的好坏。因此，在设计热压压模结构时，应从以下几个方面综合考虑：①阴模应有足够的强度，要选择适当的厚度，但又不能使压模体积过大，否则会增加模具和电能的消耗；②应根据制品形状，尽量使其各部分受热均匀。例如在模冲直接导电的情况下，为了提高阴模中间的温度，在保证阴模强度的前提下，应尽量减少阴模中间的截面积；③制品形状比较复杂时，则应根据其形状的特点和混合料的流动性确定适当的加压方式，便于压力和温度均衡传递，保证制品易于成形和性能均一。

3.3 热压的加热方式、气氛和设备

3.3.1 加热方式

热压加热的方式可分为电阻直接加热、电阻间接加热和感应加热3种。电阻直接加热是指将电流直接通往压模或制品加热；电阻间接加热是指用各种外部加热元件加热（如石墨、镍铬合金、钼等加热元件）；而感应加热是指将电流输入感应线圈，使置于其中的压模和制品产生涡流而被加热。采用电阻直接加热时，操作简单，但与上下模冲和模腔接触的部位往往比其他部位温度高，易造成加热不均匀，且电能消耗大。采用感应加热时，温度沿轴向分布较均匀，可通过移动感应线圈的位置来改变轴向的温度分布，且模冲温度低，适于生产焊接制品和长制品。但由于粉末压坯中的涡流大小与压坯密度有关，在热压后期密度升高，电阻降低，涡流发热也减少，使温度较难控制。因此，设计热压模具时，除考虑适宜的温度外，还要注意温度分布的均匀性。另外，采用电阻间接加热或感应加热时，便于采用有保护气氛或真空室的热压装置。图 4.7-20 是3种热压加热方式的示意图。

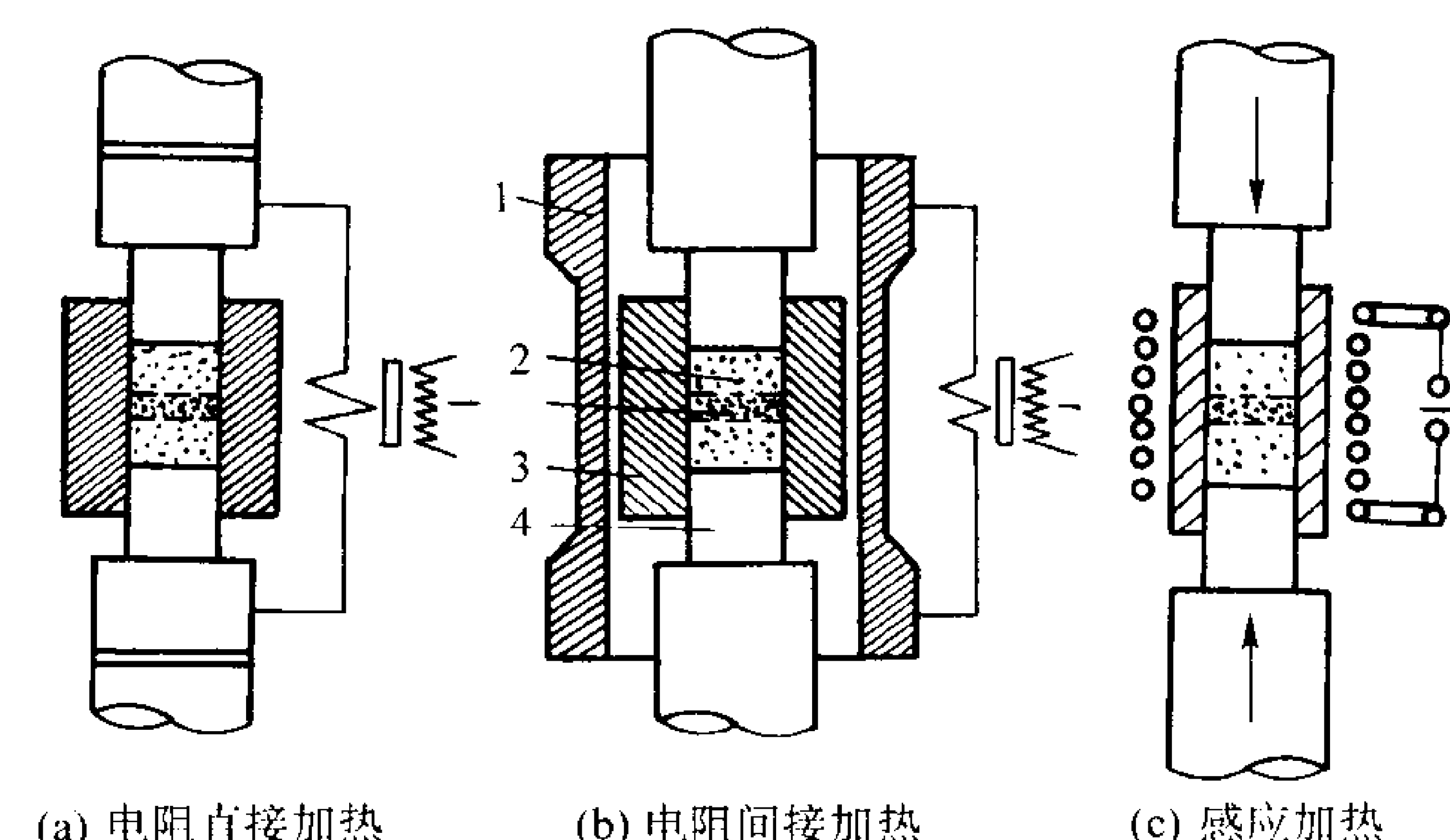


图 4.7-20 3种热压加热方式示意图
1—碳管；2—粉末；3—阴模；4—模冲

3.3.2 气氛

热压可以在还原性或惰性的保护气氛、真空或空气中进行。采用保护气氛或真空，可以避免样品被氧化，提高压模的使用寿命。但采用这种方法制取制品，其加热装置的结构很复杂，生产率低。对于具有抗氧化性的制品（如难熔化合物）热压时，不需采用保护气氛或真空。由于热压时间短且石墨模热压时会产生 CO 还原性气体，可防止氧化，为在空气中进行热压创造了条件。值得注意的是热压压模和加热体对气氛的要求必须一致，而不能相互矛盾。因此，一般热压时大都用石墨加热体和石墨模具，使用 N_2 气保护。如果是在空气中热压，可选用 SiC 或 $MoSi_2$ 作加热体，同时使用 ZrO_2 或 Al_2O_3 氧化物陶瓷模具。当然，前提是热压的材料必须是氧化物或抗氧化性强的陶瓷材料。

3.3.3 设备

图 4.7-21 为电阻直接加热的 400 kN 油压式热压机结构图。这种热压机可用于生产外径 ϕ100 mm 以内的制品。该热压机总高度为 2 680 mm，上下横梁（直径为 600 mm）1 与 8 固定在3根立柱5上，两横梁间距为 800 mm。中间横梁7连接在下部活塞13上，活塞最大行程为 450 mm，其空载行程速度为 10 mm/s，加压时行程速度为 0.3 mm/s。

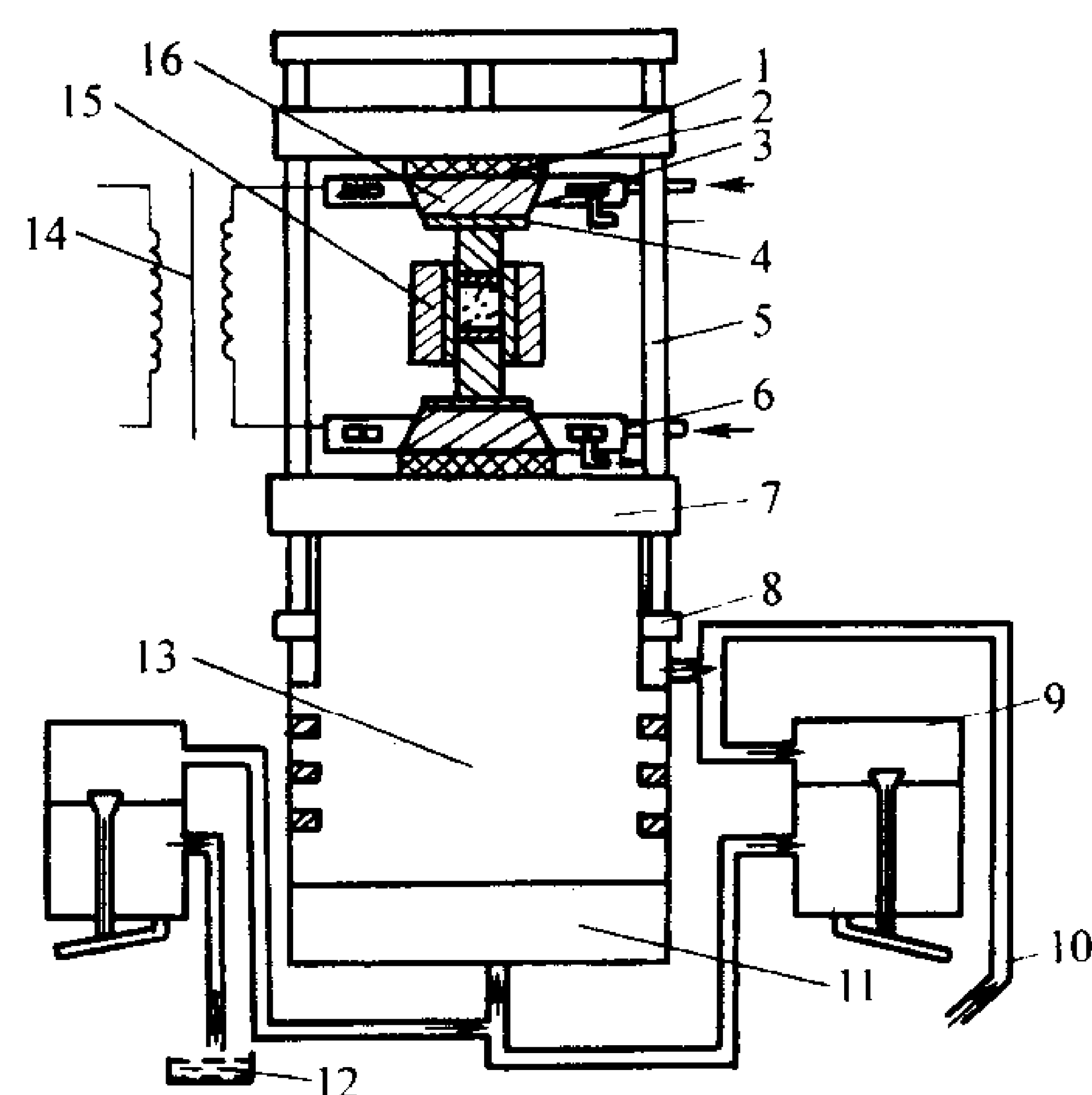


图 4.7-21 电阻直接加热的 400 kN 油压式热压机结构图
1—上横梁；2—石棉水泥板；3—铜导电板；4—石墨垫板；5—立柱；6—冷却水；7—中横梁；8—下横梁；9—电磁逆流阀；10—接柱塞泵；11—压缸；12—油箱；13—活塞；14—降压变压器；15—石墨压模；16—石墨锥体

图4.7-22为中频感应热压机结构图。该热压机由中频发电机组、热压机机体和中频加热线圈组成。其主要技术性能如下。

变频机：BPSD 100/2500型；

频率：2 500 Hz；

功率：100 kW；

热压机活塞行程：500 mm；

中频加热线圈：规格较多，可根据热压制品的大小来选用；

加热线圈内衬成分：氧化镁、耐火泥、硼酸。

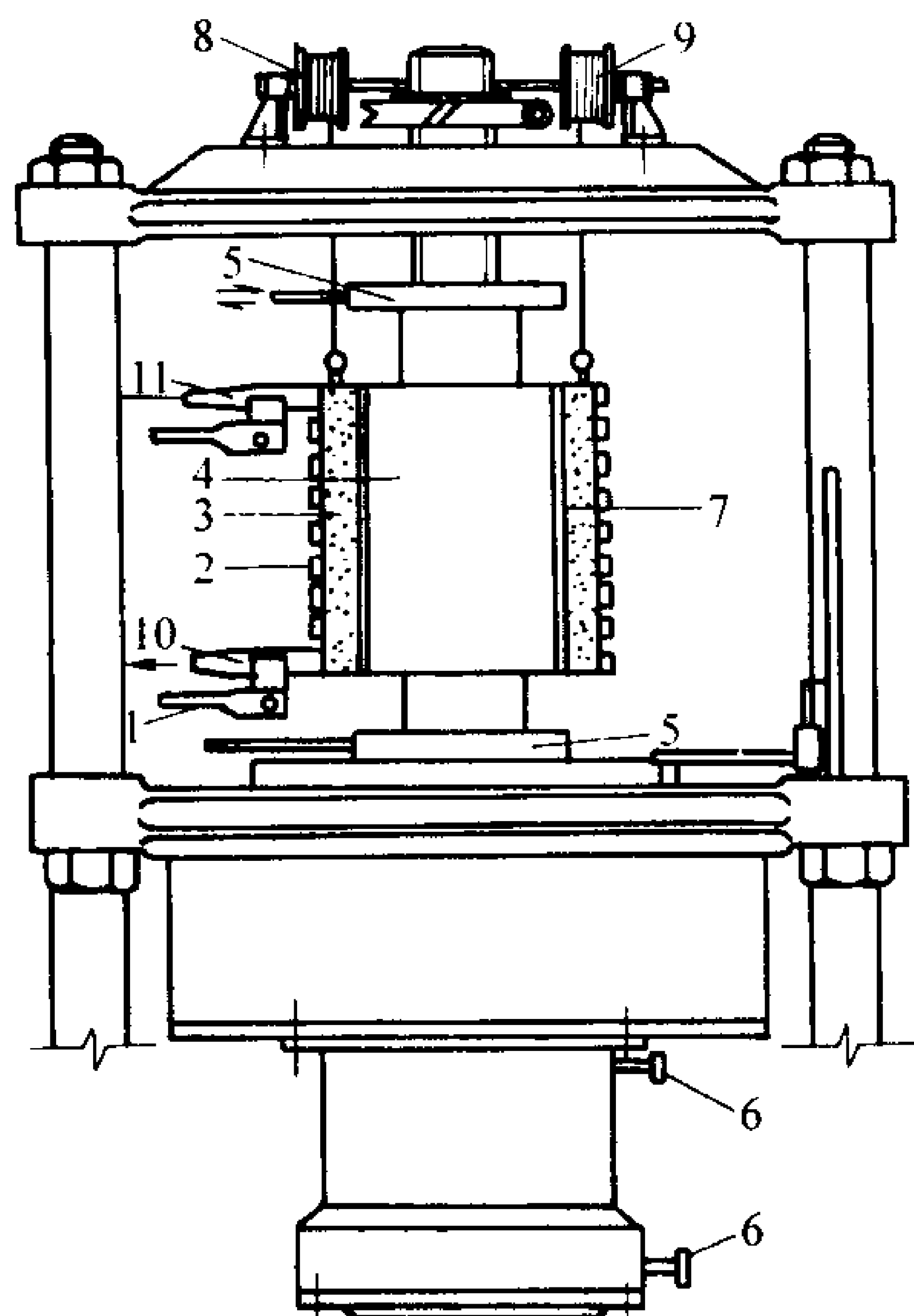


图4.7-22　中频感应热压机结构图

1—接中频发电机；2—感应线圈；3—绝热层；4—石墨压模；5—不锈钢水套；6—接油路系统；7—测温孔；8—涡轮传动装置；9—卷扬机；10—冷却水进口；11—冷却水出口

图4.7-23为真空热压炉结构图。该真空热压炉由炉体、炉盖、保温筒、热压装置、发热体和电源、真空系统、水冷却系统及测温系统等组成。它具有工作温度高、真空度高、压制力大、冷却条件好等特点。其主要技术参数如下。

工作温度：≥2 300℃；

功率：0～50 kW；

最大压制力：100 kN；

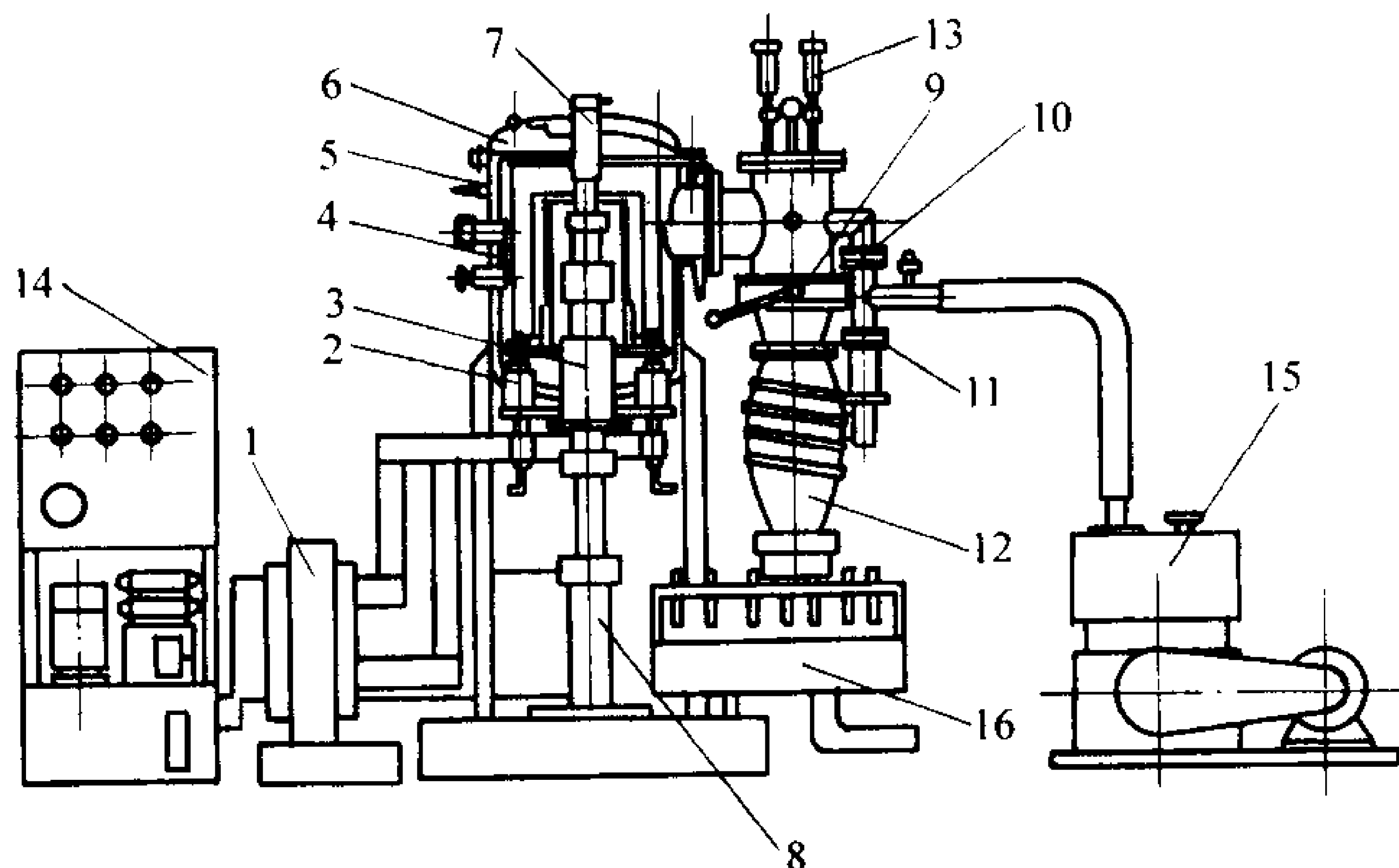


图4.7-23　真空热压炉结构图

1—干式变压器；2—引入电极；3—下顶杆；4—保温筒；5—炉体；6—炉盖；7—上压头；8—主液压缸；9—扩散泵阀门；10—低真空阀门；11—高真空阀门；12—扩散泵；13—真空计；14—液压站；15—机械真空泵；16—水冷却系统

工作电压：0～375 V；

工作真空度：6.67×10^{-2} Pa；

工作电流：0～150 A；

极限真空度：6.67×10^{-3} Pa；

发热体额定电压：0～36 V；

下顶杆运动速度调节范围：50～300 mm/min；

工作区尺寸（直径×长度）：140 mm×160 mm。

图4.7-24为连续热压炉结构图，它是一台可用于真空、惰性气体或还原性气氛等条件下的卧式多功能连续式热压炉。它的炉膛分为预热区、加热区、烧结区和冷却区4个区，炉温均匀并可实现生产过程自动化。其主要技术参数如下。

最高使用温度：2 200℃；

功率：0～35 kW；

最高工作压力：30 MPa；

最高工作电流：120 A；

工作真空度：1.77×10^{-2} Pa；

工作区尺寸（直径×长度）：200 mm×1 000 mm。

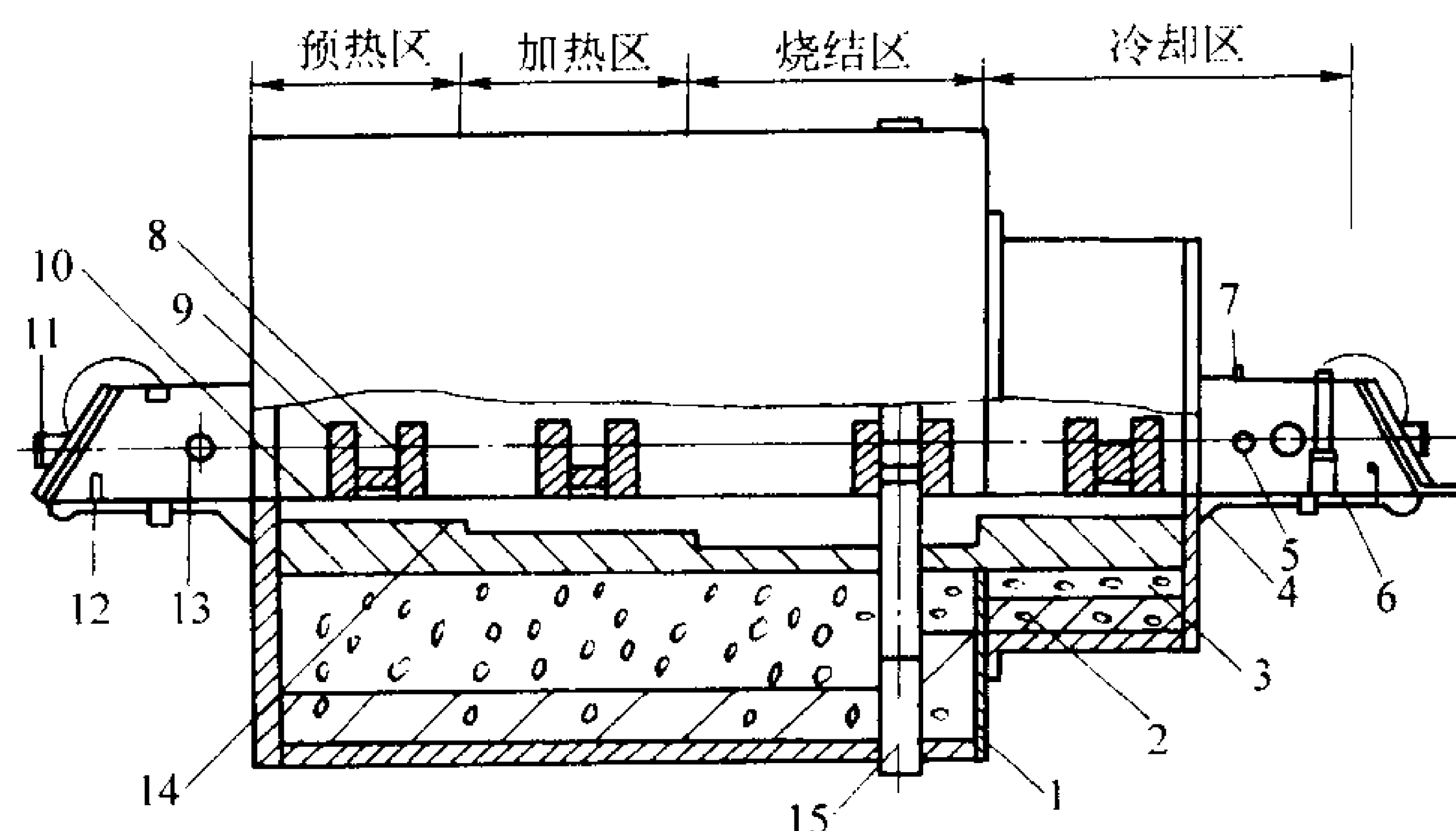


图4.7-24　连续热压炉结构图

1—炉壳；2—保温材料；3—耐火材料；4—气路导管；5—热电偶；6—进水管；7—出水管；8—原料粉末；9—石墨模具；10—导轨；11—观察孔；12—火帘；13—抽真空接管；14—发热体；15—压头

3.4　热压的应用

3.4.1　硬质合金制品生产

热压可以生产大型的硬质合金制品，如几十公斤至几百公斤的顶锤、轧辊等，其直径可达200 mm，高可达550 mm或更大。热压还可以生产各种硬质合金异形产品，如管状产品，外径为180 mm，厚为4 mm，长度可从几十毫米到几十厘米。

热压应用最广泛的是生产WC-Co系硬质合金。例如，WC-Co圆盘切削刀片，用普通的压制和烧结时，制品易产生密度梯度，而通过热压可以解决这一问题。通常将WC-Co粉用感应加热到1 400℃，在17 MPa压力下，于石墨模中进行热压。热压时应注意选择合适的压力，若压力过高，可能会压碎石墨模或致使黏结相Co被挤出；若压力过低，则会导致热压制品孔隙度过高。

通过分层铺叠装粉压制出Co相呈多层非连续分布的WC-Co生坯，然后在1 300℃下热压60 min，通过控制热压工艺参数来控制生坯中Co相的扩散，可获得致密化程度高、Co相分布状况良好的梯度硬质合金材料。

Sun等通过热压法在较低的温度（1 300℃）、较低的压力（35 MPa）、较短的保温时间（5～15 min）和较高的升温速率（120℃/min）的条件下制备出了WC-10Co-0.8VC-0.2Cr_2C_3硬质合金，该材料HRA硬度高达93.6，断裂强度为2 750 MPa。

3.4.2 陶瓷及其复合材料制备

目前，热压已成为新型陶瓷和陶瓷基复合材料制备的一种非常重要的方法。

SiC 陶瓷材料具有耐高温、耐腐蚀、抗热震、耐磨、质量轻及良好的热传导等优良性能。自 20 世纪 60 年代 SiC 陶瓷材料作为核燃料包套材料以来，已广泛用于耐磨结构件、热交换器、防弹装甲板、大规模集成电路底衬以及火箭发动机燃料室的喉衬和内衬材料。SiC 晶格缺陷少，是一种共价性极强的共价键无机非金属化合物。Si-C 键很强，决定了它具有高熔点、高硬度和高抗蠕变性能。但扩散速率相当低，如不使用烧结助剂，很难得到致密的 SiC 制品。热压是目前制造 SiC 及其复合材料时应用最广泛的快速烧结方法。热压模具所采用的材料常为高强度石墨，加压压力极限为 70 MPa，通常在 35 MPa 左右。通常采用高频感应法加热。早在 1956 年 Alliegro 等就以 B、Al、Fe、Ni 等为烧结助剂，采用热压制备了 SiC 材料。中国科学院金属研究所以 B、Al、C 为烧结助剂，在 2 200℃下进行热压，得到了理论密度为 99%的致密 SiC 材料。这种材料作为 FY-2 发动机的喉衬和内衬，能确保工作可靠，满足使用要求。他们认为在热压过程中形成部分液相，促进了塑性流动和烧结，使材料获得瞬时致密化的效果，而随着烧结助剂的分解和蒸发，抑制了晶界相的形成，使材料具有了理想的界面结构，从而提高了材料的综合性能。

Si_3N_4 陶瓷具有一系列优异的性能，如质量轻，强度高，高温蠕变小，耐腐蚀性好，硬度高，热胀系数小，抗氧化性好，摩擦系数较低等。它作为一种高温结构陶瓷，在许多领域已获得应用，特别是在发动机上的应用是非常有吸引力的。由于纯 Si_3N_4 粉即使热压也难以得到高致密的制品，因此热压时常常加入一定量的烧结助剂，如 MgO、Y_2O_3、Al_2O_3 等。这些烧结助剂同 Si_3N_4 中的微量杂质及 Si_3N_4 本身反应生成玻璃相晶界。玻璃相晶界的生成，能提高密度，增加室温强度，但它却使制品高温强度降低，蠕变性能变差，同时在晶界析出第二相，会产生晶形畸变。热压制备 Si_3N_4 制品的温度一般为 1 750 ~ 1 800℃，压力为 20 ~ 30 MPa，保压时间为 30 ~ 120 min。

AlN 陶瓷是近年来受到广泛关注的新一代先进陶瓷，有着广泛的应用前景。但是只有高纯、完全致密的 AlN 陶瓷才具有优异性能，如高热导性、低电导率、介电常数和介电损耗，以及较好的透明性。然而 AlN 是共价键化合物，并且在合成 AlN 的过程中残留有杂质碳或者其他金属杂质，而且 AlN 很容易水解而引入氧杂质，所以纯 AlN 很难烧结到完全致密，其透明烧结体就更难制备了。而采用碳热还原法制得的 AlN 粉，以 CaC_2 为烧结助剂，在 1 600 ~ 1 800℃、10 ~ 25 MPa 下，加 N_2 气保护进行热压，可制得透明 AlN 陶瓷。该陶瓷的显微结构观察表明晶粒完整规则，紧密排列，这种晶粒的完整、致密正是该陶瓷透明的原因。

Ti_3SiC_2 陶瓷材料既具备了金属的优异性能，如在常温下有良好的导热性和导电性，良好的抗热震性和易加工性以及高温塑性；同时，它又具备了陶瓷的优异性能，如高的屈服强度，高熔点，高热稳定性和高温强度以及良好的抗氧化性和耐腐蚀性。因此，Ti_3SiC_2 可用作交流电机的电刷材料，航空发动机的涡轮叶片、定子材料和金属熔炼的电极材料等。但在 Ti-Si-C 三元相图中，高温下单一 Ti_3SiC_2 相稳定区狭窄，使得制备高纯度、全致密的 Ti_3SiC_2 块体材料非常困难。Barsoum 等以 Ti、SiC 和 C 为原料，在 1 600℃、40 MPa 下热压获得 Ti_3SiC_2 块体材料的密度为 4.5 g/cm³，达到理论密度的 99%以上。Radhakrishnan 等和 Zhou 等也用热压法合成了高纯度、致密的 Ti_3SiC_2。此法的优点在于制备工艺简单，产物的致密度和纯度高，且其导电性、抗氧化性和抗热震性等性能也比以往用自蔓延高温合成法获得的材料更好。

采用通常的粉末冶金工艺很难制取高性能的 Al_2O_3-TiC 复合陶瓷刀具，因为 Al_2O_3 与 TiC 和 WC 或其他碳化物、氮化物不能形成固溶体，也不能形成复杂的多元化合物，并且黏结金属（Ni、Co、Mo、V 等）也不能与 Al_2O_3 发生作用而形成足够牢固的结合。而采用热压可以很好地解决这一问题。用热压制得的 Al_2O_3-TiC 复合陶瓷刀具材料经过 15 年的生产应用实践，证明其切削加工性能优异，具有良好的经济效益。

采用热压法还可制作 ZrO_2/（W，Ti）C 复合陶瓷刀具，其热压条件为：温度 1 500 ~ 1 600℃，压力 30 MPa，保温时间 30 ~ 40 min。研究表明，加入一定量的（W，Ti）C 可提高复合材料的致密度，使组织分布更加均匀。当（W，Ti）C 的含量为 45%（体积分数）时，该复合材料断裂韧性为 8 $MPa·m^{1/2}$，比未加入（W，Ti）C 的 ZrO_2 基的其他陶瓷刀具材料提高了 38.8%。同时，与传统的陶瓷刀具材料相比，其耐磨性能更优越。

Jones 等采用热压法制备了 Si_3N_4-TiB_2 陶瓷复合材料，其热压条件为：温度 1 500 ~ 1 700℃，压力 30 MPa，保温时间 60 min。研究表明，当复合材料中 TiB_2 含量为 40%（体积分数）时，在 1 500℃下制得的 Si_3N_4-TiB_2 陶瓷复合材料密度可达到理论密度的 99.5%，其维氏硬度、断裂韧性和弹性模量都高于热等静压制备的 Si_3N_4，分别为 17.4 GPa、4.9 $MPa·m^{1/2}$ 和（365 ± 35）GPa。

3.4.3 金属基复合材料制备

用热压法可制备 TiC/W 复合材料，首先将混合料在 200 MPa压力下冷压成形，再于 2 000℃、20 MPa 压力下真空热压 60 min，制得 TiC/W 复合材料。研究表明，TiC/W 复合材料的相对密度随 TiC 含量的增加先上升后下降，在 TiC 含量为 20%（体积分数）时达到最大值为 97.4%；其维氏硬度和弹性模量随 TiC 含量的增加而增加，分别由原来不含 TiC 的 W 基材料时的 3.4 GPa 和 313 GPa，提高到了 11.2 GPa 和392 GPa；其室温横向断裂强度和断裂韧性随 TiC 含量的增加呈上升趋势。

采用热压法可将多孔性 Al（Al_2O_3 + TiB_2）颗粒增强金属基复合材料致密化，并得到很好的力学性能。热压 Al-10.2%Al_2O_3（体积分数）-9.2%TiB_2（体积分数）复合材料的弹性模量为 105 GPa，抗弯强度为 510 MPa，弯曲最大应变为 5.0%，相对密度可达 99.3%，这些数值比用压铸和热等静压法制备的材料要高。其热压条件为：以 50℃/min 的速率升温至 605℃，保温 10 min 后随炉冷却，热压压力为 35 MPa。

Baker 等将铝合金 6061 的预合金粉和 15 %（体积分数）SiC 颗粒混合通过热压法制备了块状金属基复合材料，经一定热处理后，其屈服强度可达 400 MPa，伸长率为 2.5%，且耐磨损性能优于单一的铝合金 6061。采用真空热压法还可制得 20%SiC（体积分数）/2124Al 金属基复合材料。研究表明，随着热压温度的上升该复合材料的抗拉强度也增高，在 570℃时达到最大值 600 MPa，这是因为随着热压温度的上升，2124Al 基体开始软化，使热压过程中出现液相，从而促进了复合材料的致密化，并增大了 SiC 晶须的长径比使其增强作用更大。而要使该复合材料的致密度达到 99%以上，压力则要大于 70 MPa，但这样会使 SiC 晶须在热压时受损而减小长径比，降低增强作用，最终导致抗拉强度降低。

3.4.4 难熔化合物制备

TiB_2 具有十分广阔的应用前景，利用其高硬度和高强度，可作为结构材料用于航空、汽车等工业，还可制作刀

具、拉丝模、喷嘴等；利用其良好的导电性和导热性，可制作大电流电极、导轨、电枢材料等。但 TiB_2 熔点高、扩散系数低、共价性极强且热膨胀具有显著的各向异性，使得常压下制备致密的 TiB_2 材料比较困难。若要获得致密的 TiB_2 材料就要在该材料中添加一些在烧结时形成液相的烧结助剂。为了防止在烧结过程中材料被氧化，通常采用真空烧结。但真空烧结时，黏结金属易从液相中蒸发，导致试样的重量损失和孔隙度增加，从而使材料的综合性能下降。而采用热压可以很好地解决上述问题。采用热压可制得含20%Ni（质量分数）的 TiB_2 金属陶瓷，其抗弯强度为256 MPa，HRA硬度为98 GPa，密度为4.43 g/cm^3。其热压压力为40 MPa，温度为1 450℃，保温时间为10 min。以 ZrB_2 作为添加剂，通过热压可制备 TiB_2-ZrB_2 复合陶瓷。热压中预先加压到15 MPa，然后升温，通入氩气为保护气氛。升温到1 800℃后，立即加压到30 MPa并保温保压1 h，然后随炉冷却。热压过程中，ZrB_2 与 TiB_2 通过扩散发生固溶反应并形成相互固溶的界面层；由于固溶反应在界面上进行，有效地降低了烧结过程中的晶界移动速度，从而使材料的晶粒细化。

B_4C 具有许多优良性能，如比重小，强度高，硬度高（在自然界中仅次于金刚石和立方氮化硼），耐磨性能比SiC和刚玉更胜一筹，良好的耐氧化、耐腐蚀性以及优良的热电性能等。因此，常用于装甲和航空等方面的防弹装置、核反应堆的控制材料和屏蔽材料、研磨材料及耐磨制品等。热压常被用于制备 B_4C 制品，但通常需添加烧结助剂，如不添加烧结助剂，则需在2 100℃才能得到致密。烧结助剂可以降低热压温度，易于在工业生产中得到应用。以 Al_2O_3 为烧结助剂，在1 750～1 800℃、35 MPa下采用热压可获得致密的 B_4C 烧结体，其热压温度明显降低，且对制品硬度的影响不大，这是因为在热压过程中形成一定量的液相，活化了 B_4C 颗粒，加速 B_4C 颗粒的迁移，从而促进样品的致密化。

Deng等在1 850℃、35 MPa下，于Ar气氛中，热压20～70 min，制备了 B_4C/（W，Ti）C复合材料。在热压过程中生成了高致密度的 $B_4C/TiB_2/W_2B_5$ 复合物，其力学性能比单一的 B_4C 材料更好。随着复合材料中（W，Ti）C含量的增加，材料的相对密度、断裂韧性和抗弯强度将提高，但硬度却下降。当（W，Ti）C含量增至50%（质量分数）时，该复合材料的相对密度、断裂韧性和抗弯强度分别为99.5%、4.5 $MPa\cdot m^{1/2}$ 和690 MPa。

Wen等以 B_4C 和WC为原料，在1 800℃和1 900℃、35 MPa下保持30 min，制备了B-W-C复合材料。该复合材料由 B_4C、WC、W_2B_5 和C组成，并且随热压温度的升高和WC含量的增加，相对密度、断裂韧性和抗弯强度都得到提高。当原料中WC含量为40%（体积分数）时，在1 900℃下热压得到的复合材料的孔隙度仅为2%，其断裂韧性和抗弯强度分别为8.7 $MPa\cdot m^{1/2}$ 和450 MPa。他们认为材料致密度的提高可能是因为热压过程中瞬时液相出现。

Li等以 B_4C 和Ti为原料，在1 800℃、35 MPa下，于石墨模中真空热压1 h制备了 TiB_2-TiC_x 复合材料。该复合材料的相对密度达98%以上，且具有良好的力学性能，其断裂韧性和抗弯强度分别为12 $MPa\cdot m^{1/2}$ 和680 MPa。他们认为该材料具有高断裂韧性归因于晶粒拔出和裂纹扩展机制的存在；而该材料具有高抗弯强度是因为它具有高的相对密度、晶间断裂和穿晶断裂以及板状 TiB_2 晶粒对于 TiC_x 基体的增强作用。

3.4.5 复合纤维材料制备

热压可制备纤维增强陶瓷基复合材料。首先将长纤维切短（<3 mm），然后分散并与基体粉末混合，再用热压方法即可制得高性能的复合材料。这种短纤维增强体与基体粉末混合时取向是无序的，在热压过程中，短纤维由于在基体压实与致密化过程中沿压力转动，导致在最终制得的复合材料中，短纤维沿加压面择优取向，从而使材料在性能上具有各向异性。热压法使得纤维和基体之间的结合较好，是目前制备这种复合材料时采用较多的方法。如石墨纤维增强 $LiO\cdot Al_2O_3\cdot nSiO_2$ 材料以石墨纤维作为增强体，LiO、Al_2O_3 和 SiO_2 组成的复盐为基体。将复盐制成泥浆，使其附着在石墨纤维毡上，把毡片无规则地积层，在1 375～1 425℃、7 MPa的压力下热压5 min即制得这种复合材料，其抗力学冲击性能和抗热震性能良好。

英国原子能源局用热压法制得的一种新型材料System 2，可用于新一代航天飞机。这种材料是在耐热玻璃陶瓷基体上分布40%（体积分数）的SiC连续纤维，由于这种材料的低成本、高热阻、高强度、高韧性、质量轻和良好的耐损伤性等，很有可能取代钛基和镍基合金而用于太空领域。

为了提高TiC材料的强度和硬度，特别是高温强度，可在TiC材料中加入20%（体积分数）的短碳纤维通过热压法制得 C_f/TiC复合材料。热压在真空中进行，热压温度为2 100℃，压力为30 MPa，保温1 h。该复合材料不仅室温强度和断裂韧性有明显提高，而且高温强度也提高。室温时和1 400℃时的抗弯强度分别为590 MPa和440 MPa，其增强的机制主要是裂纹桥联、纤维拔出和裂纹扩展机制。

熔融石英玻璃陶瓷基复合材料具有耐热冲击、耐烧蚀、透波、抗离子云侵蚀、抗激光、抗核辐射、质量轻等特性，是重要的航天器防热结构材料，并已在某些航天器防热部件上获得重要应用。采用真空热压工艺可制备出 SiO_2 短纤维补强增韧的 SiO_2 玻璃陶瓷基复合材料。真空热压得到的 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料的强度和韧性较石英玻璃均明显改善，延长热压保温时间、提高热压温度有利于致密化，但材料结晶量增加，纤维退化更严重，复合材料的强度和断裂韧性均随之下降。

热压还可制备SiC纤维增强Ti基复合材料。以β-SiC复合纤维作为增强纤维、Ti-15-3为基材，采用真空热压在830～900℃、于85 MPa下加压，保温45 min即得到 SiC_f/Ti-15-3复合板材。热压后 SiC_f 在Ti-15-3基体中保持完整，排列均匀，且 SiC_f 与Ti-15-3基体具有较好的相容性，界面结合良好。

3.4.6 铍制品制备

铍这种稀有金属，有其独特的性能，如密度低、熔点高、弹性模量高尤其是比弹性模量高，尺寸稳定性好等。热压铍制品主要用于核反应调节器、导弹和太空领域等。热压可以阻止铍的晶粒粗化，是铍制品成形的首选工艺，而晶粒粗化是在铸造铍制品时遇到的最大问题。通常将铍粉在真空中、1 050℃下于石墨模中进行热压制得铍制品。

3.4.7 钛铝合金制备

TiAl合金具有密度低、比强度高、高温力学性能和抗氧化性好等优点，是一种理想的发动机及航空航天材料，但是，由于其低的室温延性和较差的铸造性能，该材料的成形及加工存在着一定的难度。元素粉末法制备TiAl基合金因具有成本低、易于添加合金化元素等显著优点，而受到了广泛关注。热压元素粉末法是其中的一项重要技术。元素粉末Ti、Al的热压过程非常复杂，除了致密化外还包括相变及密度的变化，其主要致密化特征为：①Ti、Al粉末在加热过程中发生剧烈的放热反应，并伴随着压坯的体积膨胀，同时由于Al的偏扩散造成Kirkendall效应及Al融化后残留下的孔隙，会形成新的孔隙；②由于元素Ti、Al在反应合成TiAl过程中，相成分及相组成发生变化，压坯的密度一直在变

化；③大部分变形是在加压后的短时间内完成的，随后变形较缓慢。采用合适的热压模具，在轴向施压的同时在径向也施压，可大大降低轴向的压力梯度，使热压坯密度更为均匀，从而使热压工艺在制备大高径比 TiAl 合金零件中充分发挥作用、如可制备出高径比为 10.7，密度为 3.79 g/cm^3 的 TiAl 基合金 483Q 柴油机排气门零件。

Ti-6%Al-7%Nb（质量分数）合金由于具有更好的生物相容性将有可能取代传统的 Ti-6%Al-4%V（质量分数）合金应用于外科手术移植。Henriques 等以 Ti、Al、Nb 元素粉为原料，先经过模压和冷等静压，再在 1 500℃、20 MPa 下热压 1 h 得到 Ti-6%Al-7%Nb（质量分数）合金，其密度达到理论密度的 99.8%。合金的均匀化受扩散控制，在合金中存在有板条状的 α-Ti-Al-Nb 和颗粒状的 β-Ti-Al-Nb。并且随着热压温度的升高或保温时间的延长，晶粒将会迅速长大。

3.4.8 其他材料制备

NiAl 基金属间化合物由于具有熔点高、密度小、热导率高、抗氧化性好等一系列的优异性能，很有希望成为航空航天领域下一代优良的高温结构材料。采用反应热压技术可制备出 TiC_p/NiAl（Fe）复合材料。反应热压技术制备的 NiAl（Fe）基复合材料中原位合成的 TiC 颗粒细小，分布均匀、弥散。但复合材料不完全致密，孔隙的存在损害了其拉伸性能，可通过二次加工（热轧）工艺来提高 NiAl（Fe）基原位复合材料的致密性和组织均匀性，从而显著改善其力学性能。

铁基金刚石锯片具有良好的耐磨性，无论从制造成本还是从使用寿命上来讲，都是一种比较理想的金刚石锯片。随着热压的温度、压力和保温时间的延长，铁基金刚石压坯的力学性能越来越好。其最佳热压工艺参数为：温度 850℃，压力 40 MPa，保温时间 4 min。

Lee 等采用真空热压制备出了直径为 10 mm、厚度为 1 mm的 Ni-Zr-Ti-Si 非晶材料圆片。研究表明，随保温时间延长，材料的致密度提高。材料的维氏硬度为 7.88～8.3 GPa，比用热压法制得的 Zr-Al-Cu-Ni（5.3～6.0 GPa）要高。当压痕机载荷增加到 300 g 时，仍未观察到压痕裂纹。

Zhao 等以 Ag 和 Ni 的元素粉为原料，经球磨后在 620℃、60 MPa 下，于石墨模中热压 10 min 得到纳米 $Ag_{50}Ni_{50}$ 合金。经热压得到的该合金由富 Ag 相和富 Ni 相两相组成，它们的晶粒尺寸分别为 40 nm 和 26 nm。合金的密度为9.47 g/cm^3，达到理论密度的 98.6%。热压得到的 $Ag_{50}Ni_{50}$ 合金在热力学上不稳定，经热处理后两相的晶粒都会长大。

采用通常的烧结方法很难制备出致密的 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 超导体材料，但用热压法可制备出致密的块体 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 超导体材料。Murayama 等在 840℃、19.6 MPa 下热压得到了相对密度为 99.7% 的 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 超导体材料。他们认为其致密化机制以塑性流动为主。

Park 等在 1 185℃、7.6 MPa 下真空热压 30 min 得到 SiC/$Ca_3(PO_4)_2$ 复合生物材料。该材料的 $Ca_3(PO_4)_2$ 基体是多孔状的，且在 SiC 晶须与 $Ca_3(PO_4)_2$ 基体的界面处发生化学反应生成 SiO_2 层，从而使得该复合材料的力学性能下降，其最终抗弯强度和断裂应变率分别仅为 14.5 MPa 和 0.14%。该材料断裂形式为穿晶断裂，且 SiC 晶须拔出阻止了裂纹扩展，因此他们认为 SiC/$Ca_3(PO_4)_2$ 复合材料是应用于骨移植的良好的生物材料，前提是在低力学强度要求下使用。

3.5 展望

热压由于其具有的特点，制备的材料纯度高、致密度高且晶粒细小，因此材料的综合性能明显高于传统粉末冶金方法。目前，热压已广泛应用于 WC-Co 硬质合金制品、陶瓷及其复合材料、金属基复合材料、难熔化合物以及复合纤维材料等制备，并且显示出十分广阔的应用前景。

然而，随着人们对于粉末冶金制品的制备方法的要求越来越高，热压仍面临着许多挑战。因此，热压发展方向主要有以下几个方面：

1）进一步深入研究热压工艺参数（包括温度、压力和时间等）的关系，以及它们对于最终产品性能等的影响；

2）热压致密化理论的深入研究，包括热压动力学、热压致密化机构等问题；

3）积极开发和研制新一代热压装置和模具，以提高产品的生产效率和质量水平，进一步降低制品成本；

4）大力研究开发新型材料：①生物活性材料的制备，尤以陶瓷或纤维增强的羟基磷灰石和生物玻璃引人注目；②高韧性的陶瓷材料以及陶瓷基、金属基复合材料的制备，为新型高温结构材料的诞生创造条件。

随着材料科学家们不断地研究和探索，热压将会在 21 世纪粉末冶金技术领域中发挥更加重要的作用。

编写：高海燕（中南大学）
向其君（中南大学）
赵慕岳（中南大学）

第8章　粉 末 锻 造

粉末锻造成形是将烧结的预成形坯经加热后，在闭合式模中锻造成零件的工艺。它是将粉末冶金和精密模锻相结合并兼有二者优点的一种工艺方法，可获得相对密度大于98%，且组织结构均匀、晶粒细小的粉末锻件。该工艺不仅能显著提高粉末制品的强度和韧性，而且制品的尺寸精确，材料利用率高。因此，能较低成本地大批量生产高质量、高精度、形状复杂的结构零件。粉末锻造已成为现代粉末冶金技术中的一个重要发展方向，得到全世界工业国家的普遍重视。

1　粉末锻造的类别

粉末锻造可分为粉末热锻和粉末冷锻。粉末锻造工艺过程如图 4.8-1 所示。

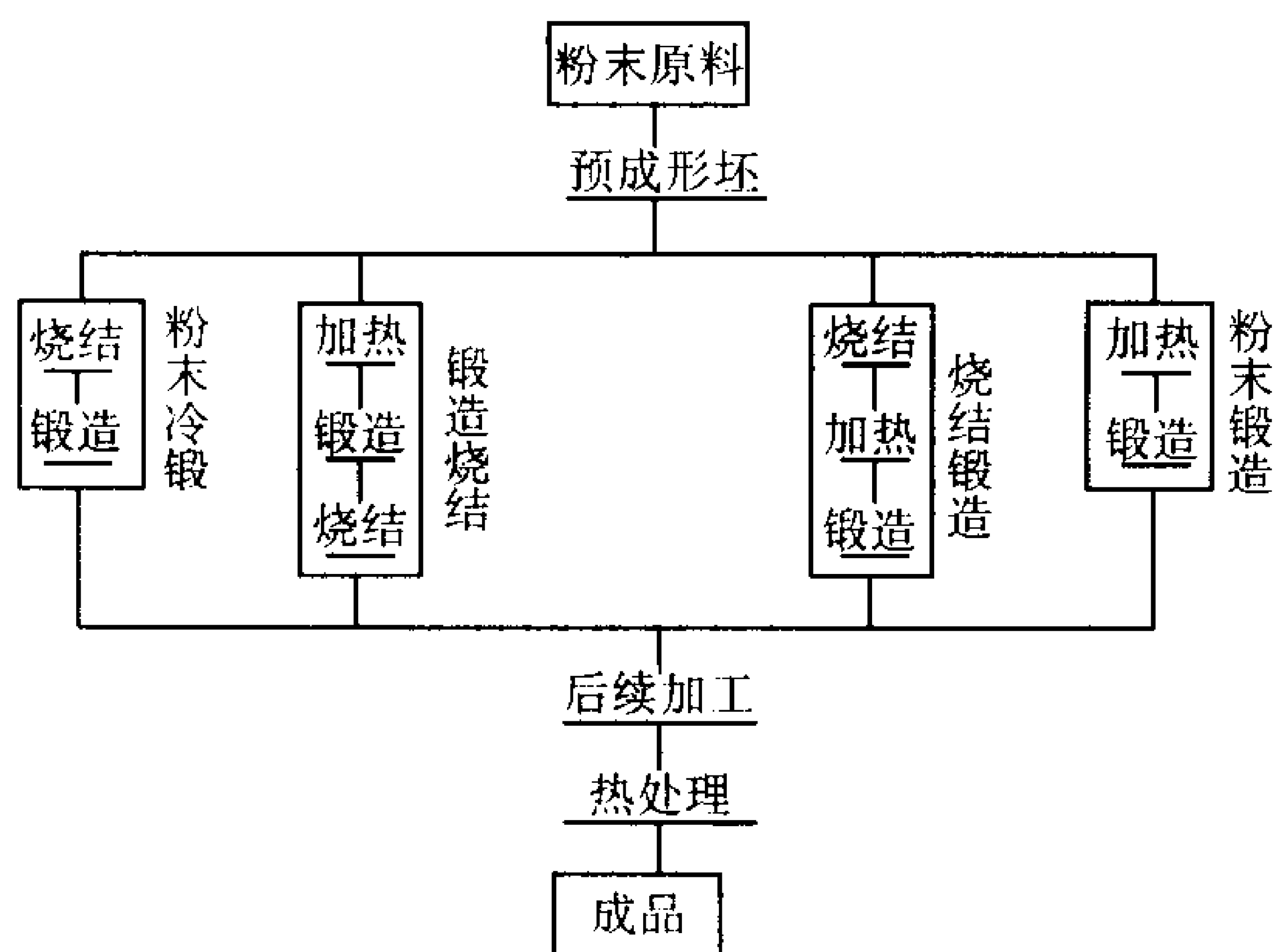


图 4.8-1　粉末锻造工艺基本流程

粉末锻造工艺的技术关键包括：粉末原料的选择、预成形坯的设计、锻模设计及其使用寿命、锻造工艺条件和热处理等。

目前，使用较多的原料粉末有美国 Hoeganaes 公司生产的 A2000P/F（FL－4200）及 4600V（FL－4600），加拿大 Quebec 金属粉末公司（QMP）生产的 4201（FL－4200）和 4601（FL－4600）。表 4.8-1、表 4.8-2 示出烧结锻造钢用的粉末成分和烧结热锻钢的典型力学性能。对于同一材料，可通过热处理工艺来调整强度与硬度的关系。

粉末锻件目前主要应用于汽车的传动机构、轴承座圈、连杆、变扭器毂、锯齿链轮、转换离位器内、外圈、变扭器锁定用凸轮及其他零件。

表 4.8-1　烧结锻造钢用的粉末成分（质量分数）　%

元　素	FL－4200	FL－4600
硫	<0.01	<0.01
钼	0.50～0.60	0.50～0.60
镍	0.40～0.50	1.80～1.90
锰	0.20～0.30	0.10～0.20
氧	0.17	0.16
铁	余量	余量

表 4.8-2　烧结热锻钢的典型力学性能

性　能	FL4200 (Hoeganace A2000 / QMP4201)		FL4600 (Hoeganace 4600v / QMP 4601)	
含碳量/%	0.28	0.70	0.24	0.60
回火温度/℃	177	343	177	441
极限抗拉强度/MPa	1 050	1 810	1 570	1 460
屈服强度/MPa	900	1 560	1 430	1 170
伸长率/%	10.6	5.0	13.0	10.0
断面缩减率/%	42.8	11.8	42.0	32.0
冲击功（单梁式，V型缺口）/J	21.7	0.8	18.3	13.6
芯部硬度/HRC	35	52	40	48

图 4.8-2 表示烧结锻造与普通烧结材料的对比，表明抗拉强度、表面抗压强度、反复弯曲疲劳强度的关系。由图可见，材料通过烧结锻造比经普通烧结所获得的强度要明显提高。

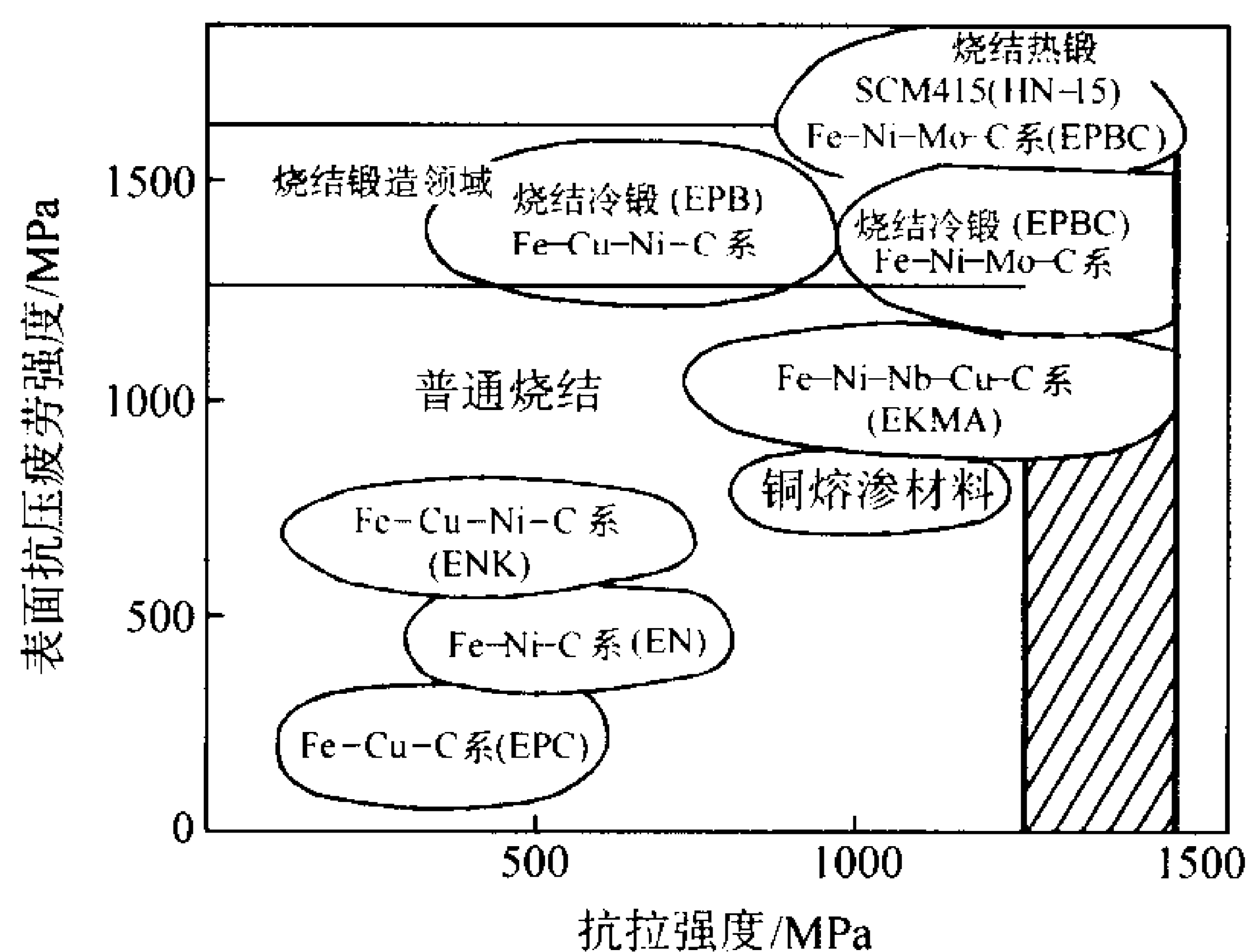


图 4.8-2　烧结锻造的典型材料及特性领域

1.1　粉末热锻

粉末热锻包括粉末锻造、烧结锻造和锻造烧结三种。粉末锻造采用预合金粉预成形后直接加热锻造成形，它比烧结锻造的工艺简单，可节省能源 15%左右。因此，由烧结锻造向直接加热锻造或烧结后直接锻造发展是粉末热锻的方向。

粉末热锻工艺基本流程如图 4.8-3 所示。图示意表明：粉末锻造是粉末预成形坯未预烧结而进行热锻；粉末烧结锻造是粉末预成形坯经过预烧结后再进行热锻。

目前，采用粉末烧结锻造的工艺流程较多，它是将金属粉末压制成一预成形坯，然后在真空或在保护气氛中进行预烧结，使其具有一定的强度，再将预成形坯加热到锻造温度，保温后迅速地移到热锻模腔里进行锻打，锻成合乎设计

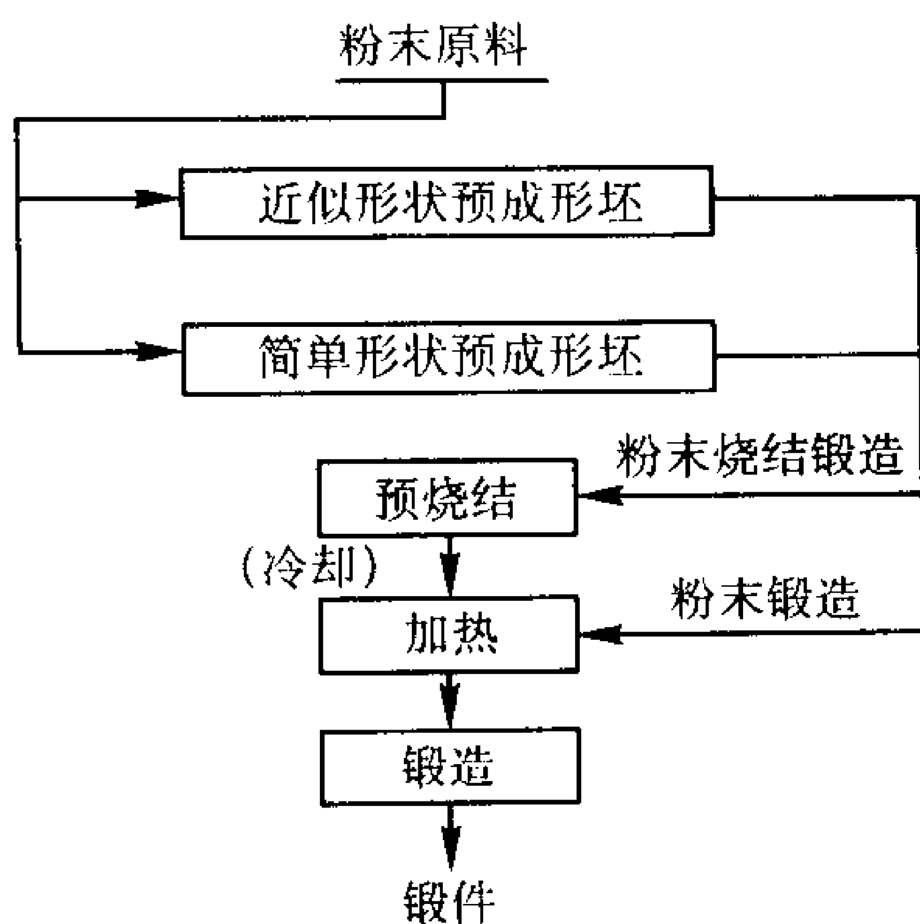


图 4.8-3 粉末热锻工艺基本流程

规格的锻件。

粉末热锻工艺吸收了普通锻造工艺的特点，粉末预成形坯热锻后，其制品的密度获得提高，并使粉末冶金制品的性能接近或超过同类熔铸制品，它们的性能比较如图 4.8-4 所示。

由于粉末预成形坯含有 80%左右的孔隙，其锻造流动应力比普通熔铸材料低很多，因而锻造能量低。同时，通过合理设计预成形坯的形状和尺寸及准确控制其重量，实行无飞边或少飞边锻造，可提高材料的利用率。粉末热锻的材料利用率一般大于 80%，而普通锻造的材料利用率则为 50%左右。粉末热锻制品组织结构均匀、无成分偏析，制品尺寸精度高，并且还可锻造一些难变形的高温合金，将粉末预成形坯锻制成形状比较复杂的制品。

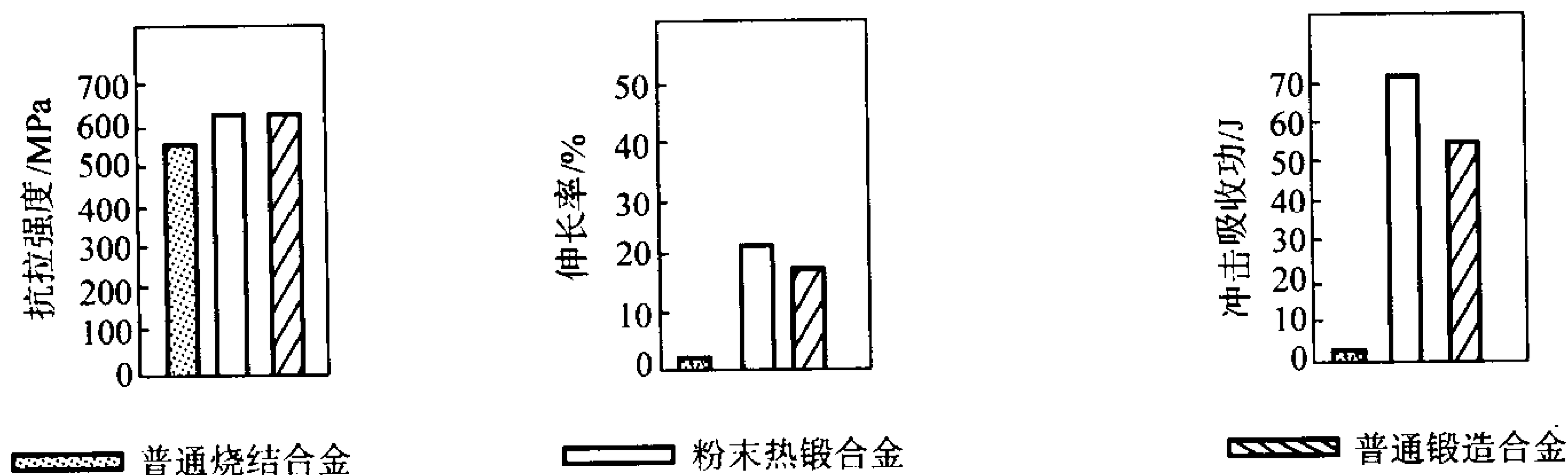


图 4.8-4 普通烧结合金、普通锻造合金与粉末热锻合金材料性能比较

1.2 粉末冷锻

粉末冷锻是将粉末预成形坯烧结后冷锻。冷锻制品表面光洁，其尺寸和重量易于控制。粉末冷锻要求烧结后的预成形坯有足够的塑性，因此，它对粉末材料体系和粉末原材料提出了很高的要求。目前，美国通用汽车公司生产的火花塞壳，Fergunsou 公司制造的轴承座圈等均采用粉末冷锻工艺制造。

烧结冷锻需烧结材料有较好的伸长率。Fe－Cu－Ni－B 系、Fe－Cu－Ni－B－Cr－C 系（牌号分别为 EPB、EPBC，由日立粉末冶金公司生产）高延展性材料冷锻后的密度可达 7.6 g/cm^3，其力学性能如表 4.8-3 所示。

表 4.8-3 高延展性材料及冷锻后的性能对比

	性　能	Fe－Cu－Ni－B 系（EPB）			Fe－Cu－Ni－B－Cr－C 系（EPBC）		
	材料成分（质量分数）/%	Fe 余量，Cu 5～10， Ni 0.2～0.7， B 0.05～0.25			Fe 余量，Cu 2～8， Ni 0.2～0.7，B 0.05～0.25， Cr 0.3～1.1，C 0.05～0.5		
	密度/g·cm^{-3}	7.1	7.3	7.6	6.9	7.1	7.6
烧结态及冷凝态	抗拉强度/MPa	365	395	410	345	400	570
	伸长率/%	9.5	11.5	14.0	4.9	6.4	10
	冲击韧度/J·cm^{-2}	42.2	53.9	71.6	23.5	34.3	56.9
	硬度 HRB	54	62	72	50	60	83
热处理态	抗拉强度/MPa	660	680	710	830	920	1 080
	伸长率/%	—	—	—	—	—	—
	冲击韧度/J·cm^{-2}	7.85	8.83	17.7	7.85	8.33	27.5
	反复弯曲疲劳强度/MPa	—	—	323	290	300	410
	硬度 HRA	70	74	78	70	73	80

用普通烧结方法制造伞齿轮等零件，为了提高其密度需用渗铜工艺，但改用烧结冷锻工艺方法后，可以使齿部密度充分提高，而不需要熔渗工序。

2 粉末原料的选择

粉末原料的选择关系到粉末锻件的性能和成本，应根据对粉末锻件材质的要求选择不同的粉末原料，其中包括粉末类型、杂质含量和粒度分布以及预合金化程度等。在粉末原料选择中，预合金粉末锻钢件比混合粉末锻钢件具有更好的综合性能。

表 4.8-4 和表 4.8-5 分别为不同类型铁粉和合金粉末热锻材料的性能。表 4.8-6 为水雾化预合金粉末的成分、工艺性能和锻件力学性能。表 4.8-7 为 Fe－Mo 共还原粉末与混合粉末锻后的性能。表 4.8-8 为水雾化含铜低合金钢粉末的成分和工艺性能。

表 4.8-4 不同类型的铁粉热锻后的性能

铁粉类型	粉末粒度/目	锻件密度 $/g\cdot cm^{-3}$	锻造状态		退火状态	
			抗拉强度/MPa	伸长率/%	抗拉强度/MPa	伸长率/%
还原铁粉	-100+150	7.76	350	18.6	280	25.0
	-270+325	7.78	380	19.0	290	22.3
电解铁粉	-100+150	7.78	340	14.0	280	35.7
	-270+325	7.81	350	9.0	300	44.5
雾化铁粉	-100+150	7.80	320	19.5	290	33.5
	-270+325	7.81	360	13.4	280	31.5

表 4.8-5 不同类型的合金粉末热锻后的性能

合金粉末类型	化学成分（质量分数）/%					密度 $/g\cdot cm^{-3}$	抗拉强度 /MPa	伸长率 /%	冲击韧度 $/J\cdot cm^{-2}$	硬度 HV	备注
	C	Ni	Mo	Mn	Fe						
还原铁粉	0.5	2.0	—	—	余	7.5	600	12	50	150	混合粉末
	0.5	2.0	0.5	—	余	7.5	800	8	50	170	混合粉末
雾化预合金钢粉	0.27	1.90	—	—	余	7.8	680	15.9	140	240	锻造状态
	0.25	0.26	0.20	Cr0.26	余	7.8	670	14.9	70	210	锻造状态
	0.31	1.6	0.4	—	余	7.8	710	15.3	87	237	锻造状态
	0.32	—	—	—	余	7.8	800	6~10	50~100	250~290	锻造状态
	—	1.9	0.6	0.18	余	7.8	900~1 000	7~13	70~150	300~360	淬火600℃回火
	0.65	—	—	—	余	7.8	1 500~1 600	2~6	20~90	440~520	淬火350℃回火

表 4.8-6a 水雾化预合金钢粉的成分及工艺性能

粉末类型	化学成分（质量分数）/%								松装密度 $/g\cdot cm^{-3}$	流动性 $/s\cdot(50\ g)^{-1}$	压缩性 500 MPa $/g\cdot cm^{-3}$
	C	Ni	Mn	Mo	S	P	O	Fe			
PDF①	<0.02	0.52	0.36	0.49	0.013	0.015	0.17~0.21	余	3.01	26	6.69
$46F_2$②	0.007	0.54	0.27	0.52	0.010	0.017	0.19	余	3.02	22	6.89

① 为南京粉末冶金厂所生产 ② 为日本神户制钢所生产

表 4.8-6b 水雾化预合金钢粉的粒度（目）分布 %

粉末类型	+80	-80+100	-100+150	-150+200	-200+250	-250+350	-350
PDF	0.80	1.35	19.7	24.1	10.4	18.6	25.0
$46F_2$	0.50	0.35	14.2	21.7	13.0	19.9	27.2

表 4.7-6c 水雾化预合金钢粉锻件热处理后的力学性能

粉末类型	碳含量/%	抗拉强度/MPa	屈服点/MPa	伸长率/%	断面收缩率 /%	冲击韧度 $/J\cdot cm^{-2}$	硬度 HRC	热处理条件
PDF	0.29	1 500	1 350	10	25	36	52	930℃水淬 160℃回火
$46F_2$	0.18	1 250	970	13.2	37.1	43	40	925℃水淬 160℃回火

表 4.8-7 Fe-Mo 共还原粉与混合粉锻后的力学性能

钼的加入形式	化学成分（质量分数）/%				抗拉强度 /MPa	屈服点 /MPa	伸长率 /%	断面收缩率 /%	冲击韧度 $/J\cdot cm^{-2}$	硬度 HRC
	C	Cu	Mo	Fe						
混合	0.25	—	0.4	余	720	500	12	18.5	28	19
共还原	0.22	—	0.4	余	760	510	11	17	35	19
混合	0.37	2.0	0.36	余	1 010	—	7.5	8	24	29
共还原	0.38	2.1	0.37	余	1 410	—	4	7	19	41

表 4.8-8a　水雾化含铜低合金钢粉末的成分及工艺性能

化学成分/%（质量分数）										松装密度 /g·cm^{-3}	流动性 /s·(50 g)$^{-1}$	压缩性 400 MPa /g·cm^{-3}
C	Cu	Mo	Mn	Si	P	S	O	Fe	酸不溶物			
<0.05	0.9	0.55	0.30	0.07	0.025	0.032	0.19	余	0.27	208	30	6.1

表 4.8-8b　水雾化含铜低合金钢粉末的粒度分布

筛目	+60	-60+80	-80+100	-100+120	-120+150	-150+200	-200
质量分数/%	3~6	12~20	10~15	8~10	10~16	12~15	26~30

采用水雾化含铜低合金钢粉末的热锻件密度可达7.8 g/cm^{3}左右。锻后淬火+回火处理，其抗拉强度大于1 500 MPa，可用于替代18CrMnTi钢作齿轮等高强度结构件。国外粉末锻造用预合金粉末的化学成分如表4.8-9、表4.8-10所示。

对粉末原料中的杂质主要应考虑氧含量、氧化物形态及其分布，它对锻件性能会产生很大的影响。例如：氧含量为0.02%的镍钼钢锻件，其断裂韧性 K_{Ic} 的最高值为64.5 MPa·m$^{1/2}$，

表 4.8-9　美国粉末锻造用预合金雾化钢粉的合金元素含量　%

类别	Mn	Ni	Mo
4 600	≤0.25	1.75~1.90	0.50~0.60
2 000	0.25~0.35	0.40~0.50	0.55~0.65
1 000	0.15~0.25	—	—

表 4.8-10a　日本烧结锻造用合金粉末化学成分（质量分数）　%

序号	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	备注
1	0.006	0.052	0.25	0.023	0.021	0.16	0.83	0.93	0.04	相当于 JISSCR
2	0.006	0.14	0.32	0.020	0.025	0.18	0.61	0.49	0.16	相当于 SAE8620
3	0.006	0.112	0.25	0.014	0.027	0.17	1.76	0.45	0.21	相当于 SEA4320
4	0.004	0.083	0.19	0.008	—	0.03	—	0.03	0.45	4 600

表 4.8-10b　日本烧结锻造件热处理后的性能

序号	抗拉强度/MPa	冲击韧性/J·cm^{-2}	硬度 HRC
1	630	6	34
2	790	6.5	32
3	1 030	7.0	39
4	1 700	22	56.5

而氧含量为0.1%的锻件，其断裂韧性 K_{Ic} 的最高值只有39.6 MPa·m$^{-3/2}$；图4.8-5、图4.8-6示粉末锻造合金试样的冲击能随残余氧含量的变化及氧含量和锻造流动性对粉末锻件冲击韧度的影响。图4.8-7示出粉末锻造钢氧含量与室温冲击能的关系。因此，采用高性能、低杂质、低成本的粉末原料是粉末锻造的一项基本要求。

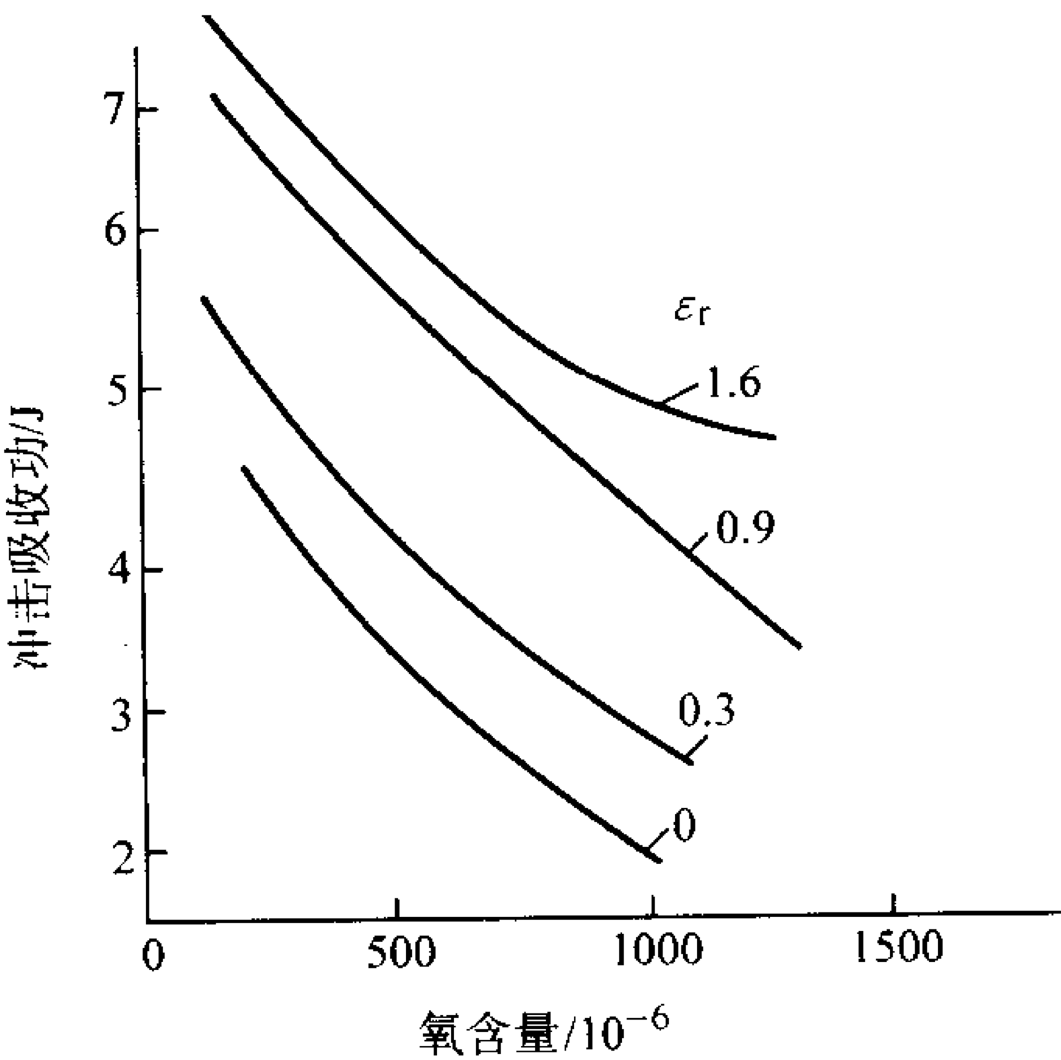


图 4.8-6　氧含量和锻造流动性对粉末锻件冲击韧度的影响

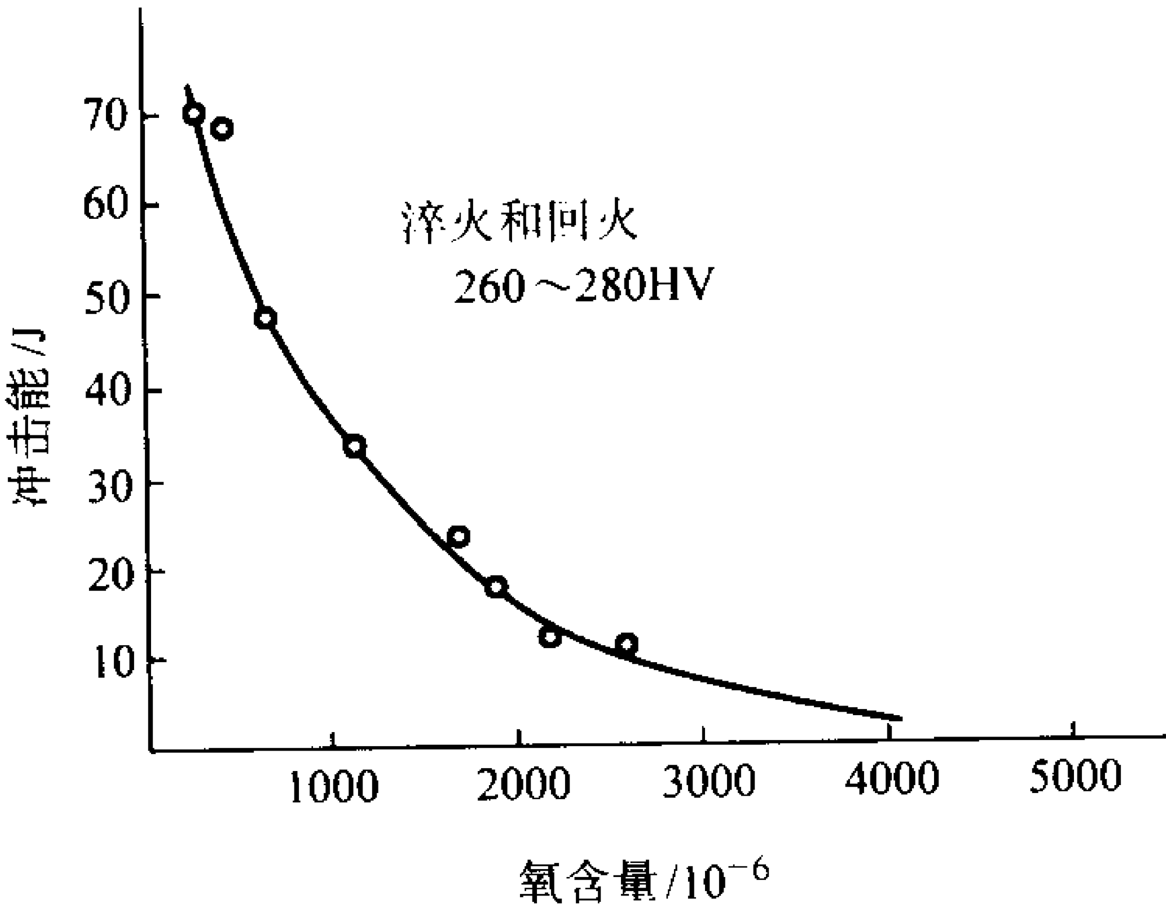


图 4.8-5　粉末锻造合金试样的室温冲击能（锤式V形缺口）随残余氧含量的变化

合金成分为0.29%Ni，0.62%Mo，0.55%Mn，0.35%Cr，0.4%C

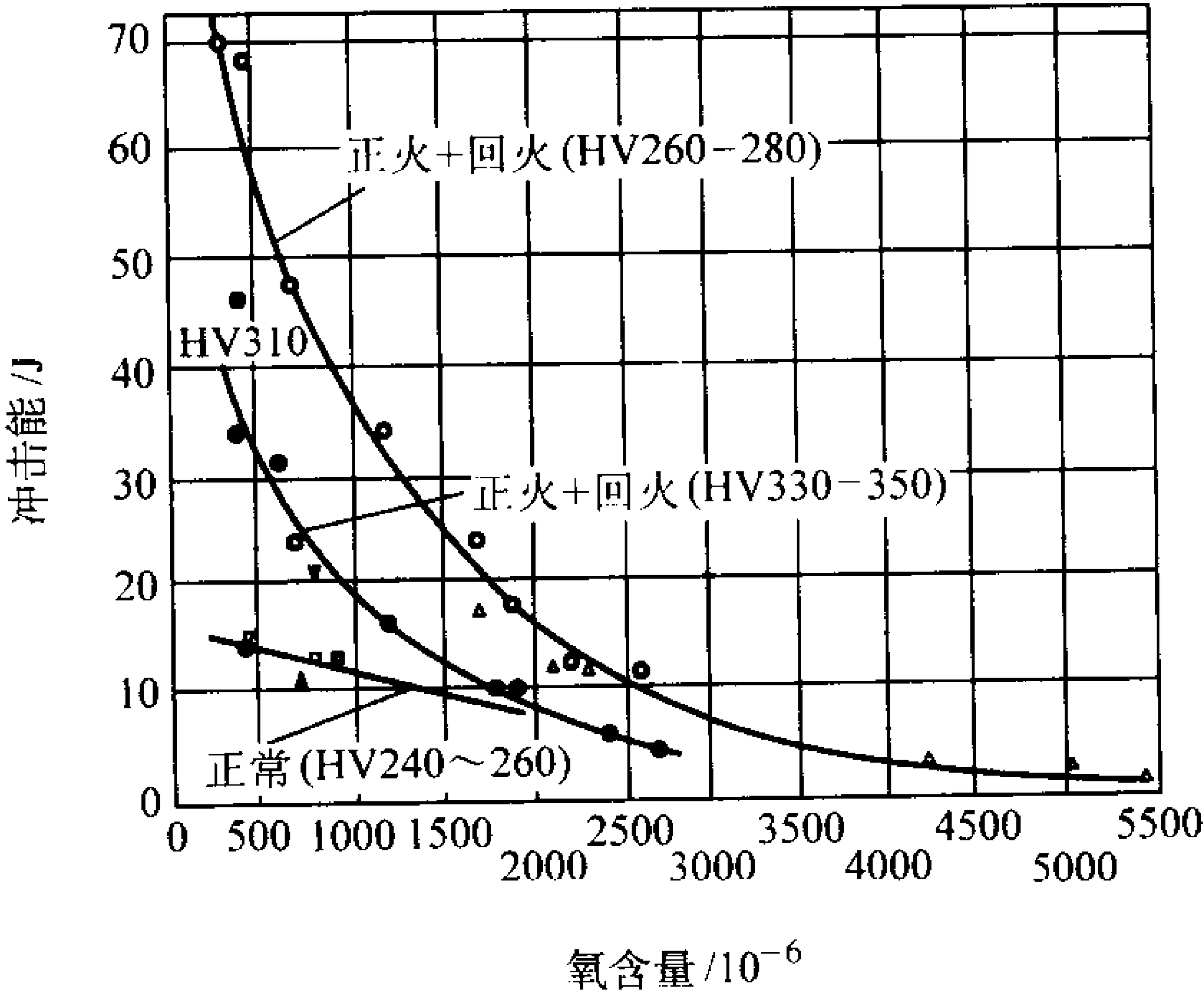


图 4.8-7　锻件氧含量与室温冲击能的关系

3 预成形坯的设计

粉末锻造过程中，锻件的致密化、变形和断裂主要取决于预成形坯的设计，它包括预成形坯形状、尺寸、密度和质量的设计。在设计时，需综合考虑预成形坯的可锻性、零件形状的复杂性、锻造时的变形特性、锻件性能、锻模磨损和制造成本等。

预成形坯形状大体上可分为简单形状和近似形状两大类。

(1) 简单形状

简单形状的预成形坯锻造时，不仅是高度方向镦粗变形或压实，而且需通过较大的塑性流动以充满模具型腔。在热锻过程中预成形坯的塑性变形量较大，它有利于提高粉末锻件的力学性能，并且模具易于制作。但由于锻造时坯件塑性变形量较大，易发生开裂。因此，需适当增加预成形坯的密度，使之具有较高的塑性。简单形状的预成形坯锻造时，锻造零件的主要轮廓在锻造过程中成形。

(2) 近似形状

近似形状是指预成形坯形状与最终锻件形状相近。

锻造时，预成形坯先发生一定量的镦粗变形，然后靠热复压密实。由于其塑性变形量较小，只需确定适当的塑性变形量，即可保证锻件不产生裂纹。对于形状较复杂的零件，宜采用较低密度的预成形坯，这有利于细薄部位的成形。由于预成形坯形状和锻件形状相似，锻造时主要是轴向压缩，材料的横向流动很小，因而锻模磨损较小，且有利于模具寿命的提高。

实践中预成形坯的形状可根据锻件制品的具体形状进行选择。例如：伞形齿轮锻造时，材料主要为横向流动，可选择形状简单的预成形坯。又如，圆柱直齿齿轮、连杆的锻造，因零件形状不利于材料的横向流动，在设计时可选用形状相似的预成形坯。通常，粉末锻钢预成形坯的相对密度以70%~80%为宜。粉末热锻铝合金预成形坯的相对密度以90%为宜。生产精密的无飞边锻件时，预成形坯的质量波动应控制在±0.5%范围内。

低密度预成形坯开始变形时，其变形抗力小，致密速率高，并在锻造初期阶段成形性能较好，易于充填型腔，它可降低对模具的磨损。粉末锻造可使低塑性预成形坯经较大的塑性流动，并通过适当的热复压达到锻件的致密化。因此，在设计预成形坯时，除考虑金属的流动性和致密化外，还需考虑预成形坯在锻造时产生裂纹前所受到的模壁约束，以保证粉末锻件的质量。预成形坯要有足够的强度，保证在生产工序之间传输时不易损坏和形状完整。

粉末锻造工艺是以合理设计粉末预成形坯并经烧结使其相对密度大于90%，且有较好的塑性为基础的。经锻造后，使预成形坯最终达到成形与致密化。在粉末锻造过程中，预成形坯的塑性流动有利于破碎粉末颗粒表面的氧化膜，并改善粉末锻造制品的性能。因此，粉末锻造是一种塑性流动与压实相结合的致密化工艺方法。

如能成功地锻造某种零件，除考虑上述因素外，还应考虑粉末材料锻造时的断裂极限，也就是需考虑材料高径比的控制（图4.8-8）。图4.8-9给出适合粉末材料锻造的高径比区域。

4 预成形坯的变形与致密

粉末锻造工艺是一种粉末预成形坯变形与致密化的过程。因此，粉末多孔性体的塑性泊松比与相对密度的关系及其塑性致密化方程是粉末多孔性体塑性变形过程中体积变化的特征体现。

Kuhn通过圆柱体单向均匀压缩实验给出了泊松比（υ）

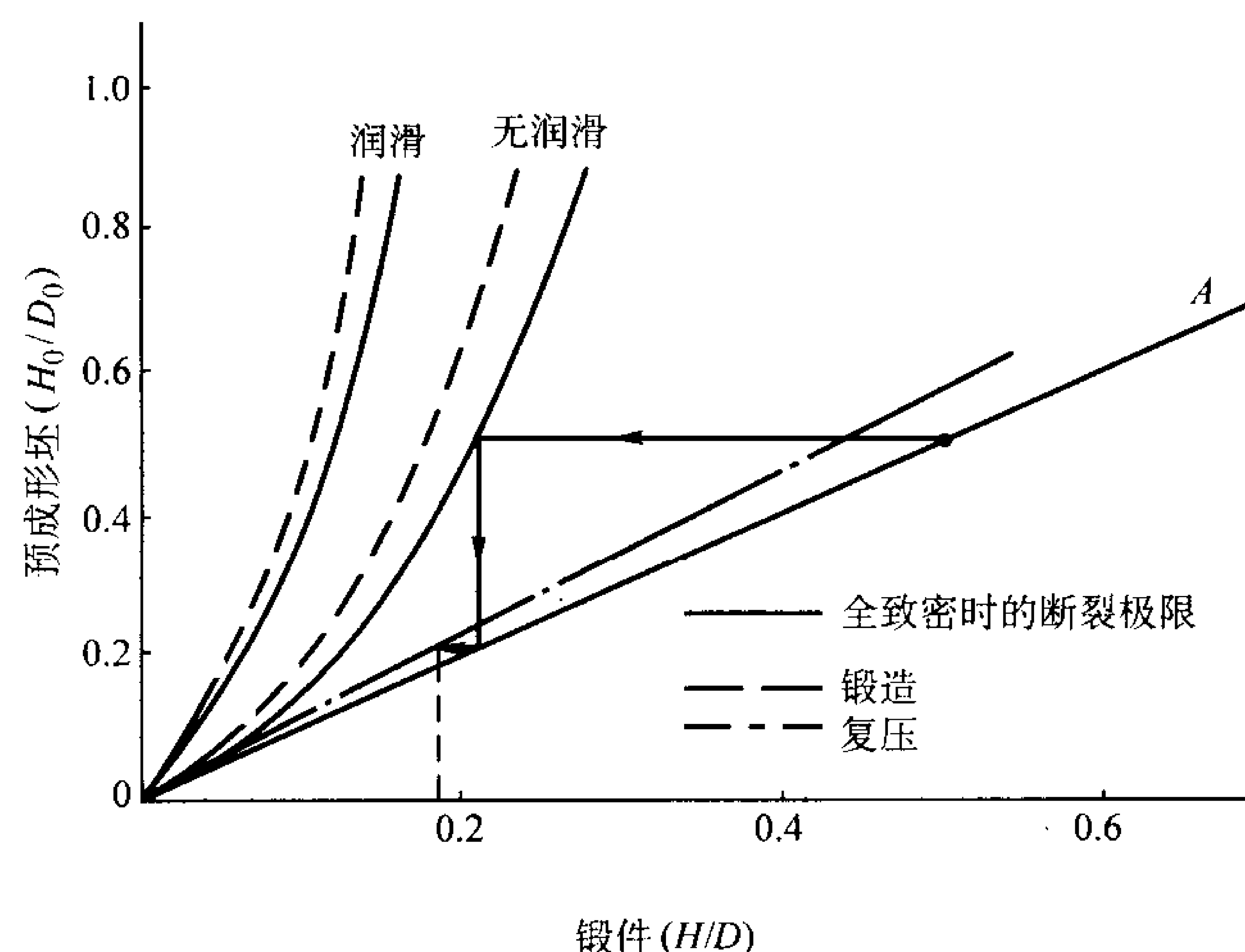


图4.8-8 多孔性材料的断裂和致密化示意图

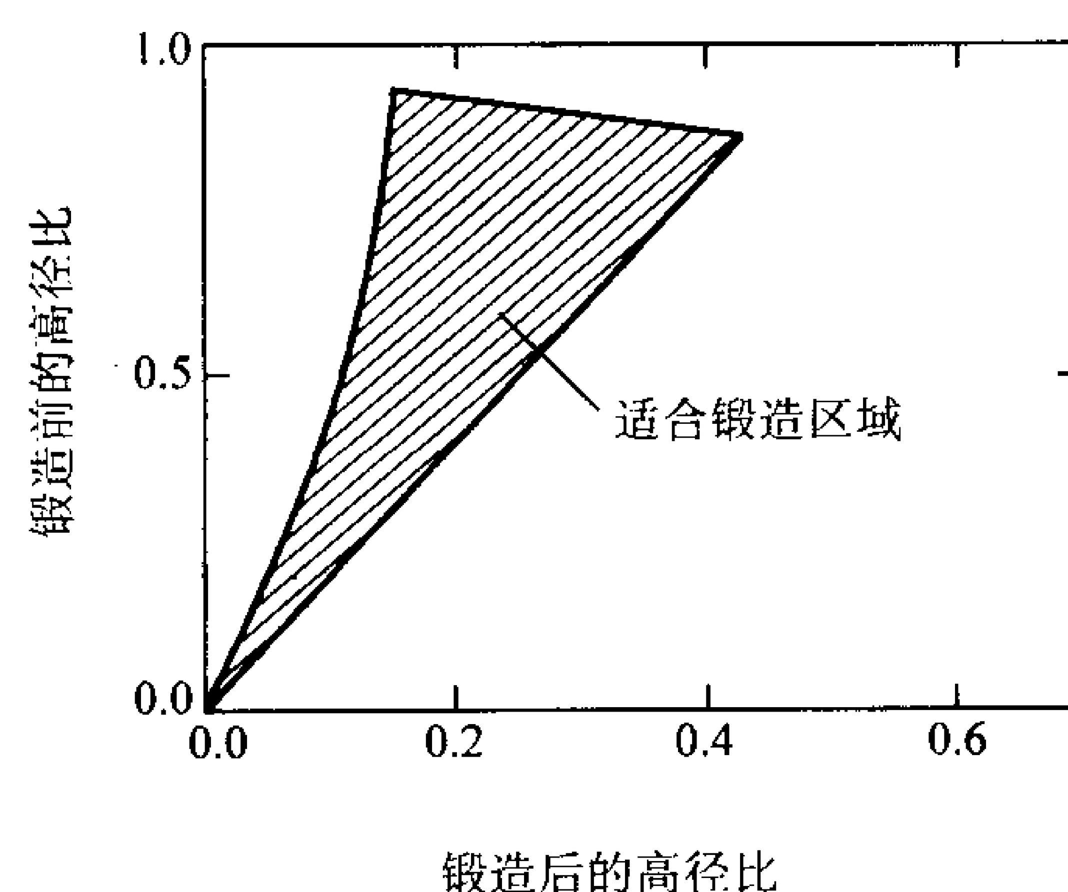


图4.8-9 锻造前后材料高径比的控制

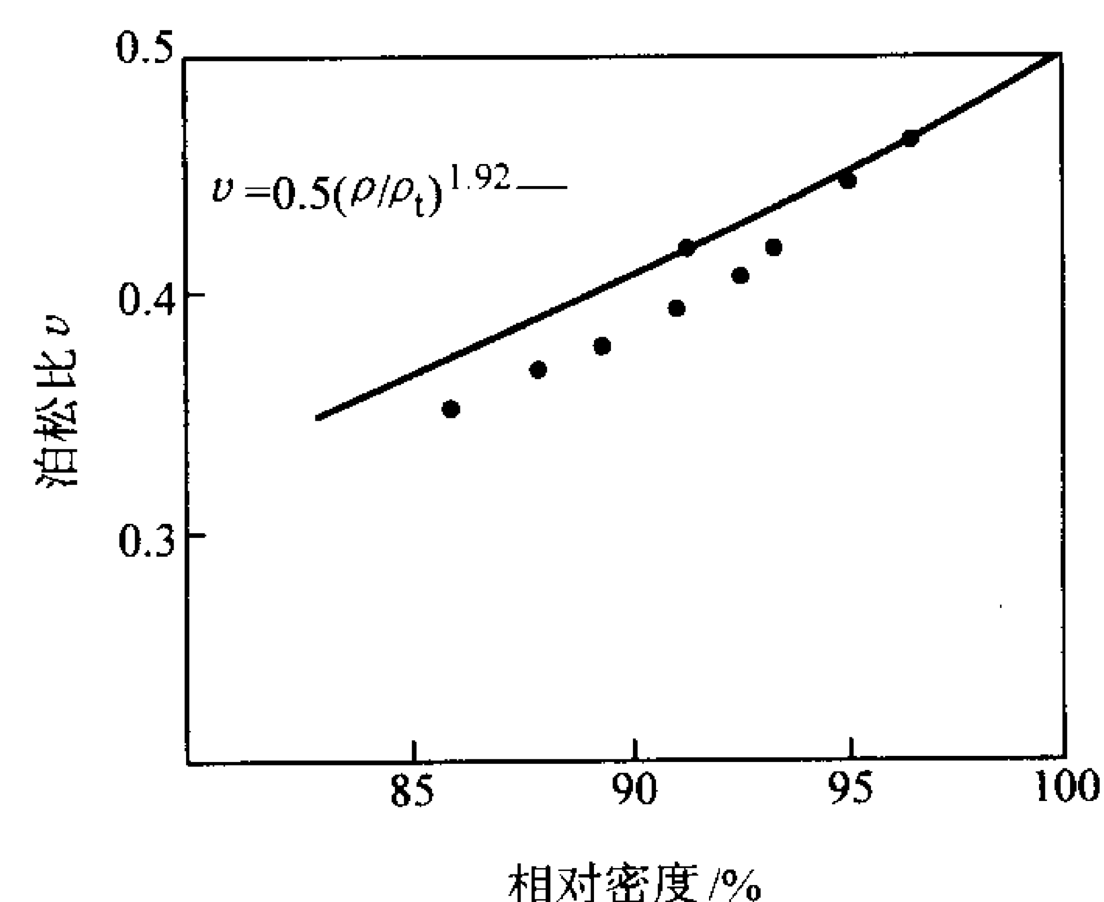


图4.8-10 601AB铝合金预成形坯热锻时泊松比与密度之间的关系

与相对密度（ρ/ρ_t）的简单经验关系式

$$\upsilon=0.5\ (\rho/\rho_t)^{\alpha} \tag{4.7-1}$$

式中，冷变形时，$\alpha=1.92$；热变形时，$\alpha=2.0$。

图4.8-10给出了铝预成形坯热锻时的泊松比与密度之间的关系。热变形时的泊松比低于冷变形时的。由于热加工时整个金属-孔隙系统中的变形较均匀，且原子易于扩散，因此，热变形比冷变形有更高的致密度。表4.8-11给出了预热温度和预成形坯密度对粉末锻钢密度的影响。

在模锻过程中，多孔性粉末预成形坯由于受到了外力和内力的作用而产生变形并致密化，其受力状态如图4.8-11所示。

表 4.8-11 预热温度与预成形坯密度对粉末锻钢（EMP4600 钢，28 目）密度的影响

预热温度/℃	预成形坯密度/%		
	75	81	88
	粉末锻钢密度/%		
830	97.6	98	98.4
970	98.5	98.7	99.0
1 170	99.2	99.3	99.4

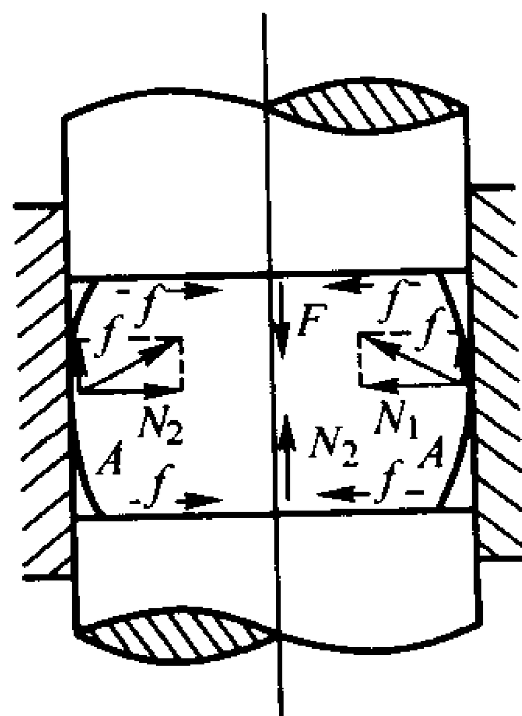


图 4.8-11 预成形坯在模锻过程中的受力状态

由图可知，通过锻压机械动作并经模冲传递给预成形坯的冲力为 F，则

$$M\mathrm{d}v = F\mathrm{d}t \tag{4.8-2}$$

式中，M 为锻锤质量；v 为锻锤向下运动速度；t 为锻造打击力作用在预成形坯上的时间。

冲力 F 等于即时单位压力 $p(t)$ 和横截面积 A 的乘积，即

$$F = p(t)A \tag{4.8-3}$$

从式（4.8-2）可知，增加锻锤质量 M 或提高打击速度 v，将使作用力 F 增大，即增大了打击能量。所以，在实际粉末锻造时，增加锻锤质量比提高打击速度会更易于实现。

预成形坯在受到锻造作用力 F 时，由于下模冲和模壁的阻碍会产生反作用力 N_1、N_2，它阻止预成形坯向下运动和横向流动，从而造成闭合式模锻的条件。当预成形坯产生流动时，在预成形坯与模壁的接触面上，会产生一个与金属流动方向相反的摩擦阻力 f，并作用于金属与模壁接触面的切线方向，其合力指向金属流动的相反方向，使预成形坯的变形抗力增高，它会显著影响预成形坯的变形和致密化过程。

由外力引起同一物体内各部分之间的相互作用力为内力，平均应力表示为

$$\sigma_{平均} = \frac{\Delta F}{\Delta A} \tag{4.8-4}$$

式中，ΔF 为内力；ΔA 为预成形坯中内力均匀分布面积。

当面积 ΔA 趋近于零时，该面上的应力可表示为

$$\sigma_{平均} = \lim_{\Delta A \to 0} \frac{\Delta F}{\Delta A} = \frac{dF}{dA} \tag{4.8-5}$$

由于粉末锻造时的体积应变和高度应变很大，因此采用真实应变（又称对数应变或自然应变）表示，即

$$\varepsilon = \int_0^l \frac{dl}{l} = \ln \frac{l}{l_0} \tag{4.8-6}$$

式中，l_0 为试样应变前的长度；l 为试样应变后的长度。

真实体应变 ε_V 为三个真实主应变 ε_1、ε_2 与 ε_3 之和，即

$$\varepsilon_V = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \tag{4.8-7}$$

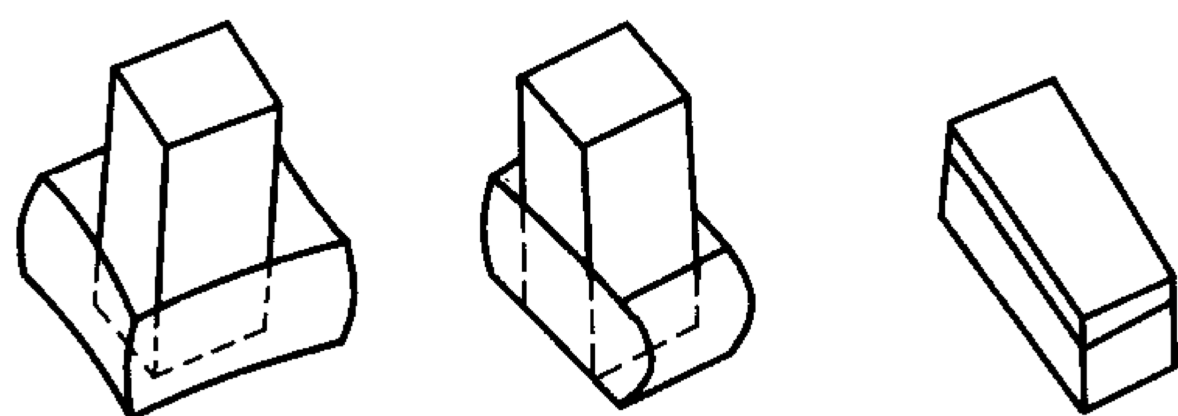


图 4.8-12 多孔性预成形坯在粉末锻造中变形与致密化的 3 种基本方式

在粉末模锻过程中，多孔性预成形坯的变形和致密化有单轴压缩、平面应变压缩和热复压三种基本方式，如图 4.8-12 所示。

1）单轴压缩 单轴压缩指在无摩擦平板模上镦粗时所发生的变形，它是一种无侧向约束的压缩变形。在闭合式模锻变形的第一个阶段，预成形坯与模壁接触前所发生的无摩擦镦粗变形属单轴压缩。

2）平面应变压缩 当平板模镦粗长条形预成形坯时，在长条形坯的中心截面上产生平面应变压缩。在闭合式模锻变形的第二阶段，当预成形坯开始与模壁接触时，其横向流动部分受阻时所发生的变形属于平面应变压缩，它是一种在一个侧向上有约束的压缩变形。

3）热复压 在闭合式模锻变形的最后阶段，当预成形坯填满模腔后发生的变形属于热复压，它是一种全约束的压缩变形。

对多孔性预成形坯在粉末锻造时变形和致密化的三种基本方式的分析表明，预成形坯的形状、尺寸及锻造结构的设计决定其应力状态，它会严重影响预成形坯的可锻性。因此，可通过控制应力状态来控制预成形坯的锻造工艺性能。

5 预成形坯的锻造

5.1 多孔性预成形坯锻造时的变形特征

在锻造过程中，与熔铸金属坯的塑性变形相比，多孔性预成形坯具有下列变形特征。

多孔性材料在锻造成形时，服从质量不变原理，即

$$\rho_0 V_0 = \rho V \tag{4.8-8}$$

式中，ρ_0、ρ 分别为变形前后的密度；V_0、V 分别为变形前后的体积。

则

$$\ln\left(\frac{\rho V}{\rho_0 V_0}\right) = \ln \frac{\rho}{\rho_0} + \ln \frac{V}{V_0} = 0 \tag{4.8-9}$$

如果定义真实密度应变 ε_d、真实体应变 ε_V 分别为

$$\varepsilon_d = \ln \frac{\rho}{\rho_0} \tag{4.8-10}$$

$$\varepsilon_V = \ln \frac{V}{V_0} \tag{4.8-11}$$

则可将式（4.8-10）、式（4.8-11）代入式（4.8-9）得

$$\varepsilon_d + \varepsilon_V = 0 \tag{4.8-12}$$

将式（4.8-7）代入式（4.8-12），则质量不变条件可表示为

$$\varepsilon_d + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = 0 \tag{4.8-13}$$

圆柱体多孔性预成形坯在无摩擦单轴压缩时（如图 4.8-13 所示）

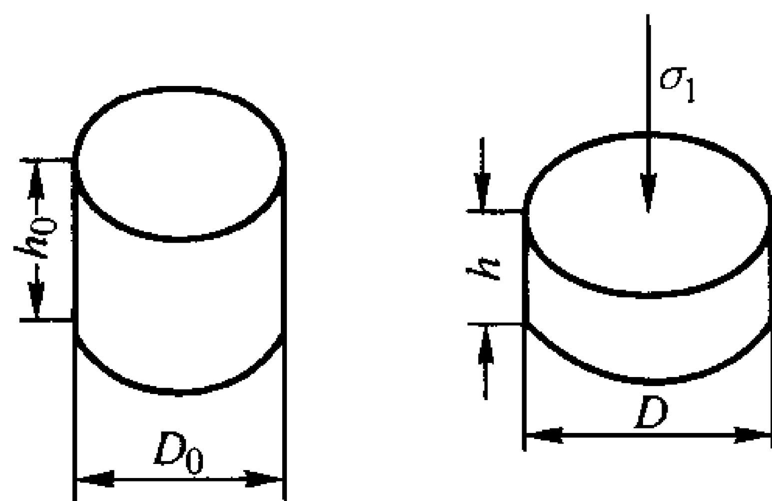


图 4.8-13　圆柱体多孔性预成形坯的无摩擦单轴压缩实验

$$\sigma_2=\sigma_3=0$$

$$\varepsilon_1=\ln\frac{h}{h_0}=\varepsilon_h \qquad (4.8\text{-}14)$$

$$\varepsilon_2=\varepsilon_3=\ln\frac{D}{D_0}=\varepsilon_r$$

又 泊桑比

$$\gamma_P=-\frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_h}$$

所以

$$\varepsilon_2=\varepsilon_3=-\gamma_P\varepsilon_h \qquad (4.8\text{-}15)$$

将式（4.8-14）、式（4.8-15）代入式（4.8-13）得

$$\varepsilon_d+(1-2\gamma_P)\varepsilon_h=0 \qquad (4.8\text{-}16)$$

由式（4.8-16）可知：当 $\gamma_P=0.5$ 时，则 $\varepsilon_d=0$，$\varepsilon_V=\varepsilon_1+\varepsilon_2+\varepsilon_3=0$，即密度和体积均不变，属致密坯的纯塑性变形；当 $\gamma_P\to0$ 时，则 $\varepsilon_d=-\varepsilon_h$，即高度应变全部转变为多孔性坯的致密化，没有横向应变，属多孔性坯的纯压实过程，热复压属于这种情况；当 $0<\gamma_P<0.5$ 时，则 $\varepsilon_d=-(\varepsilon_1+\varepsilon_2+\varepsilon_3)$，即同时发生塑性变形和致密化两种过程，多孔性坯锻造属于这种情况。

5.2　锻造工艺参数对锻件密度的影响

正确选择预成形坯的锻造工艺参数，对于获得高性能的粉末锻造件是至关重要的，其工艺参数主要包括锻造温度、锻造速度、锻造变形力等。

1）锻造温度的影响　低合金钢的锻造温度一般控制在 1 125℃，而在 850～900℃温度区间锻造时有一个较低的流动应力。由于低温锻造可避免高温锻造时的晶粒粗化，并可省去锻造后的正火处理工序，而且改善了锻件的性能，因此，正确选择锻造温度有利于粉末锻造件性能的提高。表 4.8-12 列出了高温和低温粉末锻造件的性能。

图 4.8-14 示雾化合金钢粉末锻造时变形温度与锻件密度的关系，表 4.8-13 示烧结温度和烧结时间对锻件性能的影响。

表 4.8-12　高低温粉末锻造件的性能

锻造温度	粉末成分/%（质量分数）	密度/（g/cm³）	抗拉强度/MPa	冲击韧度/（J/cm²）	硬度 HRC
低温锻造	2Ni、0.5Mo、0.4C、余 Fe①	7.82	1 350	70～80	29～30
	2Ni，0.2Mo、1.5Cr，0.4C，余 Fe②	7.82	1 400	70～80	30～31
高温锻造	2Ni，0.5Mo，0.4C，余 Fe①	7.80	1 300	20～40	30
	2Ni，0.2Mo，1.5Cr，0.4C，余 Fe②	7.80	1 300	30～50	30

① 预合金化粉末 +0.4%C。
② 混合粉末。

表 4.8-13　烧结温度和烧结时间对粉末锻件性能的影响

粉末类型	烧结温度/℃	烧结时间/h	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	断面收缩率/%	备注
还原铁粉加入 2.5% Ni，0.5% Mo，0.25% C	1 150	0.5	400	533	26	47	混合元素粉末锻后，油淬，600℃回火
	1 150	1	420	554	25	47	
	1 300	1	440	570	22	35	
4 600 加入 0.25%C	1 300	2	480	645	19	30	预合金雾化粉锻后，油淬，600℃回火
	1 150	0.5	578	844	15	45	
	1 300	1	640	900	15	49	
	1 300	2	640	860	19	58	

2）锻造速度的影响　在粉末锻造过程中，锻造速度对金属粉末烧结体的塑性变形及性能有明显影响。洪慎章等人采用还原铁粉压制成预制坯，并将其烧结后的含碳量控制在 0.20%左右，然后在 4 种不同速度的锻造设备上进行锻造工艺试验，如表 4.8-14 所示。

结果表明，金属粉末烧结体的塑性随打击速度的增大而增加（图 4.8-15），且金属粉末烧结体在镦粗时的最大极限变形程度随打击速度的增大而提高；锻件的密度和硬度也随打击速度的增大而提高。

3）锻造变形力的影响　图 4.8-16～图 4.8-18 示锻造变形力与锻件密度的关系。由图可知，随着锻造压力的增加，锻造材料的相对密度明显增加。

5.3　预成形坯的锻前预热

为防止预成形坯在加热时发生氧化和脱碳，其锻造前的预热处理一般在惰性气体或氢气保护加热炉内进行。加热温度可根据材料合金化程度、氧含量及预成形坯的尺寸大小来确定。加热时间长短应根据加热坯料的内外温度是否达到均匀来决定。当达到锻造温度和加热时间后应立即锻造。图 4.8-19 为预热保温时间与锻件性能的关系曲线。

坯料因其内部存在孔隙而在预热中会发生氧化或脱碳，因此，应严格控制锻件在空气中的暴露时间，并根据暴露时间对锻件性能的影响规律制定预成形坯锻造前在空气中的转移时间。对于合金钢粉末，特别是高碳或高合金钢粉末预成形坯，高温暴露时间不应大于 4 s。图 4.8-20 示碳素钢材料

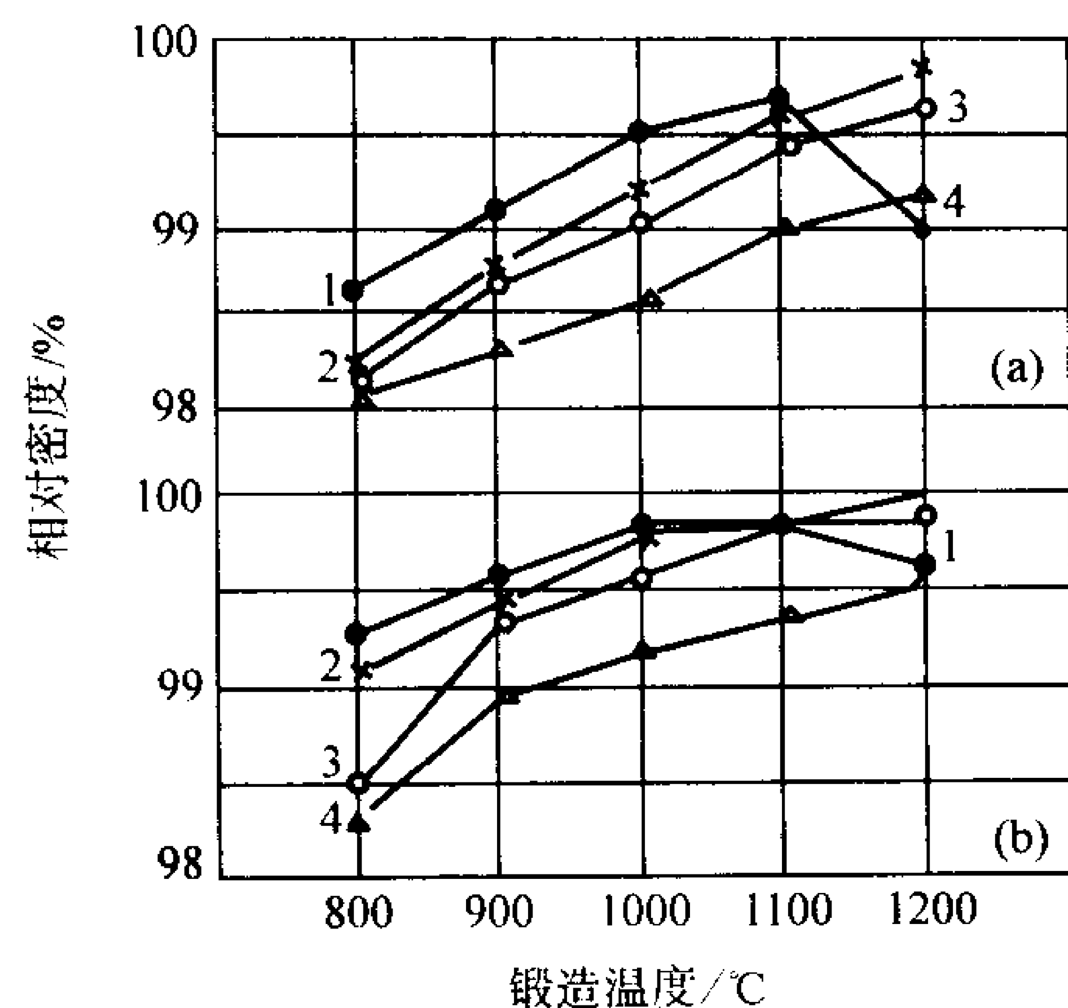


图 4.8-14 雾化粉锻造温度与锻件密度的关系

(a) 锻造压力 500 MPa (b) 锻造压力 900 MPa

1—0.4%C+雾化铁粉 (0.005%C, 0.025%Si, 0.28%Mn); 2—0.4 %C +4600 系粉; 3—0.4%C+雾化镍低合金粉 (0.19%C, 0.029%Si, 1.48%Mn, 0.51%Ni, 0.54%Cr, 0.49%Mo, 0.09%O); 4—0.4%C+雾化镍低合金粉 (0.096%C, 0.036%Si, 1.33%Mn, 0.56%Cr, 0.43%Mo, 0.24 %O)

表 4.8-14 锻造设备及其打击速度

序号	铸造设备	打击速度/$m \cdot s^{-1}$
1	1 000 kN 回柱式万能液压机	0.01 ~ 0.1
2	4 000 kN 曲柄式式金属挤压机	0.25 ~ 0.5
3	2 000 N 空气锤	6 ~ 8
4	10 kN·m 高速锤	20

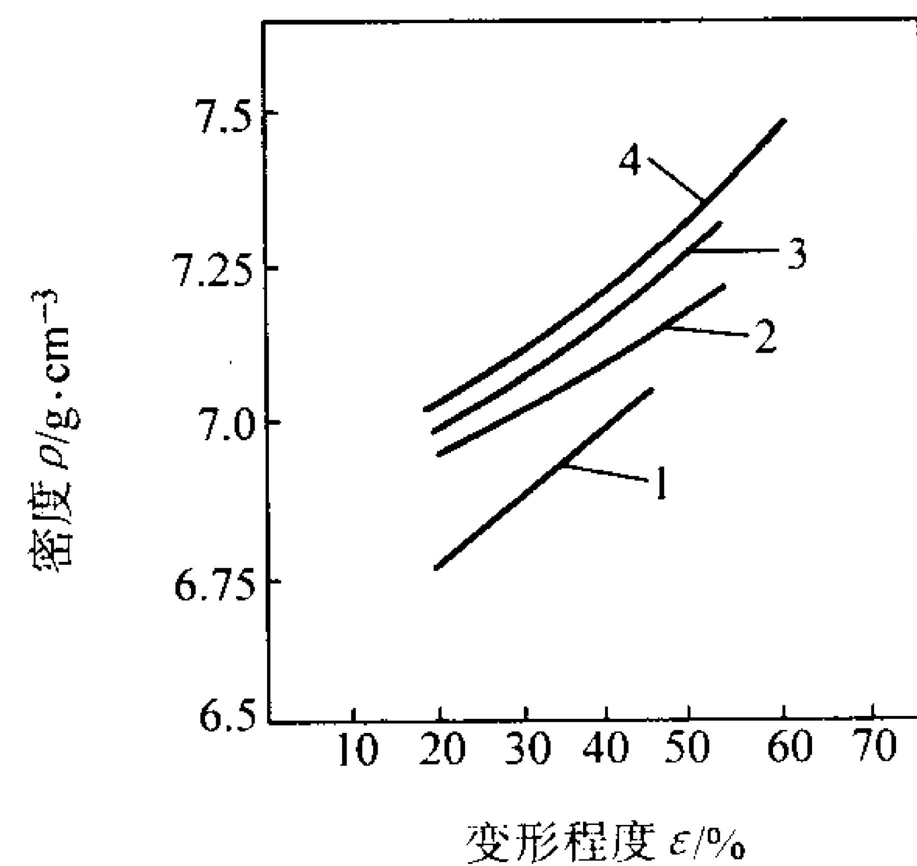
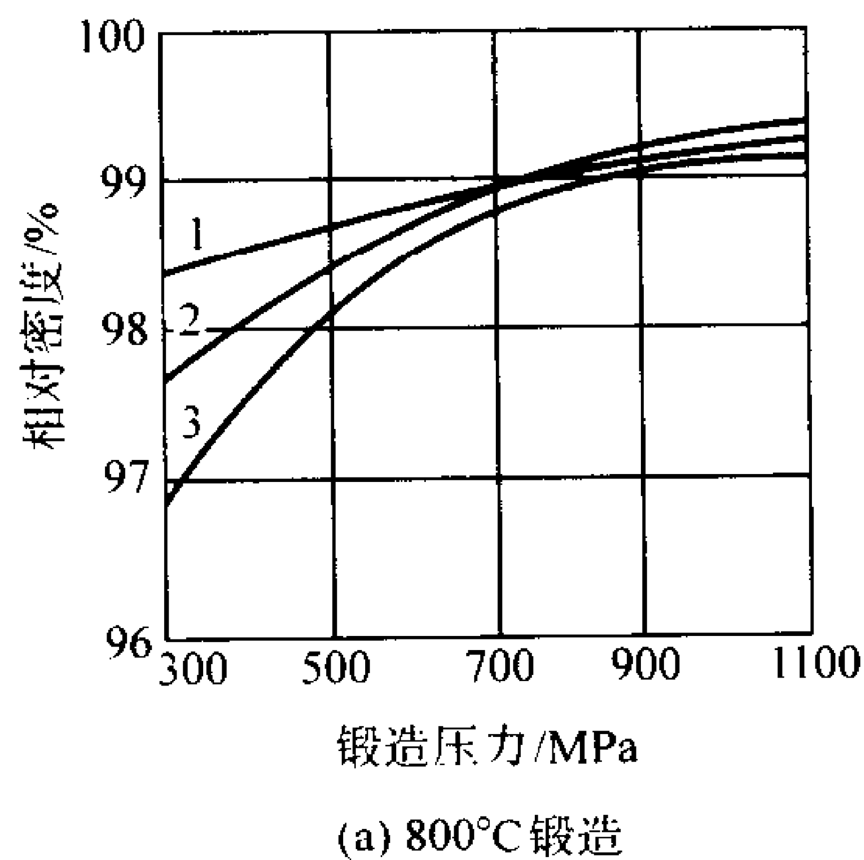
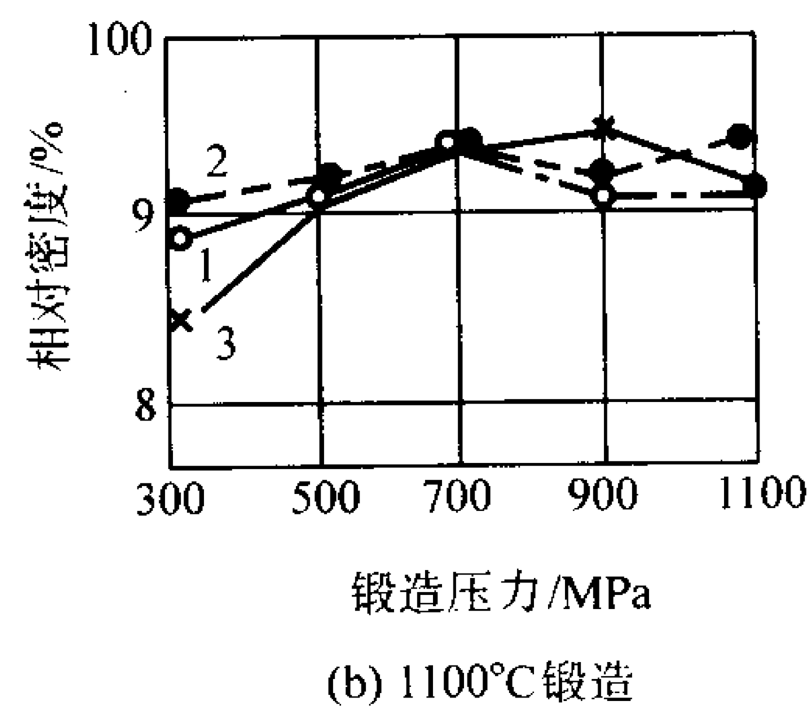


图 4.8-15 变形程度、打击速度与锻件密度之间的关系

1—液压机; 2—曲柄压力机; 3—空气锤; 4—高速锤



(a) 800°C锻造



(b) 1100°C锻造

图 4.8-16 混合粉预成形坯的锻造变形力与锻件密度的关系

1—还原铁粉; 2—还原铁粉+0.3%C; 3—还原铁粉+0.6%C

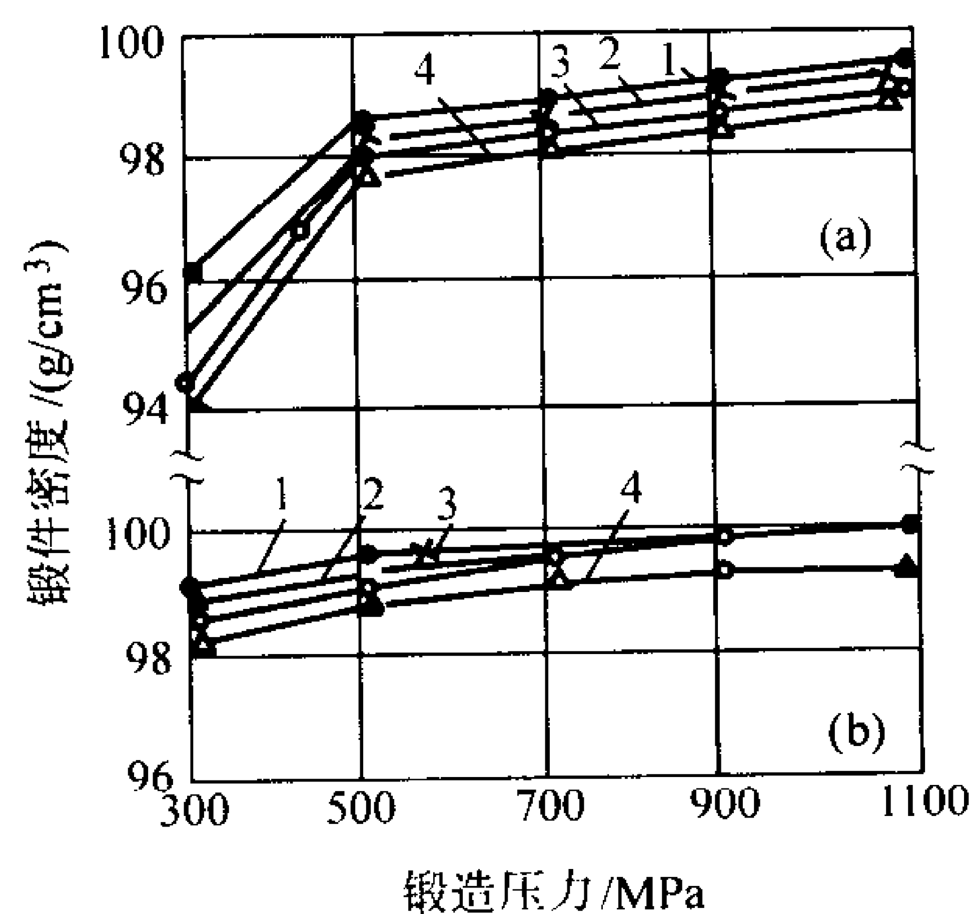


图 4.8-17 雾化粉锻造变形力与锻件密度的关系

(a) 800℃锻造 (b) 1 100℃锻造

1—0.4%C+雾化铁粉 (0.005%C, 0.025%Si, 0.28%Mn); 2—0.4 %C +4600 系; 3—0.4%C+雾化低合金钢粉 (0.19%C, 0.029%Si, 1.48%Mn, 0.51%Ni, 0.54%Cr, 0.49%Mo, 0.09%O); 4—0.4%C+雾化低合金钢粉 (0.096%C, 0.036%Si, 1.33%Mn, 0.56%Cr, 0.43%Mo, 0.24 %O)

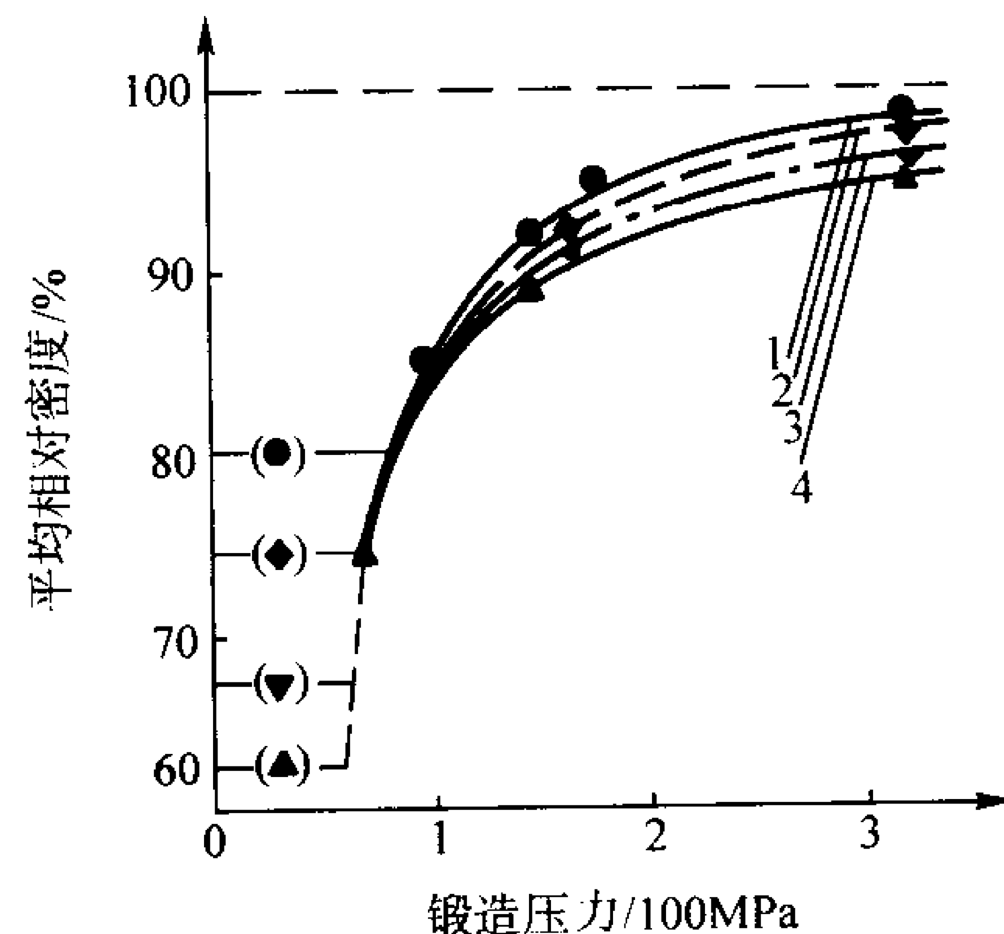


图 4.8-18 在无润滑平面应变条件下，预成形坯平均相对密度与平均单位锻造压力的关系

预成形坯孔隙度：1—19.8 %; 2—25.7%; 3—32.7%; 4—37.4%，锻造温度为 1 160℃

允许暴露时间与暴露温度的关系曲线。为了减小氧化和脱碳倾向，可在预成形坯表面喷涂胶体石墨润滑剂或玻璃润滑剂。

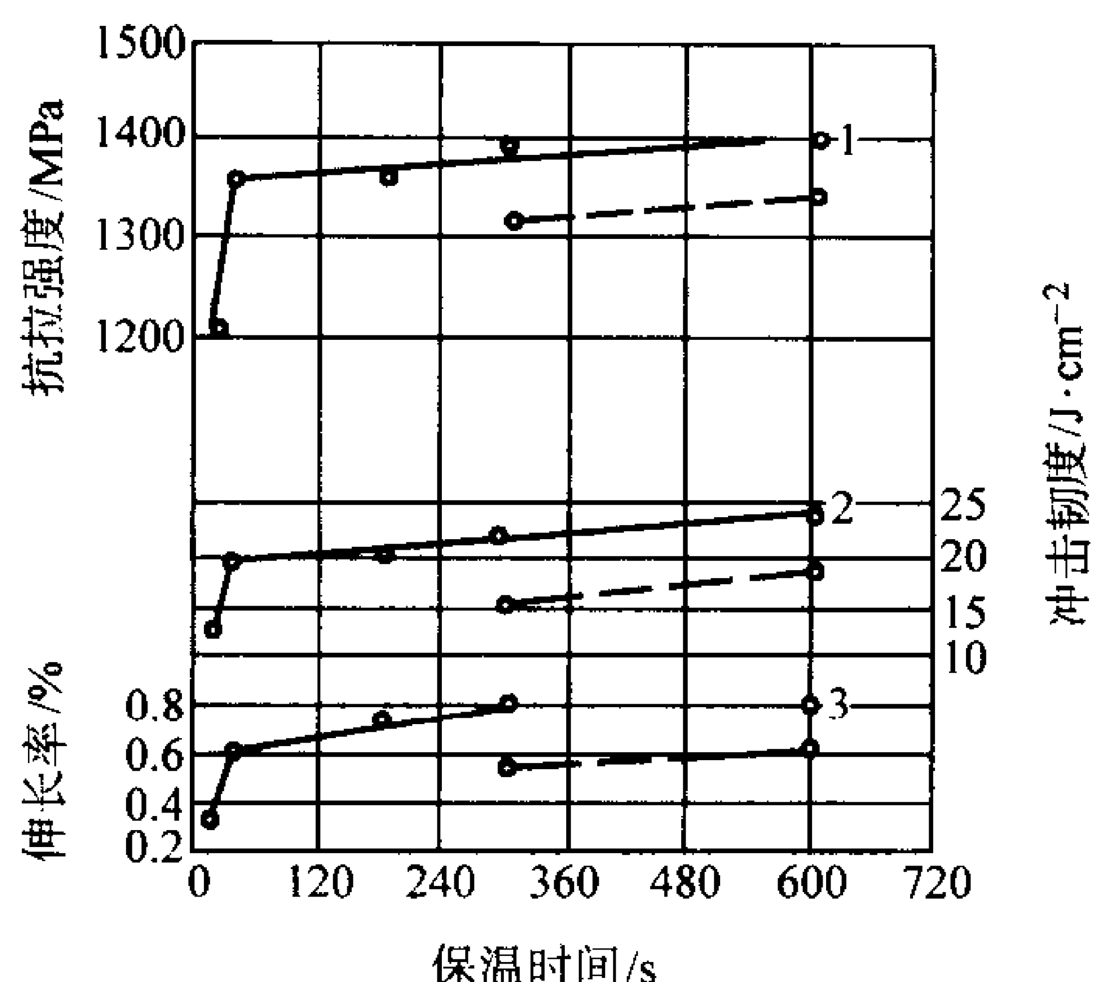


图 4.8-19 锻造前预热保温时间对锻件性能的影响

（预热温度 1 050℃）

1—抗拉强度；2—冲击韧度；3—伸长率

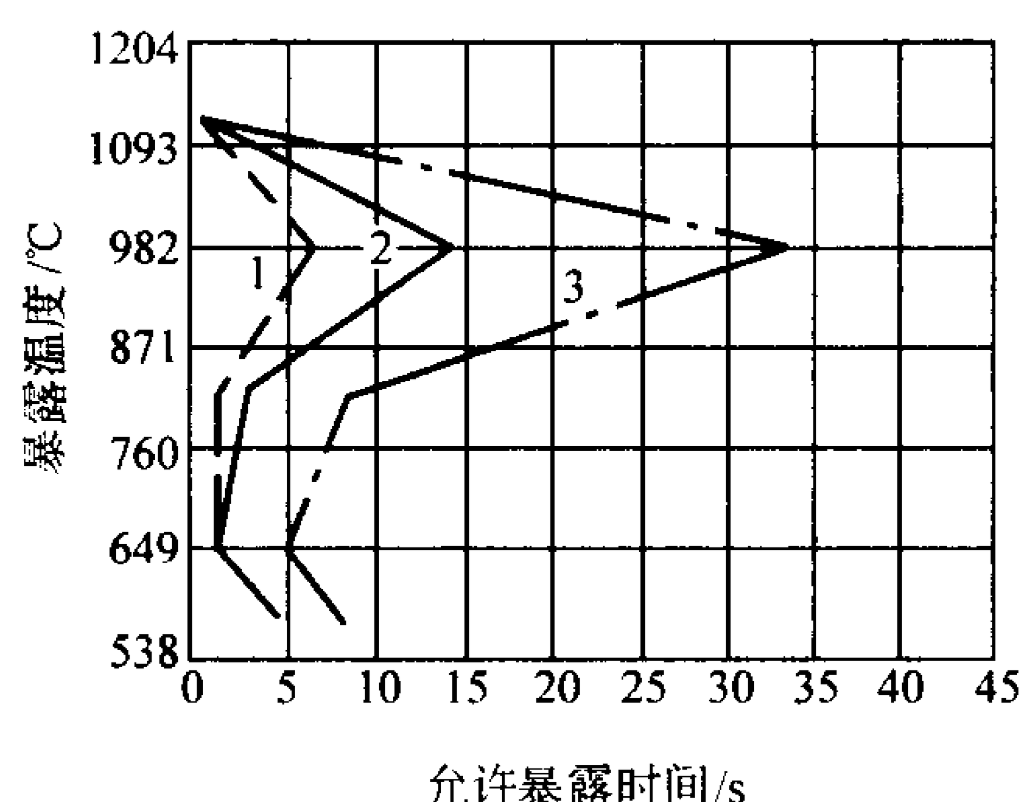


图 4.8-20 1040 粉末预成形坯加热后允许在空气中暴露的时间

预成形坯密度（g/cm³）：1—5.3；2—6.1；3—7.2

6 粉末锻造对模具与设备的要求

通常，粉末锻造属闭合式模锻，有时也采用小飞边模锻，这对模具精度提出了很高的要求。对预成形坯的尺寸和重量需进行严格控制以保证锻件制品的尺寸精度。在模具设计时，应考虑到受磨损的模块易更换。通常，锻模寿命至少应达到 5 000 ~ 10 000 件。图 4.8-21 为粉末锻造的典型模具结构。

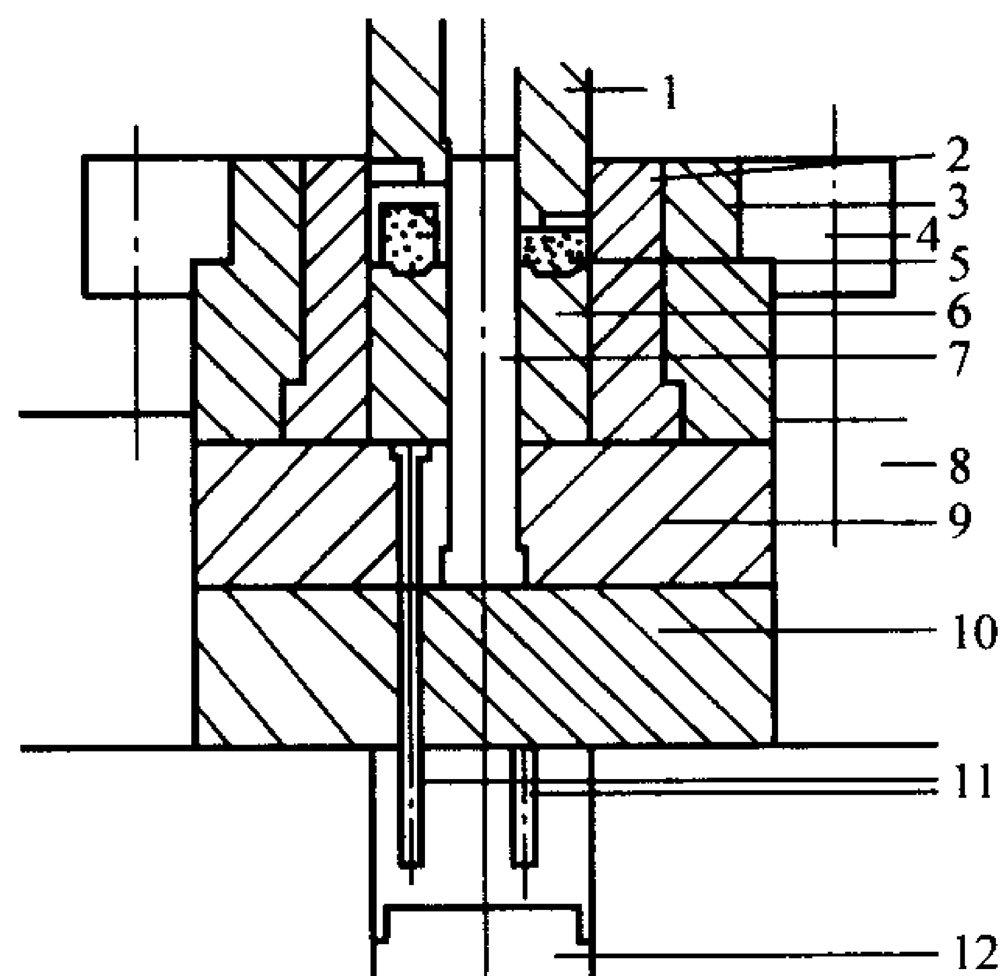


图 4.8-21 粉末锻造的典型模具结构

1—中空模冲；2—阴模；3—预应力环；4—紧固环；5—锻件；6—下模冲；7—芯棒；8—模座；9—垫块；10—支撑垫块；11—顶出杆；12—压机顶出机构

在锻造工艺中，对模具的润滑和预热是需着重考虑的因素。良好的润滑和对模具进行预热以及提高锻造温度均会有利于克服锻件表面低密度层的形成和预成形坯充实模具型腔，并能降低变形阻力，保证锻件质量，提高模具寿命。模具温度开始应预热到 200 ~ 300℃，但过高的模具温度会降低模具寿命。在连续自动生产线中，模具温度应能自动控制，如采用喷涂润滑剂或喷冷压缩空气来降低模具的升温。粉末锻造润滑剂通常选用水基石墨悬浮液或胶体石墨悬浮液，也可采用水溶性玻璃润滑剂喷涂在模具和预成形坯的表面。

粉末锻造工艺对设备的要求比传统模锻更严格，冲头位移特性需与预成形坯的变形致密特点相匹配，坯料与模具的接触时间要尽可能短。锻压机应有良好的刚性，活动横梁及活塞导向精度要高，以保证锻件尺寸精度。粉末锻造一般选择机械压力机，如曲轴压机或精度较高的摩擦压力机。

7 合金材料与零件的粉末锻造

7.1 行星齿轮的粉末烧结锻造

NJ－130 汽车后桥行星齿轮采用粉末烧结锻造工艺生产。该零件选用 Fe－Mo 共还原粉，其预成形坯的化学成分为：0.4% ~ 0.45% C，0.38% ~ 0.44% Mo，2% Cu，余量为 Fe，外加 0.4%硬脂酸锌和 0.1%20 号机油，经混粉后压制。预成形坯重量控制在 262 g ± 2 g，密度为 6.5 ~ 6.7 g/cm³。

粉末烧结锻造 NJ－130 汽车后桥行星齿轮，其预成形坯和锻件的尺寸如图 4.8-22（a）所示，锻造用模具的结构如图 4.8-22（b）所示。其粉末烧结锻造工艺如下。

1）烧结　在分解氨保护气氛的钼丝烧结炉内进行烧结，烧结温度为 1 120 ~ 1 180℃，保温时间为 1.5 ~ 2.0 h。烧结后检测预成形坯距表面层 3.0 ~ 3.5 mm 处的碳含量，当碳含量为 0.28% ± 0.07%时定为合格。

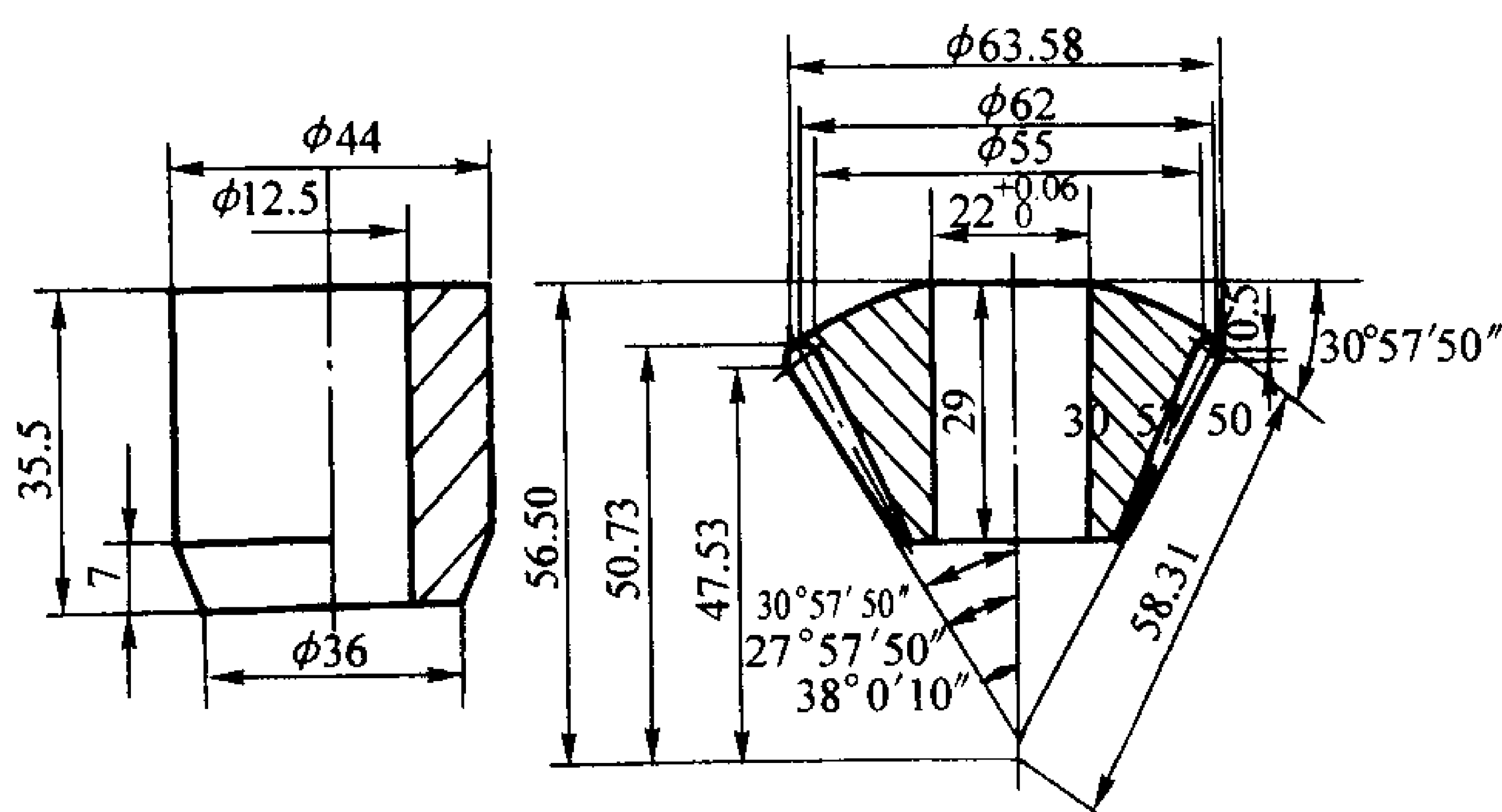
2）锻前加热及锻造　锻前加热可在氮气保护下的 100 kW、2 500 Hz 中频感应加热装置内进行。加热温度控制在 900℃ ± 50℃，加热时间为 10 ~ 15 s。取出后，立即在 300 kN 摩擦压力机上进行锻造，空气中暴露时间小于 4 s。然后利用锻后余热（约在 800℃左右）在 1 000 kN 压力机上进行精整。润滑剂采用水基胶体石墨，模具温度控制在 300℃左右。锻件密度控制在 7.75 g/cm³，其值应大于 98%理论密度，并在 800 kN 冲床上切去小飞边。

3）锻后热处理

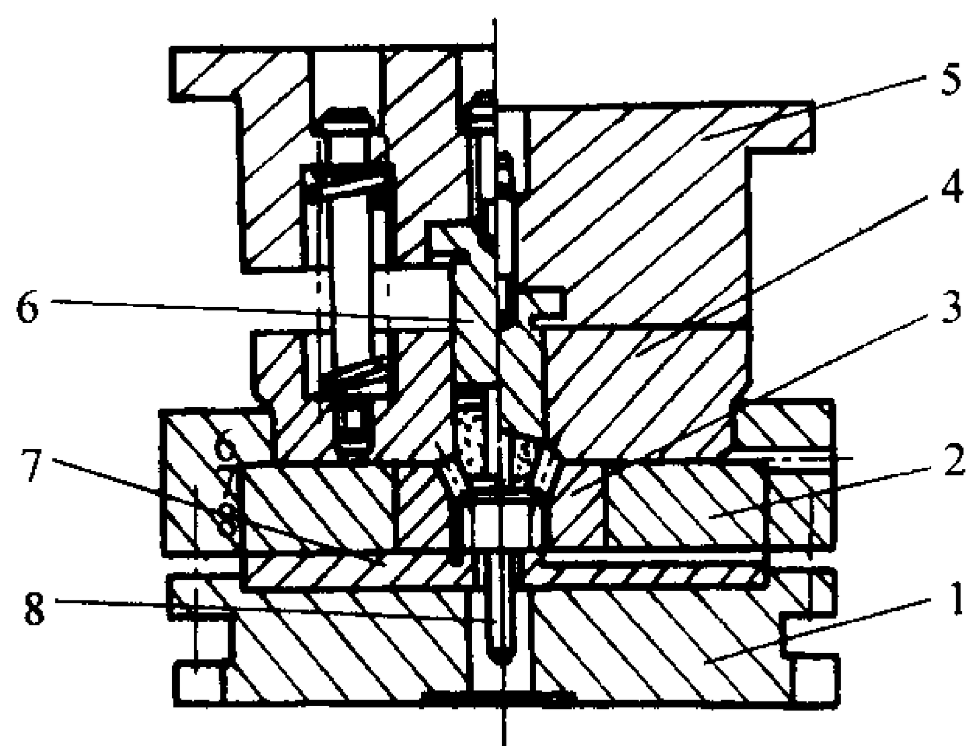
锻件在井式炉中进行气体渗碳，渗碳温度为 930℃，保温时间为 25 h，并在 880℃出炉直接油淬。然后，在盐浴炉中加热至 860℃进行二次油淬，再加热到 180℃回火保温 1.5 h。渗碳层厚度控制在 0.75 ~ 1.00 mm，表面层含碳量应为 0.75% ~ 0.80%，表面硬度 > 50 HRC，心部硬度 > 30 HRC。其主要力学性能如表 4.8-15 所示。

7.2 连杆的粉末锻造

连杆是汽车发动机中承受应力最大的零件，重量约 0.9 kg。美国、英国、日本等先后在汽车中使用粉末锻造连杆。例如，美国 GKN 公司生产 Porsche 928 赛车 V－8 发动机上使用的高性能粉末锻造连杆是采用预合金化低合金钢粉末，其成分为：0.3% ~ 1.4% Mn，0.10% ~ 0.25% Cr，0.2% ~ 0.3% Ni，0.25% ~ 0.35% Mo，并加入石墨使锻件含碳量达到 0.35% ~ 0.45%，且要求连杆杆部截面最薄部分的理论密度应达到 99.8%以上，抗拉强度达到 830 ~ 1 420 MPa。同时为了进一步提高连杆的疲劳寿命，还可对连杆表面进行喷丸



(a) NJ-130汽车行星齿轮预成形坯与锻件图



(b) NJ-130汽车行星齿轮粉末锻造模具结构图

图 4.8-22

1—下模座；2—预应力环；3—阴模；4—导向模块；5—上模座；6—上模冲；7—垫块；8—顶杆

硬化处理。图 4.8-23 示喷丸处理连杆的疲劳强度高于未喷丸处理的。又如，日本丰田汽车公司生产的粉末锻造连杆的化学成分为：Fe－2Cu－0.55C－0.1S，其抗拉强度为 690 MPa。

粉末锻造连杆的显微组织均匀，无各向异性，且力学性能优于传统的模锻连杆。粉末锻造工艺特别显著地改善了连杆的疲劳性能。图 4.8-24 是用于高性能赛车的粉末锻造连杆的疲劳特性曲线，从图中可以看出，粉末锻造连杆的性能明显优于普通模锻连杆。

连杆的粉末锻造工艺与普通模锻工艺相比，其生产工序减少，从而使工艺流程缩短。它的基本生产工艺流程为：预合金钢粉配料→混料→预成形坯压制→烧结→闭合式模锻→热处理→喷丸强化。

采用粉末锻造工艺替代普通模锻生产发动机连杆的，实践已证明，连杆粉末锻造工艺具有明显的优势。

1）工艺性能好　由于粉末成形的特性使得其成形工艺性能好，这对各种复杂形状锻件的成形是很有利的，而且由于合理的制坯技术和无飞边的精密闭合式模锻，材料的利用率由普通模锻的 50%左右增加到 95%以上。

2）锻件尺寸精度高　由于粉末锻造坯料的加热是在保护气氛中进行的，因此可获得尺寸精度较高且表面质量较好的锻件，表 4.8-16 示粉末锻造件与普通模锻件实测数据的比较，从而表明，粉末锻造具有较好的尺寸精和较低的表面粗糙度。

3）力学性能高　经粉末锻造工艺生产的零件，由于能较好地控制原料粉末的粒度，使得锻件基体中的晶粒细小和无偏析。锻造后，粉末锻件的金相组织可呈连续纤维状，使连杆的疲劳强度获得明显的提高。例如：普通模锻件为 290 MPa；

表 4.8-15　粉末锻造行星齿轮的力学性能

材料	密度 /g·cm⁻³	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	抗弯强度 /MPa	齿根静弯断负荷/kN	冲击韧度 /J·cm⁻²	伸长率 /%	断面收缩率 /%	硬度 HRC	
									表面	芯部
Fe－Mn 共还原粉末烧结锻造	77.7	1 670	1 360	2 300	7～10	30	0.5	1.0	＞50	＞30
18CrMnTi	致密钢	1 660	1 590	2 500	7.5～10	34	0.5	1.0	＞50	＞30

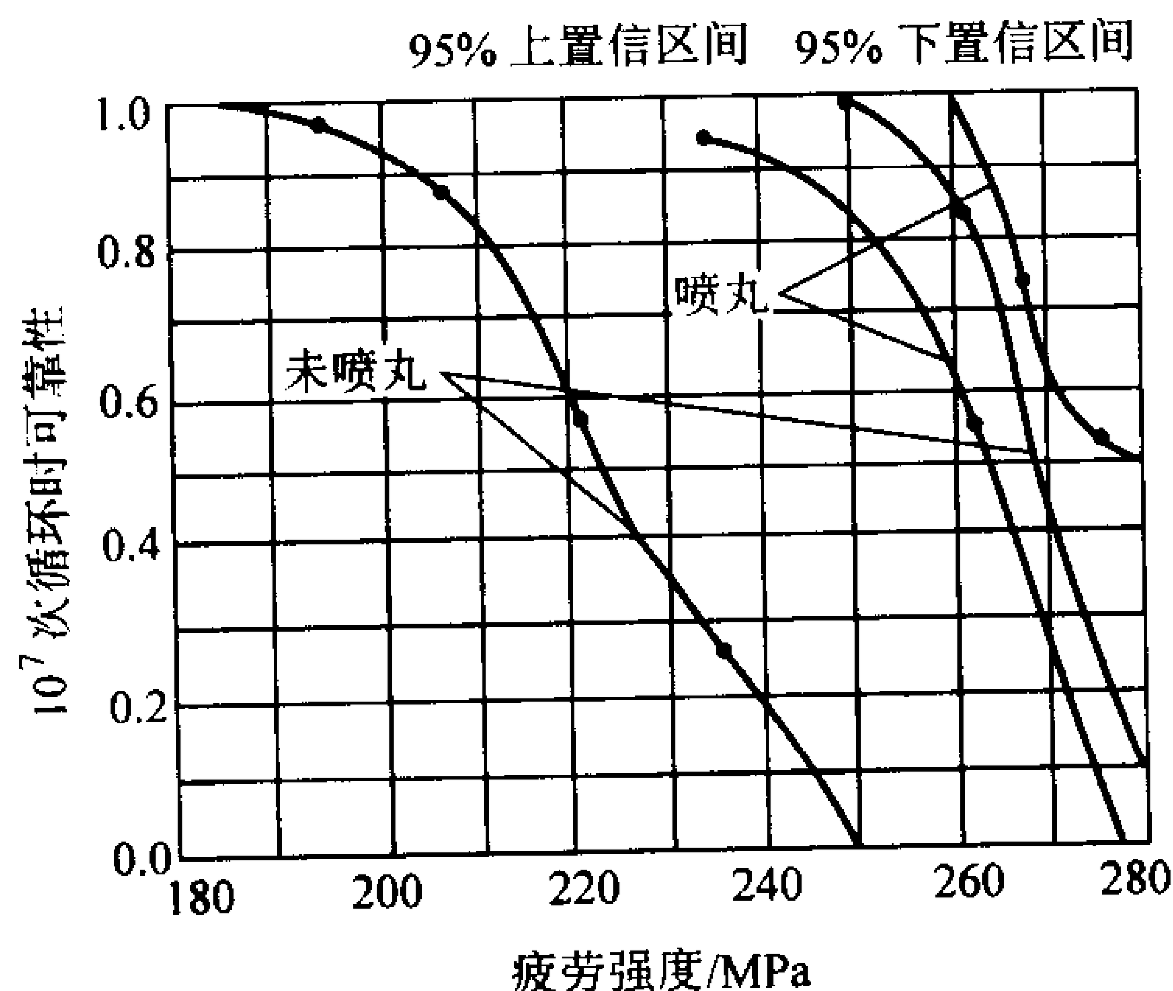


图 4.8-23　喷丸与未喷丸连杆疲劳强度的统计比较

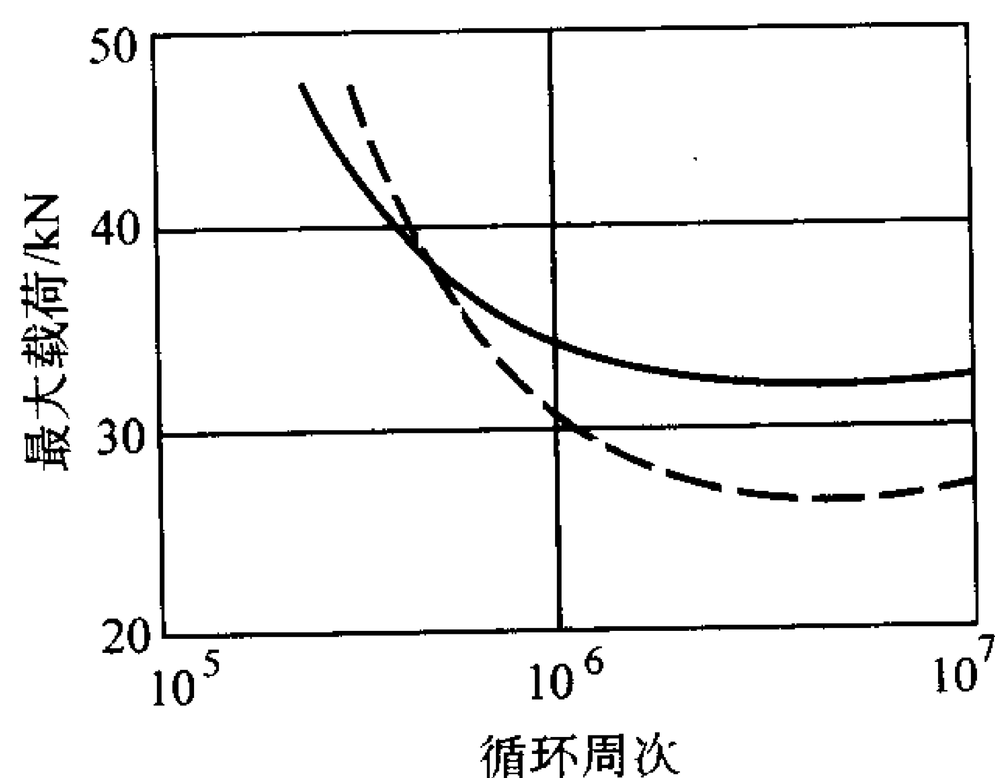


图 4.8-24　粉末锻造连杆与普通模锻连杆的疲劳特性

—粉末锻造连杆　---普通模锻连杆

而粉末锻件为 340 MPa。

4）模具寿命高　粉末锻造坯料的加热温度较低，可在无氧化皮情况下进行闭合式模锻，从而减轻对模具表面的摩擦，且单位压力仅是普通模锻的 1/3～1/4，使模具的受力状况得到极大的改善，因此使模具的寿命提高 10～25 倍。表 4.8-17 示粉末锻造与普通模锻实际工艺参数的比较。

表 4.8-16 粉末锻造件与普通模锻件的工艺参数

工艺参数	普通模锻	粉末铸造
尺寸波动（每 100 mm）/mm	±1.5	±0.2
零件重量波动/%	±3.5	±0.5
尺寸精度	IT3～IT5	IT6～IT9
表面粗糙度/μm	≥12.5	0.8～3.2

表 4.8-17 两种工艺参数的比较

工艺参数	普通模锻	粉末铸造
毛坯加热温度/℃	1 150	1 000
氧化皮	有	无
单位压力/MPa	1 500～3 000	400～800
模具寿命/万件	0.4	4～10

5）生产率提高及产品成本降低　粉末锻造使生产工序大大减化，材料的利用率和产品加工精度获得提高，因此，可节约材料的成本和节省切削加工工时，在提高生产率和降低产品成本方面有较大的优越性。例如：用粉末锻造法生产某型号汽车发动机连杆的价格仅为普通模锻的50%。

随着我国汽车工业的发展，并基于粉末锻造零件具有精度高、性能高、材料利用率高及成本低等优点，因而粉末锻造工艺在汽车领域中的应用将日趋广泛，促进汽车零部件朝着高性能、低成本方向发展。今后将会有更多的零部件被粉末锻造件所代替。

7.3 高速钢的粉末锻造

采用涡旋粉碎法将 W18Cr4V 高速钢切屑粉碎制备成粉末，经还原处理后，粉末氧含量控制在（500～700）$\times 10^{-6}$。预成形坯锻造可采用烧结锻造和不预烧结锻造两种工艺。

烧结锻造工艺：先将预成形坯在氢气保护连续烧结炉内烧结，烧结温度为 1 210℃，保温时间为 1.5 h（可根据压坯尺寸大小进行调整），然后在冷却水套内冷至室温，并重新加热至 1 150℃进行锻造。

不预烧结的粉末锻造工艺：先将冷压成形的预成形坯直接在干氢保护气氛炉内加热至 1 170～1 190℃，保温40 min，然后从炉内取出立即锻造。

这两种锻造工艺均可在 3 000 kN 摩擦压力机上进行闭合式模锻，且锻前加热的预成形坯在空气中暴露时间不应大于 5 s。用摩擦压力机锻造一般可在 3～5 s 内完成一个锻件的锻造过程。

烧结锻造和不预烧结锻造的 W18Cr4V 高速钢经 1 280℃淬火，560℃3 次回火后，硬度可达 64～65HRC，其主要性能指标如表 4.8-18 所示。

表 4.8-18 两种工艺粉末锻造 W18Cr4V 高速车刀的性能

工艺	相对密度/%	氧含量/10^{-6}	抗弯强度/MPa	冲击韧度/$J \cdot cm^{-2}$	车刀刃部平均磨损量/mm
烧结锻造	99.14	2 290	234	10.5	0.21
不预烧结锻造	99.87	568	265	12.5	0.15

用氩气或氮气雾化的高速钢粉末，通过热等静压处理+锻造所制备的粉末高速钢锻件，其使用寿命比普通铸锻高速钢材高 2～3 倍，可用于制造高性能、高精密的刃具。

7.4 高温合金的粉末等温锻造

粉末高温合金是制造飞机发动机涡轮盘、叶片等的理想材料。表 4.8-19 列出了几种高温合金粉末的化学成分。高温合金粉末主要采用真空雾化、氩气雾化和旋转电极雾化方法生产。高温合金粉末致密化成形工艺主要采取如图 4.8-25 所示的 3 种方法。

图 4.8-25 所示 3 种制坯工艺方法中，以热挤压法效果最好，因为热挤压可完全破碎枝晶和粉末颗粒边界，并获得完全再结晶组织，因此是一种效果好的预成形坯制造工艺。但是，由于高温热挤压时模具磨损严重，生产中不宜采用。

表 4.8-19 几种高温合金粉末的化学成分（质量分数）　%

合金	C	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ti	Al	B	Zr
Astroloy	0.03	15	余	17	5	—	—	3.5	4.5	0.03	0.05
IN-100	0.06	10	余	15	3	—	—	4.7	5.4	0.01	0.06
Renee95	0.05	12.7	余	8	3.5	3.5	3.5	2.5	3.5	0.01	0.03
FGH95①	—	14	余	8	3.5	3.5	3.5	2.5	3.5	—	—

① 钢铁研究总院生产的高温合金粉末。

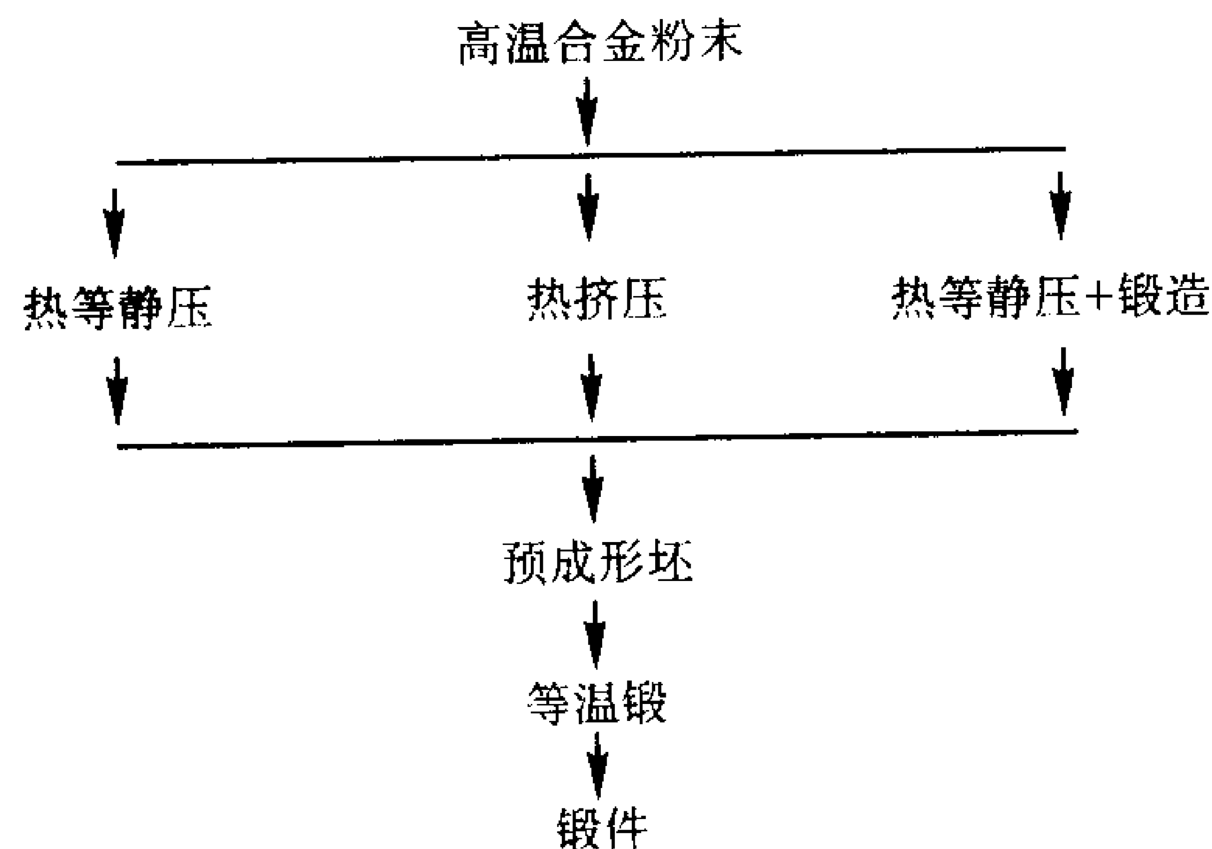


图 4.8-25 高温合金粉末致密化成形的 3 种工艺示意图

Rene95 粉末高温合金涡轮盘的制坯工艺是采取先热等静压后锻造，其工艺过程：先将 Rene95 粉末装入不锈钢包套，并在 300℃/1.333×10^{-3} MPa 真空脱气封焊+1 050℃/3 h 预处理，然后在 1 120℃/112.5 MPa/3 h 热等静压（密度可达 8.28 g/cm^3，相对密度为 99.04%），并经 45%镦粗预变形获得预成形坯，最后进行等温锻造或超塑性模锻成形为涡轮盘。该工艺方法变形均匀，并可充分破碎原始颗粒边界，有利于锻件优良性能的获得。

对于经热等静压后的粉末 FGH95 合金，锻造的最佳温度为 1 050～1 150℃，允许最大锻造变形量为 45%。该合金对变形速度敏感，当压机压下速度为 50 mm·s^{-1}时，流动应力为 157 MPa。当压下速度降低到 1 mm/s 时，流动应力只有 39 MPa。因此，该合金如果不采用等温超塑性成形，则应在

较高的温度和较低的应变速率下进行锻造。

7.5　12Cr2Ni4A 和 18Cr2Ni4WA 钢的粉末锻造

用 12Cr2Ni4A、18Cr2Ni4WA 合金钢粉末进行粉末锻造，其粉末预制坯在 1 250℃烧结和 1 200℃锻造。两种粉末锻造钢的晶粒细小，组织均匀。经 6 h 扩散退火处理后，粉末锻造钢的晶粒并无明显长大。12Cr2Ni4A、18Cr2Ni4WA 粉末锻造钢的抗拉强度和屈服强度均较高（表 4.8-20）。

两种粉末锻造钢的冲击韧度 α_K 值均比热轧棒材低。但是，经 6 h 扩散退火处理后，粉末锻造钢 18Cr2Ni4WA 的冲击韧性 α_K 值显著提高，其主要原因是粉末锻造钢内有氧化物和残留孔隙，在锻打时，虽预制坯内部的孔隙闭合，但来不及充分扩散结合，这种压合面在冲击负荷下易开裂。当在孔隙表面生成氧化膜时，会使得压合面结合困难，降低冲击韧度 α_K 值。因此，热锻后采用长时间扩散退火可使压合面的结合强度提高。粉末锻造钢的纵向和横向性能差别小，并且粉末锻造钢中的锻造流线有利于承受工作负载。图 4.8-26 示两种粉末锻造钢与棒材横向性能的比较。从综合性能分析，粉末锻造钢的性能大体相当或接近于锻钢（横向）性能。表 4.8-21 显示出粉末锻造 12Cr2Ni4A、18Cr2Ni4WA 钢及其他粉末锻造钢性能的比较。

表 4.8-20　两种齿轮钢棒材的标准力学性能

钢号	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ_5 /%	ψ /%	α_K /J·cm^{-2}	硬度 d
12Cr2Ni4A①	1 030	790	12	55	98	3.55～3.10
18Cr2Ni4WA②	1 130	840	11	45	98	3.30～3.10

注：所有数据均为钢棒的纵向性能。
① 780～810℃油淬，150～170℃回火，空冷。
② 940～960℃空淬，850～860℃空淬，150～170℃回火，空冷。

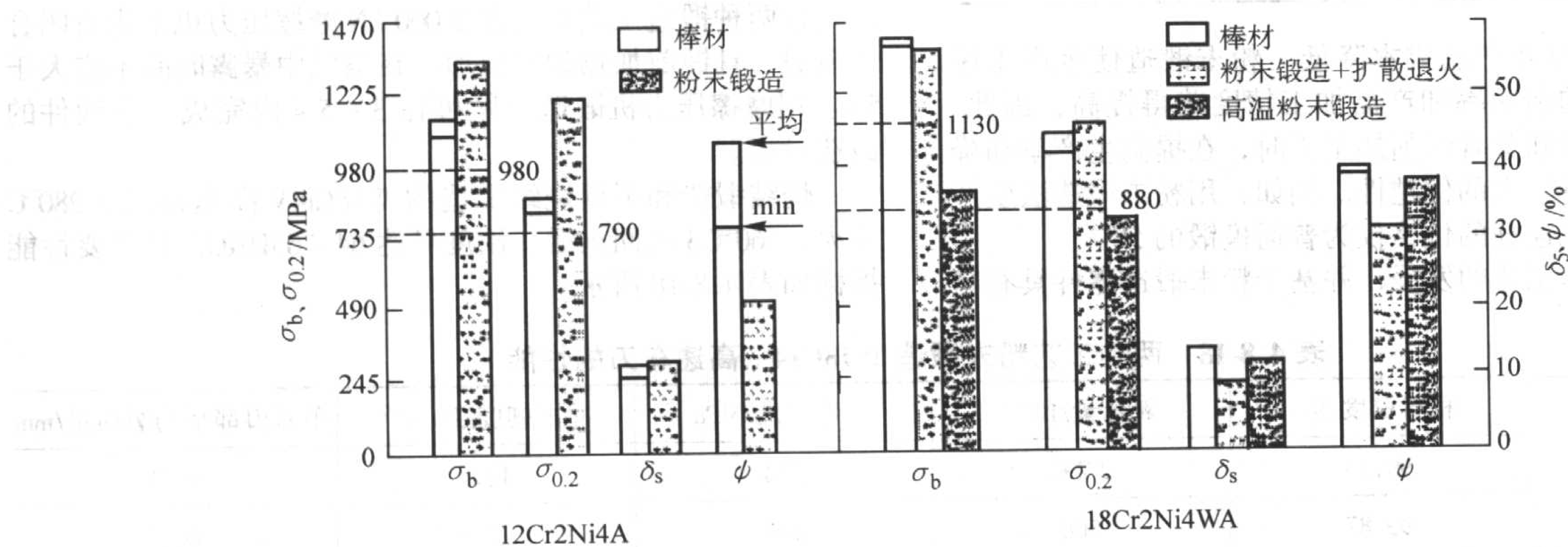


图 4.8-26　两种粉末锻造钢与棒材横向性能的比较

表 4.8-21　粉末锻造低合金钢主要性能的比较

钢种	名义成分/%	状态	室温性能				
			σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}$/MPa	δ_5/%	ψ/%	α_K/kJ·m^{-2}
铜钼钢	0.25C－2Cu－0.4Mo	880℃油淬 200℃回火 渗碳淬火	880 1 640	690 1 330	14 0.5	23 1.0	363① 294①
钼钢	0.32C－0.4Mo	860℃油淬， 180℃回火	880	—	—	—	216①
铬镍钢	12Cr2Ni4A	890℃，1 h，空冷 780℃，油淬， 160℃回火	1 060	1 190	6.8	22.8	20.6
铬镍钨钢	18Cr2Ni4WA	950℃1 h，空冷 860℃，空冷 160℃回火	1 370	1 160	9.5	31.3	24.5

① 无缺口试样

7.6　铝合金的粉末锻造

两种粉末锻造铝合金的化学成分如表 4.8-22 所示。该两种铝合金粉末的压制性能较好，在成形压力为 300～400 MPa条件下，预成形坯的相对密度可达 95% 以上。铝合金粉末预成形坯烧结工艺要求严格，需根据合金成分控制烧结温度和烧结气氛，并且烧结是在高纯氮气保护下完成的，且炉中气氛的露点应低于－22℃。

铝合金粉末锻造温度一般控制在 370～500℃范围内，且锻造比要大，这有利于提高铝合金的力学性能。表 4.8-23 给出了不同变形程度条件下粉末锻造铝合金的力学性能。粉末锻造铝合金连杆的力学性能如表 4.8-24 所示。图 4.8-27 示 601AB 铝合金预成形坯在 370℃热锻断裂时的高度应变。图 4.8-28、图 4.8-29 示 601AB 铝合金预成形坯在 370℃热锻时，锻件沿半径方向或高度方向相对密度的变化，由图可知，沿半径方向和高度方向的应变值增大，材料的相对密度增加。

表 4.8-22　两种粉末锻造铝合金的化学成分　%

合金	Cu	Si	Mg	Al
601AB	0.25	0.6	1.0	余量
201AB	4.4	0.8	0.5	余量

表 4.8-23 不同变形程度条件下粉末锻造铝合金的力学性能

合金	锻造压力/MPa	变形程度/%	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%
601AB－T6	350	10	335	315	1
	350	25	345	315	3
	350	50	350	325	8
201AB－T6	350	10	430	410	2
	350	25	445	415	4
	350	50	465	420	8

注：601AB－T6：515℃惰性气氛中加热 30 min 水淬，120℃时效 18 h。
201AB－T6：500℃空气中加热 30 min 水淬，120℃时效 18 h。

表 4.8-24 粉末锻造铝合金连杆的力学性能

合金	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	伸长率 /%	硬度 HRB
601AB－T6	360	315	9	76～82
201AB－T6	439	430	3	88～93

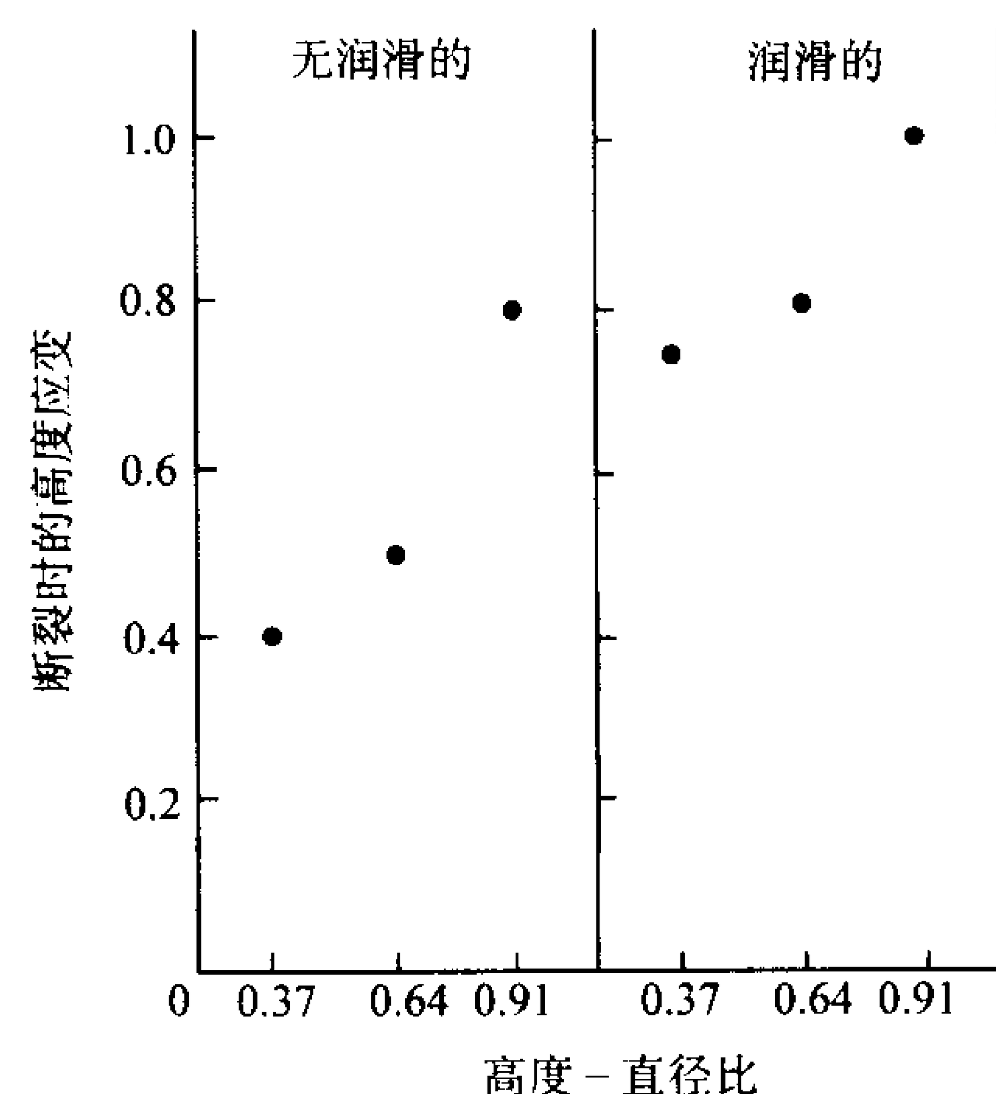


图 4.8-27 601AB 铝合金预成形坯 370℃热锻断裂时的高度应变（83%初始密度）

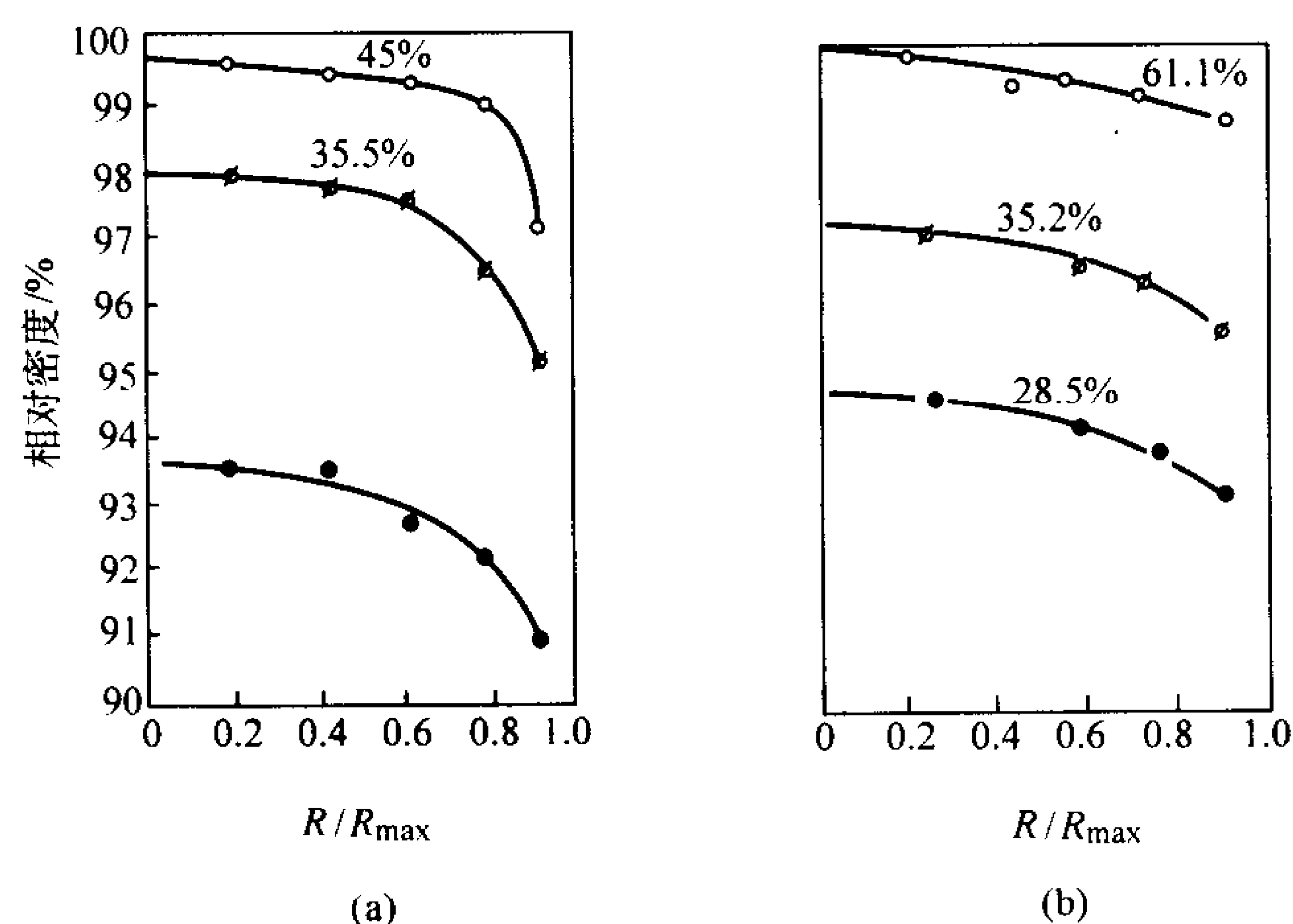


图 4.8-28 601AB 铝合金预成形坯（圆柱体）370℃锻造时沿半径方向相对密度的变化
（图中百分数为高度方向压缩率）

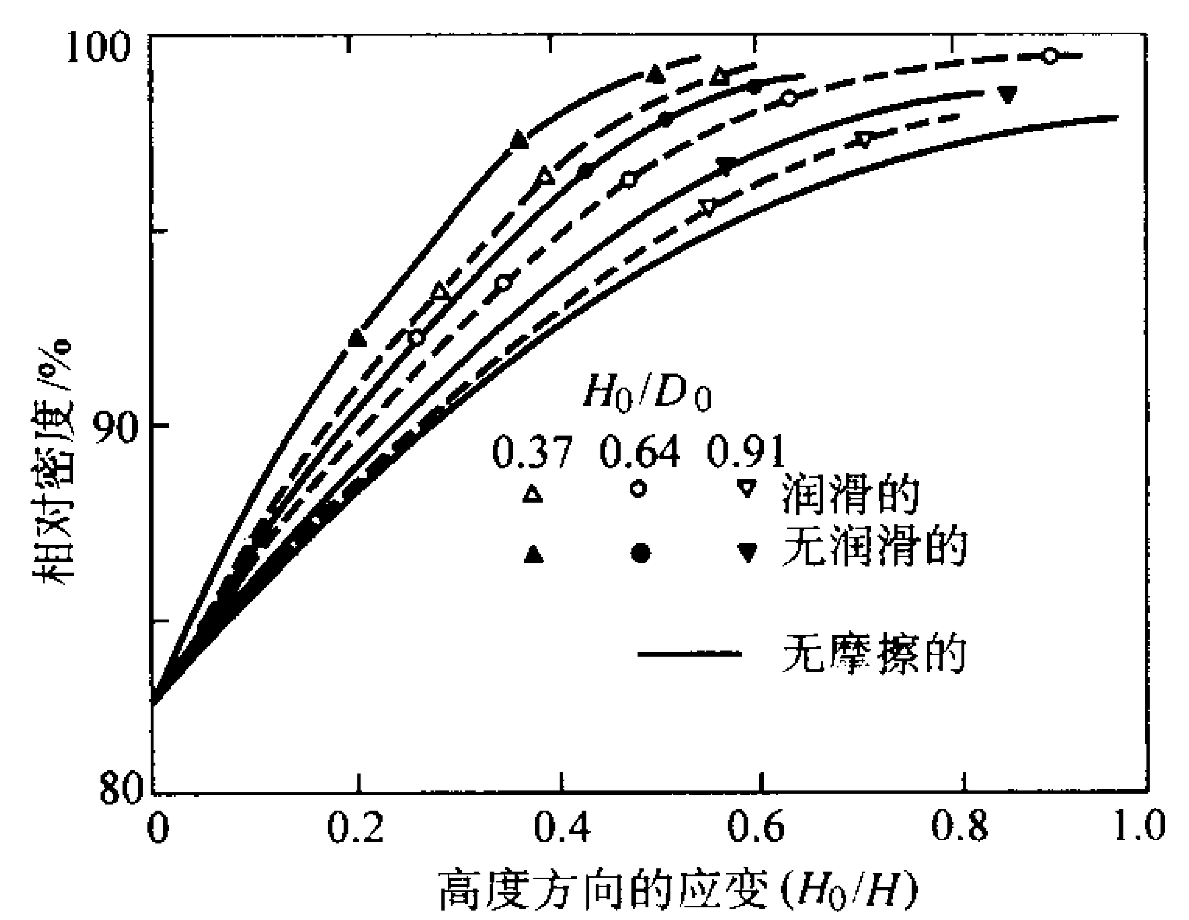


图 4.8-29 601AB 铝合金预成形坯 370℃热锻时沿高度方向相对密度的变化

7.7 钛合金的粉末锻造

粉末钛合金的锻造工艺与镍基耐热合金粉末锻造工艺的特点基本相同，先将钛合金粉末采用热等静压制备成预成形坯，然后再进行锻造。粉末锻造钛合金适用于制备高温引擎零件，如螺旋桨、压缩机盘、叶片和叶轮等。钛合金的合金元素含量较高，铸造坯料成分偏析严重，塑性差，锻造成形困难，而采用粉末锻造工艺可以克服上述不足。

采用氢气破碎法制备的 Ti－6Al－4V 合金粉末，可通过粉末锻造工艺制备压缩机导向叶片，锻造温度为 1 000～1 100℃，单位压力为 900～1 000 MPa 自寸，其相对密度达 99%以上。粉末锻件的高温性能如图 4.8-30 所示。

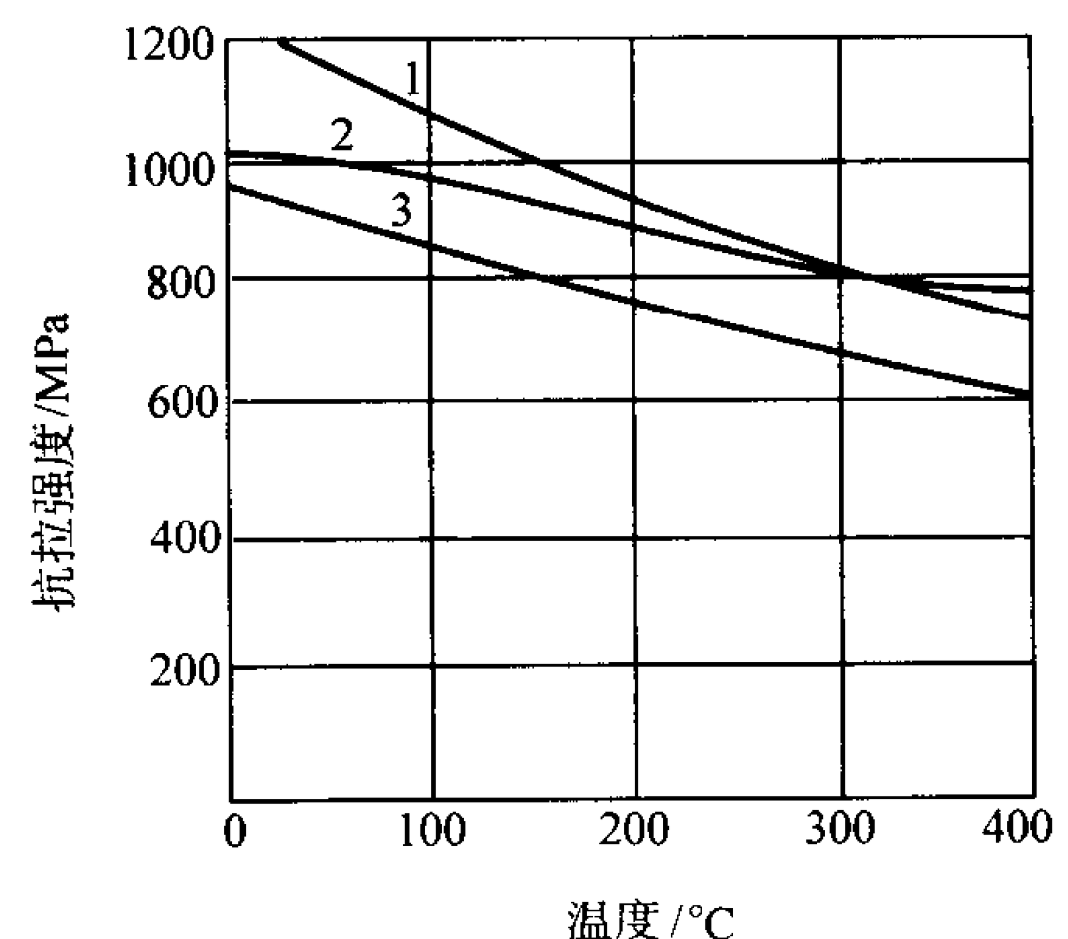


图 4.8-30 粉末锻造 Ti－6Al－4V 合金的高温性能
1—粉末热锻；2—普通冶炼材料；3—普通粉末冶金材料

采用热等静压制备压缩机盘，首先将粉末装入低碳钢包套内，在 $5\times10^{-6}\times133.322$ Pa 下抽真空并压实后封焊，然后在890℃/100 MPa下热等静压处理15～30 min，可获得相对密度为99.3%的预成形坯。预成形坯锻造温度控制在900℃～1040℃范围，模具预热温度为370℃，应变速率在 10^{-1}/s 左右，单位压力为360 MPa。预成形坯在盘边部和心部的变形程度分别为75%和55%，经锻造后空冷，并用喷砂处理清除锻件表面的玻璃润滑剂。

钛合金在（α+β）双相区和β单相区的可锻性较好。但由于β相区的温度较高，在该区间锻造易引起组织粗化，而在（α+β）双相区的温度较低，锻造时可避免组织粗化，因此，（α+β）双相区适合于钛合金粉末锻造。

8　粉末喷射锻造

粉末喷射锻造如图4.8-31所示。该方法是通过高速氮气喷射金属液流，经雾化使粉末沉积到模具中形成预成形坯，这样沉积的坯料密度较高，相对密度可达99%。再将预成形坯从雾化室中取出，并放入炉内加热到锻造温度后立即进行锻造，可得到近似完全致密的锻件，切边后即得成品锻件。

粉末喷射锻造工艺适合于大型锻件的成形，与传统铸锻和粉末锻造工艺相比，可大大节约能源，且获得的锻件性能优于普通铸锻件的性能，消除了材料的各向异性现象，是一种很有应用前景的工艺方法。

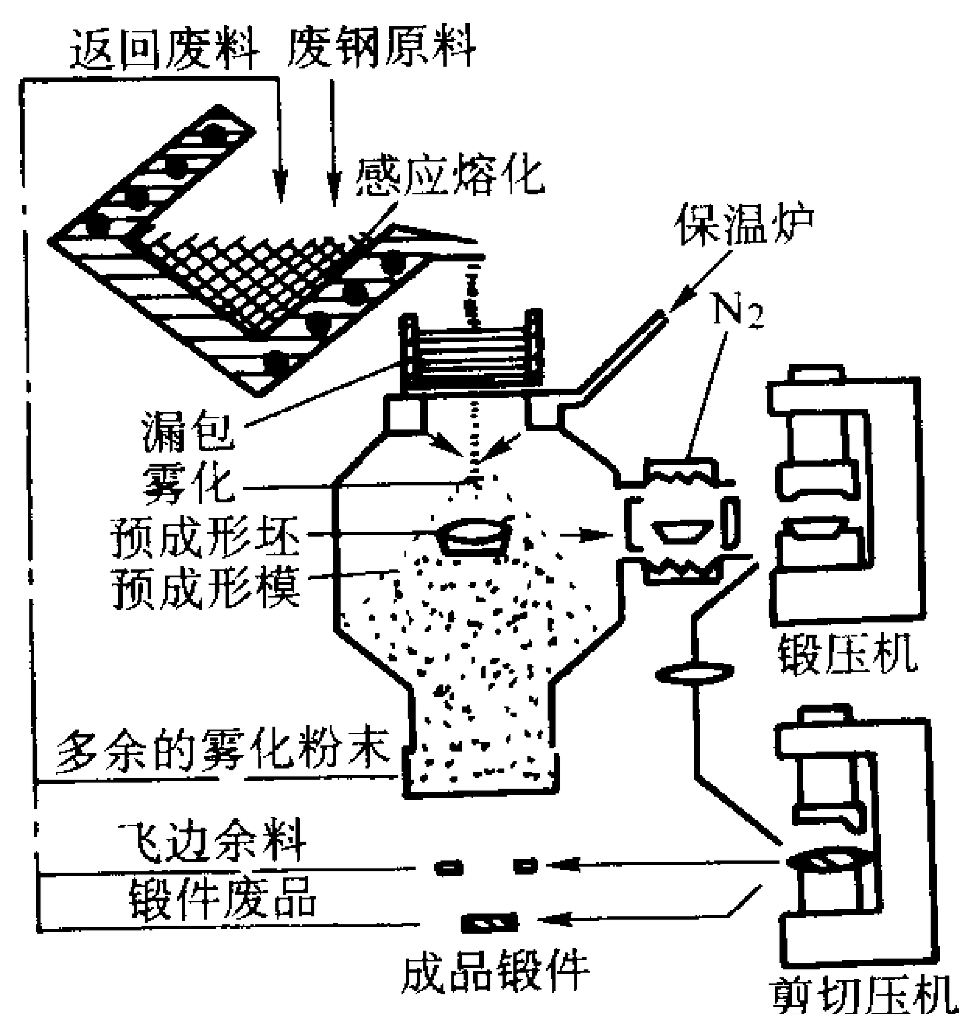


图4.8-31　粉末喷射锻造示意图

9　粉末锻造钢的性能数据

粉末锻造钢的材质有两大类。一类为采用雾化法制成的预合金钢粉，其合金元素能充分扩散到基体中。另一类为混合法制成的混合粉，由于采用合金组元粉末原料，因此，使用时存在着合金元素扩散不充分而产生成分偏析，导致材料的冲击韧度及伸长率降低，但有粉末压缩性和成形性好，粉末价格便宜，锻造材料性能优越等诸多优点。图4.8-32显示了烧结材料的密度与力学性能的关系。

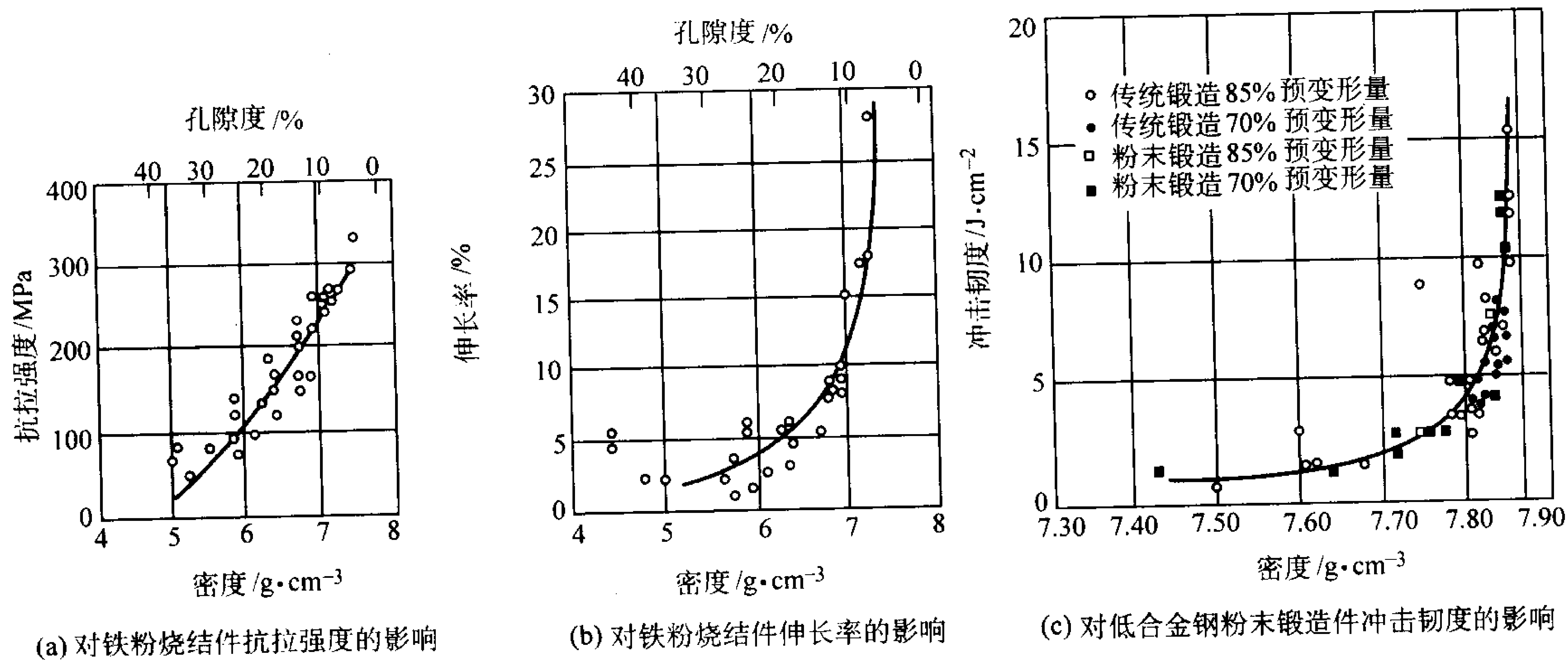


图4.8-32　材料密度对力学性能的影响

表4.8-25和表4.8-26分别列出了4种低合金钢预合金粉末的成分和各种不同粉末锻造材料的成分。添加Mn、Cr、Mo等元素能有效地强化粉末锻件，但在加工过程中，要防止元素的氧化，因为合金元素的氧化会影响锻件的力学性能。图4.8-33示合金元素对铁粉可锻性的影响。粉末锻造件的尺寸公差如表4.8-27所示。

表4.8-25　4种低合金钢预合金粉末的成分（质量分数）　%

合金	Ni	Mo	Mn	Fe
P/F－4600	1.8	0.55	0.20	余量
P/F－4200	0.45	0.60	0.27	余量
P/F－4400		0.85	0.15	余量
P/F－4900		1.50	0.15	余量

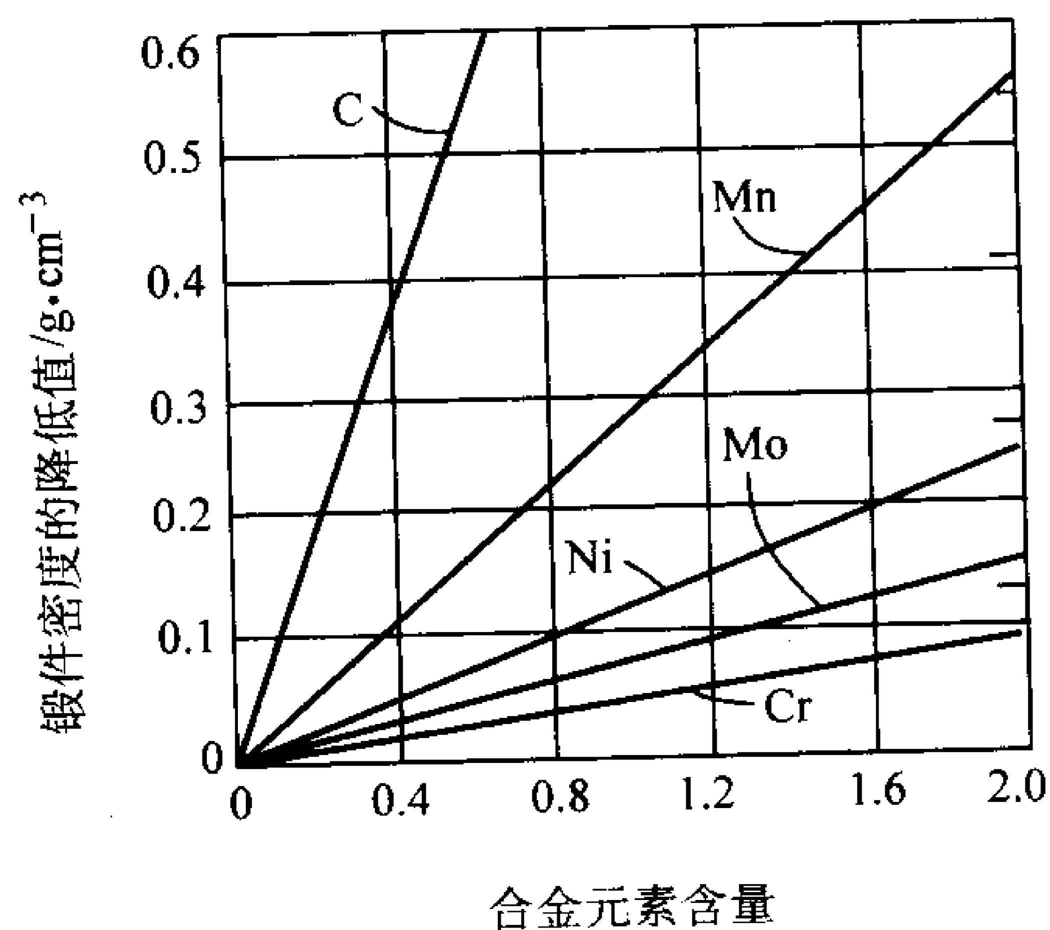


图4.8-33　合金元素对铁粉可锻性的影响

表 4.8-26 不同粉末锻造材料的化学成分（质量分数） %

元素	P/F - 10_{xx}	P/F - $10C_{xx}$	P/F - 11_{xx}	PF - $11C_{xx}$	P/F - 42_{xx}	P/F - 46_{xx}	P/F - 44_{xx}	P/F - 49_{xx}
Ni（最大值）	0.10	0.10	0.10	0.10	0.40 ~ 0.50	1.75 ~ 2.00	0.10max	0.10max
Mo（最大值）	0.05	0.05	0.05	0.05	0.50 ~ 0.65	0.50 ~ 0.60	0.80 ~ 0.95	1.40 ~ 1.60
Mn	0.10 ~ 0.25	0.10 ~ 0.25	0.30 ~ 0.60①	0.30 ~ 0.60①	0.20 ~ 0.35	0.10 ~ 0.25	0.08 ~ 0.18	0.08 ~ 0.18
Cu	0.30max	1.8 ~ 2.2	0.30max	1.8 ~ 2.2	0.15	0.15	0.15	0.15
Cr（最大值）	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
S（最大值）	0.025	0.025	0.23①	0.23①	0.03	0.03	0.03	0.03
Si（最大值）	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
P（最大值）	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
C	②	②	②	②	②	②	②	②
O	③	③	③	③	③	③	③	③
Fe	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量

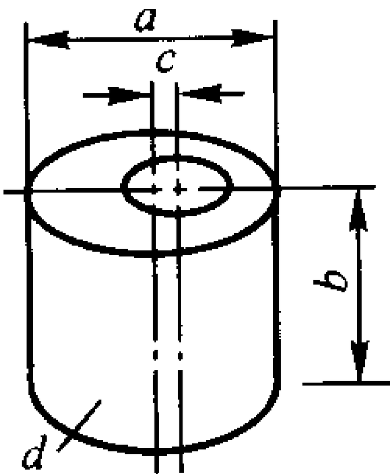
① MnS 含量 0.3% ~ 0.5%（质量分数）。固溶体中 Mn 含量与 P/F - 10_{xx} 或 P/F - $10C_{xx}$ 相似，为 0.10% ~ 0.25%（质量分数）

② 买方提供的 C 含量数据。

③ 当满足要求时，最大氧含量将与买方的详细说明一致。

表 4.8-27 粉末锻造件的标准尺寸公差

尺寸或特征	描述	典型公差/mm	最小公差/mm
a	垂直于压缩轴的线性尺寸	0.002 5	0.08
b	平行于压缩轴的线性尺寸	±0.25	0.20
c	同轴度		0.10
d	表面粗糙度		<0.8 μm



粉末锻造铁碳合金的烧结温度一般控制在 1 120℃，并且在含碳的还原气氛中烧结。图 4.8-34 示碳溶解量与温度、时间的关系。图 4.8-35 示齿轮在粉末锻造时所需要的锻造力及脱模力与密度（图 4.8-35a）、预成形温度（图 4.8-35b）的关系。

图 4.8-36 示水雾化铁粉预成形坯锻造 50% 变形量时的锻造力与温度的关系。图中表明，在 900℃致密化的锻造力会急剧增加，其主要原因是在该温度存在α - Fe→γ - Fe的相转变，而且在奥氏体中的流变应力要比铁素体中的高。实验表明，高温锻造钢的力学性能优于低温锻造钢，这是因为低温锻造导致材料的不完全致密化，以致降低材料的力学性能。表 4.8-28 所示 P/F - 4600 钢在 870℃和 1 120℃热锻后的力学性能可说明材料的密度与力学性能的关系。

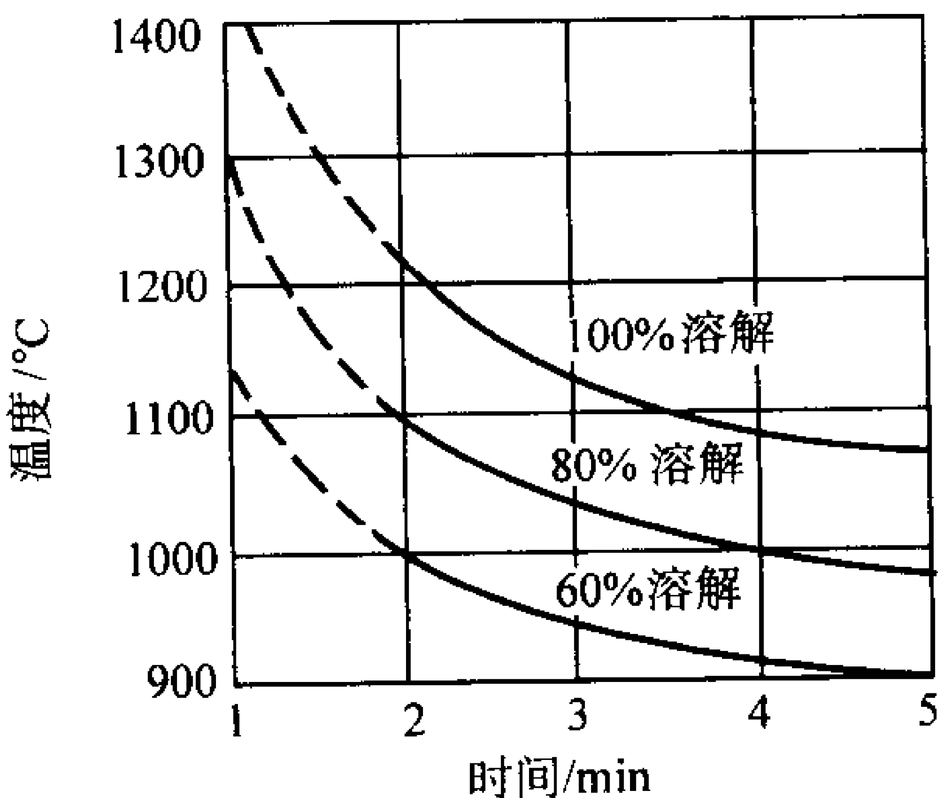
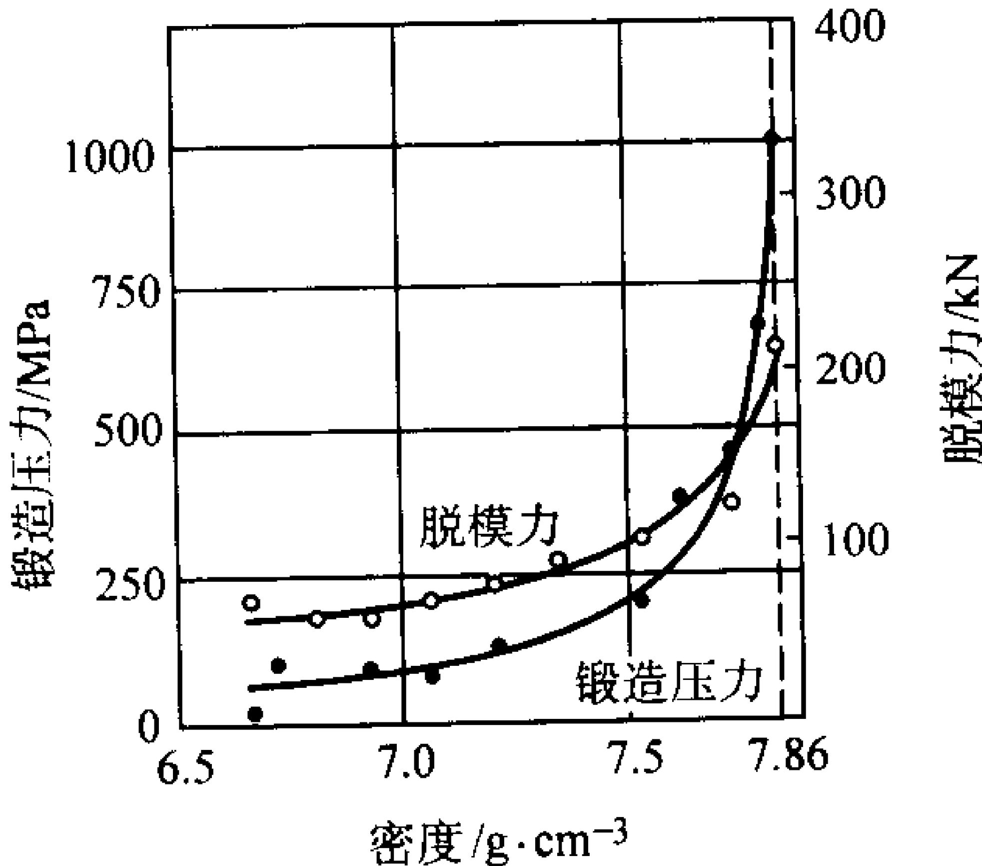
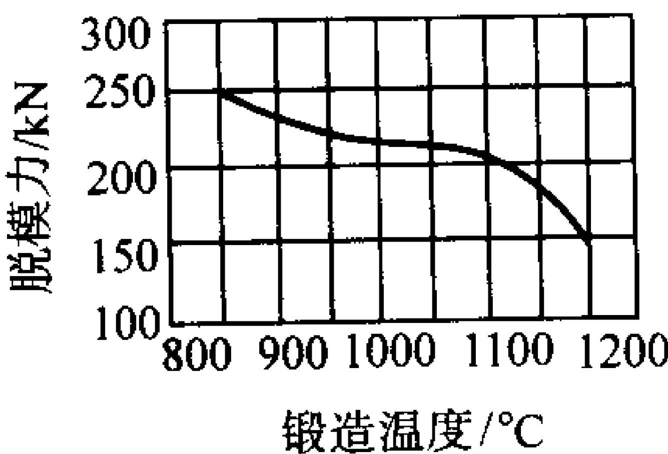


图 4.8-34 碳溶解量与温度和时间的关系



(a) 锻造力及脱模力与密度的关系



(b) 脱模力与温度的关系

图 4.8-35 在粉末锻造齿轮时所需要的锻造力及脱模力与密度和温度的关系

P/F - 4600 粉末锻造齿轮预成形温度 1 100℃；粉末锻造齿轮压力 650 ~ 1 000 MPa

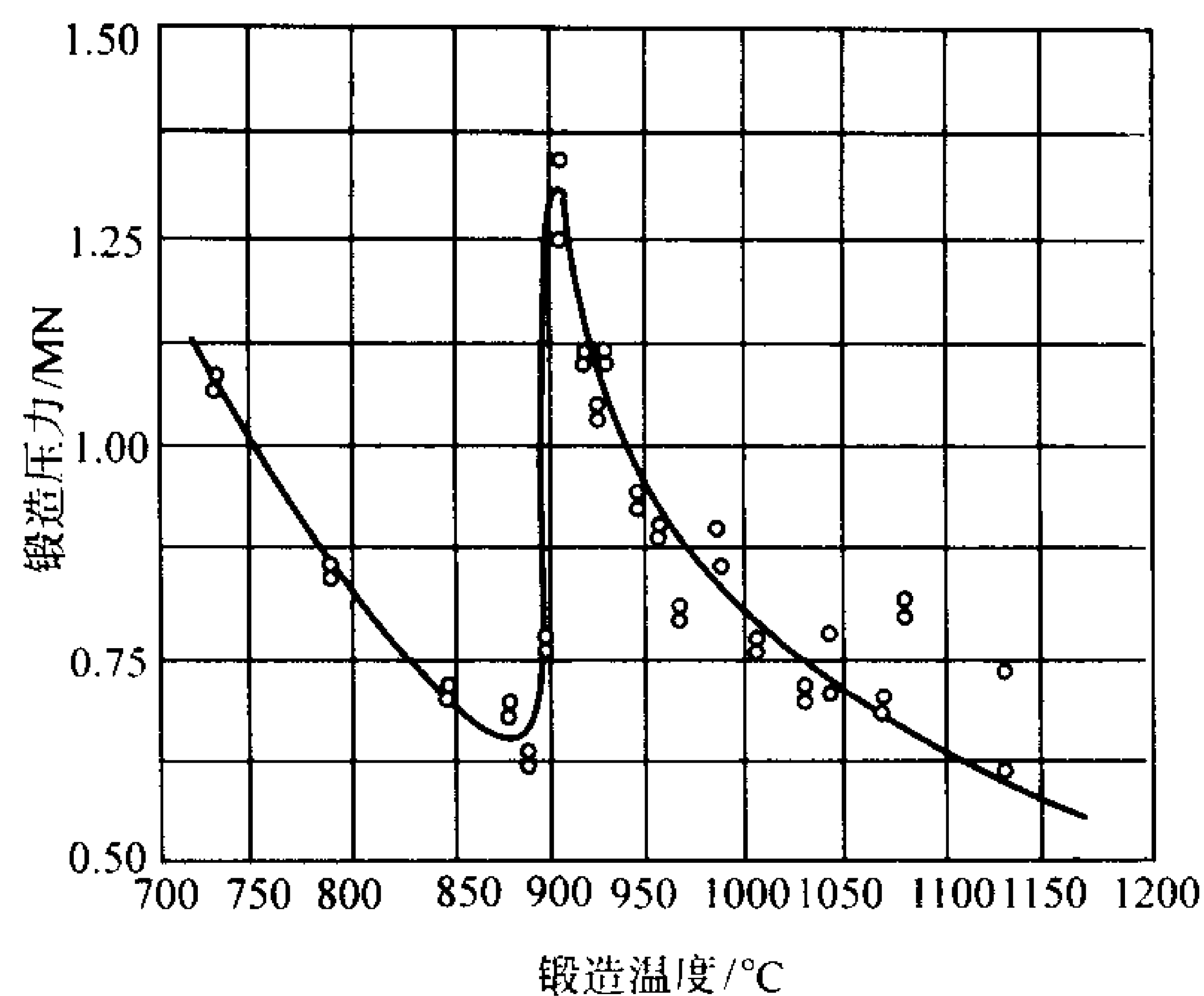


图 4.8-36　水雾化铁粉预成形坯镦锻 50%变形量时的锻造力与温度的关系

将粉末锻造件与其他加工方法加工件进行比较，其结果如表 4.8-29 所示。从表 4.8-29 可知，粉末锻造零件需切削加工量一般小于传统锻造零件，它使加工件更趋近于零件的实际尺寸。可见，粉末锻造可降低所需切削加工的量。

不同碳含量和不同烧结温度的预成形坯，其热锻温度与流变应力的关系如图 4.8-37 所示。对于不同锻钢的横向和纵向力学性能的比较如表 4.8-30 所示。

通过粉末锻造方法与一般加工方法所获得材料的抗疲劳性能如图 4.8-38、图 4.8-39 所示。粉末锻造材料 P/F－4600，P/F－2000 和 Fe－Cu－C 合金的 Jominy 淬硬曲线如图 4.8-40 所示，回火温度和含碳量对心部硬度的影响如图 4.8-41 所示。实验按照 ASTM A 255 标准进行，样品在 1120℃烧结，并进行锻造，然后切削机加工成标准试样，其标准弯曲疲劳试样尺寸如图 4.8-42 所示。

铁碳合金的力学性能与含碳量的关系如图 4.8-43 所示，Fe－Cu－C 合金的抗拉强度与硫、碳的关系如图 4.8-44 所示。

表 4.8-28　P/F－4600 粉末锻造钢高温锻造与低温锻造的力学性能

热复压温度 /℃	热复压应力 /MPa	热复压密度 /g·cm^{-3}	屈服强度 /MPa	抗拉强度 /MPa	伸长率 /%	断面收缩率 /%	硬度 HV30	V 形缺口冲击能/J
870	406	7.65	1 160	1 630	2.6	2.8	519	2.9
870	565	7.72	1 240	1 640	2.1	2.8	538	2.8
870	741	7.78	1 320	1 700	2.4	2.4	564	3.1
870	943	7.79	1 350	1 710	2.3	2.4	562	3.5
1120	344	7.83	1 360	1 750	6.4	20.5	549	6.8
1120	593	7.86	1 450	1 780	6.7	17.3	566	6.2
1120	856	7.87	1 590	1 780	5.3	14.1	565	6.2
1120	981	7.87	1 500	1 790	5.5	12.3	572	6.0

表 4.8-29　粉末锻造件与其他工艺加工件的比较

工艺	重量范围 /kg	高度与直径比	形状	材料利用率 /%	表面粗糙度 /μm	经济生产要求的数量	每件的相对费用
粉末锻造	0.1～5.0	1	在截面上无大的尺寸变化，有限开口	100	5～15	20 000	200
精密锻造	0.3～5.0	2	任意形状，有限开口	80～90	10～20	20 000	200
冷锻	0.01～35.0	不限	大部分比例匀称	95～100	1～10	5 000	150
精密铸造	0.1～10.0	不限	任意形状，不限开口	70～90	10～30	2 000	100
烧结	0.01～5.0	1	在截面上无大的尺寸变化，有限开口	100	1～30	5 000	100
落锤锻造	0.01～1 000	不限	任意形状，有限开口	50～70	30～100	1 000	150

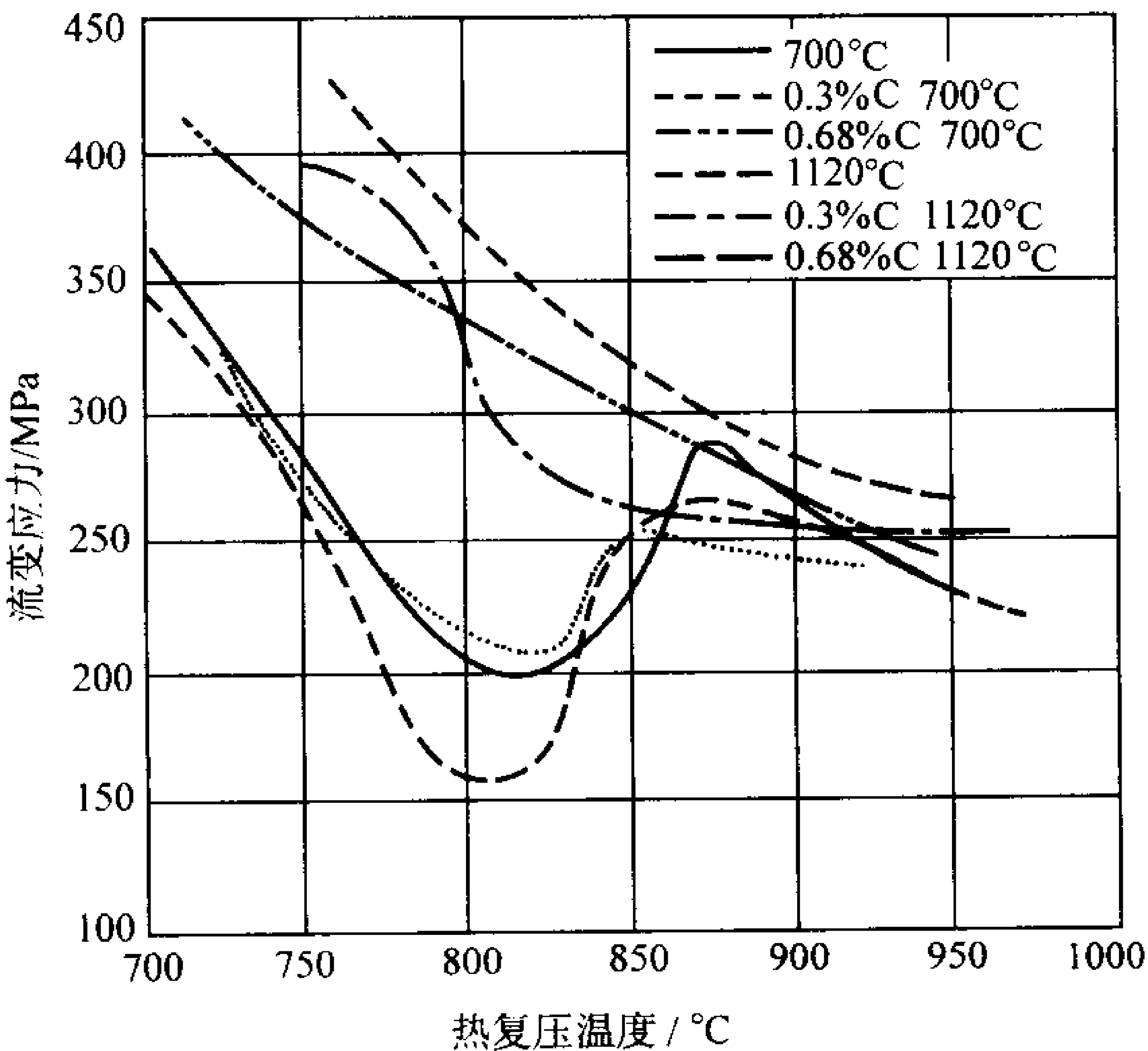


图 4.8-37　P/F－4600 热锻温度与流变应力的关系

表 4.8-30　锻钢的横向和纵向力学性能比较

材料	试样位向	抗拉强度 σ_b/MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$/MPa	冲击吸收功/J	疲劳极限 σ_{-1}/MPa	伸长率/%	断面收缩率/%
5046	纵向	820	590			25.5	64
	横向	830	600			11.5	21
4340	纵向	1 100	1 010			19.0	55
	横向	1 100	1 000			13.5	30
8620	纵向	1 060 ~ 1 220	910 ~ 1 070			12 ~ 15	53 ~ 57
	横向	1 070 ~ 1 240	910 ~ 1 240			4 ~ 8	10 ~ 15
Fe - 1.7Mn - 0.27Mo	纵向	920 ~ 980		100	310	17 ~ 19	60 ~ 62
	横向	910 ~ 950		10	250	5 ~ 12	8 ~ 24
Fe - 1.7Mn - 0.27Mo	纵向	960 ~ 1 000		100	400	17 ~ 18	58 ~ 62
	横向	950 ~ 970		10	290	7 ~ 10	6 ~ 15

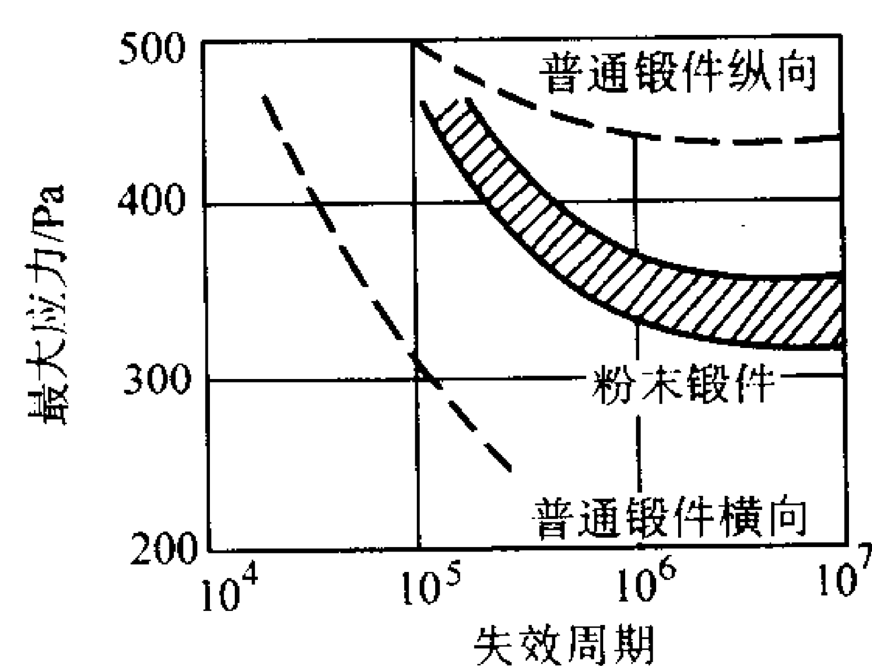


图 4.8-38　粉末锻造方法与一般加工方法制取材料的抗疲劳性能

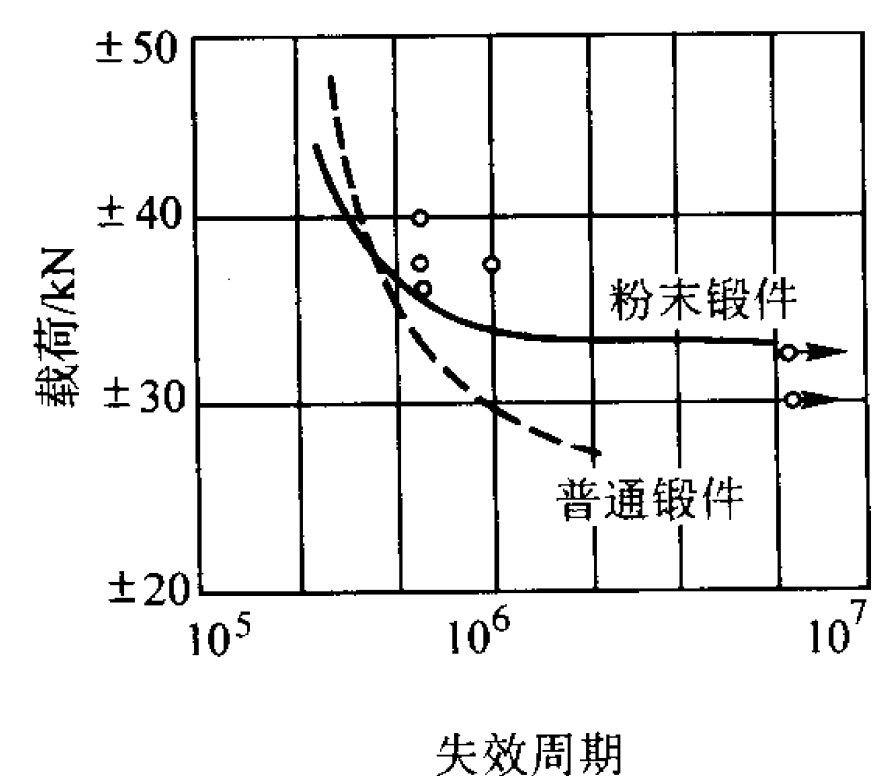
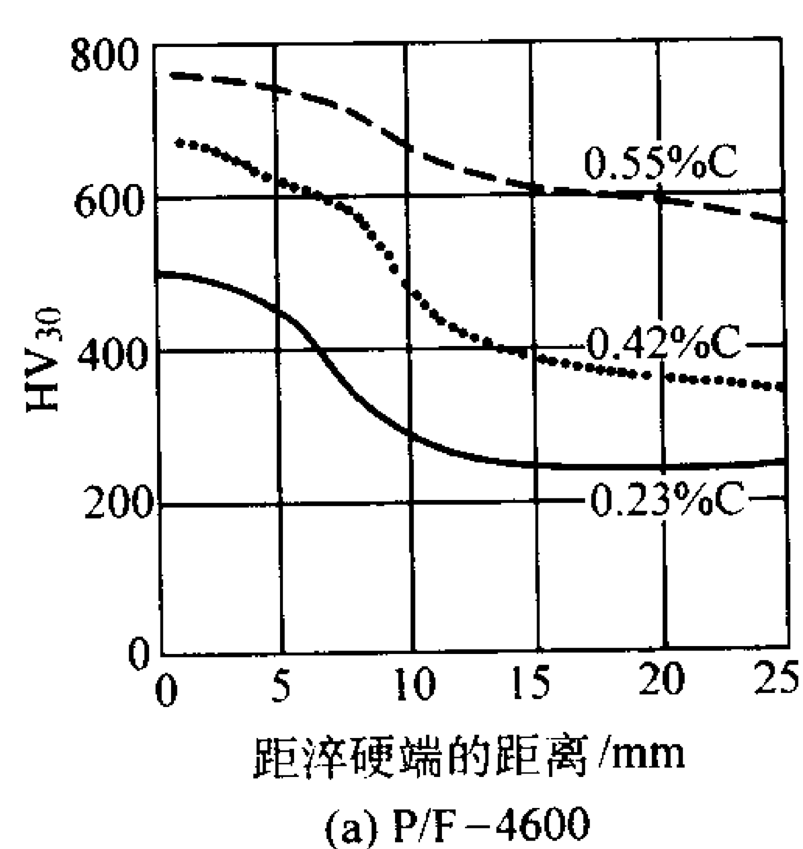
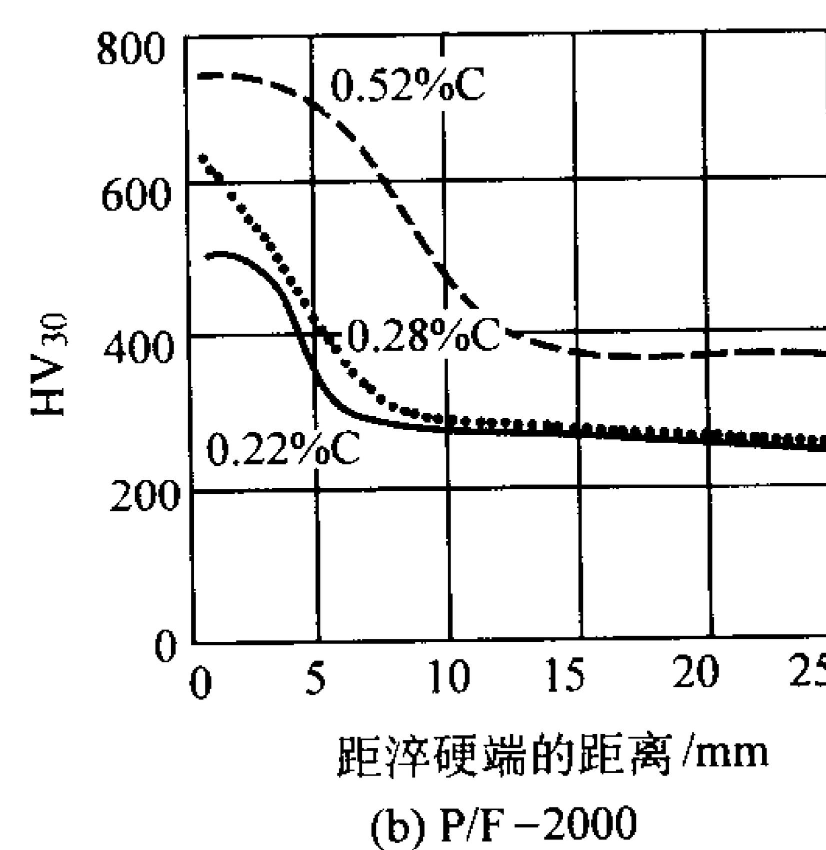


图 4.8-39　粉末锻造方法和一般锻造方法制造连杆的疲劳曲线





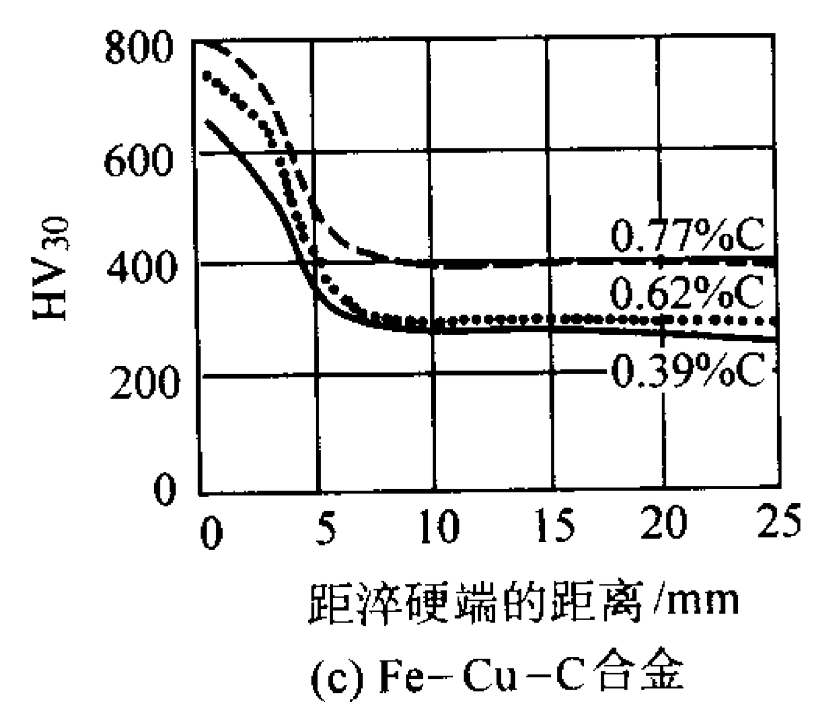


图 4.8-40　粉末锻造材料的 Jominy 淬硬性曲线

粉末锻造材料 P/F - 4200、P/F - 4600、Fe - Cu - C 系合金（P/F - $10C_{xx}$）经不同锻造工艺与后续处理后的力学性能，分别如表 4.8-31、表 4.8-32、表 4.8-33 所示。含硫 Fe - Cu - C 系合金的力学性能如表 4.8-34 所示。Fe - Cu - C 系合金的冷却速率如图 4.8-45 所示。P/F - 4600 材料的压缩屈服强度如表 4.8-35 所示。渗碳和完全硬化后的 P/F - 4200、P/F - 4600 材料的旋转接触疲劳性能数据如表 4.8-36 所示。

表 4.8-37 和图 4.8-46 分别为两种粉末锻造合金钢的密度和硬度及钢的孔隙度为 11% ~ 23%时的压缩性能数据。图示表明，钢压缩时的内应力随其孔隙度的增加而降低，但加工硬化倾向增强。图 4.8-47 显示出铁和钢在室温平面应变压缩条件下预成形坯的实验结果与理论值的比较。表 4.8-38 粉末锻造铁基结构零件材料的典型力学性能。图 4.8-48 ~ 图 4.8-50、表 4.8-39 示粉末锻造钢的相关试验性能曲线和性能数据。

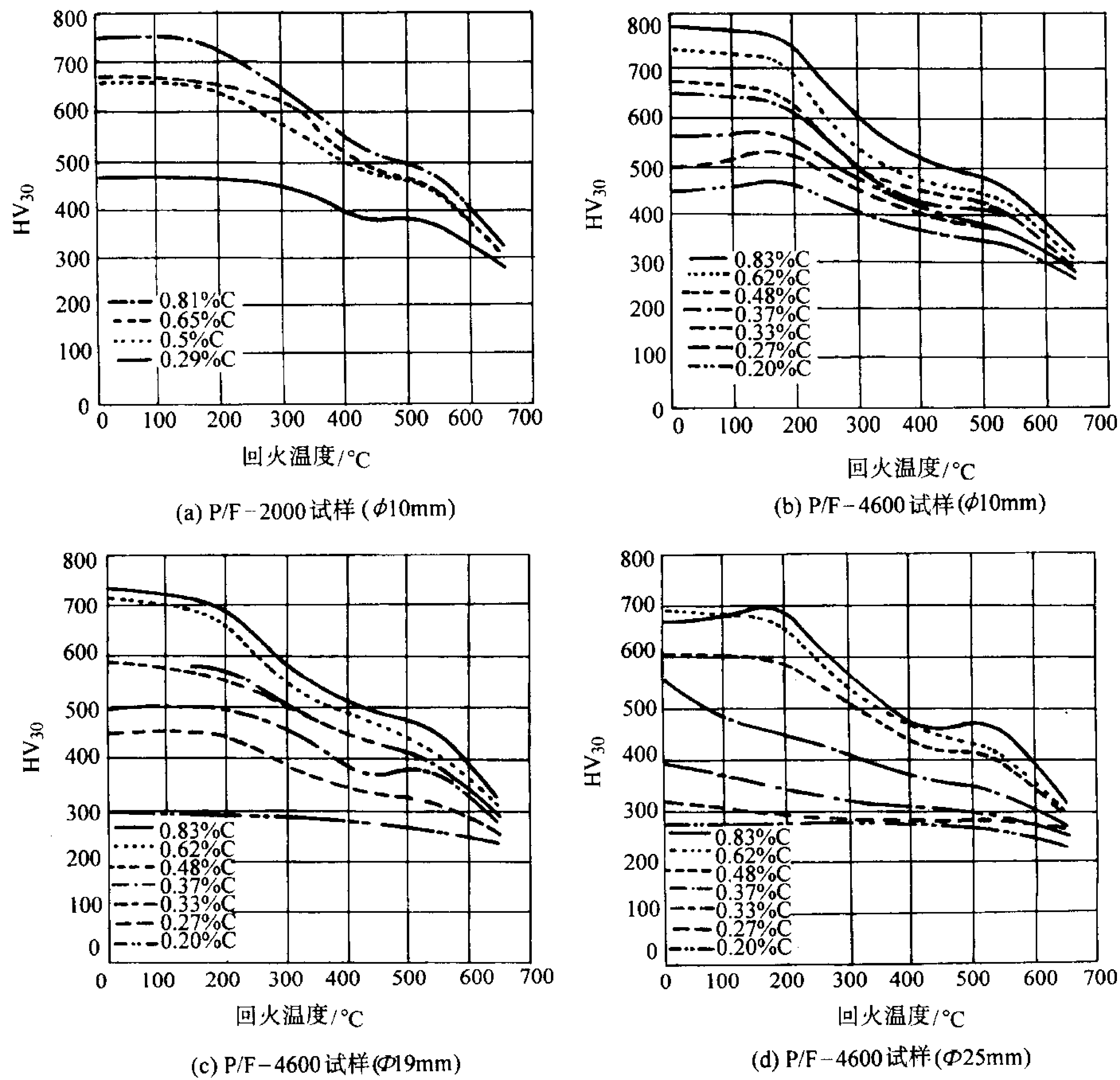


图 4.8-41　回火温度和含碳量对心部硬度的影响

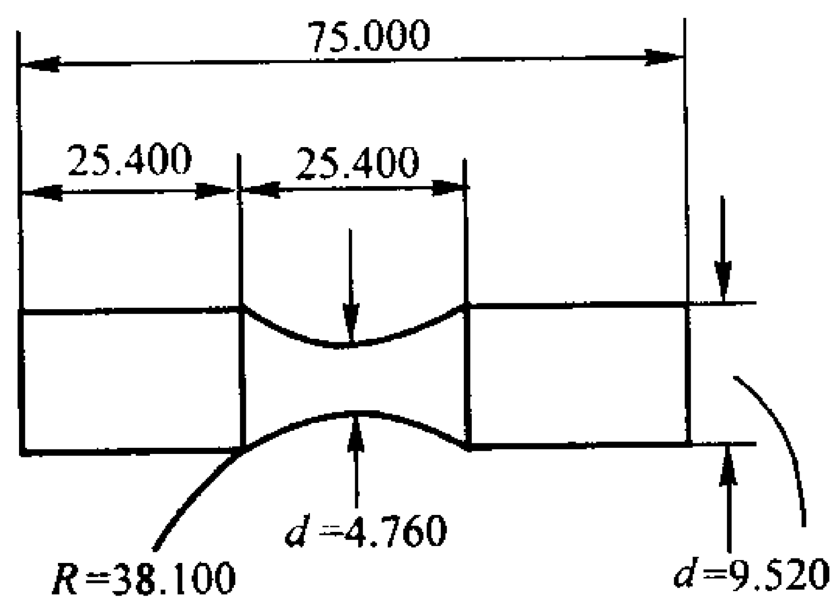


图 4.8-42　旋转弯曲疲劳试样尺寸（mm）

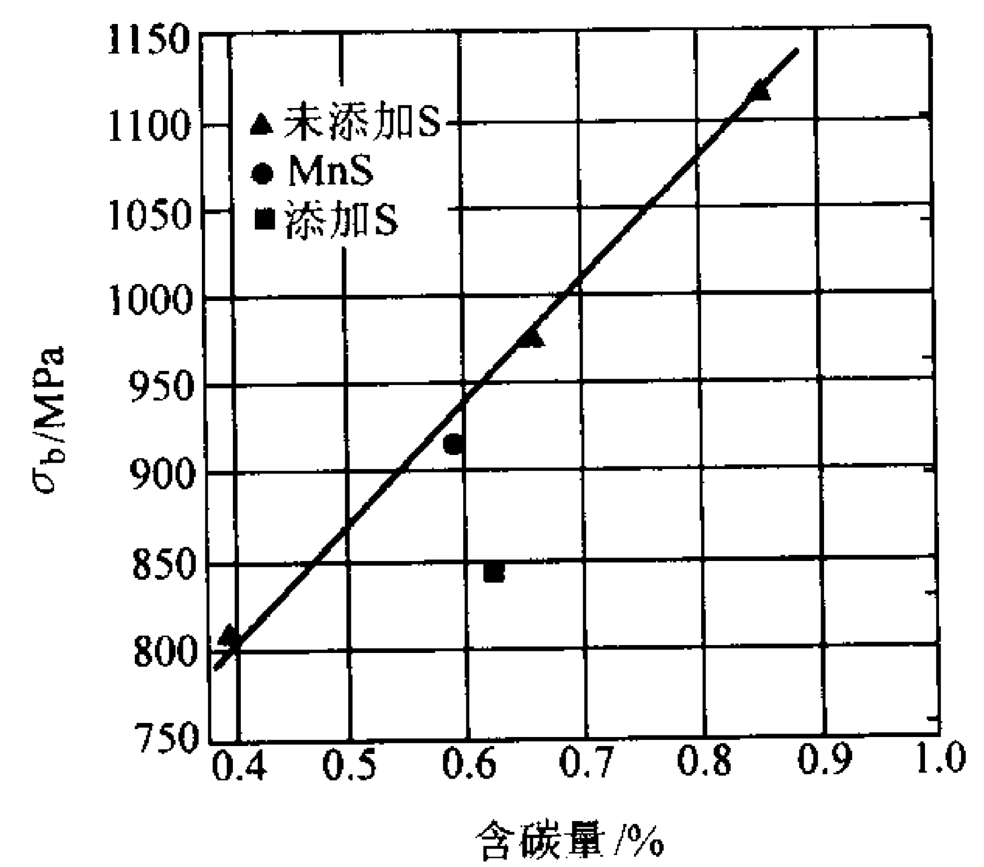


图 4.8-44　硫、碳对钢（Fe－Cu－C 合金）的抗拉强度的影响（样品镦锻后空冷）

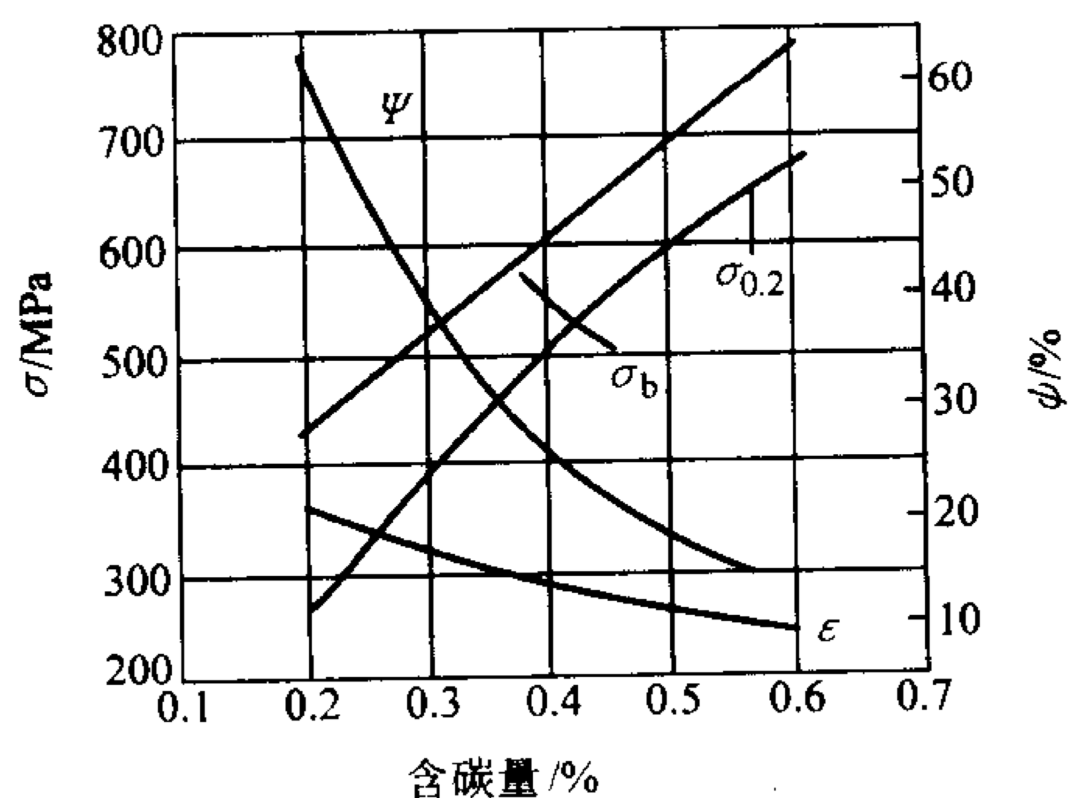


图 4.8-43　铁碳合金的力学性能与含碳量的关系

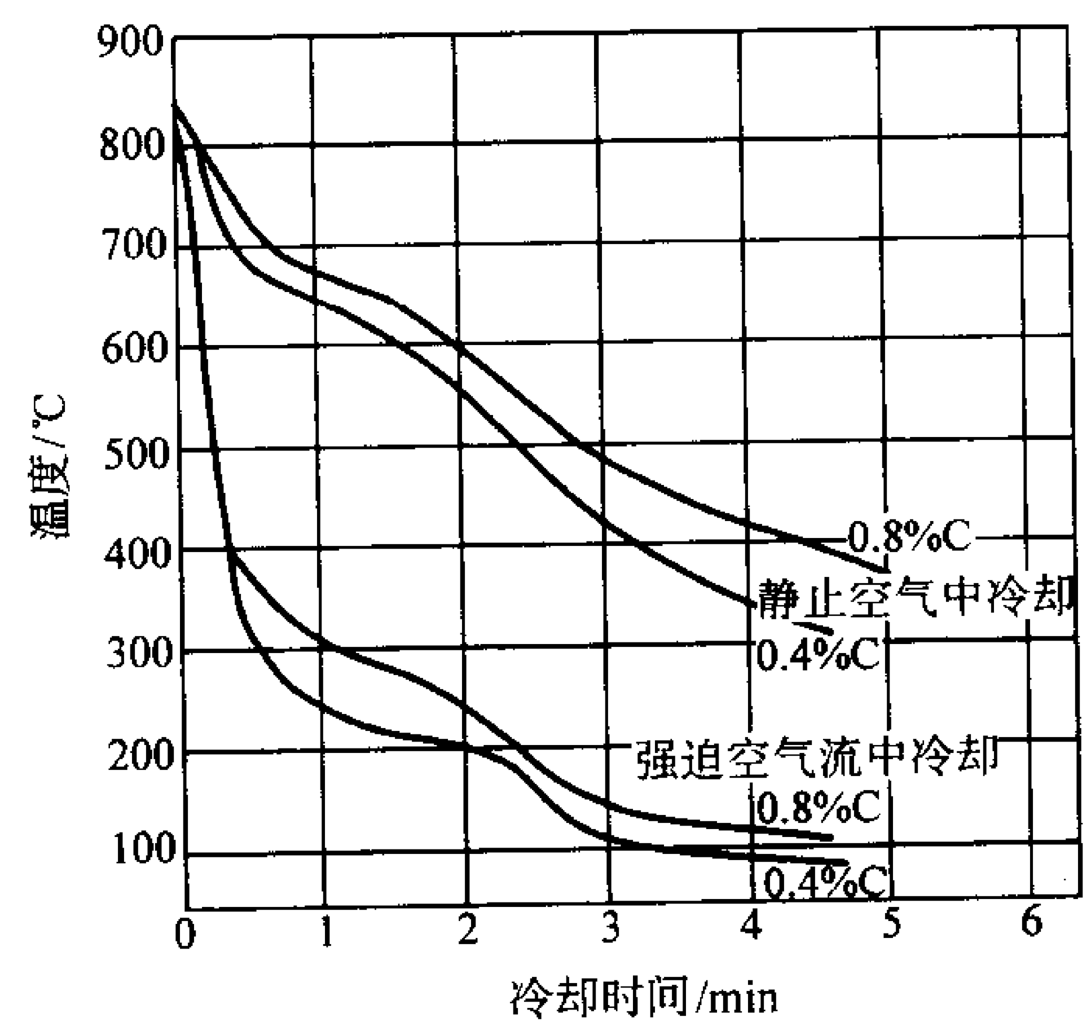


图 4.8-45　Fe-Cu-C 系合金的冷却速率曲线

表 4.8-31 P/F－4200 材料的力学性能

锻造与后续处理	碳含量 /%	氧含量 $/10^{-6}$	抗拉强度 σ_b/MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$/MPa	伸长率 /%	断面收缩率 /%	心部硬度 HV_{30}
坯料渗碳							
顶锻[1]	0.19	450	1 200		10.0	37.4	390
热复压[1]	0.23	720	1 110		6.3	17.0	380
顶锻[2]	0.25	130	1 590		13.0	47.5	489
热复压[2]	0.25	110	1 460		11.3	36.1	466
淬火＋回火							
顶锻[1]	0.31	470	1 790		9.0	27.3	532
热复压[1]	0.32	700	1 750		4.0	9.0	538
顶锻[1]	0.54	380	2 050		1.3		694
热复压[1]	0.50	520	2 160		2.0		653
顶锻[2]	0.65	120	1 610				710
热复压[2]	0.67	130	1 040				709
顶锻[1]	0.73	270	1 110				767
热复压[1]	0.85	370	1 350				727
顶锻[1]	0.70	420	600				761
热复压[1]	0.67	320	540				778
顶锻[2]	0.91	120	910				820
热复压[2]	0.86	120	840				825
淬火＋回火							
顶锻[3]	0.28	720	1 050	900	10.6	42.8	336
顶锻[4]	0.37	1 200	1 450	1 390	10.2	33.0	447
顶锻[4]	0.56	580	1 680	7 560	9.8	28.6	444
顶锻[5]	0.70	760	1 810	1 570	5.0	11.8	531
顶锻[6]	0.86	790	1 420	1 310	10.4	30.0	450
顶锻[7]	0.26	920	840	710	22.6	57.6	269
顶锻[8]	0.38	860	860	790	20.8	56.5	288
顶锻[9]	0.55	840	920	820	17.8	49.5	305
顶锻[10]	0.73	820	970	860	15.4	42.7	304
顶锻[10]	0.87	920	1 000	850	15.6	33.9	318

注：1—在1120℃氢还原气氛中烧结；2—在1260℃氢还原气氛中烧结；3－175℃回火；4—315℃回火；5—345℃回火；6—425℃回火；7—620℃回火；8—650℃回火；9—660℃回火；10—675℃回火。

表 4.8-32 P/F－4600 材料的力学性能

锻造模式	含碳量/%	含氧量 $/10^{-6}$	抗拉强度 σ_b/MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$/MPa	伸长率 /%	断面收缩率 /%	室温V形缺口的冲击吸收功/J	心部硬度 HV_{30}	疲劳极限 σ_{-1}/MPa	σ_{-1}/σ_b
坯料渗碳										
顶锻	0.24	230	1 570	1 430	13.6	42.3	16.3	487	565	0.36
热复压	0.24	210	1 500	1 330	11.0	34.3	12.9	479	550	0.37
顶锻[1]	0.22	90	1 460	1 280	14.8	46.4	22.2	473	550	0.38
热复压[1]	0.25	100	1 460	1 280	12.5	42.3	16.8	468	510	0.36
顶锻[2]	0.28	600	1 590	1 380	7.8	23.9	10.8	513	590	0.37
热复压[2]	0.24	620	1 580	1 310	6.8	16.9	6.8	464	455	0.29
淬火＋低温回火										
顶锻	0.38	270	1 990	1 500	11.5	33.5	11.5	554		
热复压	0.39	335	1 960	1 480	8.5	21.0	8.7			
顶锻	0.57	275	2 280		3.3	5.8	7.5	655		

续表 4.8-32

锻造模式	含碳量/%	含氧量/10^{-6}	抗拉强度 σ_b/MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$/MPa	伸长率/%	断面收缩率/%	室温V形缺口的冲击吸收功/J	心部硬度 HV_{30}	疲劳极限 σ_{-1}/MPa	σ_{-1}/σ_b
热复压	0.55	305	1 950		0.9	2.9	8.1			
顶锻	0.79	290	940		0.0	0.0	1.4	712		
热复压	0.74	280	1 060		0.0	0.0	2.4			
顶锻	1.01	330	800		0.0	0.0	1.3	672		
热复压	0.96	375	760		0.0	0.0	1.6			
淬火+低温回火										
顶锻[3]	0.38	230	1 490	1 340	10.0	40.0	28.4	473		
热复压[3]			1 530	1 340	8.5	32.3				
顶锻[4]	0.60	220	1 460	1 170	9.5	32.0	13.6	472		
热复压[4]			1 550	1 370	7.0	23.0				
顶锻[5]	0.82	235	1 550	1 380	8.0	16.0	8.8	496		
热复压[5]			1 560	1 340	6.0	12.0				
顶锻[6]	1.04	315	1 560	1 280	6.0	11.8	9.8	476		
热复压[6]			1 480	1 230	6.0	11.8				
顶锻[7]	0.39	260	830	750	21.0	57.0	62.4	269		
顶锻[8]	0.58	280	860	760	20.0	50.0	44.0	270		
顶锻[9]	0.80	360	850	600	19.5	46.0	24.4	253		
顶锻[10]	1.01	320	860	640	17.0	38.0	13.3	268		

注：除特别注明外，均在1120℃氢还原气氛中烧结。

1—在1260℃氢还原气氛中烧结；2—在1120℃吸热性气氛中烧结；3—370℃回火；4—440℃回火；5—445℃回火；6-480℃回火；7—620℃回火；8—680℃回火；9—695℃回火；10—715℃回火。

表 4.8-33 Fe-Cu-C 系合金（P/F-10C_{xx}）的力学性能

锻造模式	含碳量/%	含氧量/10^{-6}	抗拉强度 σ_b/MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$/MPa	伸长率/%	断面收缩率/%	室温V形缺口的冲击吸收功/J	心部硬度 HV_{30}	疲劳极限 σ_{-1}/MPa	σ_{-1}/σ_b
顶锻[1]	0.39	250	670	480	15	37.8	4.1	228		
顶锻[2]	0.40	210	810	660	12.5	38.3	5.4	261	325	0.40
热复压[1]	0.39	200	690	490	15	35.4	2.7	227		
热复压[2]	0.41	240	800	590	10	36.5	4.1	269	345	0.43
顶锻[1]	0.67	170	840	750	10	22.9	2.7	267		
顶锻[2]	0.66	160	980	870	15	24.9	4.1	322	470	0.48
热复压[1]	0.64	190	830	770	10	24.8	3.4	266		
热复压[2]	0.67	170	990	880	10	20.6	4.7	311	460	0.47
顶锻[1]	0.81	240	1 030	630	10	19.2	2.7	337		
顶锻[2]	0.85	280	1 130	630	10	16.6	4.1	343	525	0.46
热复压[1]	0.81	200	1 040	640	10	16.2	2.7	335		
热复压[2]	0.82	220	1 170	750	10	12.8	2.7	368	475	0.41

注：1120℃吸热性气氛中烧结，980℃吸热性气氛中再次加热，锻造；

1—静止空气中冷却 2—强制空气流中冷却。

表 4.8-34 含硫 Fe-Cu-C 系合金的力学性能

添加剂	含碳量/%	含氧量/10^{-6}	硫含量/%	抗拉强度 σ_b/MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$/MPa	伸长率/%	断面收缩率/%	室温V形缺口的冲击能/J	心部硬度 HV_{30}	疲劳极限 σ_{-1}/MPa	σ_{-1}/σ_b
MnS	0.59	270	0.13	920	620	11	23.2	6.8	290	430	0.47
S	0.63	160	0.14	840	560	12	24.4	6.8	267	415	0.50
无	0.66	160	0.013	980	870	15	24.9	4.1	322	470	0.48

注：1120℃吸热性气氛中烧结，980℃吸热性气氛中再次加热，锻造。

表 4.8-35 P/F－4600 材料的压缩屈服强度

锻造件的碳含量/%	锻造件的氧含量/10^{-6}	热处理	压缩屈服强度/MPa
0.22	460	175℃回火	1 240
0.22	350	370℃回火	1 160
0.22	440	680℃回火	580
0.29	380	175℃去应力退火	1 440
0.35	430	175℃去应力退火	1 670
0.33	410	175℃去应力退火	1 690
0.41	410	370℃回火	1 360
0.41	460	680℃回火	680
0.46	480	175℃去应力退火	1 780
0.44	380	370℃回火	1 280
0.44	400	680℃回火	690
0.57	330	175℃去应力退火	1 980
0.66	400	440℃回火	1 330
0.60	330	680℃回火	700
0.75	300	175℃去应力退火	2 000
0.80	480	455℃回火	1 360
0.77	410	695℃回火	700

注：1 120℃吸热性气氛中烧结。

表 4.8-36 渗碳与完全硬化 P/F－4600 和 P/F－2000 材料的旋转接触疲劳数据

烧结条件	锻造模式	碳含量/%	氧含量/10^{-6}	10%失效率下的寿命/10^6 周次	50%失效率下的寿命/10^6 周次	维泊尔曲线斜率	表面硬度/HRC
渗碳的 P/F－4600							
1 120℃，氢还原气氛	顶锻			4.31	12.59	1.78	
1 120℃，氢还原气氛	热复压			4.95	16.40	1.59	
1 260℃，氢还原气氛	顶锻			4.27	16.70	1.38	
1 260℃，氢还原气氛	热复压			12.50	23.00	3.18	
1 120℃，吸热性气氛	顶锻			11.80	27.20	2.82	
1 120℃，吸热性气氛	热复压			6.37	22.24	1.52	
完全硬化 P/F－4600							
1 120℃，氢还原气氛	顶锻	0.81	220	5.77	9.70	3.66	
1 120℃，氢还原气氛	热复压	0.81	210	6.35	11.16	3.35	
1 120℃，氢还原气氛	顶锻	1.03	220	5.60	12.97	2.26	
1 120℃，氢还原气氛	热复压	0.98	330	3.89	11.31	1.78	
1 260℃，氢还原气氛	顶锻	0.79	75	11.62	17.61	4.58	
1 260℃，氢还原气氛	热复压	0.78	85	9.00	18.38	2.66	
1 120℃，氢还原气氛	顶锻	1.02	99	10.39	24.23	2.24	
1 120℃，氢还原气氛	热复压	0.99	110	3.96	17.53	1.27	
渗碳的 P/F－2000							
1 120℃	顶锻			1.13	6.06	1.13	64.0
1 120℃	热复压			1.34	5.30	1.38	63.0
1 260℃	顶锻			2.79	8.28	1.74	63.5
1 260℃	热复压			1.11	6.52	1.07	63.0
完全硬化 P/F－2000							
1 120℃	顶锻	0.67	450	1.75	5.93	1.56	60.5

续表 4.8-36

烧结条件	锻造模式	碳含量 /%	氧含量 /10⁻⁶	10%失效率下的寿命/10⁶ 周	50%失效率下的寿命/10⁶ 周	维泊尔曲线斜率	表面硬度 HRC
1 120℃	热复压	0.70	460	1.97	6.28	1.64	61.0
1 120℃	顶锻	0.84	345	0.59	3.44	1.14	62.0
1 260℃	热复压	0.86	425	2.22	7.49	1.56	61.0
1 260℃	顶锻	0.64	190	4.32	10.40	2.16	
1 260℃	热复压	0.66	160	3.45	9.55	1.86	60.0
1 260℃	顶锻	0.84	200	4.04	11.53	1.81	61.0
1 260℃	热复压	0.84	195	2.54	11.16	1.28	61.0

表 4.8-37 两种粉末锻造合金钢的密度和硬度①

钢号	锻造密度 /%	锻造温度 /℃	锻造比	淬火介质	淬火后表面硬度 HRC
4640 型	99.63	944	5:1	水	63 ~ 64
	99.76	1 083	5:1	水	63 ~ 64
	99.76②	1083	5:1	水	63 ~ 66
	99.89	1167	5:1	水	64 ~ 65
	99.11	944	3.2:1	油	59 ~ 61
	99.37	1167	3.2:1	油	60 ~ 61
8640 型	98.60	944	5:1	水	62 ~ 63
	99.73	1083	5:1	水	61 ~ 62
	98.73②	1083	5:1	水	61 ~ 62
	98.98	1167	5:1	水	62 ~ 63
	98.22	1056	3.2:1	油	57 ~ 58
	98.60	1167	3.2:1	油	58 ~ 59

① 试样从包套锤锻的棒材切出，全部在 861℃奥氏体化

② 热处理前在 1 278℃均匀化 8 h。

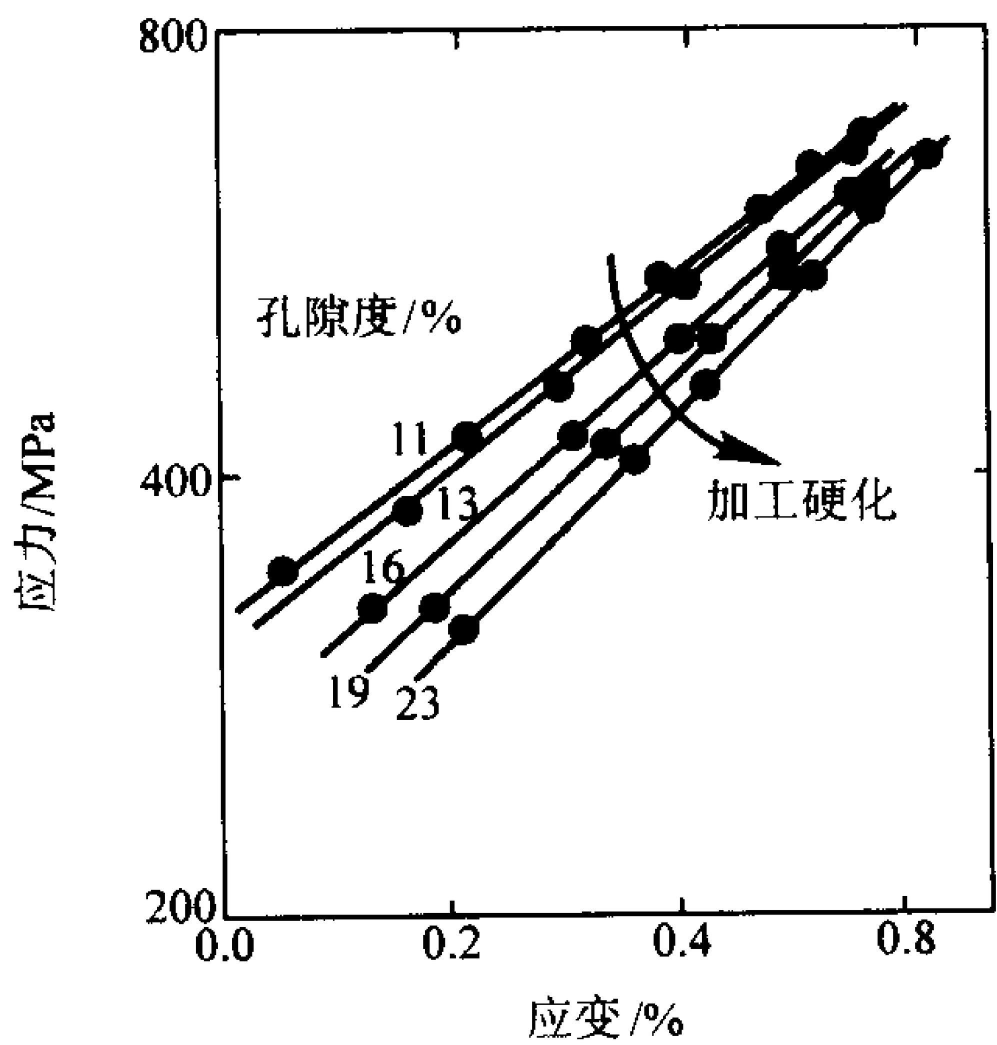


图 4.8-46 铁粉预成形坯的孔隙度在 11% ~ 23%范围时的压缩性能数据

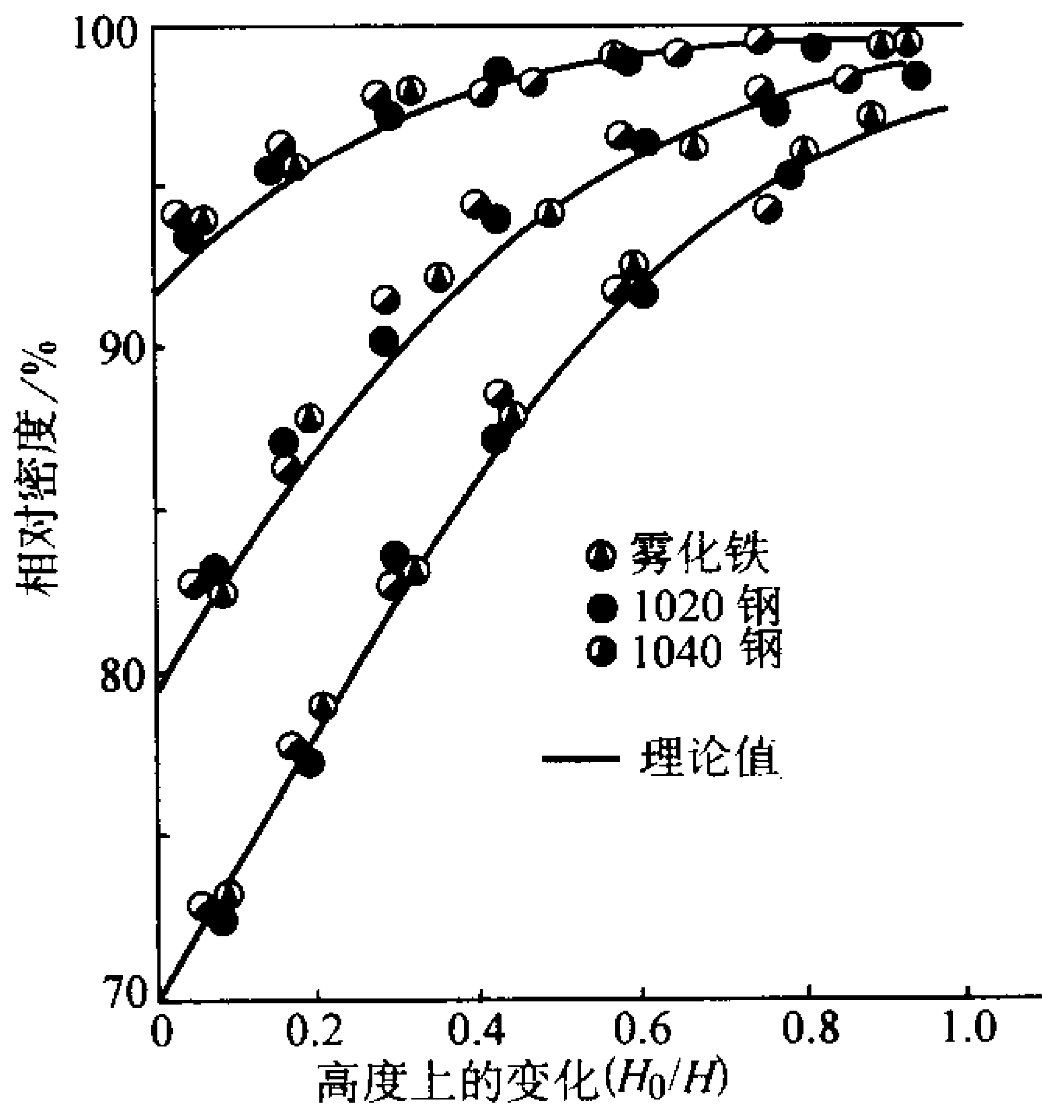


图 4.8-47 铁和钢在室温平面应变压缩条件下预成形坯的实验结果与理论值的比较

表 4.8-38 粉末锻造铁基结构零件的典型力学性能（ASTM B 848）①

合金	热处理③	硬度	拉伸强度 /MPa	屈服强度 /MPa	伸长率 /%	冲击吸收功② /J
P/F - 1040	N	HRB80	520	310	27	5.4
P/F - 1040	Q	HRC30	970	30	12	20.3
P/F - 1060	N	HRB80	590	345	22	2.7
P/F - 1060	Q	HRC40	1350	1210	8	13.6
P/F - 10C40	N	HRB97	690	480	15	4.1
P/F - 10C60	N	HRC23	790	670	11	2.7
P/F - 11C60	N	HRC28	900	620	11	4.1
P/F - 4220	N	HRB84	520	380	25	33.9
P/F - 4240	N	HRB93	620	415	18	16.3
P/F - 4260	N	HRC22	760	520	15	6.8
P/F - 4620	N	HRB96	550	415	20	33.9
P/F - 4620	Q	HRC28	970	900	24	81.3
P/F - 4620	Q	HRC38	1310	1070	20	47.5

① 表中数据均由具有规定化学组成、密度和热处理的试样坯料经切削加工制成的试样进行测定。

② 夏氏 V 型凹口冲击功。

③ N：正火；Q：淬硬 + 回火。

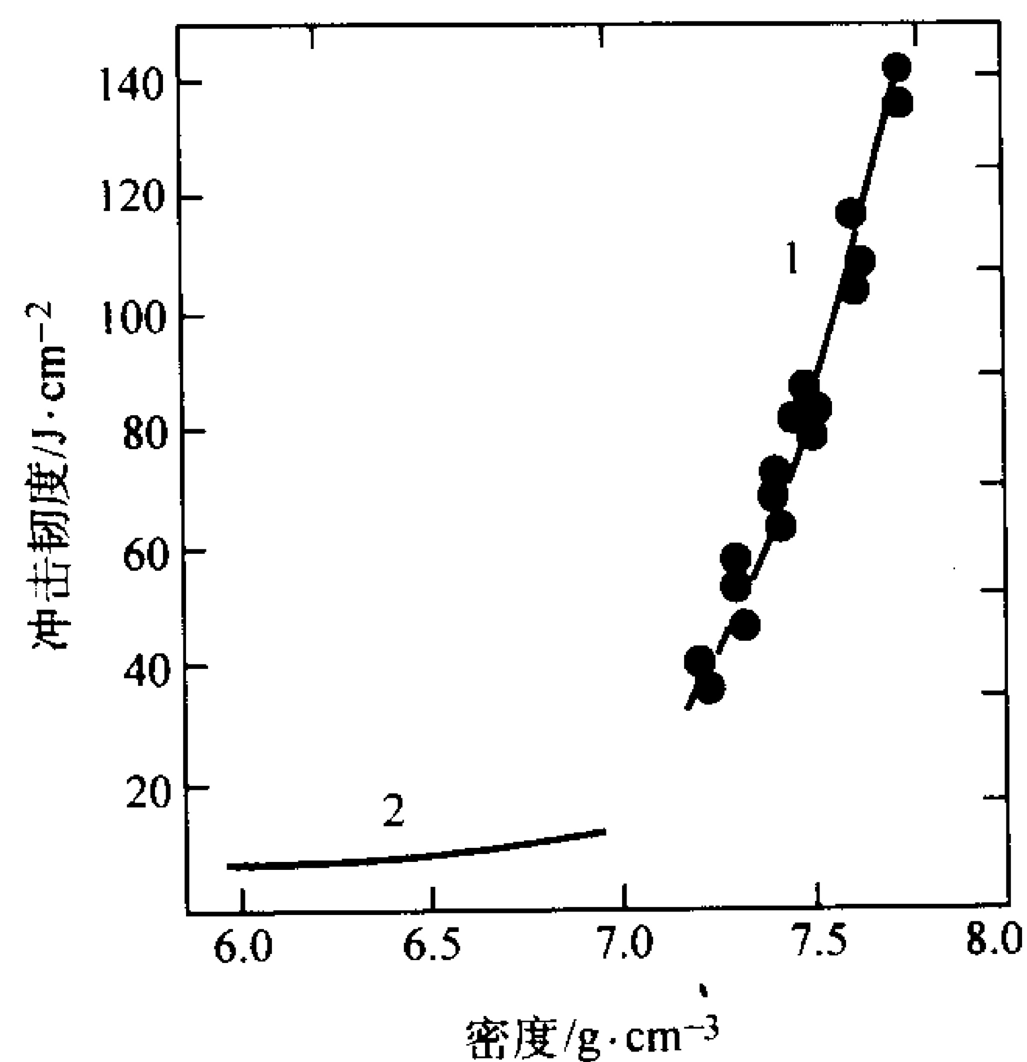


图 4.8-48　粉末锻钢和烧结钢（均为还原铁粉加 0.4%C）**的冲击韧度和密度的关系**

1—粉末锻钢；2—烧结钢

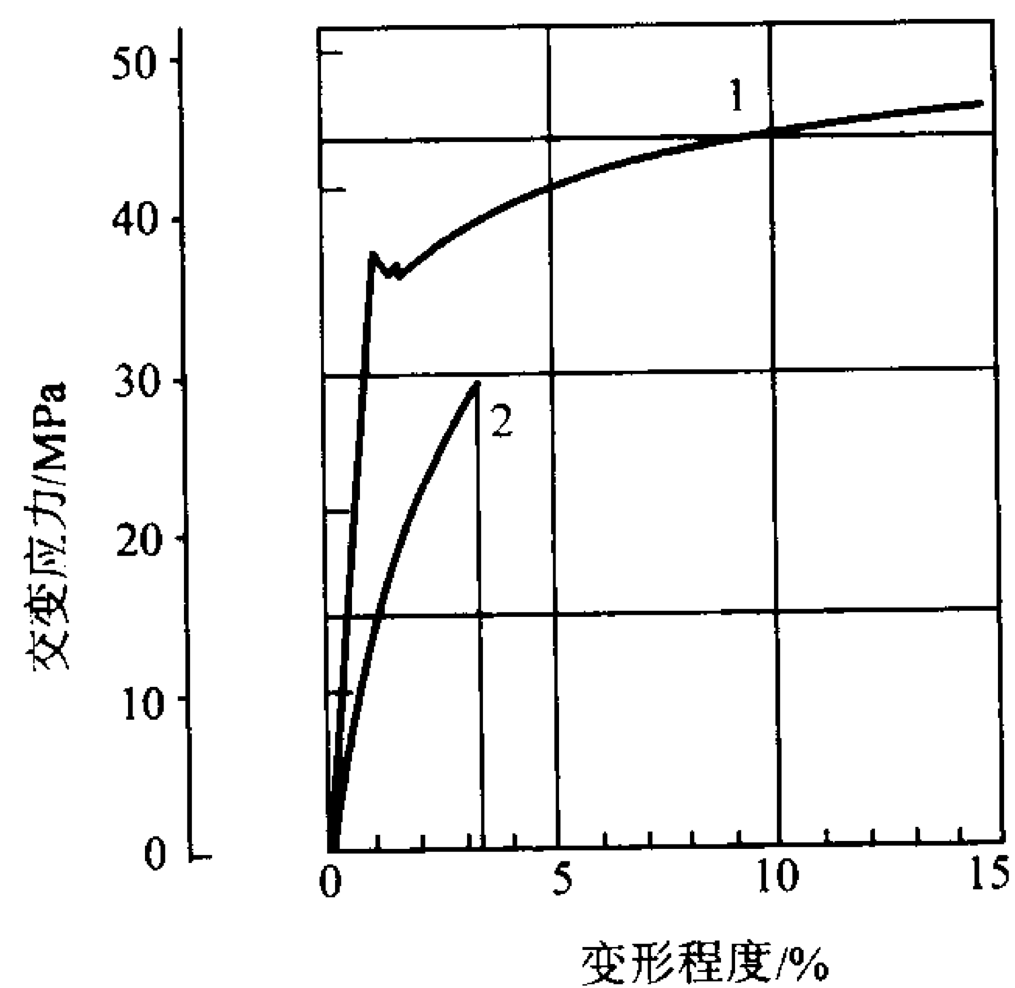


图 4.8-49　粉末锻钢和烧结钢

（均为还原铁粉加 0.4%C）**的应力－应变曲线**

1—粉末锻钢；2—烧结钢

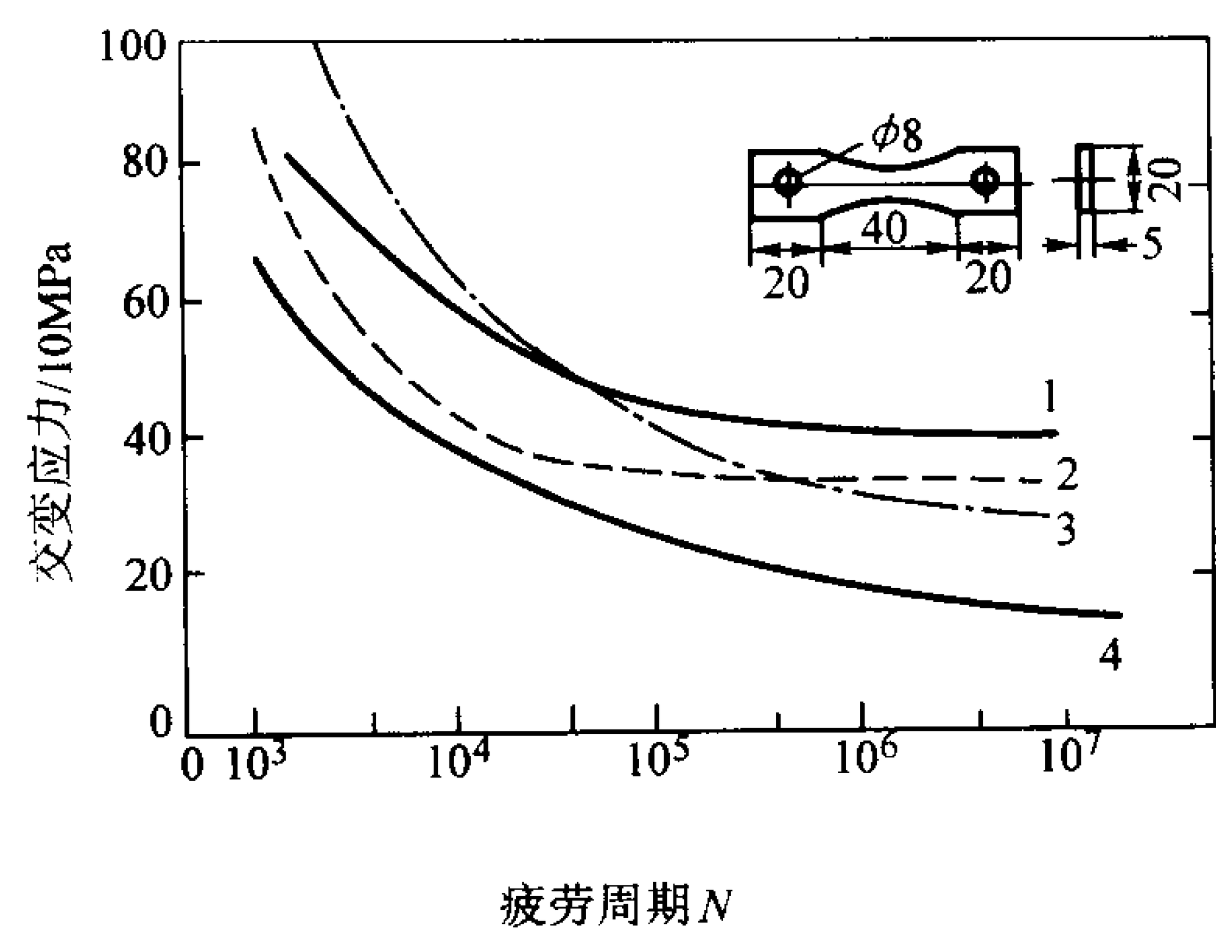


图 4.8-50　粉末锻钢、烧结钢和普通锻钢热处理后的疲劳试验曲线

1—粉末锻钢 Fe－2Ni－0.5C；2—粉末锻钢 Fe－0.5C；3—普通锻钢 1045；4—烧结钢

表 4.8-39　预合金粉末锻钢热处理后的力学性能和混合粉锻钢的比较

粉末类型	材质	屈服强度 /MPa	抗拉强度 /MPa	伸长率 /%	硬度 HRC
混合粉	1.85Ni－0.5Mo－0.5C	1 470	1 970	4.4	46
雾化预合金钢粉	1.85Ni－0.5Mo－0.5C	1 520	1 970	4.9	49

注：预成形坯密度为 6.59/cm³，锻件相对密度为 98%。

编写：熊惟皓（华中科技大学）

参 考 文 献

1 （美）金属学会主编．金属手册．第9版：第7卷，粉末冶金．韩凤麟等译．北京：机械工业出版社，1994

2 R M German．粉末注射成形．曲选辉等译．湖南：中南大学出版社，2001

3 马福康主编．等静压技术．北京：冶金工业出版社，1992

4 M Ward and J C Billington．Effect of Zinc Stearate on Apparent Density，Mixing，and Compaction/Ejection of Iron Powder Compacts．Powder Metallurgy，1998，4：2001～2008

5 H Suzuki and M Lutheran．Die Flowability Test and Weight Variation．Advances in Powder Metallurgy and Particulate Meterials，1997，1：2－3～2－11

6 A I Lawrence，S H Luk and J A Hamill．A Performance Comparison of Current P/M Lubricants and Routes to Improvement．Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials，1997，1：4－2～4－21

7 P A Metz，J Wolfe，R M German，A Griffo and R T Steranko．Improved Control of Lubricant Particle Size Distribution and the Effects of Particle Size on P/M Processing．Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials，1996，1：6－59～6－71

8 E Ernst，F Thümmler，P Wähling and V Arnhold．Friction Measurement during Powder Compaction．Powder Metallurgy Int，1991，23（2）：77～83

9 V S Styskin．Influence of Lubricants on Green and Sintered Properties of P/M Materials．Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials－1999，1：2～45～52

10 A I Lawrence，S H Luk and J A Hamill．Performance Comparison of Current P/M Lubricants and Routes to Improvement．Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials，1997，1：4－3～4－21

11 P Molera，J A Bas，M A Bolarin and F Sánchez．Determination of the Mechanical Properties of Green Compacts Depending on the Mix Chemical Composition Proc．1998 PM World Congress，1998，2：187～192

12 W V Knopp．Effect of the Lubricant on Green Strength．Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials－，1993，2：27～33

13 韩凤麟主编．粉末冶金模具模架实用手册．北京：冶金工业出版社，1998

14 N Solimannezhad and R Larsson．Measurement of Friction during Metal Powder Compaction Proc．1998 PM World Congress，1998，2：120～125

15 Kim K T and Kwon Y S．Plastic Yield of Cold Isostatically Pressed and Sintered Porous Iron under Tension and Torsion．Powder Metall，1990，33：321～326

16 Kuhn H A and Downey C I．Materials Behavior in Powder Preform Forging．J Eng Mater Technol，1990，41～46

17 Watson T J and Wert J A．On the Development of Constitutive Relations for Metallic Powders．Metall Trans A，1993，24：2071～2081

18 Akisanya A R，Cocks A F and Fleck N A．The Yield Behaviour of Metal Powders．Int J Mech Sci，1997，39：1315～1324

19 Brown S and Abou－Chedid G．Yield Behaviour of Metal Powder Assemblages．J Mech Phys Solids，1994，42：383～399

20 Pavier E and Doremus P．Mechanical Behaviour of a Lubricated Powder．Advances in Powder Metallurgy and Particle Materials，1996，2：27～40

21 Fleck N A，Kuhn L T and McMeeking R M．Yielding of Metal Powder bonded by Isolated Contacts．J Mech Phys Solids，1992，40：1139～1162

22 Fleck N A．On the Cold Compation of Powders．J Mech Phys Solids，1995，43：1409～1431

23 Brown S and Abou－Chedid G．Appropriate Yield Functions for Powder Compacts．Scr Metall Mater．1993，28：11～16

24 Wood D M．Soil Behavior and Critical State Soil Mechanics．Cambridge University Press，1990

25 Trasorras J L，Armstrong S and McCabe T J．Modeling the Compacpacttions of Steel Powder Parts．Advances in Powder Metallurgy and Particle Materials，1994，7：33～50

26 Rutz H G and Hanejko F G．High Density Processing of Higher-Formance Ferrous Materials．Inter J Powder Metall，1995，31（1）：9

27 Anonymous．Warm Compaction Moves into Production．Metal Powder Report，1996，51（10）：12

28 Chagnon F and Trudel Y．Effect of Compaction Temperature on Sintered Properties of High Density P/M Materials．Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials，1995，2，ed．by Philips M and Porter J．Metal Powder Indeustries Federation，Princeton，NJ，1995，53

29 Rutz HG and Hanejko FG．High Density Processing of Higher-Formance Ferrous Materials．Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials，1994，5，ed．by Lall C and Neupaver AJ，Metal Powder Industries Federation，Princeton，NJ，1994，117

30 韩凤麟．ANCORDENSE™温压工艺特性．粉末冶金技术，1995，13：294

31 果世驹，林涛．温压压制压力强化因子及压制曲线的唯象分析．粉末冶金技术，1998，16：165

32 果世驹，林涛．铁粉温压压坯的烧结行为．粉末冶金技术，1999，17：107

33 林涛，果世驹，李明怡，魏延平．温压过程致密化机制探讨．北京科技大学学报，2000，22：131

34 肖志瑜，李元元，邱诚，张文．温压工艺及其关键技术．机械工程材料，2001，25：18

35 M R German．Powder Injection Molding．Metal Powder Industries Federatiou，Princeton．NJ，1990

36 Anonymous．PIM Sales for recast to Treble by 2010．Metal Powder Report，2001，56（2）：2～25

37 曹勇家．粉末冶金注射成形工艺发展前景．粉末冶金工业，1997（增刊）：65～68

38 Y Tanaka，et al．Metal Injection Molding Powder Produced by High Pressure Water Atomization．Powder Metallurgy，1998，41（1）：47

39 曹勇家．金属注射成形发展的机遇和挑战．粉末冶金工业，2001，11（3）：7～17

40 H．Wohlfromm等．粉末注射成形不锈钢——制取工艺、

性能、应用．粉末冶金工业，2002，12（4）：7～15

41 K Termaat．使用 Catamold 注射料的金属注射成形工艺、制品性能和应用．粉末冶金工业，2003，13（3）：14～23

42 曹勇家．金属注射成形不锈钢．粉末冶金技术，2000，18（4）：274～281

43 李笃信等．金属粉末注射成形粘结剂．材料导报，2000，14（5）：36～39

44 P H Booker，J Gaspervich and R M German．Ed．Powder Injection Molding Symposium．1992．Metal Powder Industries Federation，Princeton，NJ，1992

45 R M German．The Scientific Status of Metal Powder Injection Molding．The Int．J．of Powder Metallurgy，2000，36（3）：31～36

46 T Kono，et.al．Development of Titanium and Titanium Alloy by MIM Process.J Jap Soc Powder and Powder Met，1990，137．(5)：605

47 曹勇家．金属注射成形钛合金．粉末冶金技术，2001，19（1）：45～48

48 曲选辉等．金属粉末注射成形粘结剂的发展．粉末冶金技术，1997，15（1）：61～65

49 T A Tomilin．Metal Injection Molding Medical Applications．The Int J of Powder Mteallurgy，2000，36（3）:53～57

50 GSchlieper．Metal Injection Moulding for Complex PM Shape．Metal Powder Report，Publishing Services Ltd．2002，29～33

51 K M Kulkarni．Metal Powders and Feedstocks for Metal Injection Molding．The Int．J．of Powder Metallurgy．2000，36（3）：43～52

52 V Piotter，et al，PIM Looks for Role in the Micro World．Metal Powder Report，1999，(6）:36～39

53 K M Kulkarni．Future Looking Bright for PIM．Metal Powder Report，2000，(7)：40～42

54 R M German．Wear Applications offer Further Growth for PIM．Metal Powder Report，1999，(6)：24～28

55 李笃信等．新型 PEG 基粘结剂的注射料性能研究．粉末冶金技术，2001，19（3）：136～139

56 韩凤麟主编．粉末冶金设备手册．北京：冶金工业出版社，1997

57 印红羽，张华诚主编．粉末冶金模具设计手册（第2版），北京：机械工业出版社，2003

58 李松林等．MIM 溶剂脱脂型石蜡—油—聚乙烯粘结剂的研究．粉末冶金技术，2001，19．(4)：204～208

59 T Baba，T Honda and H Miura．Effect of Homogeneous and Heterogeneous Microstructures on the Fatique Properties of 4600 Steels Produced by MIM Process．Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy，1997，44：443～447

60 S R Collins．Corrosion Resistance of MIM 316L．Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials – 2002．Metal Powder Industries Federation，Princeton，NJ．2002，240～254

61 J L Johnson．Mass Production of Medical Device by Metal Injection Molding Medical Device and Diagnostic Industry．2002，November，48～53

62 M Cabellero．Disigh for MIM：Rules and Desirable Features，Tolerances and Materials．Case Study and Comparion to Other Processes．Second European Symposium on Powder Injection Molding．European Powder Metallurgy Association，Shrewsbury，UK，2000，207～214

63 M Trunec and J Cihlar．Thermal Removal of Multicomponent Binder from Ceramic Injection Moldings．Journal of the European Ceramic Society，2002，22：2231～2241

64 Materials Standards for Metal Injection Molded Parts．Metal Powder Industries Federation，Princeton，NJ，2000

65 E H Froes and R M German.Cost Reductions Prime Ti，PIM for Growth．Metal Powder Report，2000，June．12～21

66 K S Hwang and M Y Hsiao．mechanical Properties of Fe – Ni Injection Molded Parts Made from Composite Powders．in：Powder Injection Molding Symposium 1992．Metal Powder Industries Federation，Princeton，NJ，1992，53～66

67 K F Hens，J A Grohowski，R M Germa，J J Valencia and T McCade．Processing of Superalloys via Powder Injection Molding．Advances in Powder Metallurgy andparticulate Matericals，–1994，Metal Powder Industries Federation，Princeton，NJ，1994，137～148

68 H Jinushi，H Kyogoku，K Shinohara and S．Okamoto．Effect of Addition of Carbon on Sintering Behavior of Fe – Ni Compacts Shaped by Injection Molding．Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy，1995，．42：357～362．

69 W Wu，R M German，D Blaine，B Marx and C Schlaetfer．Effect of Residual Carbon Content on Sintering Shrinkage，Microstructure and Mechanical Properties of Injection Molded 17 – 4PH Stainless Steel．Journal of Matericals Science，2002，37:3573～3583

70 H Zhang and R M German．Sintering MIM Fe – Ni Alloys．International Journal of Powder Metallurgy，2002，38：51～61

71 A D Abbott and J O Allen．Producing Injection Moulded Magnets．Metal Powder Report，1996，51（6）：18～19

72 T Babe，Y Yamanishi，T Honda and H Miura．Fatigue Failure Test for High Strength MIM Sintered Alloy Steel．Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy，1996，43:863～867

73 N De Cristofaro and A De Nicolo．A Case Study of MIM Compents for Automotive Application．Second European Symposium on Powder Injection Molding．European Powder Metallurgy Association，Shrewsbury，UK，2000，215～219

74 U Haupt．Production of Gear Wheel Sets for Seat Adjustment Gears of Cars by Using Metal Injection Molding Technology．Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials – 1995，Metal Powder Industries Federation，Princeton，NJ，1995，287～294

75 K F Hens，J L Johnson and R M German．Pilot Production of Advanced Electronic Packages via Powder Injection Molding．Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials – 1994．Metal Powder Industries Federation，Princeton，NJ，1994．219～229

76 M J Hogan and A R Erickson．Toothbrush Gear in High Volume MIM Product．Metal Powder Report，1993，48（10）：22～23

77 M Kimura．Powder Metallurgical Manufacture of a Rocker Arm for Variable Valve Timing Mechanism by MIM Process．Ninth Case Studies on New Product Development．Japan Powder Metallurgy Association，Kyoto，Japan，November 2000，35～44

78 M Kneuwer，K H Wichmann and H inhardt．Processing of Tungsten and Molybdemum Copper Housing for Microelectronic Packaging via Metal Injection Moulding．in：Second European Symposium on Powder Injection Molding．European Powder Metallurgy Association，Shewsbury，UK．2000，221～228

79 M T Martyn and P J James．The Processing of Hardmetal Com-

ponents by Powder Injection Molding . International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1994, 12: 61~69

80 M Sonderegger, B Unternahrer and A . Oberli . Application of the MIM Technology for SWATCH Irony Watch Cases and Watch Components . in: Second European Symposium on Powder Injection Molding, European Powder Metallury Association, Shrewsbury, UK . 2000, 235~242

81 J J Valencia, T J McCabe and H Dong Microstructure and Mechanical Properties of Powder Injection Molded 17-4 PH Stainless Steel for Aircraft Engine Components . Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials - 1995, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1995, 205~214

82 J Lasalle . Aqueous Binder Allows Economic Net Shape Processing of larger MIM Parts . Metal Powder Report, 2000, 55 (6): 26~31

83 果世驹. 粉末烧结理论. 北京: 冶金工业出版社, 1998

84 German R M . Sintering Theory and Practice . John Wiley & Son, 1996

85 Jogota A and Dawson P R . Simulation of the viscous Sintering of two Partices . J Am Ceram Soc, 1990, 73: 173~177

86 徐润泽. 粉末冶金电炉及设计. 长沙: 中南工业大学出版社, 1990

87 Ramakrishman P . Powder Metallurgy in Automotive Applications. Science Publishers, Inc . 1998

88 Klar E, Samal P K . Powder Metals, ASTM Manual 20: Corrosion Tests and Standards ASTM, 1995, 551-557

89 Klar E, Samal P K . Optimization of Vacuum Sintering Parameters for improved Corrosion Resistance of P/M Stainless Steels . Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials . Metal Powder Industries Federation . 1994, 7: 239~251

90 Tuberg T, Nyborg L and Liu C X . Enhanced Vacuum Sintering of Water - Atomized Stainless Steel Powder by Carbon Addition . Advances in Powder Metallurgy & particulate Materials . Metal Powder Industries Federation ,1992, 3: 383~396

91 Greenfield M S North B and Pfouts W C . Selecting Pressure Sinter Hot Isostatic Pressing or Vacuum Sinter for Cemented Carbide Applications . Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials . Metal Powder Industries Federation, 1991, 6: 87~91

92 Rabin B H, Bose A and German R M . Combustion and Plasma Synthesis of High - Temperature Materials . ed . by Munir Z A and Holt J B VCH, 1990: 114

93 Alman D E, Hawk J A and Ziomoek - Moroz M . In situ Reactions for the Synthesis of Composites, Ceramics and Intermetallics . ed . by Barrera E V, Fishman S G, Marquis F D S, Thadhanu N N, Frazier W E and Munir Z A . TMS, 1996, 141

94 Deevi S C, Sikka V K . High Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI, ed . by Horton J A, Baker I, Hanada S, Noebe R D, Schwartz D S . MRS Symp Proc, 1995, 364: 917

95 Merzhanov A G . Worldwide Evolution and Present Status of SHS as a Branch of Modern R&D . Inter J SHS, 1997, 6 (2): 119~164

96 Merzhanov A G . Self - Propagating High - Temperature Synthesis: Twenty Years of Search and Findings . Combustion and Plasma Synthesis of High - Temperature Materials . ed . by Munir Z A, New York: VCH, 1990, 1~53

97 Merzhanov A G, Theory and Practice of SHS: Worldwide State of the Art and Newest Result . Inter J SHS, 1993, 2: 113~158

98 Merzhanov A G . Solid Flames: Discovery, Concepts and Horigons of Cognition . Combust . Sci Tech, 1994, 98 (4-6): 307~336

99 Merzhanov A G . Ten Research Directions in the Future of SHS . Inter J SHS, 1995, 4 (4): 323~350

100 Merzhanov A G and Yukhvid V I . Self - Propagating High - Temperature Synthesis in the Field of Centrifugal Forces . 1st US - Jpn . Workshop on Combustion Synthesis . Tokyo National Res Materials, 1990, 1~21

101 Borovinskaya IP . Physical - Chemical and Technologic Base of Self - Propagationg High - Temperature Synthesis . Moscow: ISMAN, 1995

102 Moore J J and Feng H J . Combustion Synthesis of Advanced Materials: Classification, Application and Modelling . Progr Mater Sci, 1995, 39 (4-5): 275~316

103 殷声主编. 自蔓延高温合成技术和材料. 北京: 冶金工业出版社, 1995

104 殷声主编. 燃烧合成. 北京: 冶金工业出版社, 1999

105 Froes F H (Sam), Hebeisen J . In: Li Chenggong, Chen Hongxia, Ma Fukang eds . Emerging and Future Application for HIPing of Titanium . Edited by Li Chenggong , Chen Hongxia , Ma Fukang , Proceedings of International Conference on HIP' 99 . Beijing: International Academic Publishers, 1999, 1~24

106 黄培云. 粉末冶金原理. 第2版. 北京: 冶金工业出版社, 1997

107 黄伯云, 周科朝, 刘咏等. 热等静压用陶瓷模的研制. 粉末冶金技术, 1997, 1 (2): 17~22

108 张远俊. 热等静压设备特点及应用. 真空电子技术, 2002, 7 (3): 43~45

109 Yang Jianhong, Zhang zhongjian . Sinter - HIP Cemented Carbide Large Products . Edited by Li Chenggong , Chen Hongxia , Ma Fukang . Proceedings of International Conference on HIP' 99 . Beijing: International Academic Publishers, 1999, 181~184

110 Raisson G . In: Li Chenggong et al . eds . Progress in Hot - shape parts Made by HIPing of Prealloyed Powders . Metallurgical and Economical Aspects, Edited by Li chenggong . Chen Hongxia , Ma Fukang . Proceedings of International Conference on HIP' 99 . Beijing: International Academic Publishers, 1999, 390~393

111 Wu Yinfang et al . Manufacture of "Both High" Ultrafine Cemented Carbide . Edited by Li Chenggong , Chen Hongxia , Ma Fukang . Proceedings of International Conference on HIP' 99 . Beijing: International Academic Publishers, 1999, 159~169 .

112 王声宏. 热等静压技术在金属材料方面的应用. 粉末冶金工业, 1999, 9 (6): 18~24

113 王崇琳. 热等静压铁氧体磁头材料. 粉末冶金技术, 1998, 16 (1): 5~11

114 佘继红, 江东亮, 郭景坤. 热等静压工艺在工程陶瓷领域中的应用与发展. 无机材料学报, 1996, 11 (3): 397~402.

115 Jiang Dongliang et al . Research on Hot Isostatic Pressing (HIP) of High Performance Ceramics . Edited by Li Chenggong , Chen Hongxia , Ma Fukang . Proceedings of Internation-

al Conference on HIP' 99. Beijing: International Academic Publishers, 1999, 194~197
116 王声宏. 热等静压HIP技术在硬质合金及陶瓷材料中的应用, 粉末冶金工业, 2000, 10 (6): 7~11
117 吕大铭, 凌贤野, 周武平等. 用热等静压制取铜铬系真空触头材料. 粉末冶金技术, 1997, 15 (1): 23~25
118 Sayenko S Y et al. Applying the HIP – Method with Using Ecological Clean Closed Gas Cycle for Solving Problems of Preparing High Level Wastes for Further Deep Geological Disposal. Edited by Li Chenggong, Chen Hongxia, Ma Fukang. Proceedings of International Conference on HIP' 99. Beijing: International Academic Publishers, 1999, 218~223
119 赵顺兴, 何如松, 董应林. 国内热等静压技术的若干应用. 粉末冶金工业, 1997, 7 (1): 12~16
120 Friedrichs K A. New Technology for the Production of Carbide Rods with Helial Twisted Coolant Holds. Proc of 13th Plansee Seminar. Rutte Triol, Austria, 1993, 468~472
121 B L Ferguson, P R Roberts. Extrusion of Metal Powders. International Materials Reviews, 1991, 36 (2): 62~79
122 周继承, 黄伯云. 增塑粉末挤压成形新技术. 中国有色金属学报, 2002, 12 (1): 1~12
123 黄伯云, 周继承, 吴恩熙. 硬质合金的挤压成形和注射成形技术. 高技术通讯, 1998, 8 (3): 54~57
124 周继承, 黄伯云, 吴恩熙. 新成形及中低相对分子质量组分的热脱脂研究. 粉末冶金技术, 1998, 16 (2): 97~100
125 Zhou Jicheng, Huang Baiyun, Wu Enxi. Rheological and Thermal Degreasing Characteristics of Novel Formative Agent. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8 (4): 647~651
126 Zhou J C, Huang B Y, Wu E X. et al. Thermal Debinding of a New Binder. Trans of Nonferrous Metals Society of China, 1997, 7 (4): 107~110
127 Sheppard T, Greasley A. Densification and Ressure Requirements during the Extrusion of Air – atomized Tinbronze Powders. Powder Metall, 1997, 1: 26~35
128 Berghaus D G, McCue J M, Peacock H B. Comparison of Extrusion Strains Produced by Cosine and Conical Dies. J Materials Eng and Performance, 1995, 4 (1): 25~31
129 Zhou J C, Huang B Y. Thermal Debinding Dynamics of Novel Binder System. Trans of Nonferrous Metals Society of China, 2001, 11 (4): 517~520
130 周继承, 黄伯云. 增塑粉末挤压成形用新增塑剂的研制. 粉末冶金技术, 2002, 20 (1): 13~15
131 文凡. 粉末挤压法生产的磁性材料. 金属功能材料, 1996, 3 (3): 232
132 启明. 粉末挤压成形. 金属功能材料, 2000, 7 (4): 43
133 段曦东, 姚吉升, 唐三川. 精细陶瓷热压烧仿工艺中的模具问题. 陶瓷研究, 1998, 13 (1): 15~19
134 王晓敏. 工程材料学. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998
135 韩建德, 闵光辉, 于化顺等. 真空热压烧结炉的研制. 工业炉, 2001, 23 (2): 8~20
136 俞泽民, 郭英奎, 赵密等. 连续热压烧结炉的设计. 哈尔滨理工大学学报, 2002, 7 (5): 94~100
137 程继贵, 夏永红, 王华林等. 热压法制备WC – Co梯度硬质合金的研究. 矿冶工程, 2001, 21 (3): 90~92
138 J F Sun, F M Zhang, J Shen. Characterizations of Ball – milled Nanocrystalline WC – Co Composite Powders and subsequently Rapid Hot Pressing Sintered Cermets. Mater Lett, 2003, 57: 3140~3148
139 王零森. 特种陶瓷. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994
140 周艳平, 王岱峰, 奚益明等. 透明氮化铝陶瓷的制备. 科学通报, 1999, 44 (15): 1617~1619
141 M W Barsoum, T El – Raghy. Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti_3SiC_2. J Am Ceram Soc, 1996, 79 (7): 1953~1956
142 R Radhakrishnan, J J Williams, M Akinc. Synthesis and High – Temperature Stability of Ti_3SiC_2. J A lloys Compounds, 1999, 285: 85~88
143 Y C Zhou7, Z M Su. Temperature Fluctuation/Hot PresingSynthees of Ti_3SiC_2. J M ater Sci, 2000, 35: 4343~4346
144 李世乐. 热压工艺因素对 Al_2O_3 – TiC 复合陶瓷刀具材料性能的影响. 粉末冶金技术, 1996, 14 (3): 201~205
145 C Z Huang, L Zhang, L He, et al. A Study on the Development of a Composite Ceramic Tool ZrO_2/ (W, Ti) C and its Cutting Performance. J M ater Process Technology, 2002, 129: 349~353
146 A H Jones, R S Dobedoe, M H Lewis. Mechanical Properties and Tribology of Si_3N_4 – TiB_2 Ceramic Composites Produced by Hot Pressing and Hot Isostatic Pressing. J Eur Ceram Soc, 2001, 21: 969~980
147 宋桂明, 王玉金, 周玉等. TiC含量对钨基材料性能的影响. 粉末冶金技术, 2001, 19 (5): 266~269
148 冯春峰, L Froyen. 热压技术在新型P/M金属基复合材料中的应用. 粉末冶金工业, 2000, 10 (5): 7~14
149 T N Baker, A J Gorton, Y Song, et al. Powder Processing of AA6061 Aluminium Metal Matrix Composites Using Hot Forging as Means of Consolidation. Powder Metallury, 1996, 39 (3): 223~229
150 S H Hong, K H Chung. Effects of Vacuum Hot Pressing Parameters on the Tensile Properties and Microsructures of SiC/2124Al Composites. Mater Sci Eng, 1995, A194: 165~170
151 贾英全, 秦红英. TiB_2 – Ni 金属陶瓷热压烧结工艺的研究. 粉末冶金工业, 2000, 10 (1): 28~31
152 王皓, 王为民, 辜萍. 热压烧结 TiB_2 – ZrB_2 固溶复合陶瓷的结构研究. 硅酸盐学报, 2002, 30 (4): 486~490
153 蒋国新, 王声宏. 碳化硼的低温热压. 粉末冶金技术, 1995, 13 (2): 108~111
154 J X Deng, J Zhou, Y H Feng, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Hot – Pressed B_4C/ (W, Ti) C Ceramic Composites. Ceramics International, 2002, 28: 425~430
155 G Een, S B Li, B S Zhang, et al. Processing of in situ Toughened B – W – C Composites by Reaction Hot Pressing of B_4C and WC. Scripta Mater, 2000, 43. 853~857
156 S B Li, B S Zhang, G W Wen, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Platelet – reinforced Ti – B – C Ceramics Prepared by Reaction Hot Pressing of B_4C and Ti Powders. Mater Lett, 2003, 57. 1445~1452
157 曹茂盛, 徐群, 杨郦等. 材料合成与制备方法. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2001
158 Super Ceramics for Next Generation Shuttle. Amer Ceram Soc Bull, 1995, 74 (10): 29

159 G M Song, Q Li, G W Wen, et al. Mechanical Properties of Short Carbon Fiber – Reinforced TiC Composites Produced by Hot Pressing. Mater Sci Eng, 2002, A326. 240～248
160 贾德昌，周玉，雷廷权．热压工艺对 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料结构与力学性能的影响．宇航材料工艺，2001，1：29～31
161 吕毓雄，毕敬，石南林等．SiC纤维增强Ti基复合材料的组织．材料研究学报，1996，10（3）：329～332
162 刘咏，黄伯云，贺跃辉．元素粉末Ti，Al热压致密化过程分析．中南工业大学学报，1999，30（6）：604～607
163 欧阳鸿武，刘咏，贺跃辉等．粉末冶金TiAl合金排气门的研制．中国有色金属学报，2002，12（2）：334～337
164 V A R Henriques, H R Z Sandim, G C Coelho, et al. Microstructural Evolution during Hot Pressing of the Blended Elemental Ti – 6% Al – 7% Nb Alloy. Mater Sci Eng, 2003, A347. 315～324
165 鲁玉祥，陶春虎，杨德庄等．NiAl合金基原位复合材料的反应热压法制备和拉伸性能．航空材料学报，1999，19（2）：35～42
166 刘奎，王珉，左郭稳等．铁基金刚石锯片的热压烧结机理初探．硬质合金，1999，16（1）：8～11
167 P Y Lee, S S Hung. J T Hsieh, et al. Consolidation of Amorphous Ni – Zr – Ti – Si Powders by Vacuum Hot – Pressing Method. Intermetallics, 2002, 10. 1277～1282
168 Z L Zhao, Y Zhao, Y Niu, et al. Synthesis and Characteristics of Consolidated Nanocrystalline Two – Phase $Ag_{80}Ni_{50}$ Alloy by Hot Pressing. J Alloys Compounds, 2000, 307 :254～258
169 N Murayama, J. B. V. Sande. Densification Behavior during Hot Pressing of Bi – Pb – Sr – Ca – Cu – O Superconductors. Physica, 1996, C256 :156～160
170 K Park, T Vasilosa. Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Carbide Whisker/Calcium Phosphate Composites Produced by Hot Pressing. Mater Lett, 1997, 32 :229～233
171 Gutmanas E Y and Lawley. Processing of Specialty Alloys, Composites and Intermetallice from Fine Elemental Powders. Advances in Powder Metallurgy. Metal Powder Industries Federation ,1990, 2: 1～14
172 Gotman I and Gutmanas E Y. Joining of Al_2O_3 to P/M Iron and Nickel Based Alloys by Cold Sintering. Modern Developments in Powder Metallurgy. Metal Powder Industries Federation, 1998, 18: 75～88
173 Gutmanas E Y, Trusov L K and Gotman I. Consolidation, Microstrucrture and Mechanical Properties of Nanocrystlline Metal Powders. Nanostructured Mater, 1994, 8 :893～901
174 Upadhyaya A, Johnson J L and German R M. Dimension Staqbility in liquid Phase Sintered W – Ni – Cu Alloys. Tungsten and Refractory Metal – 1995, Metal Powder Industries Federation, 1995 ,3～18
175 German R M. Supersolidus liquid Phase Sintering. Part Ⅰ: Process Review. Int J Powder Metall ,1990, 26 :. 23～33
176 German R M. Supersolidus liquid Phase Sintering. Part Ⅱ: Densification Theory. Int J Powder Metall ,1990, 26 :35～43
177 中国机械工程学会锻压协会编．锻压手册．第1卷．锻造．第2版．北京：机械工业出版社，2002
178 ［美］美国金属协会主编．金属手册．加工工艺与通用资料．北京：机械工业出版社，1992
179 徐洲，姚寿山主编．材料加工原理．北京：科学出版社，2003
180 R A Chernenkoff, S Mocarski, D A Yeager．采用优化喷丸强化工艺来提高粉末锻造连杆的疲劳强度．车用发动机，1998，3 :42～46
181 洪慎章，曾振鹏．粉末烧结体热复压变形力的工程计算．上海交通大学学报，2000，34（12）:1631～1634
182 洪慎章，曾振鹏．发动机连杆的粉末锻造工艺．模具技术，2000，(2)：52～59
183 李宗霞，邹仲元，谢世旭，蔡金玉，姜宜寿．粉末锻造钢12CrNi24A和18Cr2Ni4WA的组织和性能．航空材料学报，1996，16（1）:32～37，
184 董颐，孙晓强．中高碳量粉末锻造的综合性能．粉末冶金技术，1994，12（2）：8～11
185 Randall M German. Powder Metallurgy Science. Second Edition, New Jersey: Printed in the United States of America, 1997
186 Randll M German. Powder Metallurgy of Iron and Steel. New York: Printed in the United States of America, 1998
187 W Brian James, Michael J McDermott, Robert A Powell. Hoeganaes Corporation. ASM Handbook, Vol. 7, Powder Forged Steel. Materials System, Properties, and Application. 1998

中 国 材 料 工 程 大 典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON
第 14 卷 粉末冶金材料工程

第 5 篇

后续加工与质量控制

主 编 贾成厂 韩凤麟
编 写 印红羽 苏学宽 郭庚辰
韩凤麟 贾成厂 王广安
审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

第1章 铁基粉末冶金制品的热处理

热处理是显著提高铁基粉末冶金零件材料力学性能的工艺手段之一。热处理能提高粉末冶金烧结钢的强度、硬度和耐磨性，特别是对于烧结合金钢，只有经过热处理，才能充分发挥合金化的作用。烧结钢的常用热处理工艺有整体淬火-回火、感应淬火、化学热处理和表面处理等。粉末冶金烧结钢零件与铸锻钢零件的最大区别之一是前者存在有孔隙，并可能存在组织不均匀性和密度不均匀性。这些特点会明显影响热处理后零件的材料力学性能，因此了解烧结钢的热处理特点，对于合理选择热处理工艺，制定具体的工艺参数，是十分重要的。

1 烧结钢热处理的特点

1.1 烧结钢的组织特点

(1) 孔隙度对材料性能的影响

粉末冶金材料含有孔隙，使其密度低于理论值，并改变了材料的热传导性、铁磁性、弹性模量、抗拉强度、断裂韧性以及冲击韧度。

粉末冶金零件在压制、烧结至最终形状时，其内部含有大约10%的残余孔隙。温压的零件的残余孔隙可低至5%。一般铸锻钢的硬化取决化学成分与晶粒尺寸，而粉末冶金的硬化更大程度上受其连通孔隙的影响。

由于粉末冶金工艺能够提供最终形状的产品，其硬化过程就更为关键。粉末冶金产品的尺寸变化一般是发生在淬火和回火过程中。对于形状简单的制品，其收缩是可以预测的，能通过压制模具的设计予以调节。

对于形状复杂的粉末冶金零件，像典型的多台阶面零件，不同台阶面中的孔隙的变化，会引起明显的热处理变形，影响工件在装配中的功能和配合。发生这种现象时，需要进行精加工，但这将减少粉末冶金在成本上的优势。

孔隙也影响材料的硬化。连通孔隙起到了绝热的作用，减少了材料的导热能力，当零件从奥氏体相区迅速淬火时，孔隙延缓了冷却速率，造成了混合型显微组织，以及不均匀的硬度。零件形状越复杂，这种现象越明显。

由于上述原因，铁基粉末冶金材料的硬度随孔隙度增加而降低。图5.1-1为烧结碳钢和类似成分铸锻钢的距表面不同距离的硬度对比。该图表明：不仅因孔隙对材料热传导性造成的影响而致使硬度下降，而且孔隙本身也减少材料的硬度测量值。在某些情况下，由于孔隙的影响，有可能出现材料表观硬度低，但实际上显微硬度并不低，因此最好选用低载荷的硬度测量方法。此外，淬火介质水或液态盐能浸入孔隙造成腐蚀，使用真空淬火，可避免这类问题。

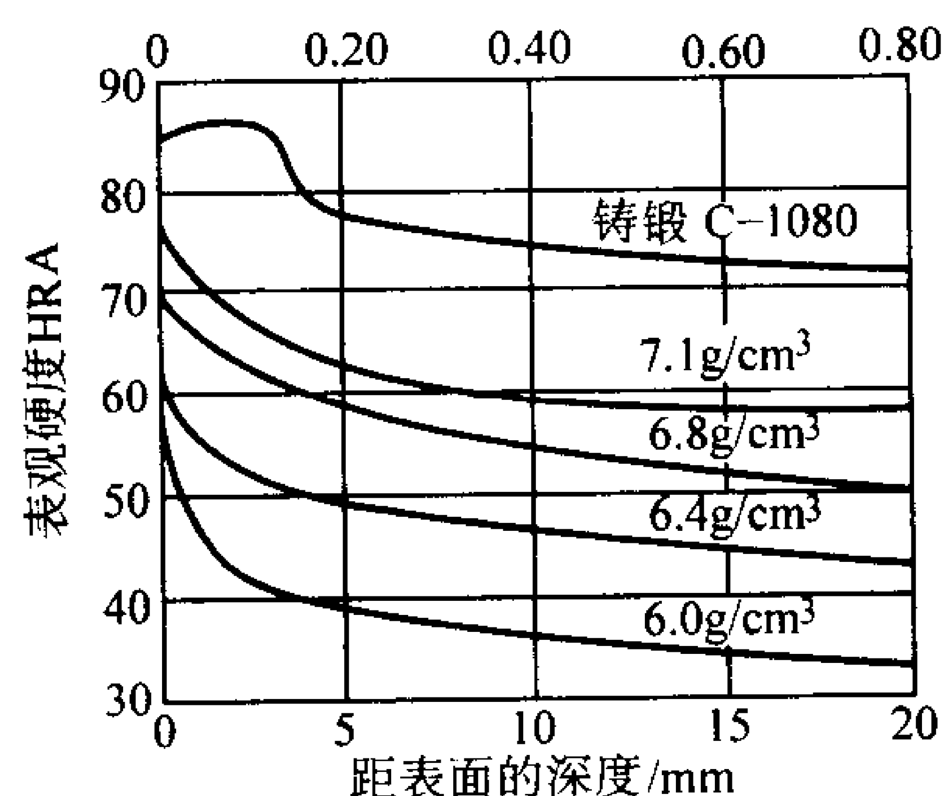


图5.1-1 烧结碳钢与铸锻C-1080碳钢由试样表面到内部的硬度分布

烧结钢试棒是用雾化铁粉混入0.90%石墨，经压制、烧结而成，密度为6.0~7.1 g/cm³。于870℃中性气氛中奥氏体化30 min后水淬。从淬火端每隔2.5 mm测量一点

(2) 孔隙对硬化层深度的影响

具有连通孔隙的烧结钢零件的表面硬化工艺，如渗碳、碳氮共渗和氮碳共渗，由于气氛气体的快速渗入，对工艺的控制十分敏感。这些高碳势气氛由零件外表面通过孔隙表面扩散进入内部，造成在外表面下迅速渗碳至有效深度，以及表层/心部过渡区的消失。烧结低碳钢渗层深度与密度的关系曲线见图5.1-2。烧结钢渗碳层的深度随密度增大而下降。低密度烧结钢渗碳时，渗碳气体通过连通孔隙以分子扩散方式向零件心部渗透，而通过碳原子扩散的作用不大；高密度烧结钢的连通孔隙很少，当密度达到7.2 g/cm³ 后，连通孔隙几乎都已封闭，阻止渗碳气体的直接渗入，渗碳方式主要是通过碳原子扩散的形式进行。当对密度小于6.8 g/cm³ 的烧结钢进行渗碳时，由于渗碳性气氛通过零件内部的连通孔隙而使整个零件变脆，故一般要求渗碳的烧结钢零件密度不低于7.0 g/cm³。图5.1-2表明适于表面硬化工艺的最佳密度应控制在大于或等于7.2 g/cm³ 范围。为提高零件表面密度，可用表面滚压、精整、整形、喷砂、切削加工等方式，或采用氧化处理和硫化处理来封闭孔隙，从而得到薄而明显的渗碳层。

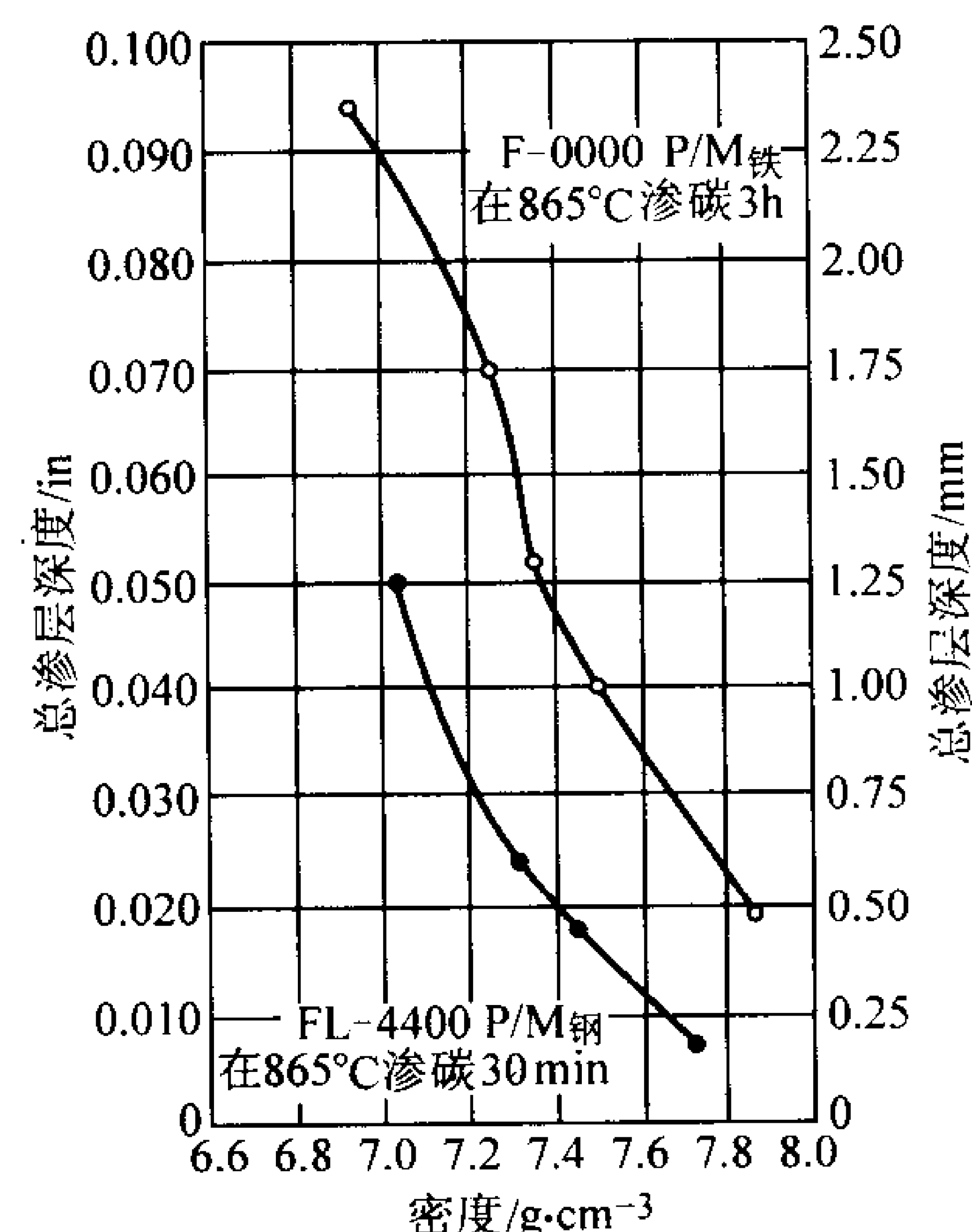


图5.1-2 渗碳处理后烧结低碳钢密度对渗层深度的影响

渗碳工艺：865℃，0.95%碳势，F-0000保温3 h，油温80℃；FL-4400保温30 min，油温150℃

烧结低碳钢表面硬化的主要目的是提高硬度、耐磨性，维持心部的韧性和弹性。这样，便可给予齿轮和其他高强度零件最佳的综合力学性能。但当碳势失控时，这类零件可能非常脆，还会出现淬火后的变形。

(3) 烧结钢组织不均匀性的影响

烧结钢是以几种纯元素粉末或予合金粉末为原料进行混合后而制成时，由于未经熔炼，而烧结过程以固相烧结为主，粉末颗粒之间进行扩散均匀化，使得烧结钢在微观结构上存着化学成分和显微组织不均匀的特点。这种特点以及孔隙的存在，使烧结钢与铸锻钢相比，其过冷奥氏体稳定性较

低，淬硬性较差。在热处理过程中，烧结钢的组织变化规律，基本遵循铁-碳相图，以及三元或多元相图。但显微组织不均匀造成材料组织不是完全按相图中对应成分点的直线改变，而是按成分点附近区域的成分改变，呈多种组织共存的非平衡状态。

1.2 合金元素在烧结钢热处理中的作用

合金元素在烧结钢热处理中的作用以及对材料性能的影响与铸锻钢类似，但对应于相同的加入量，合金元素的影响程度却大不相同。如果合金元素是以纯元素状粉末混合加入的，因其微观分布不均匀，对材料组织、性能的影响要明显小于以予合金粉末状加入的情况。

（1）碳含量的影响

选择热处理工艺来提高烧结钢的强度时，碳含量是最关键的变量。碳含量是受加入到粉末混合物中的石墨量和烧结过程中的气氛控制的。烧结钢的抗拉强度和硬度随碳含量增加而增大，在0.8%碳的共析成分点达到了顶峰。碳含量高于这一数值时，将在晶界处和沿孔隙通路形成网状碳化物，引起材料脆化和强度减低。硬度取决于零件的材料基体、密度和合金元素含量。强度最大值的获得取决于显微组织，这种组织应该是在零件表面含有大量的马氏体，但在心部含有足够的能提高韧性的相变组织。

图5.1-3所示为碳含量对Fe-0.45%P烧结钢抗拉强度的影响，试样是烧结后，在碳势为0.85的吸热式气氛的密封淬火炉里再次加热到845℃保温15 min，于油中淬火，然后在175℃回火2 h。由图可以看出，随着碳含量增加，强度呈增高趋势，在碳含量0.40%～0.50%时强度值最高。伸长率随材料的碳含量增加而减小。为确保淬火后强度的增加，应使心部的马氏体含量小于70%，其余为珠光体（这部分珠光体能改善材料的冲击强度和抗断裂性）和贝氏体的混合物。

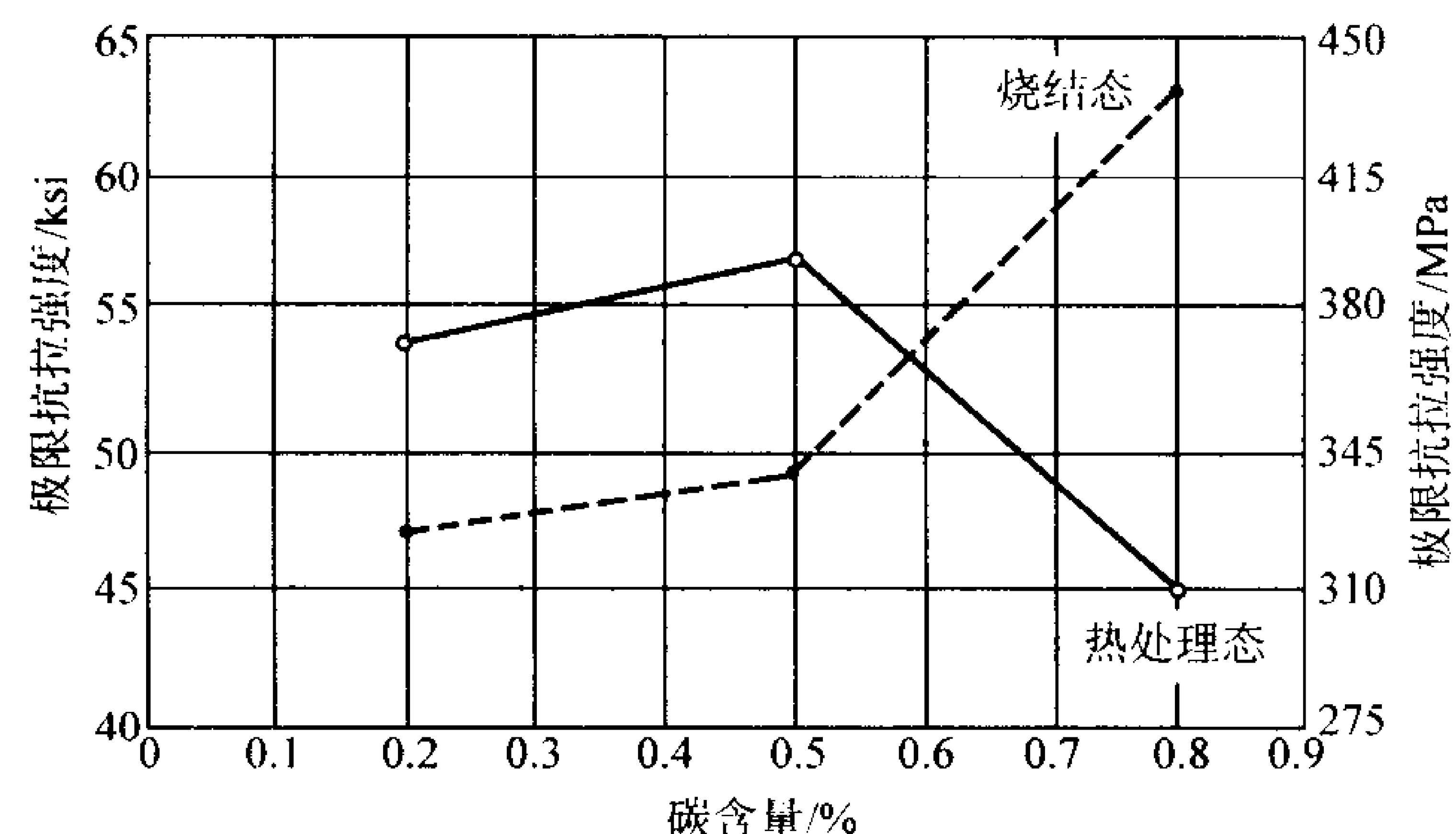


图5.1-3 碳含量对Fe-0.45P烧结钢强度的影响（密度6.8 g/cm³）

当烧结钢中加入了镍、钼、铬和铜等合金元素时，最佳碳含量可以相应降低。在烧结钢中，最常用的合金元素是铜和镍。

（2）铜含量的影响

加入Cu可以增加材料烧结后的表观硬度和抗拉强度。热处理后，Cu增高表面硬度，但因其产生的脆化影响而减低了韧性和强度。Cu含量与化合碳之间的关系示于图5.1-4。Fe-C成分在淬火-回火后，强度峰值出现在烧结时的共析成分点附近，碳含量大约0.65%。烧结钢中加入铜时，随着碳含量增至大约为0.5%，强度增加更为明显。热处理后，随着铜含量增加，最佳强度值也出现在低碳含量范围。

（3）镍含量的影响

镍能提高烧结后材料的抗拉强度，但效果不如铜。然而在热处理后，镍却使材料强度明显增加。由元素粉末混合粉制成的含镍烧结钢组织的非均匀性是产生这种现象的原因之

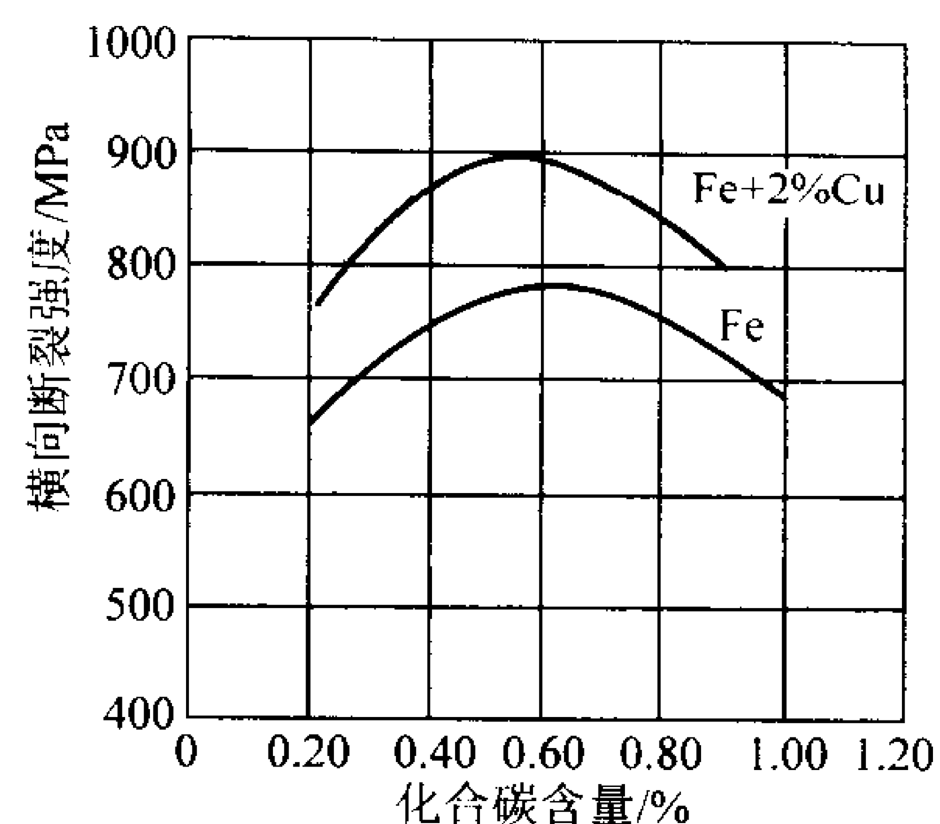


图5.1-4 铜含量和碳含量对烧结钢热处理强度的影响

（密度6.8 g/cm³）

一。在通常的烧结温度1 120℃下，铜形成液相，并与铁形成固溶体，使强度和硬度显著增加。镍的熔点较高，与铁进行固态扩散，形成了部分合金化铁围绕着富镍“岛”这样的双相显微组织。淬火处理后，基体变为马氏体，但富镍区仍为奥氏体，结果强化了基体并保持一定的韧性和延展性。如图5.1-5所示，通过合金化，烧结钢的淬透性随Cu和Ni含量增加而显著提高。所有的试样烧结后在850℃奥氏体化2小时后淬火。加入2.5%Cu时，可以看到表面硬度明显增加。加入Ni时，表面硬度略有增高，但在硬化层深度上增加显著。在很多需要最佳的硬度和淬透性的合金成分中都同时含有Cu和Ni。

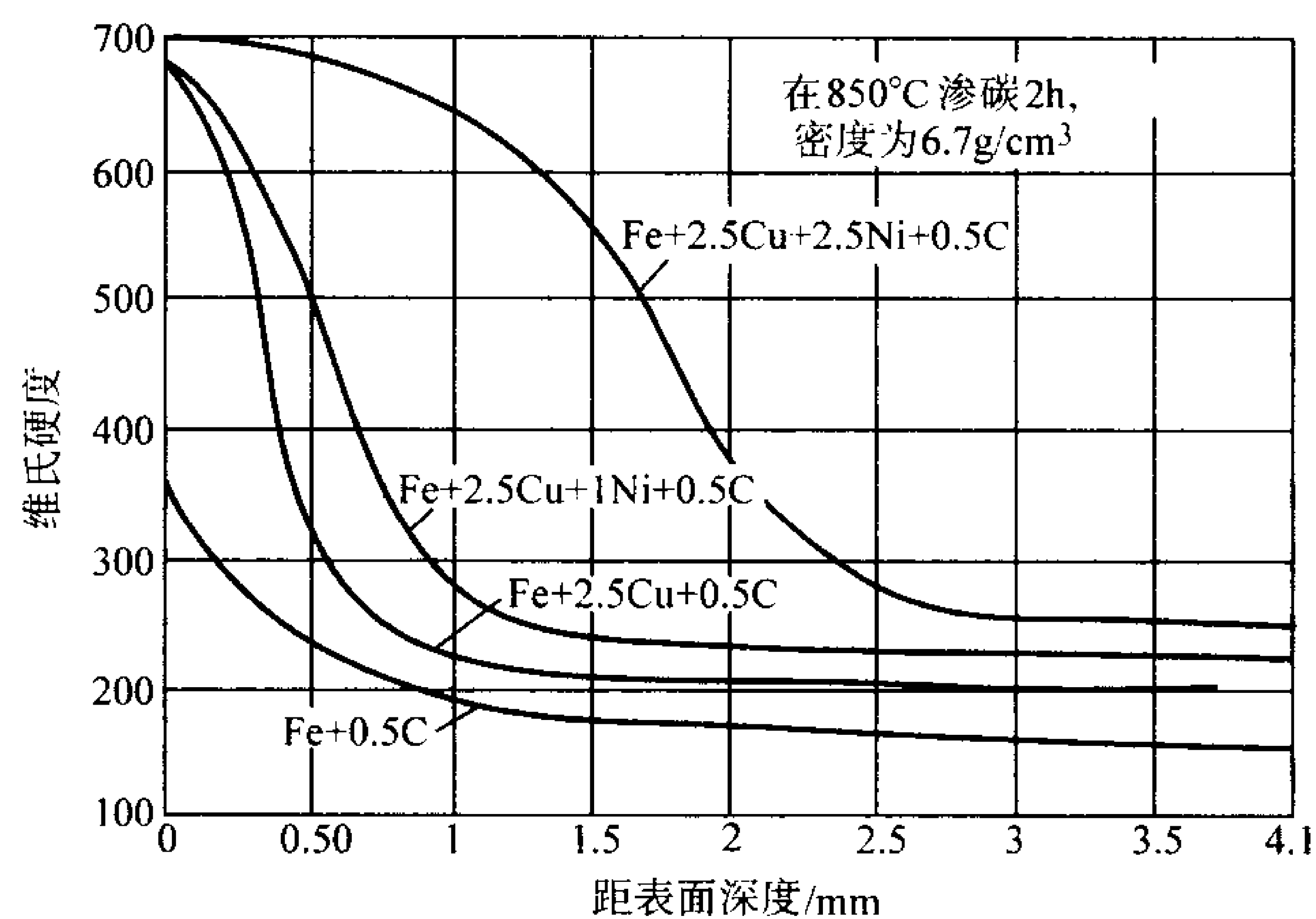


图5.1-5 铜含量和镍含量对烧结钢淬透性的影响

（试棒压坯密度6.7 g/cm³）

（4）预合金化/扩散合金化的影响

预合金化是在铁中加入Mn、Ni、Mo和Cr等提高淬硬性的元素，使得粉末材料完全合金化，以改善材料热处理后的力学性能。部分合金化则是通过铁与部分合金化元素的氧化物进行共还原，形成扩散合金化铁。与预合金化相比，部分合金化的优点在于改善了压制性，在给定压力下，可获得较高的压坯密度。

在旋转疲劳实验中（RBF），发现这些合金在高密度时较预混合的烧结钢的疲劳强度要高。这些合金被较多地用于高强度并需要疲劳强度和抗冲击性能的场合。

图5.1-6为淬火后两种不同密度的烧结钢疲劳强度与抗拉强度的比较。如图所示，疲劳强度的增加主要是由于密度增大，以及预合金化Ni形成的复合显微组织（回火马氏体和富Ni奥氏体）。

在高强度的使用场合通常需要用高密度烧结钢零件，一般选择预混合、预合金化和扩散合金化粉末。零件形状和所需要的工艺往往对粉末有专门的要求。如需要后续加工，则

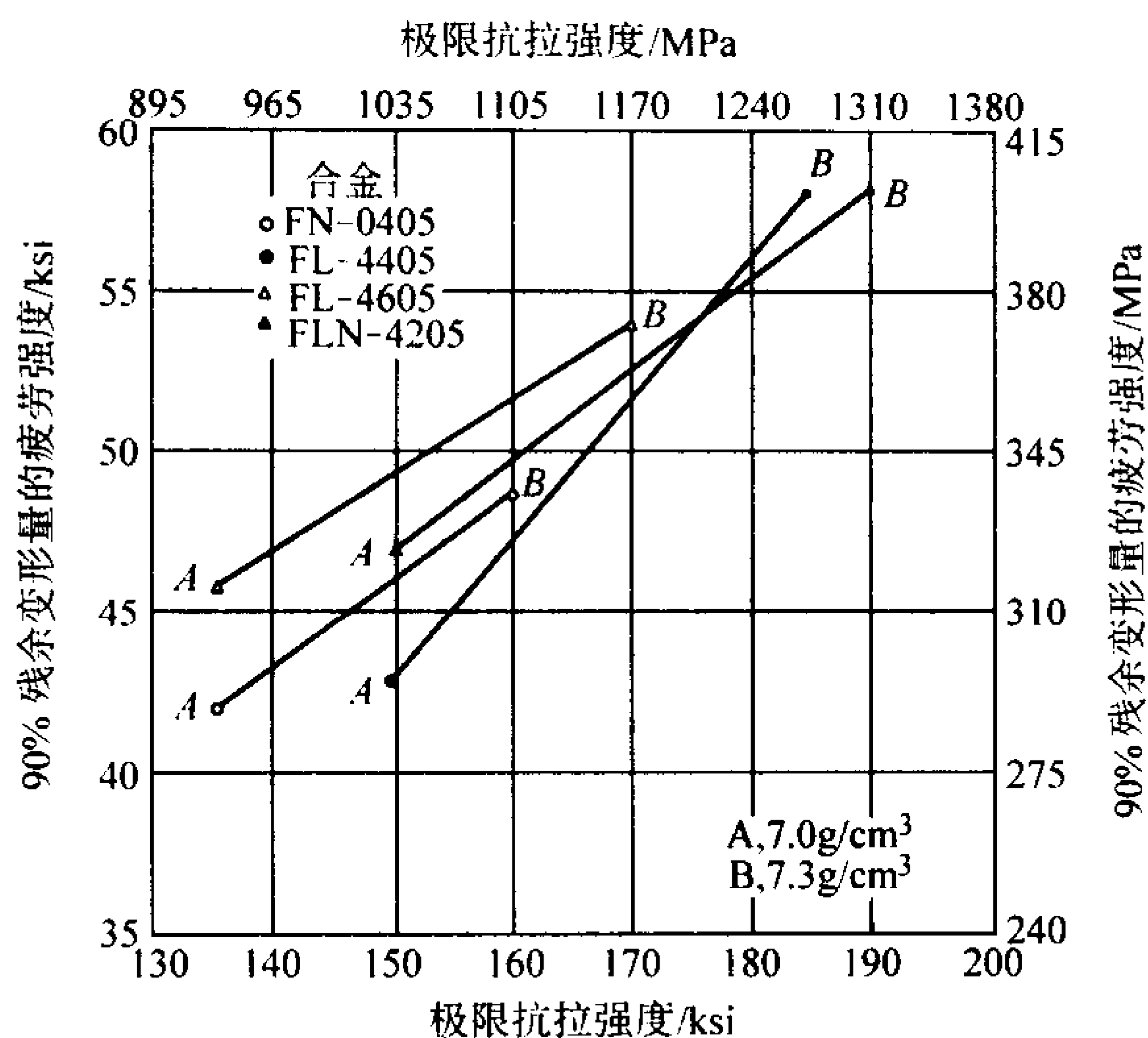


图 5.1-6 合金元素含量对热处理后低碳烧结钢疲劳强度的影响

合金的淬火硬度不能过高，以便提高可加工性。对这些工艺要求都要考虑零件的成本，也包括热处理的费用。尺寸精度的变化取决于基体粉末类型、密度以及工艺条件。

图 5.1-7 列出了 3 种类型粉末在给定密度与不同石墨添加量下的尺寸变化，每种材料的横向断裂试样都是在 N_2 加 10%H_2 气氛保护下于 1 130℃烧结 30 min 后从 870℃淬火，油冷并在 180℃回火 1 h。如图所示，是否发生重大的变化，取决于粉末的类型和石墨添加量的多少。

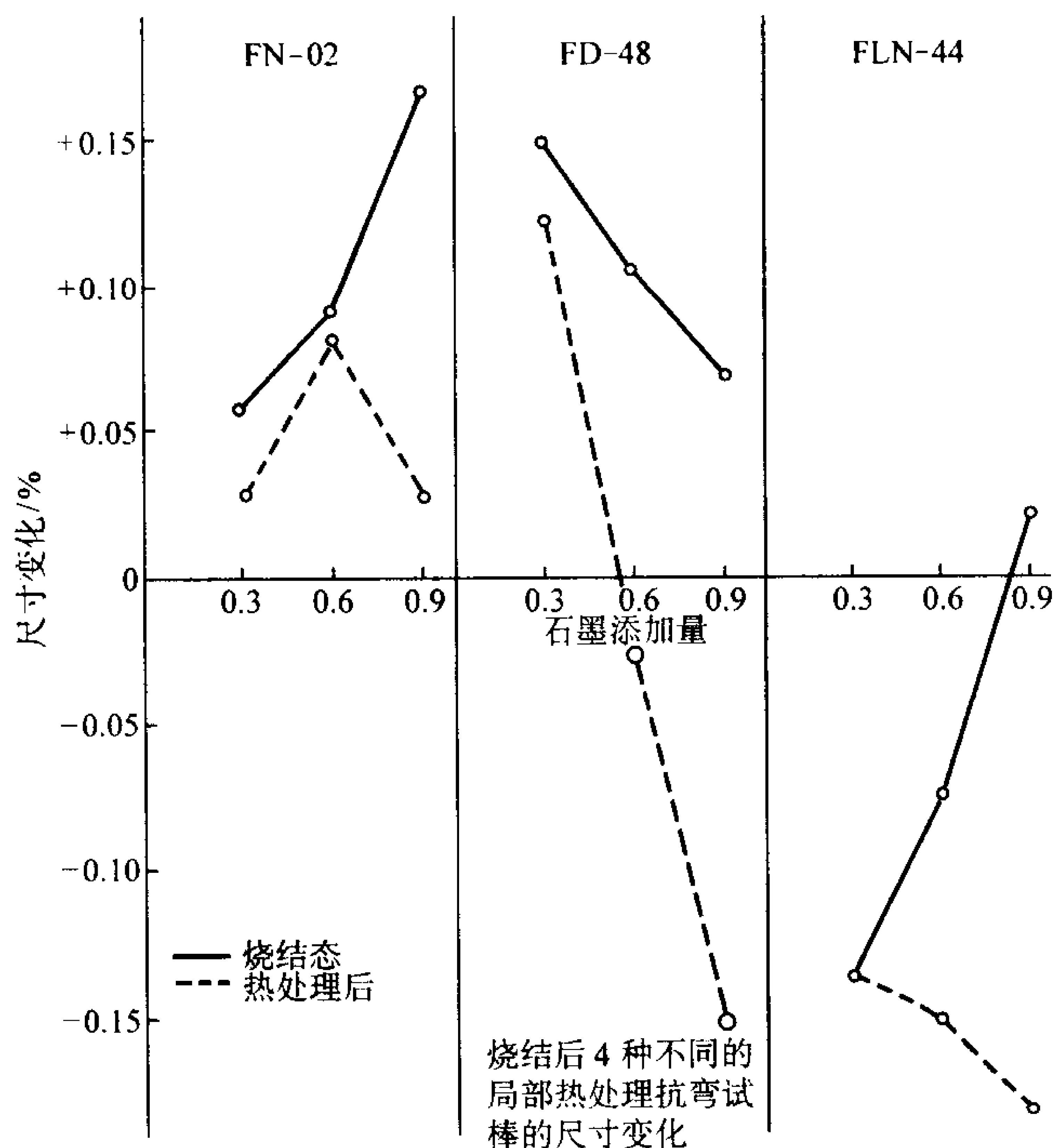


图 5.1-7 碳含量和热处理工艺对烧结钢试棒尺寸的影响

（密度 7.0 g/cm³）

(5) 烧结工艺的影响

为获得烧结钢的最佳热处理性能，烧结工艺也是重要的影响因素。表 5.1-1 列出了性能比较，这些数据是根据 FL-4405 合金通过压制、烧结，二次压制二次烧结，以及二次压制二次烧结与高温烧结获得的。可以看出，二次压制二次烧结与高温烧结得到了高密度，在热处理后，材料性能能够获得显著改善。

表 5.1-1 密度和烧结工艺对 0.85Mo-0.13Mn-0.4C 烧结钢热处理性能的影响

烧结工艺	密度/g·cm⁻³	烧结温度/℃	烧结态极限抗拉强度/MPa	热处理态极限抗拉强度/MPa	夏比冲击吸收功/J	表观硬度HRC	碳含量/%	
							表面	心部
压制、烧结	7.02	1 120	515	1 205	16	47	0.83	0.57
二次压制二次烧结	7.42	1 120	635	1 380	27	53	0.77	0.44
二次压制二次烧结和高温烧结	7.46	1 285	690	1 535	47	56（表面）	0.73	0.40

注：烧结气氛为 N_2/H_2；热处理工艺为 900℃渗碳 2 h，于油中淬火并 175℃回火。

2 烧结钢的热处理工艺

2.1 烧结钢的整体淬火－回火

烧结钢零件的整体热处理主要是淬火－回火。这种热处理工艺主要为了提高零件的耐磨性和改善心部强度。烧结钢零件一般含碳 0.5%～0.8%，密度通常超过 6.8 g/cm³。大多数烧结钢零件常用周期密封淬火炉（而不是连续网带炉）进行热处理。因为产品具有最终形状，所以在加热过程中不能相互接触或碰撞，否则会引起变形和软点。广泛用于热处理的气氛，用甲烷和空气燃烧而成并控制碳势的吸热性气氛。由于气氛快速渗透到零件内部连通孔隙，在工艺温度相当低及处理周期相当短时，碳的扩散也非常快。

对中等到高密度（6.8～7.2 g/cm³）零件，更宜选择周期密封淬火炉，以便于控制炉温曲线。使用这种设备，零件能摆放在专门工装中，使加热淬火时零件变形最小，而且碳势的控制也很精确。很多新型炉设计都有内部自动升降操作设备以改变淬火的热负荷。

当零件需要较深的淬硬层深度时，可使用搅拌油冷。搅拌油冷的冷却速率较快。负载大小也是获得零件硬度均匀的限制性因素。大多数密封淬火炉的设计能力是每 4 L 淬火油处理 0.5 kg 钢件，对于烧结钢，最好使用 11.5～15 L 淬火油来冷却 0.5 kg 零件。为获得均匀的热处理性能，应尽量避免过载。

回火用于减少零件内因快速淬火和马氏体相变产生的热应力与组织应力，这种应力如不去除，会增加烧结钢零件的脆性和缺口敏感性，使之较易断裂。这种应力随零件密度增大而增加。所有密度大于 6.7 g/cm³ 的零件淬火后，都应回火。建议烧结钢的回火温度范围为 150～200℃。在 200℃以上回火，会改善淬火零件的韧性和断裂性能，提高抗拉强度和冲击强度。但在这一温度范围内回火炉应该对淬火油挥发所引起的大量的烟雾有专门措施，以减少对大气的污染。回火也用于减少烧结合金钢快速淬火时产生的奥氏体。这种奥氏体的影响表现在材料的尺寸变化和硬度变化。通过低温冷冻处理（低于－100℃）数小时，可使残余奥氏体转变成马氏体。通常要在 200℃进行二次回火，以消除新形成的马氏体内应力。图 5.1-8 表示了在淬火后回火温度对 FLA205 烧结合金抗冲击性的影响。

2.2 烧结钢的感应淬火

直齿圆柱齿轮、锥齿轮、带花键槽轮毂以及凸轮都是应用粉末冶金技术制造的典型零件。这些零件的某些部位需要具有坚硬、耐磨的表面，同时保留烧结基体的延展性。感应

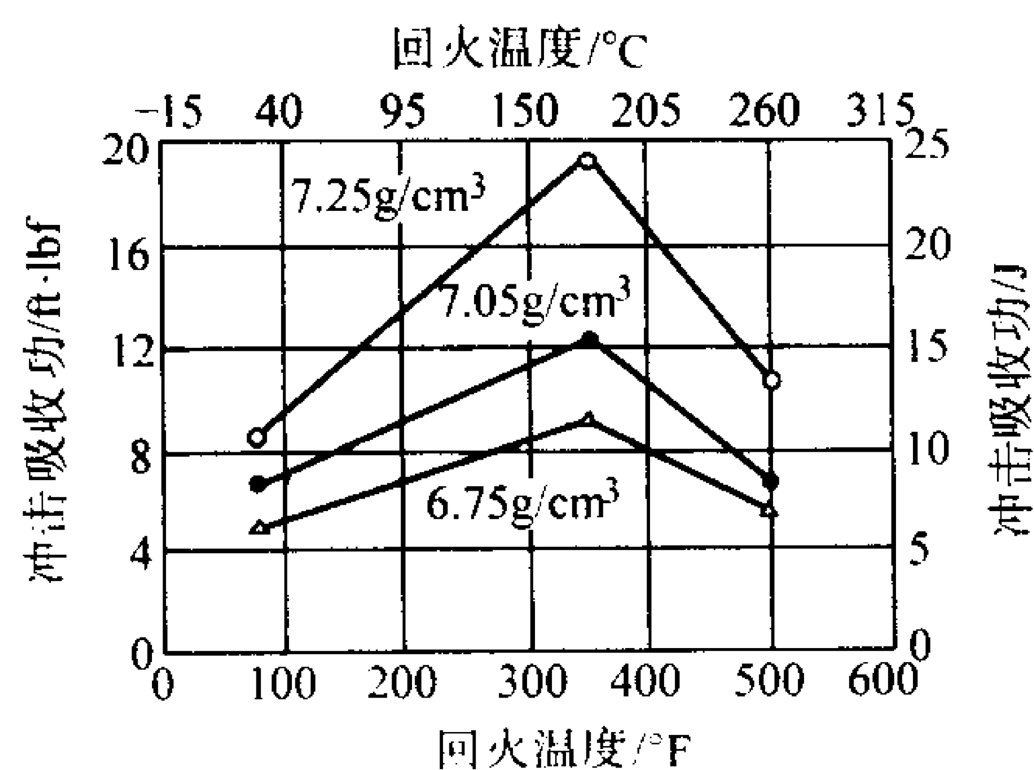


图 5.1-8 烧结钢密度和回火温度对冲击吸收功的影响

淬火一般可满足这类需求的。可采用自动生产线，以减少操作程序。由于孔隙的存在，影响了粉末冶金材料的感应加热，所以与同样成分的铸锻材料相比，烧结钢一般需要较高的功率或较长的加热时间，才能达到给定的淬火深度。与铸锻钢相似，感应淬火主要受化合碳含量、合金元素含量和表面脱碳的影响。粉末冶金零件则主要受表面脱碳的影响。传统的带式烧结炉，可能使零件在离开保温带、从 1 100℃缓慢冷却到 800℃的过程中发生脱碳。新近的烧结炉设计有能够通过控制进入这一转变区冷却的装置，补偿脱碳问题。

多数情况下烧结钢零件的感应淬火是用水基冷却剂，其中含有一些种类的防锈剂，以防止零件内部腐蚀。零件密度大于 90% 才能进行感应加热。随着密度减低，材料的电阻率增加，磁导率减小。基于这一原因，粉末冶金件的表面硬化常使用带高速喷液淬火的整体淬火线圈。

2.3 烧结钢的渗碳和碳氮共渗

烧结钢的渗碳和碳氮共渗这两种表面处理工艺最常用于那些承受频繁循环负载和表面黏着磨损的零件。这些零件需要表面硬度高与心部具有韧性、延展性相结合。大多数高负载的齿轮都需要进行这些处理。

渗碳和碳氮共渗处理可用于高密度预合金化或部分合金化烧结钢零件，这些零件的碳含量低于 0.5%。孔隙度高于 10% 的零件不宜于进行这些处理，这是由于大量连通孔隙会使碳迅速渗透零件，增加了零件的脆性。

在锻造钢中，表面处理后零件表面硬度均匀，有效渗层深度通常是用测量 50HRC（513HV）的深度来确定的。显微硬度能精确地表明锻造钢横截面剖面上的硬度分布，但对于烧结钢则可能产生误差。烧结钢中表面下的孔隙能影响硬度读数。对表面下的每个渗层深度，至少取 3 个读数，取平均值确定实际渗层深度。图 5.1-9 表明，对于 3 种不同密度的 Fe-Cu 合金，真空渗碳过程中，孔隙对实际渗层深度的影响。

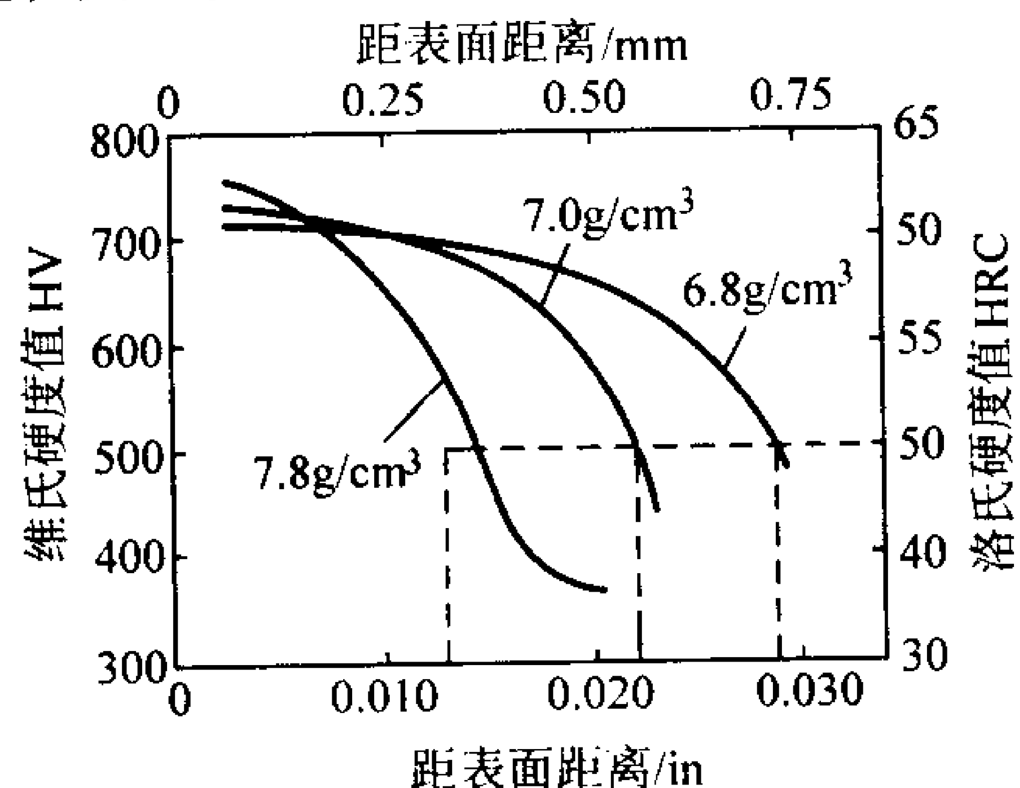


图 5.1-9 孔隙度对 Fe-Cu 烧结钢真空渗碳后有效渗层深度的影响

碳氮共渗一般是采用具有一定碳势的气氛，并在其中加入氨气以分解出活性氮原子。氮与碳同时扩散到烧结钢中，可延缓淬火的临界冷却速率，提高淬硬性。这有利于产生较为一致的表面硬度曲线，改善粉末冶金材料的耐磨性。碳氮共渗的工艺温度通常低于渗碳温度。与渗碳相比，碳氮共渗改善了零件的尺寸控制，减小了零件变形。加入氨时要小心，因为过量的氮扩散进内部孔隙，会引起脆化和强度减低。

碳氮共渗是浅渗层处理。渗层深度一般不大于 0.5 mm。基于这一原因，处理时间相当短，通常仅需 30 ~ 45 min，主要决定于工艺温度、所需渗层深度以及密度。渗碳是工艺的第一步，随之加入氨。处理温度取决于烧结钢的成分和密度，通常为 870℃。

在上述处理中，控制碳势是关键。为维持零件中碳的分布，一般规定碳势为 1.0% ~ 1.2%。为减少可能产生的混合相和残余奥氏体，通常的办法是保持碳势 0.85% ~ 0.95%。然而在烧结钢零件中，由于气体通过孔隙的快速渗入，在零件表面很难保持均匀的碳含量。

2.4 烧结钢的氮碳共渗

氮碳共渗作为粉末冶金零件的硬化处理工艺，正在越来越多地替代其他处理方式而得到广泛应用。气态氮碳共渗是一种表面处理工艺，在一定条件下，氮、碳可以扩散进入低碳烧结钢的表面，这点与碳氮共渗有些类似，但在较低的处理温度（570 ~ 630℃）以及气氛成分方面，该工艺与前述工艺不同。碳氮共渗（780 ~ 870℃）是用吸热性气氛为基体，添加 NH_3 作为氮源，而氮碳共渗是用 NH_3 作为基体气氛，加入各种碳氢化合物作为碳源。这种工艺可以使用各种类型的设备，如周期式箱式淬火炉、井式炉以及真空离子渗氮炉等。在氮碳共渗温度范围内，不发生奥氏体转变，因此关键是减少零件在油淬时可能发生的变形。氮和碳以一定的浓度扩散进零件表面，并在其表面形成氮化铁薄层，在金相观察时显示出白亮层。该白亮层提供的高硬度和润滑性改善了零件耐磨性。这种工艺的应用，能使钢表层的摩擦系数与未处理前相比降低一半。氮化层改善了零件表面耐黏着磨损性能。随后的氧化过程也能够提供耐蚀性和耐磨性。

由于气态氮碳共渗依靠扩散过程，所以应用于粉末冶金零件时，密度影响很大。如果氮从孔隙表面渗入并形成氮化物，会发生体积膨胀和脆化。基于这一原因，粉末冶金零件的密度应为理论密度的 92%。只有采用温压或复压工艺，才能达到这一密度水平，也可使用价格较低的蒸汽处理作共渗前的封孔处理，来解决这一问题。

离子氮碳共渗能够使零件保持良好的精度。在处理过程中零件被置于真空室中由离子轰击直接或间接加热。这种工艺常常用于象同步齿毂、凸轮翼等零件的生产中。应用辉光离子，将离子轰击到零件表面，并且使表面的氮、碳离子浓度和氮的扩散更为均匀。其内部孔隙表面的氮化很少，因此发生在气体氮碳共渗中的体积膨胀和脆化，在离子氮碳共渗中不明显。

氮碳共渗工艺可用于烧结密度超过 6.9 g/cm³ 的铁及预合金粉制取的零件。低于这一密度，零件中孔隙的变化会导致不均匀的尺寸变化，烧结铁横向断裂试样在各种氮碳共渗工艺处理后的尺寸变化见图 5.1-10。

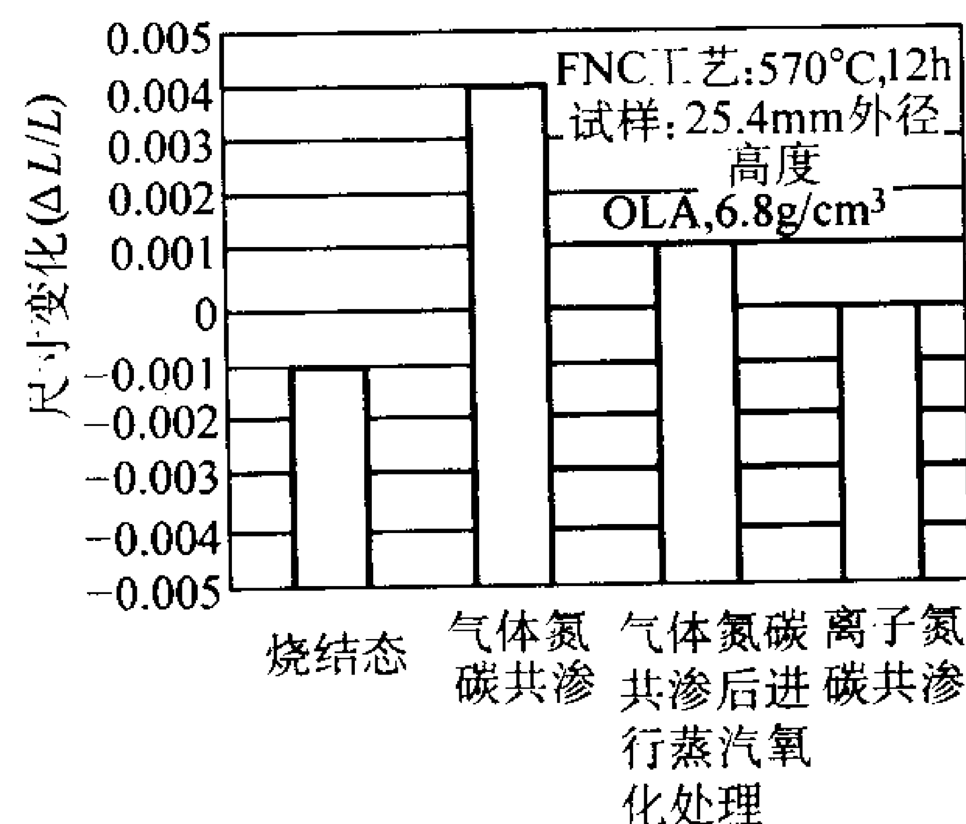


图 5.1-10 经不同氮化工艺处理后烧结铁的尺寸变化

对铁素体进行气体氮碳共渗工艺最适于用在要经受滑动摩擦磨损的零件上。因为坚硬的氮化物层相当薄，这种工艺不应用在高压应力或抗冲击负载的零件上。

经氮碳共渗的零件表面会形成 ε 相，该相具有相当于锉刀的硬度（大于 60HRC），硬度值的高低还取决于钢中的合金元素含量。由于氮碳共渗处理温度较低不会发生相变，因此零件可以空冷而不降低硬度。氮碳共渗还改善了烧结钢零件的强度对缺口的敏感性，而且不会因孔隙吸收油造成污染。图 5.1-11 是两种低碳烧结钢在氮碳共渗后的疲劳强度。

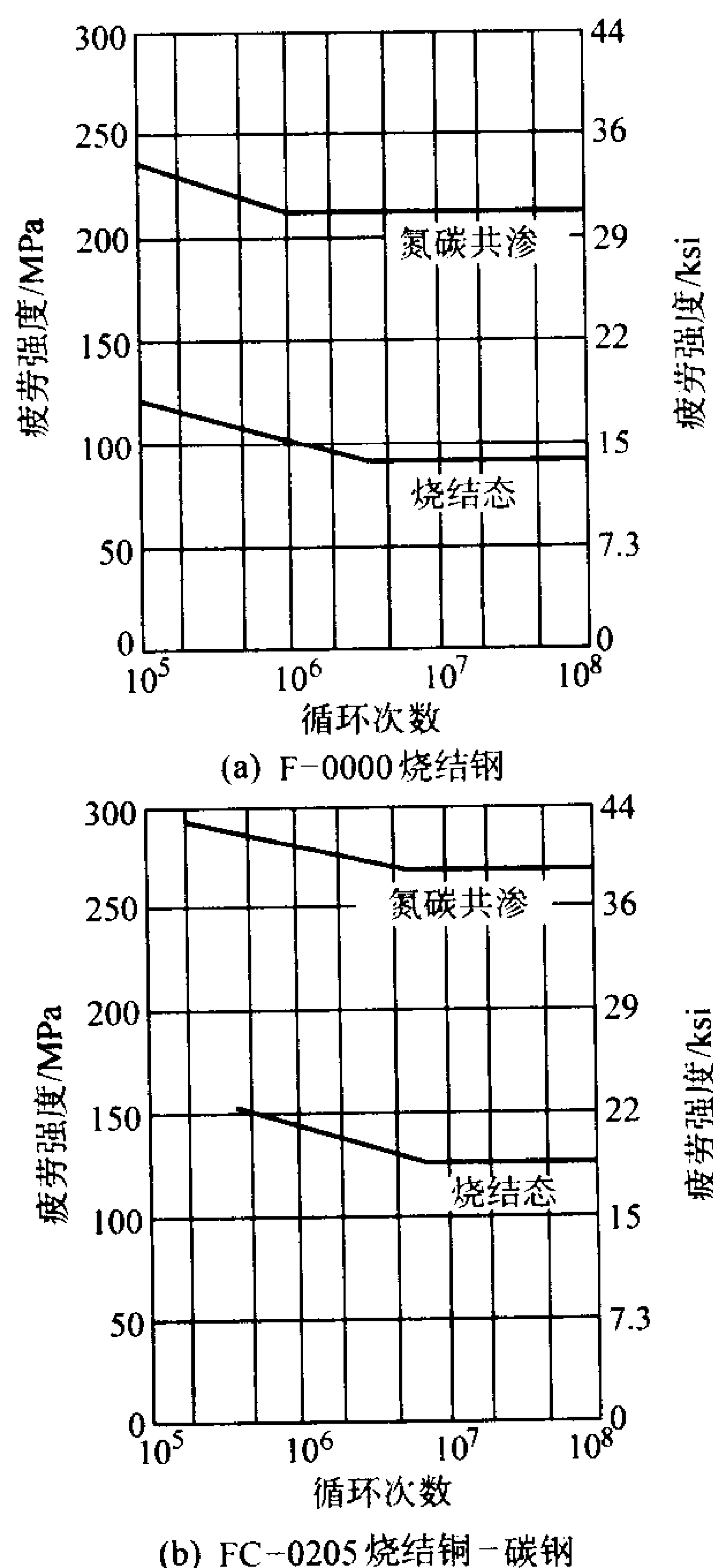


图 5.1-11 氮碳共渗对低碳烧结钢缺口疲劳强度的影响

2.5 烧结硬化

使烧结钢由烧结温度冷却而发生马氏体相变的工艺称为烧结硬化。这样，零件在烧结后便可获得所需的高强度和高硬度。这种工艺对于大批量生产的零件成本是最低的，因为烧结后不需要热处理。

这种工艺需要用预合金化粉末。为获得烧结零件的最佳组织和性能，最重要的影响因素是冷却过程中合金转变为马氏体和/或贝氏体的能力。

各种商用钢材中常加入 0.25% ~ 1.0% Mn，以增加普通碳钢的强度和硬度。Cr 也是常见的强化元素，但几乎不用于预合金化粉末中，因为很难除掉颗粒表面形成的氧化铬，而氧化又会阻碍颗粒间的扩散。Mo 和 Ni 常用于低合金烧结钢，因为其氧化物易还原。这些元素在提高强度和韧性上证明是非常有效的。烧结硬化需要控制烧结后从奥氏体相区（1 120 ~ 1 290℃）的冷却速率。决定合金烧结硬化能力的因素是，600℃和 150℃之间的冷却速率，这包含各种烧结钢马氏体相变的起始点（M_s 点）温度、合金元素含量、混合料成分。最常用的合金粉是 4600 型粉末加入铜和碳。

烧结硬化钢的最佳显微组织是表层的马氏体大于 90%，而心部组织的马氏体小于 70%。这种组织结合了零件表面的硬度和心部的韧性，而没有油淬后的高应力集中。

因此，了解冷却速率和合金成分是非常重要的，这可以提供具有给定质量、密度的零件所需要的淬硬性。在标准网带烧结炉中，对于给定的零件密度，为获得淬硬性，需要采用 4600 合金中加入 0.2% Cu 和 0.9% C 的成分。对于有效提高冷却能力的新型烧结炉，可以使具有较低的合金含量的烧结钢获得同样水平的淬硬性。有一种简单的试验方法，能够用于测定却速率、密度、合金含量对烧结材料的硬度和组织的影响，把热电偶埋在不同质量和密度的圆柱型试样的表面和心部，另一个热电偶被固定在网带上，用于在已知温度和带速下测量炉内的环境冷却速率。剖开这些试样，确定在热电偶定位处的组织和硬度，以构成图 5.1-12 的曲线。该图为 4600 型合金的结果。对于各种混合成分的不同密度的合金，根据给定的使用条件，能构造出相应的组织 - 硬度 - 冷却速率图，以便选择最低成本的材料。除了成本最低以外，烧结硬化还有以下几个优点：

1）能够很好地控制显微组织，提供最佳性能；

2）孔隙不含油，对环境无污染；

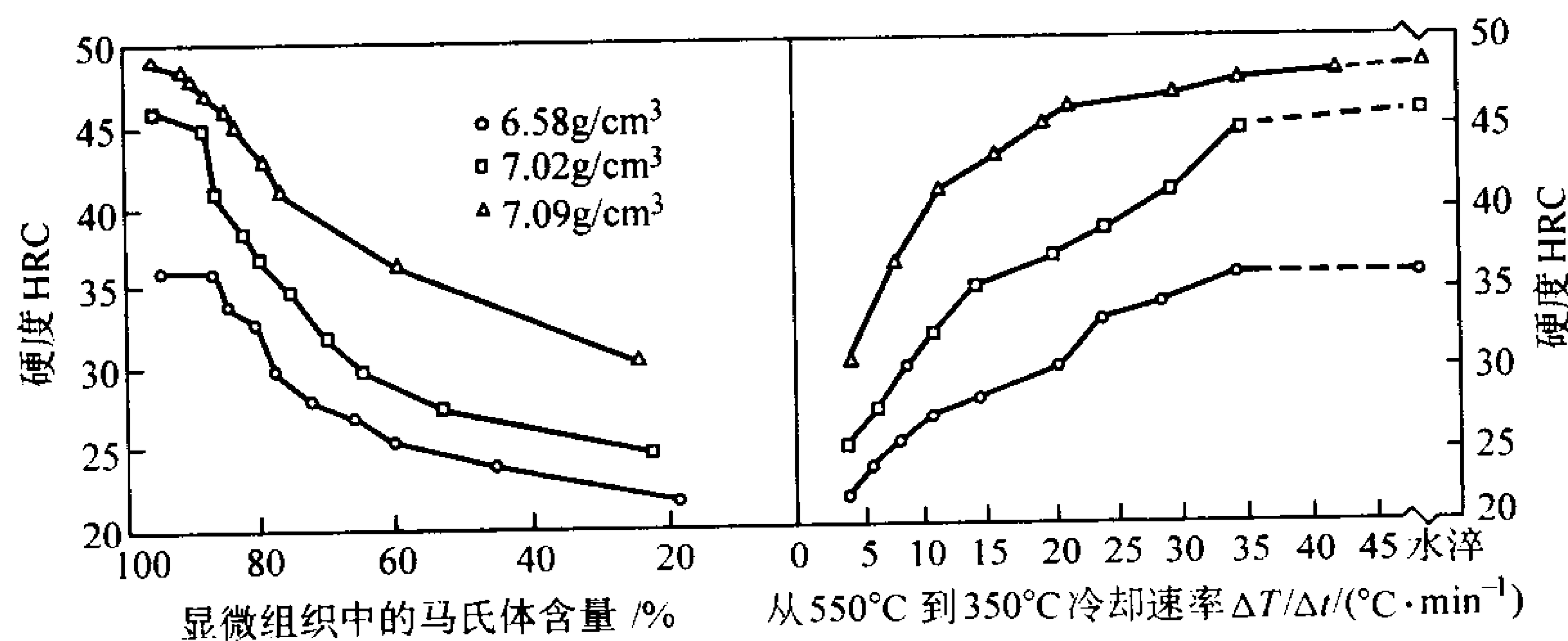


图 5.1-12 用于确定烧结钢淬透性的冷却速率 - 硬度 - 显微组织图

3）与油淬相比，复杂形状零件的变形小。

4）改善尺寸稳定性，并能保证大批量生产的产量和质量的稳定。

烧结硬化的主要缺点是零件的成分需要高碳含量，才能获得必要的淬硬性。高碳含量降低了烧结钢的力学性能。表 5.1-2 为 4600 合金加入 0.5%C 并经淬火 - 回火后，与该合金加入 0.8%C 并经烧结硬化后的性能对比结果。烧结硬化合金需要随后回火处理，以获得最佳硬度和韧性的结合。

表 5.1-2 淬火 - 回火 4600 烧结钢（0.5%C）和烧结硬化的 4600 烧结钢（0.8%C）的性能比较

处理方式	材料	密度 /g·cm^{-3}	极限抗拉强度/MPa	表观硬度 HRC
淬火-回火	FL-4600-120HT	6.95	895	34
烧结硬化	FLC-4608-90HT	7.00	700	31

2.6　烧结钢的水蒸气处理

很多粉末冶金零件通过水蒸气处理可以改善耐磨性、耐蚀性和密封性。在这种工艺中，烧结钢零件在水蒸气气氛中被加热到 510℃ ~ 570℃，在孔隙表面形成一层黑色的带有磁性的氧化铁。其化学反应为



$$3Fe + 4H_2O\,(\text{水蒸气}) \longleftrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2\,(\text{气})$$

严格地讲，水蒸气处理不能看作为热处理，因为在基体中没有发生组织转变。在这一工艺中，Fe_3O_4 形成于连通孔中，作为第二相充满孔隙。Fe_3O_4 具有相当于 50HRC 的硬度。

水蒸气处理主要工艺参数为温度、时间和水蒸气压力。要注意防止氢氧化物和低价氧化物，像 FeO 和 Fe_2O_3 的形成。表面氧化物的粘着力是需要控制的重要因素。粘着力强烈地受该温度下处理时间的影响。当处理温度高于 570℃、处理时间超过 4 h，会发生表面氧化层的散裂和剥落。表面氧化层的最大厚度应不超过 7 μm。大于 7 μm，由于表面拉应力的增加，会发生剥落。

推荐水蒸气处理工艺条件如下：

1）清洗零件以去掉任何油污或润滑剂，这些物质可能会在切削加工、精整或最终的操作过程中被吸附在孔隙中。

2）清洗松散装筐中的烧结件，把装置放入炉中预热到 315℃。

3）在空气中加热烧结件直至装载物中心部位也保持稳定在设定的温度。

4）通入压力为 35 ~ 105 kPa 的过热水蒸气，炉子至少净化 15 min。

5）提高炉温到要求的蒸汽处理温度，保温时间不得长于 4 h。

6）完成处理后，将炉温降至 315℃，当零件达到这一温度时，可停止通气，卸出零件。

水蒸气处理后打开炉门时应注意，处理过程中产生的氢气可能在此时点燃。建议先充入氮气置换完炉内气氛后再卸出零件。

上述工艺参数是对应于标准井式炉。网带式连续烧结炉在开发用于生成致密的氧化物薄膜方面是很有局限性的，设备必须密封以防空气污染或形成不稳定氧化物以及发生变色。

水蒸气处理后的粉末冶金钢，其延展性显著降低，这是由于形成 Fe_3O_4 产生了内应力。在水蒸气处理高碳烧结钢时要十分小心，因为这些内应力可能引发显微裂纹，损失部分延展性。水蒸气处理工艺允许的最高碳含量为 0.5%。

应用这一工艺提高强度和硬度时，烧结密度是一个重要参数。基体材料的耐磨性的增高取决于氧化时的有效孔隙度。随着密度增加、形成的氧化物量下降，从而减小了由于水蒸气处理而增加的表观硬度的增大幅度。烧结钢的情况见图 5.1-13。通过用坚硬的第二相充填孔隙，烧结钢的压痕硬度显著增高。

图 5.1-14 表明：低碳烧结钢水蒸气处理后横向断裂强度显著增高，但对于高碳烧结钢（0.8%C），增加的幅度较小。

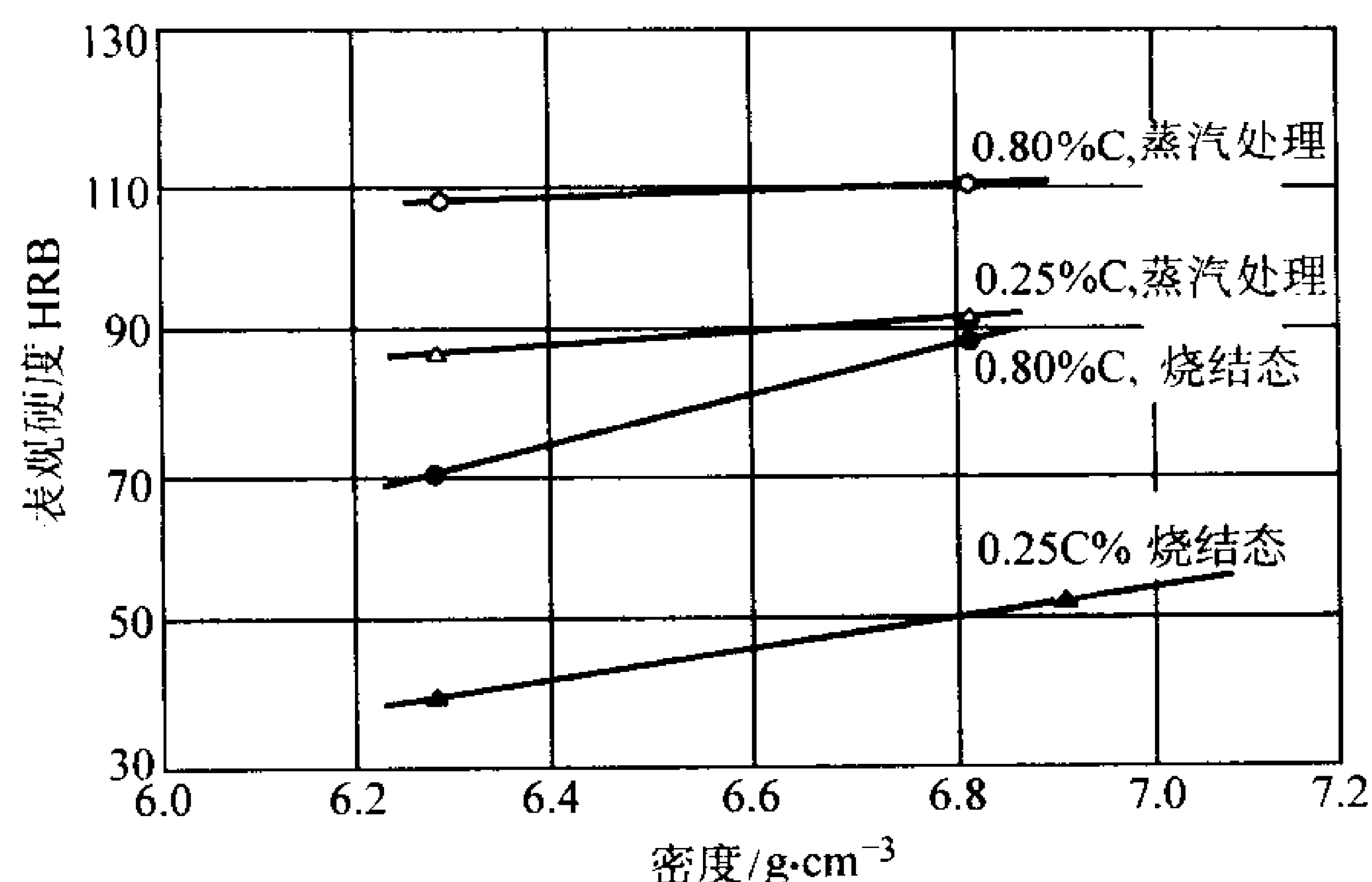


图 5.1-13　蒸汽处理对烧结碳钢表观硬度的影响

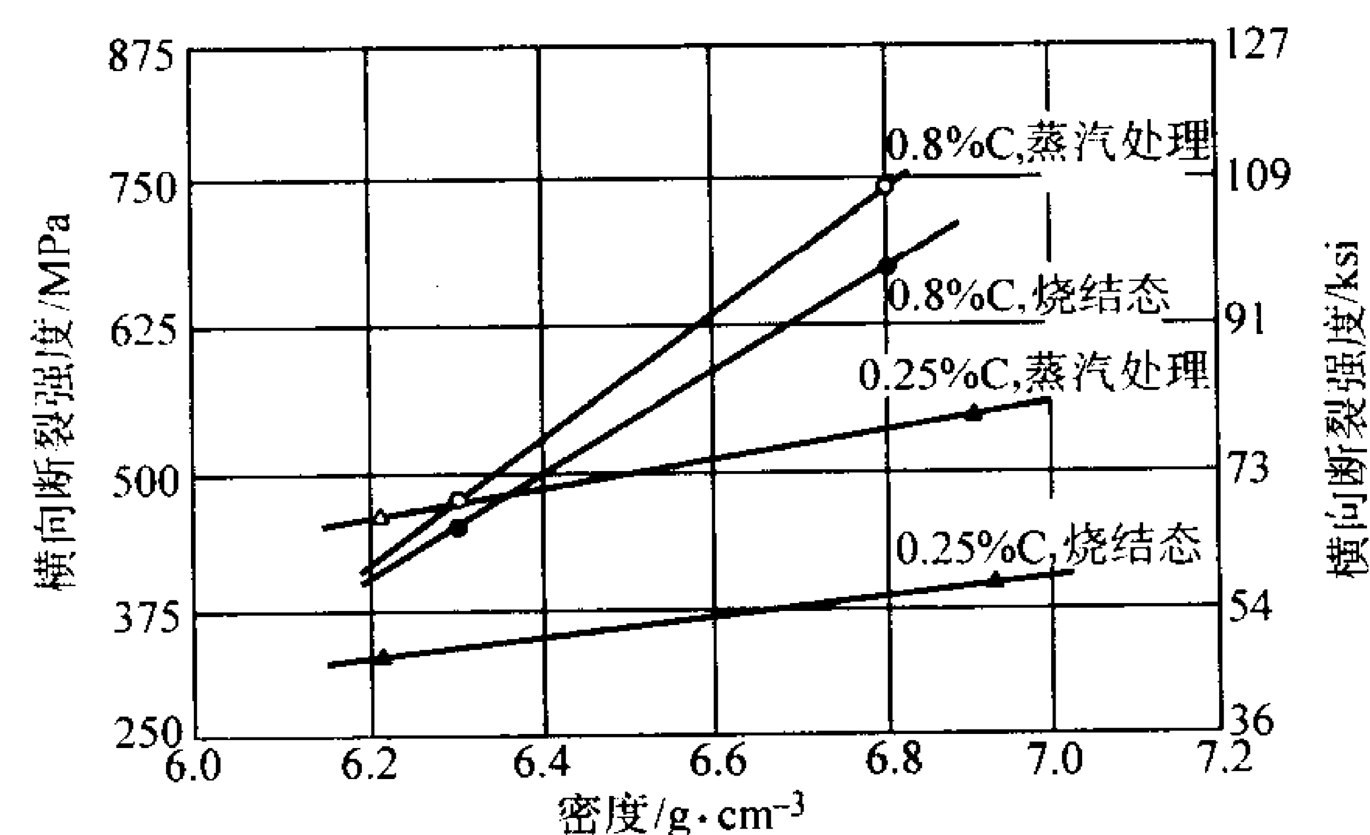


图 5.1-14　蒸汽处理对烧结碳钢横向断裂强度的影响

3　烧结钢的热处理指南

3.1　烧结钢热处理后的力学性能

美国 MPIF 标准仅列出了化合碳含量为 0.5% 的烧结钢的热处理性能。由于孔隙造成的脆性，使得 0.5% 成为获得最佳热处理性能的最高碳含量。图 5.1-15 示各种烧结钢淬火 - 回火后的极限抗拉强度，其烧结密度均为 7.0 g/cm³，图 5.1-15 所示为仅通过室温下压制成形，就可以获得最大的强度值。由图 5.1-15 可以看出，随着合金元素含量的增加，强度增高，预合金化粉烧结铁的性能一致性改善。然而强度的最大值出现在添加有镍的烧结铁中，这种材料的显微组织中有较软的富镍区存在，呈不均匀状态。这些富镍区分散在坚硬的马氏体基体中，二者共同提供了很高的强度和疲劳强度。

在很多情况下，热处理专门用于提高烧结钢零件的耐磨性，需要提高表面硬度。当其用于改善疲劳强度并需要很高的韧性时，则应适当选用不同的材料。图 5.1-16 示出在烧结密度 7.0 g/cm³ 下，各种烧结钢淬火-回火后的表观硬度。其中 FC-0205 烧结钢的表面硬度最高，经过液相烧结的这种材料，在淬火时形成富铜马氏体。为合金提供了最佳的耐磨性和硬度，但使其延展性有所降低。

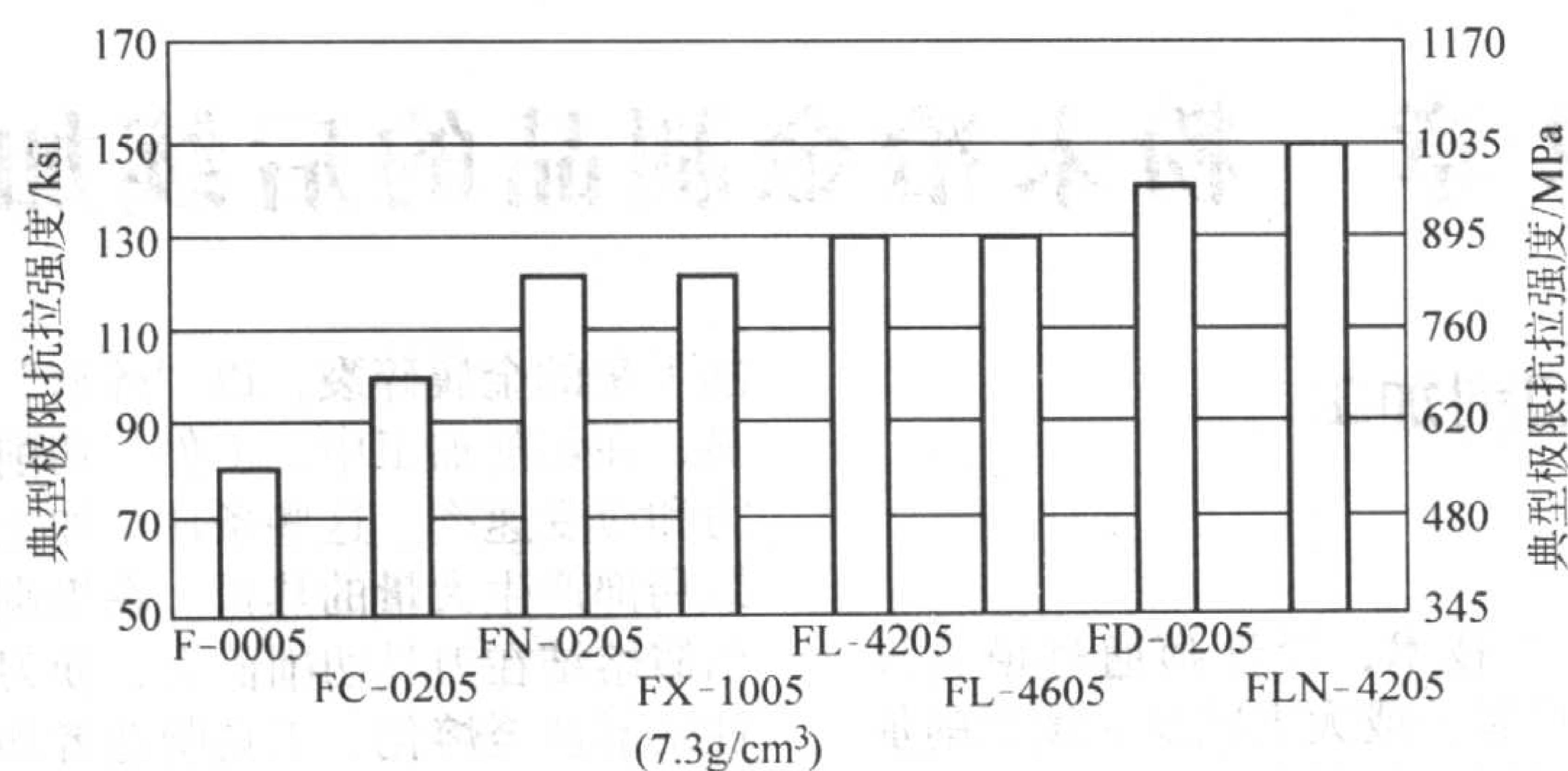
和铸锻钢相似，碳含量低于 0.8% 的烧结钢的淬硬性随着合金元素含量增大，并随碳含量增高而增加。然而烧结高碳钢非常脆，一般碳含量在 0.5% 左右材料性能最佳。图 5.1-17 示出了密度 7.0 g/cm³、碳含量为 0.5% 的几种烧结钢的淬硬性。如图所示，含有 0.9%Mo、4%Ni 的 FLN4-4405 合金淬硬层深度为 19 mm，这对于大多数现行生产的粉末冶金零件已经足够了。

3.2　烧结钢热处理注意事项

过去粉末冶金热处理专门用于改善零件的耐磨性，随着高压缩性粉末和高温烧结的应用，现在热处理也用来同时提高零件的疲劳性能。对于烧结钢零件的热处理，推荐以下准则：

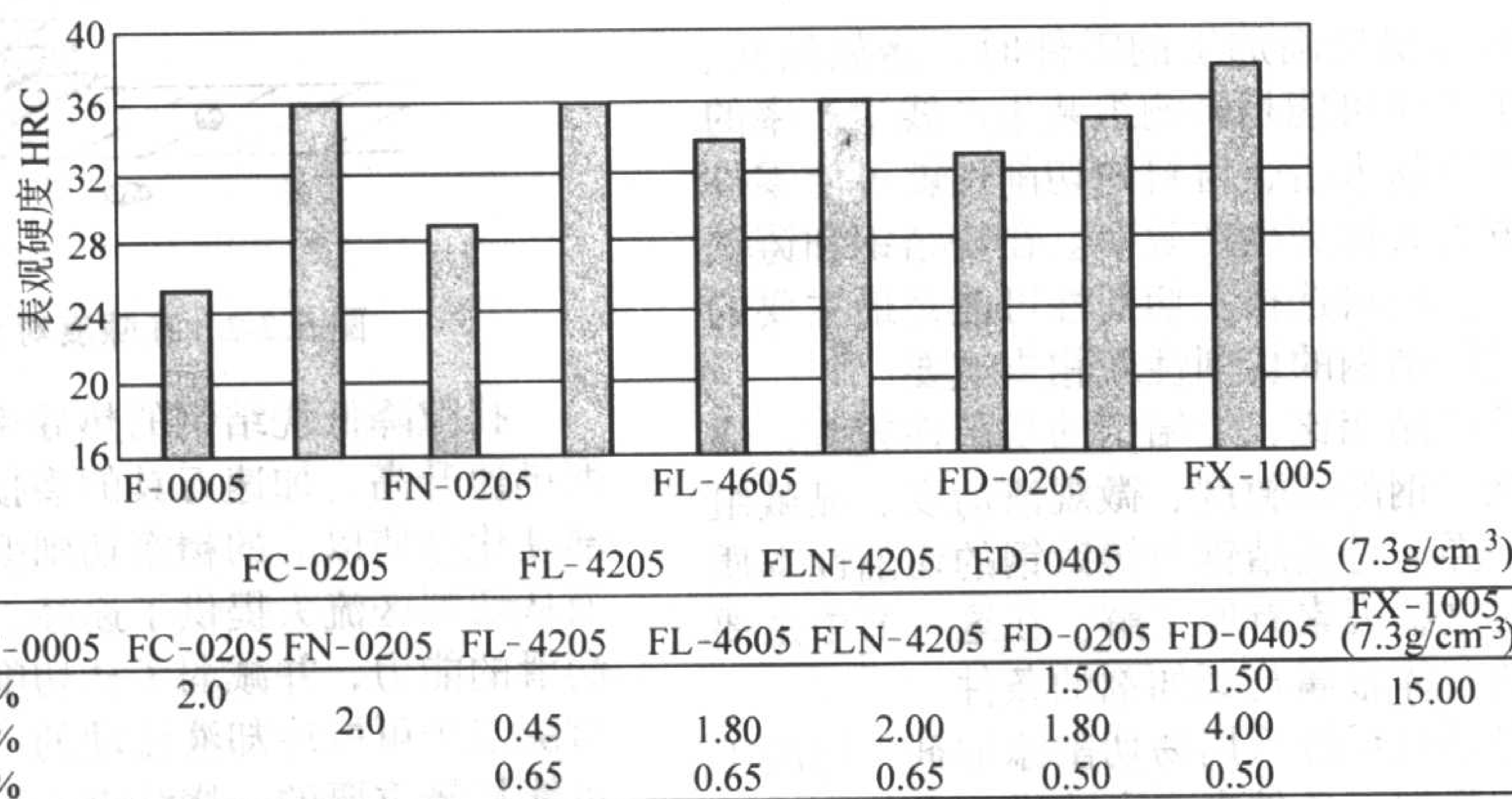
1）热处理前一定要将零件除油。在很多生产厂家，零件烧结后皆涂以防锈剂，有的在热处理前进行切削加工，使零件含有某些润滑剂，这些油脂在热处理时会污染气氛。

2）不能密集型装炉。零件过载会引起软点和变形，最好是将零件一层层单独摆放，快速搅拌淬火油，急冷度 H 为 0.7 ~ 1.0。



	F-0005	FC-0205	FN-0205	FX-1005 (7.3g/cm³)	FL-1205	FD-1605	FD-0205	FLN-4025
铜含量/%		2.0		15.00			1.50	
镍含量/%			2.0		0.45	1.80	1.80	2.00
钼含量/%					0.65	0.65	0.50	0.65

图 5.1-15　不同成分的热处理烧结钢的强度比较（密度 7.0 g/cm³）



	F-0005	FC-0205	FN-0205	FL-4205	FL-4605	FLN-4205	FD-0205	FD-0405	FX-1005 (7.3g/cm³)
铜含量/%		2.0					1.50	1.50	15.00
镍含量/%			2.0	0.45	1.80	2.00	1.80	4.00	
钼含量/%				0.65	0.65	0.65	0.50	0.50	

图 5.1-16　不同成分的热处理烧结钢的硬度比较（密度 7.0 g/cm³）

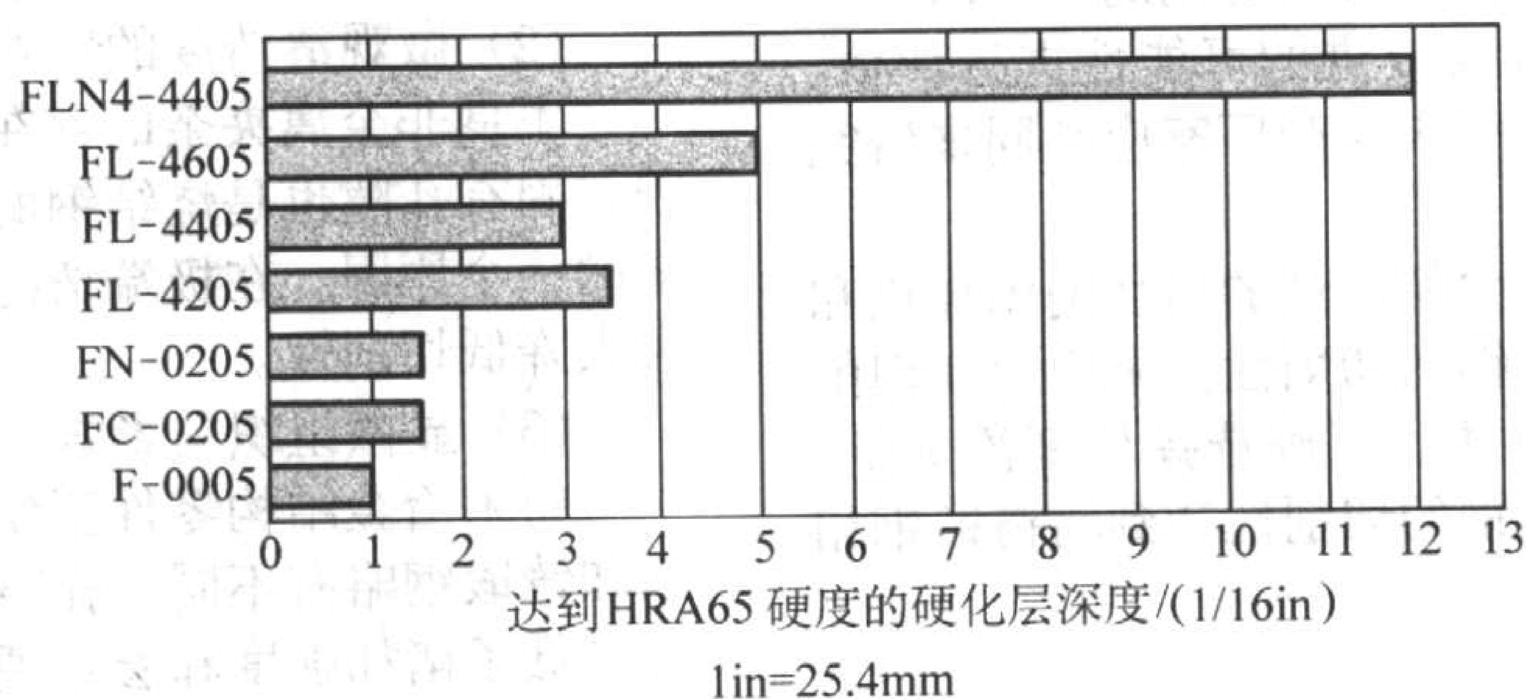


图 5.1-17　密度 7.0 g/cm³ 碳含量 0.5%的几种烧结钢的淬透性

编写：苏学宽（北京工业大学）
印红羽（北京市粉末冶金研究所）

第 2 章　粉末冶金制品的后续加工

1　烧结钢的切削性与切削加工

1.1　烧结钢的切削性

粉末冶金是一种近终形生产技术，设计师通过模具设计、模具移动和芯棒的运用，可省去或大大减少后续切削加工作业。这种通过减少切削加工提高材料利用率的能力是粉末冶金成功的关键。对于扩展粉末冶金的应用，改进材料的切削性正变得日益重要。

粉末冶金法虽然具有优异的成形能力，但粉末冶金材料在下列情况下需要进行切削加工：常规的大批量生产工艺不能成形横向孔或凹槽；定位或组装所需的精确表面有时也必须进行车削或铣削；另外，最终用户正在增加分总成的用量。

当零件生产者提供需要切削加工的零件时，诸如钻孔、攻丝或镗孔等切削加工工序可能是影响组装生产线生产率的限制性因素。因此，改进粉末冶金材料的切削性就可使零件生产者和最终用户双方大大提高生产效率。在烧结钢和铸铁之间进行竞争的场合，在材料选择上切削性可能是最主要的因素，从而，对于改进烧结钢的切削性就相当重要。

同与之竞争的铸锻产品相比，烧结钢的切削性较差，通常认为这主要是由于烧结钢的孔隙度、微观清洁度、显微组织等因素造成的。为了弄清楚烧结钢与铸锻钢的切削性本质上有什么不同，需要对这些因素有所了解。在这一节中主要讨论关于改进切削性的基体金属与添加剂的条件。

烧结钢的切削性可通过系统采用易切削添加剂、切削工具设计及研究最佳的切削加工条件来大大改进。在某些情况下，用熔渗或浸渗聚合物封闭孔隙也可显著改善烧结钢的切削性。当切削性是粉末冶金零件能否成功应用的关键时，在零件开发的早期就应对其切削性与改进的可能性进行评估，并且零件制造者、工具供应者和粉末生产厂家应共同来研究分析。

在这一节阐述了通过采用改善切削性的易切削添加剂和使用改进的切削工具来提高烧结钢的切削性。采用生坯切削加工是大大改进切削性的一种方法。正确选择切削添加剂、切削条件及切削工具可以使烧结钢的切削性达到与铸锻钢相同的水平。

1.1.1　切削加工过程

金属切削加工过程非常复杂。对铸锻钢和烧结钢的切削加工都进行过广泛研究。在切削过程中，诸如车削与拉削，切削工具是迎着金属的移动方向而运动的（图 5.2-1）。

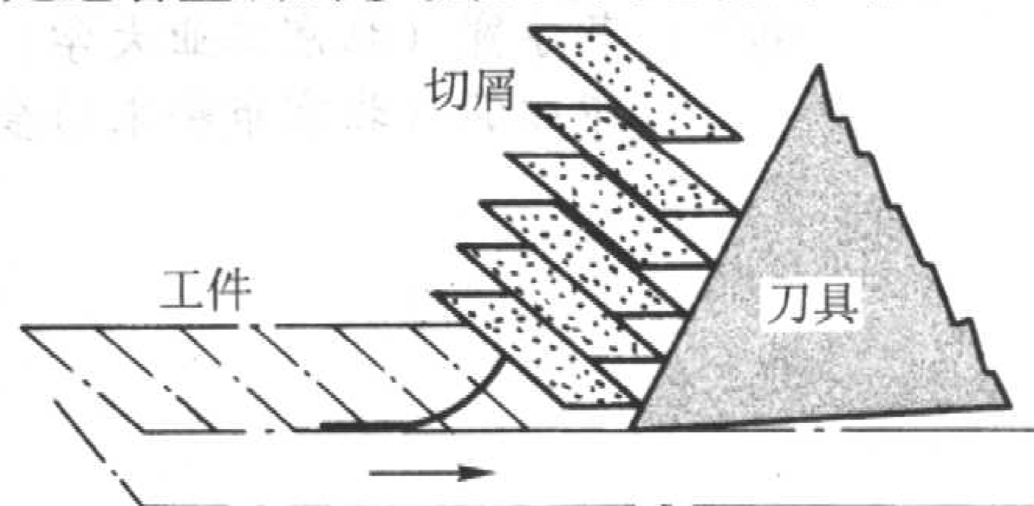


图 5.2-1　切削过程示意图

切削过程中，当刀具与工件接触时，在刀尖周围形成一复杂的应力场。这些应力会导致刀尖前方工件的碎裂。这种碎裂扩大并接连不断地使金属从工件上切削掉。金属层变形，通过刀具面进行流动，并移出切削区。最理想的是，切削下来的金属碎裂，以“碎屑”状易于从切削区除去。很明显，在切削加工中，工件、切削刀具及切屑都承受着高的应力和应变速率。这些条件，加上刀具和切屑间的摩擦，就导致局部产生大量的热量。在极端情况下，产生的热量可以使切屑熔结在刀具切削面上，使刀具或工件的表面产生局部塑性变形甚至熔化。工具制造者和工程材料开发者都力图在不牺牲材料其他性能的前提下改进切削加工性能。

（1）孔隙度的影响

烧结零件中孔隙的存在极大地改变了其切削加工过程。当刀具切削到工件中的孔隙时，切削就变成为断续的。这种对切削刀刃的连续不断地微小撞击会导致刀具比连续切削时更快地失效（图 5.2-2）。

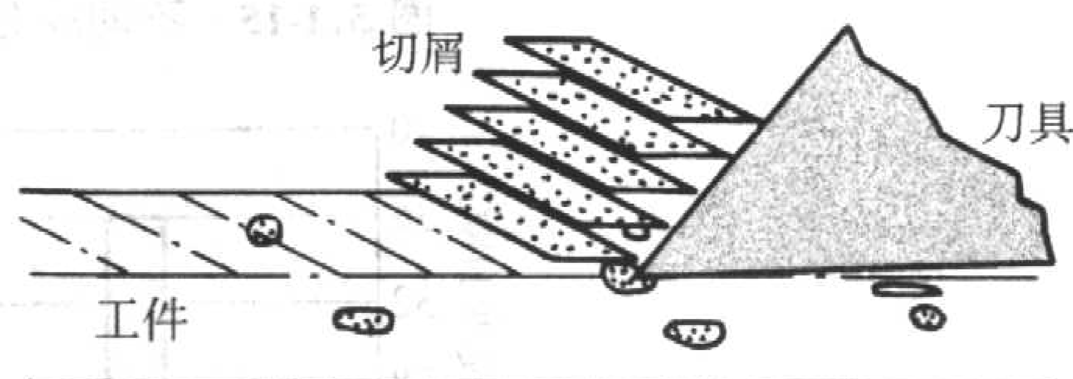


图 5.2-2　孔隙度对金属切削的影响示意图

孔隙降低烧结钢的热导率，从而使切削区和切削刃的温度迅速升高，加速刀具的磨损并使工件产生硬化。工件的局部硬化会使以后的精密切削变得比较困难。连通孔隙为切削液从切削区流失提供了途径，从而减弱了其对切削刃冷却与润滑的能力，并减弱了从切削区冲洗切屑的能力。这些性状对决定于可控冷却液流动的“扁钻”或“枪钻”的钻孔作业可能是最重要的。烧结钢中固有的孔隙和残留的原颗粒界会比锻钢具有大得多的表面积，这可能增大刀具和工件间的物理与化学反应，从而加速磨损。

（2）微观清洁度的影响

不良非金属夹杂的存在是导致烧结钢切削性差的一个原因。固有孔隙也是烧结钢的微观清洁度差和产生切削加工问题的一个原因。在极端情况下，氧化物或碳化物层的网络可大大降低切削性。

（3）显微组织的影响

粉末冶金结构零件所使用的烧结钢的显微组织 – 性能关系和铸锻钢略有不同。孔隙度对性能的最重要的影响是，大大降低了诸如强度和宏观硬度等力学性能。

烧结钢的密度和孔隙度对整体性能的强烈影响示于图 5.2-3 和图 5.2-4，它们表明了 F-0008、FN-0205 及 FC-0208 3 种应用最广的烧结钢的极限抗拉强度与硬度和烧结体密度的关系。

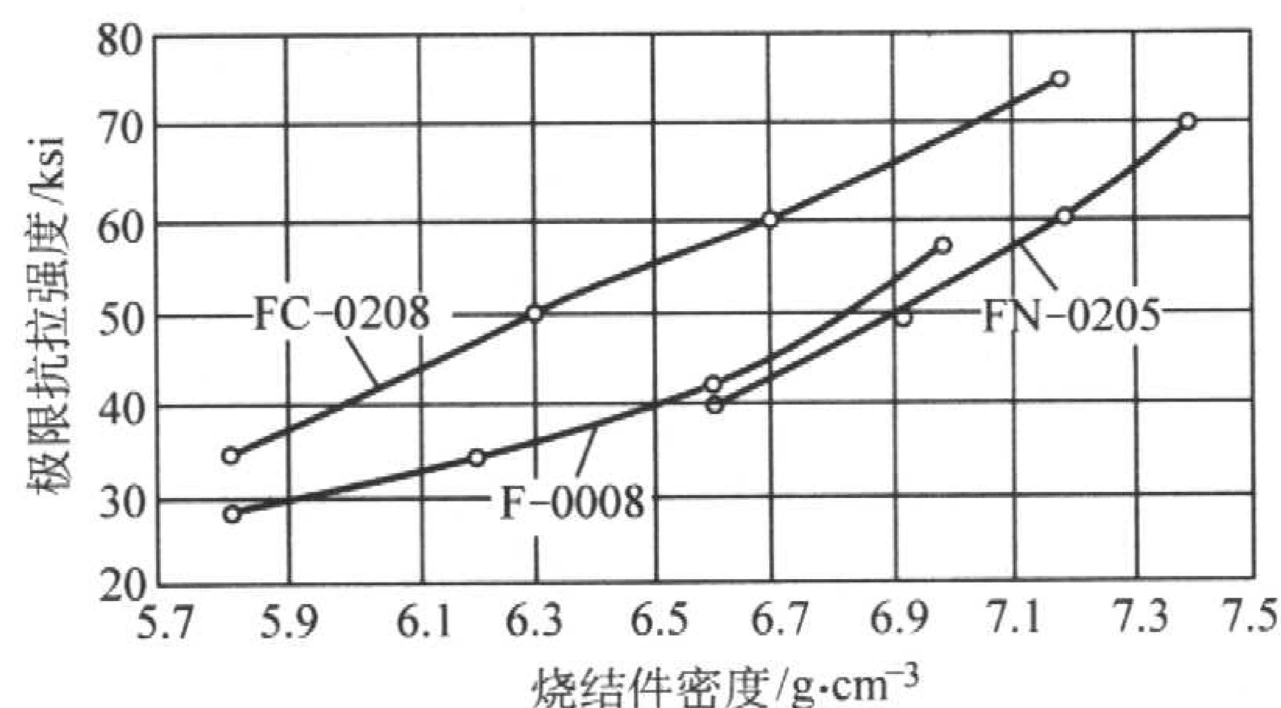


图 5.2-3　烧结钢的极限抗拉强度与密度的关系

注：1 ksi = 6.895 MPa，下同。

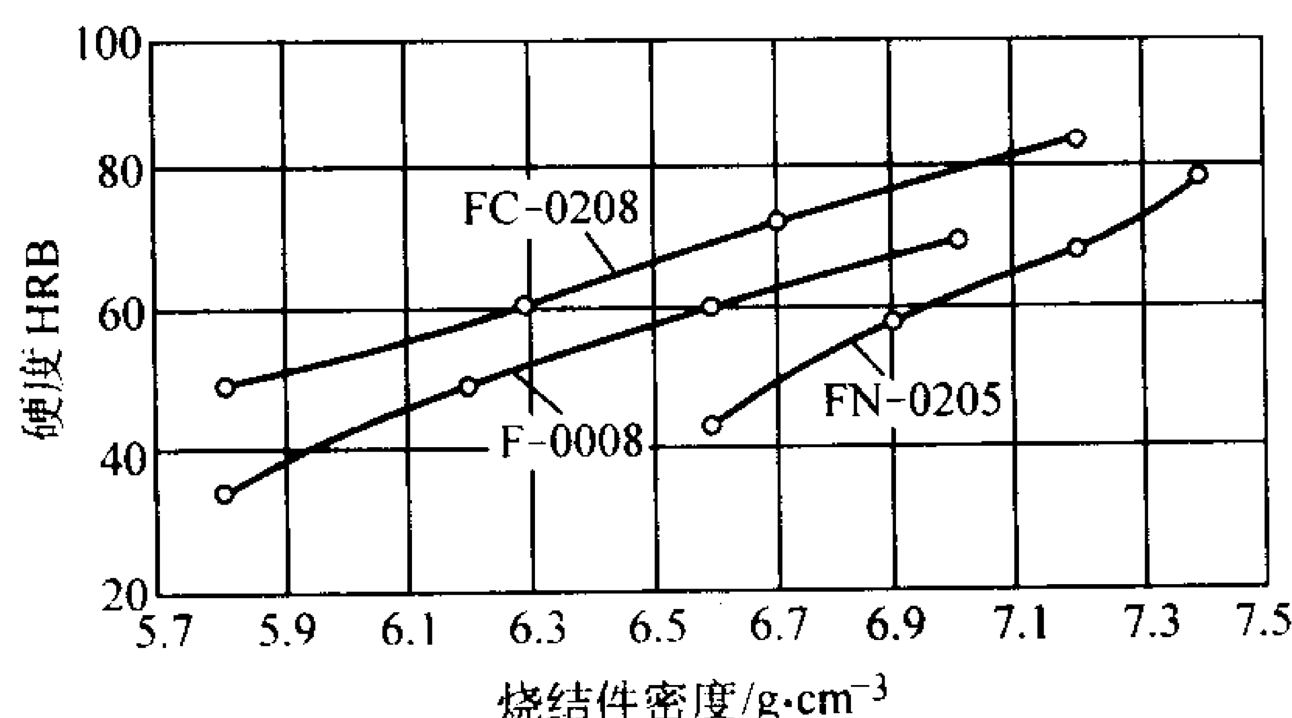


图 5.2-4　烧结钢的宏观硬度与密度的关系

合金化与显微组织对烧结钢的切削性也有很大影响。高碳烧结钢导致显微组织的铁素体中含有大量珠光体。有些情况下，其显微组织可能是晶界具有渗碳体的珠光体。渗碳体的显微硬度约为 1 150 HK。而且，珠光体中的片状渗碳体可能会导致切削表面的显著磨料磨损。可能导致黏着磨损的铁素体区具有低得多的硬度（100～150HV）。

烧结钢往往是用混合有添加元素，诸如铜、镍等的混合粉制成的。在实际烧结条件下，这些元素中有一些可能没有完全溶解。例如，若镍钢 FN-0405 中的镍未能完全溶解，则富镍马氏体和珠光体区就会具有不同的性能。

美国金属粉末工业联合会（MPIF）标准 35 容许诸如 FN-0205 或 FC-0208 之类烧结钢的碳和合金含量有较宽的范围。化学成分从最小值到最大值的变化会使其显微组织和性能发生变化。对于 FN-0205，碳含量由 0.4%增高到 0.6%会增大珠光体和马氏体的含量。对于 FC-0208，碳含量由 0.6%增高到 0.9%时，几乎会全部形成珠光体显微组织。较高的碳含量会形成细得多的、几乎不分解的珠光体。在这两种合金系中观察到的这些变化预计都会减低其切削性。

近年来一种趋势是使用预合金化的粉末而不是纯铁粉。预合金化粉末烧结钢因淬硬性高而具有高得多的力学性能。因此，它们在烧结条件下就具有贝氏体或部分马氏体显微组织，抗拉强度为 415～690 MPa。这类的合金也可进行烧结硬化，在由烧结到冷却期间会形成高含量的马氏体。烧结硬化钢的性能接近或超过经热处理的烧结钢 FN-0205。可以预料，针对具有珠光体显微组织的材料而开发的技术，将难以用来切削加工这些高强度钢。

（4）切削加工规范的适用对象

烧结钢的显微组织与性能和竞争性材料铸铁或铸锻钢明显不同。因此，烧结钢的切削性与普通铁、钢也不同。可是，显微组织的差异对切削性的影响仍然不太清楚或不了解。对很多粉末冶金材料进行切削加工所采用的切削条件与刀具都是最适用于铸锻材料的切削条件与刀具。当这些不能奏效时，往往会得出结论，说烧结钢的切削性比相竞争的材料差。较正确的结论应当是：只要通过改进，使切削加工条件和刀具最佳化，烧结钢的切削性往往是乐观的。因此，需要广泛地谋求与宣传关于烧结钢切削加工所需要的知识。

1.1.2　切削性的测定

切削性是指将材料从工件上切除的能力或难易性。它表明了切削刀具、切削条件及工件间的相互作用。切削性的测定需要分析几个相互作用的因素，这当然是复杂而费时的。可用几个不同的指数来定义切削性，其中有刀具的力、刀具的磨损、刀具的寿命及工件的表面粗糙度。为了确定最佳加工条件，具体的切削加工作业试验，如车削、铣削或钻削都需要切削条件的范围，如切削速度、走刀量和切削深度。虽然在某些情况下，如钻削，可以将材料，如黄铜、铸铁和钢，根据一个指数来进行排序，但使用一个指数来对切削性进行定义是困难的。

最根本的办法是确定最关键的指数（例如刀具的磨损），然后测定切削加工变量（如切削深度、切削速度和走刀速度）的系统变化对关键特性与其他因素的影响。其结果可用来确定刀具的寿命（min）或者被切削零件的件数。这种方法被广泛地用于车削和铣削作业，特别是在开发与优化切削刀具期间。这项技术需要进行大量试验，而且试验结果相当分散，往往难以决定那个指数是最重要的。有些学者使用统计学技术来减少试验次数，并查明切削加工变量与系统特性之间的相互作用。

实例：FC-0205 钢切削性钻孔试验。

用添加有 1.75% Cu 的 Ancorsteel 1000 进行的切削性试验，用之评估钻削速度和易切削添加剂（即：无、0.35% MnS、0.25% MoS_2）对 FC-0205 钢切削性的影响。

试验件是直径 101.6 mm、厚度 31.75 mm 的圆盘，压制到生坯密度为 6.8 g/cm³，然后在 90% N_2 + 10% H_2 的气氛中于 1 120℃烧结 30 min。钻孔试验条件如下。

钻头：6.35 mm，高速钢，刀刃螺旋角 118°

润滑油：无

孔深：25.4 mm

转速：1 380、2 220、3 480 r/min

走刀速度：0.127 mm/r

深 25.4 mm 的孔没有完全穿透工件，因此，不会产生导致失效的钻穿问题。试验是用一个计算机数控切削加工中心（CNC）进行的，其编程是在每一个圆盘上钻 50 个左右的孔。钻削的扭矩与钻削力是用装在工件下面的一台 Kistler 测力计测量的。在钻每一个孔时，数据收集系统都会对钻削力进行几次取样。每间隔 5 个孔测量一次钻头的磨损。试验在起始筛选的部分开始，以 1 980 r/min，2 220 r/min，3 480 r/min 的转速钻 50 个孔，来鉴别材料的主要差别。筛选试验表明了试验材料的差别，但没有指出哪一种材料最好，而是根据条件与准则，诸如钻削扭矩、轴向推力和钻头磨损，有不同的选择。

（1）钻削扭矩

试验数据表明，钻削扭矩可以稍许表明材料的特性，随着所钻孔数的增加而不断地增大（表 5.2-1）。试验结果表明，对于需要较低钻削扭矩的材料来说，2 200 r/min 是最佳钻削速度。与 FC-0205 基体成分相比，两种易切削添加剂都可以减低钻削扭矩。与添加 MoS_2 相比，添加 0.35% MnS 产生的钻削扭矩较小。

表 5.2-1　50 个孔的平均钻削扭矩　N·m

材料	钻速/r·min⁻¹		
	1 380	2 220	3 480
Ancorsteel 1000	1.73	1.94	2.07
Ancorsteel 1000 MnS	1.58	1.43	1.65
Ancorsteel 1000 MoS_2	1.93	1.69	1.98

（2）钻头的轴向推力

在使用条件下，钻 50 个孔后，钻头的轴向推力变化不大（表 5.2-2）。改变钻孔速度时，钻头的轴向推力并没有随之产生一致性变化。试验数据表明，添加 MnS 时，在 2 200 r/min 的转速下，产生的轴向推力较低；添加 MoS_2 时，在 1 380 r/min 的转速下，产生的轴向推力较低。

（3）钻头磨损

表 5.2-2 钻 50 个孔钻头的平均轴向推力 /N

材料	钻速/r·min⁻¹		
	1 380	2 220	3 480
Ancorsteel 1000	1 100	1 214	1 230
Ancorsteel 1000 MnS	1 077	980	1 004
Ancorsteel 1000 MoS_2	1 034	1 107	992

钻头磨损的测量示出了其最大值（表 5.2-3）。各个数据表明，直到钻头失效，钻头的磨损都是随其钻孔数量的增加而增大。随着钻削速度的提高，钻头的磨损趋向于增大。在转速为 3 480 r/min 下钻孔，钻头很快失效，只有添加 MnS 的材料才能钻 50 个孔。可是，在较低的转速（1 380 r/min 和 2 220 r/min）下，添加 MoS_2 者，在钻 50 个孔以后的磨损量最小。

表 5.2-3 钻头的平均磨损量和钻孔数

材料	钻 50 个孔后的磨损量/mm			3 480 r/min 的钻孔数
	1 380 r/min	2 220 r/min	3 480 r/min	
Ancorsteel 1000	0.350	0.389	0.381	18
Ancorsteel 1000 MnS	0.311	0.301	0.368	50
Ancorsteel 1000 MoS_2	0.235	0.272	0.381	11

因此，最好的易切削添加剂要根据切削加工作业的关键指数或者最终零件的质量来确定。如果根据绘制的转换直线上钻孔的有效时间来确定，那么以最高转速 3 480 r/min 钻削，只适用于添加 MnS 的 FC-0205 钢。可是，如果机械设备允许以较低速度钻削时，那么添加 MoS_2 比添加 MnS 的磨损量要稍小一些。如果是用钻削扭矩作为评价切削性的指数，则选用 MnS 比选用 MoS_2 要好。

（4）钻头寿命

筛选试验表明，并不存在始终“最好的”易切削添加剂。通过在 2 220 r/min 转速下进行较长时间的试验，可以对切削性进行较清晰的评价。一般认为，FC-0205 添加 MnS，在 2 220 r/min 的钻削速度下，其使用性能最好。通过试验，对添加 MnS 的 FC-0205 钢的切削性与锻钢 1215、含铅易切削钢（12L14），以及由再硫化处理粉末生产的一种 FC-0205 烧结钢的切削性进行了比较。

表 5.2-4 中令人惊讶的结果表明，由硫化处理粉末生产的 FC-0205 钢的切削性明显好于包括锻钢在内的其他材料系。硫化粉末烧结钢钻削时，和其他材料相比，所需的钻削扭矩和轴向推力都比较小，钻 500 个孔的钻头磨损也小得多。试验证明，FC-0205 的切削性不如其他材料。钻不到 95 个孔时，钻头的磨损比较严重，钻 95 个孔后，钻头便失效了。

表 5.2-4 长时间试验的结果

材料	至失效钻孔数量	平均力矩 /N·m	平均轴向推力/N	钻 500 个孔的磨损/mm
FC-0205	95	1.87	1 228	0.739
FC-0205 + MnS	> 775	1.53	1 085	0.673
硫化粉末 FC-0205	> 600	0.88	633	0.361
锻钢 12L14	> 600	1.62	831	0.673
锻钢 1215	> 600	1.76	790	0.485

添加 MnS 的 FC-0205 钢的切削性比 FC-0205 钢要好得多，与锻钢 1215 与含铅易切削钢 12L14 的切削性相似。钻削添加硫化锰的 FC-0205 钢时，所需的扭矩与锻钢相似，但比锻钢所需要的轴向推力大；钻头的磨损量与 12L14 钢相似，但比钻削锻钢 1215 时略大一些。试验表明，在所选择的钻削条件下，锻钢 1215 比 12L14 钢的切削性略好一些。试验还表明，通过评定易切削添加剂和切削加工条件，可将烧结钢的切削性改进到与锻钢相同。

1.1.3 切削性的改进

对烧结钢切削性进行改进的几种方法是：

1）封闭孔隙；
2）生坯切削加工；
3）预烧结；
4）改善微观清洁度；
5）使用易切削添加剂；
6）调整显微组织；
7）改进切削工具材料。

易切削添加剂、调整显微组织和切削工具材料的影响已用试验室条件下的可控钻削试验进行说明。

（1）封闭孔隙

封闭或密封孔隙，通过使切削加工由断续变为连续，可大大改进烧结钢的切削性。减小振动和颤动可延长切削工具的寿命并改善表面粗糙度。渗铜和含浸树脂都是封闭孔隙的有效方法。

（2）改善微观清洁度

不是还原铁粉，而是雾化铁粉的产量增大与使用，使铁粉和低合金钢粉的微观清洁度得到了改善。在粉末锻造需求的大力推动下，使雾化铁粉中粗的非金属杂质大大减少了。如在雾化的 FL-4600 粉末中，粒径（F_4）大于 100 μm 的杂质的中值频率从每 100 mm^2 约为 2.5 减少到约为 0.25；大于 100 μm 的夹杂的最大频率从每 100 mm^2 中 9 个夹杂减少到 1.3 个。通过这些改进，使得粗大杂质导致的刀刃损坏率大大减少了。

（3）生坯切削加工

减少粉末冶金零件切削加工问题的方法之一是，在烧结前进行生坯切削加工。生坯中颗粒间的连结性差，所需的切削力小。这种方法已用于陶瓷和硬质合金粉末生坯的加工。但是，金属粉末生坯的强度太低，不足以承受切削加工过程中使用的切削力和装夹力。

温压技术的应用可能会改变这种观点。温压零件的生坯强度比传统铁基粉末冶金零件的生坯强度高 2～4 倍（表 5.2-5），足以承受现代机床的切削力和装夹力。研究证实，温压生产的生坯可以使用普通切削刀具，以小的切削力进行切削加工。钻削试验（表 5.2-6）表明，温压生坯的切削力比较小。可以通过改变钻头的类型和形状来减小其切削力和改善表面粗糙度。这些措施也可以提高所钻孔的尺寸精度和表面粗糙度。因此，刀具的选择要兼顾切削力、工件的表面粗糙度和尺寸公差。

表 5.2-5 Ancordense 预混合粉的生坯强度

材料	生坯密度/g·cm⁻³	生坯强度/MPa
M-1	7.29	29.1
M-2	7.33	33.1
M-3	7.37	53.1
M-4	7.31	65.2
M-5	7.15	43.3

表 5.2-6　温压试样的平均钻削力

钻头类型	平均钻孔力/N
118°抛物面形状	447
135°双刃尖	202
135°双刃尖－宽面抛物面形状排屑槽	219
135°双刃尖－宽面抛物面形状排屑槽，涂层	247

注：材料 Ancorsteel 85HP，2%Ni，0.4%石墨；生坯密度7.33 g/cm³；切削加工：9.525 mm 高速钢钻头，转速 3 285 r/min，走刀量 0.012 in/r（1 in＝25.4 mm，下同）。

（4）预烧结

在比最终烧结温度低的温度下对生坯进行预烧结，可制成硬度和强度较低的压坯，在运送和切削加工时足以保持完好的棱边。其切削性远好于烧结的零件。可是，预烧结需要在生产过程中增加一道工序，提高生产成本。但与烧结态零件难以或不能切削加工的条件相比，是合算的。例如高碳烧结硬化钢，可能需要进行磨削加工而不是切削加工。在这种场合，若零件的应用和公差容许的话，最好是将零件在预烧结状态下进行切削加工而不是在烧结状态下进行磨加工。同样，如果零件设计要求有垂直于压制轴线的贯通孔，则在预烧结的预成形件上钻孔后，再进行最终烧结，可能是高性能烧结钢钻孔的唯一经济方法。

（5）使用易切削添加剂

将易切削添加剂添加于烧结钢中可改进其切削性。这些易切削添加剂在切削过程中的功能如下：在切屑和工件界面处产生微小裂纹并形成切屑时，润滑刀具和切屑的界面并阻止刀具和切屑间发生黏连（图 5.2-5）。

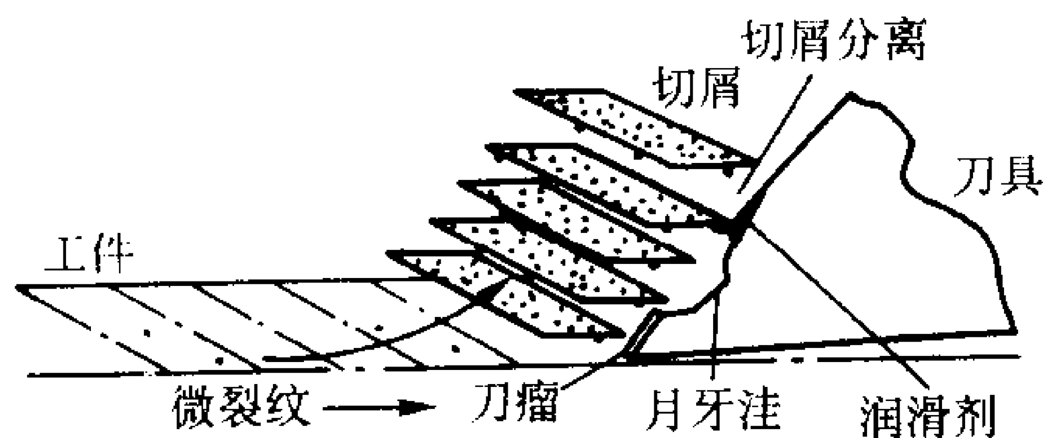


图 5.2-5　易切削添加剂的作用

可用作烧结钢易切削添加剂的材料有硫、MoS_2、MnS 及氮化硼。它们常以细粉状加入粉末的预混合粉中，但硫和 MnS 也以预合金化粉状应用。

硫和 MoS_2 对烧结钢的尺寸变化和强度具有很大的影响（图 5.2-6 和图 5.2-7）。它们的应用应在零件的设计阶段进行考虑。MnS 对于尺寸变化和强度的影响较小，可以用来改进现有预混合粉末的切削性。现将一些可能利用的易切削添加剂对烧结钢的切削性的影响说明如下。

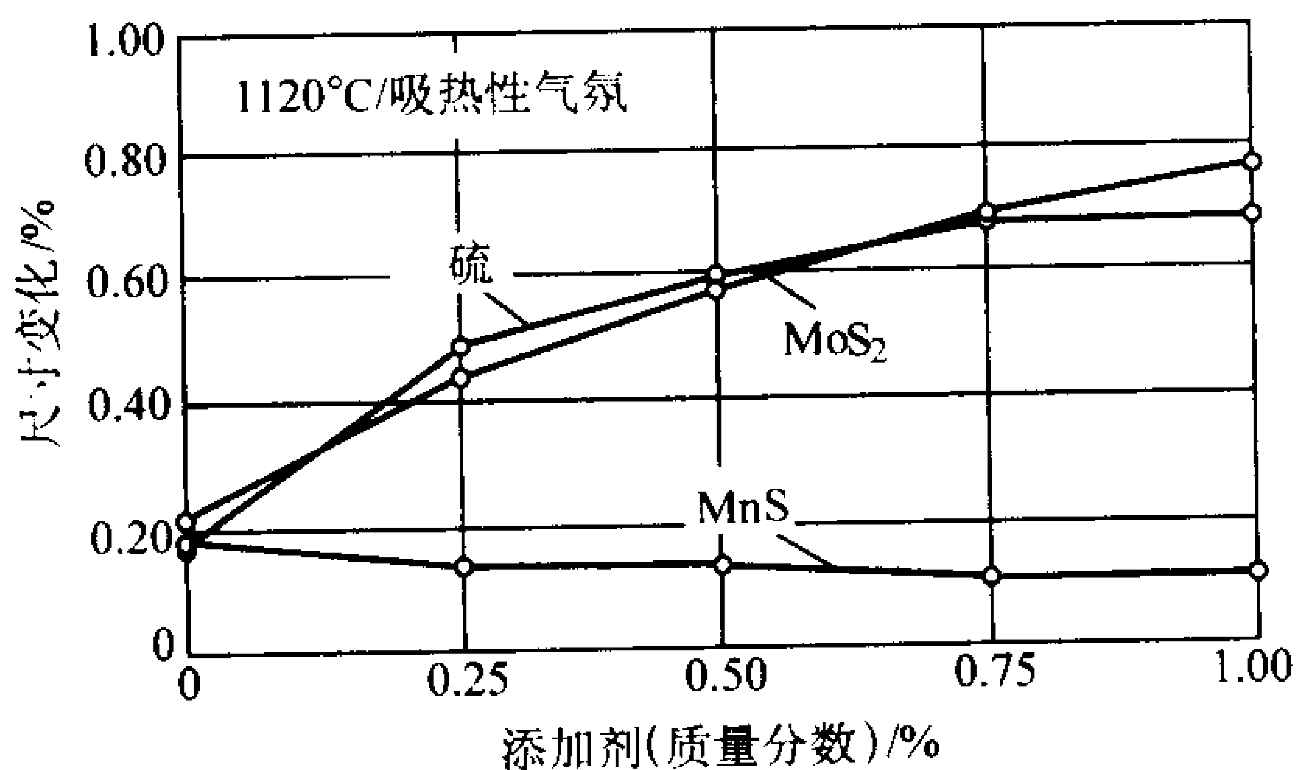


图 5.2-6　添加易切削添加剂的雾化粉生产的 F-0008 钢的尺寸变化

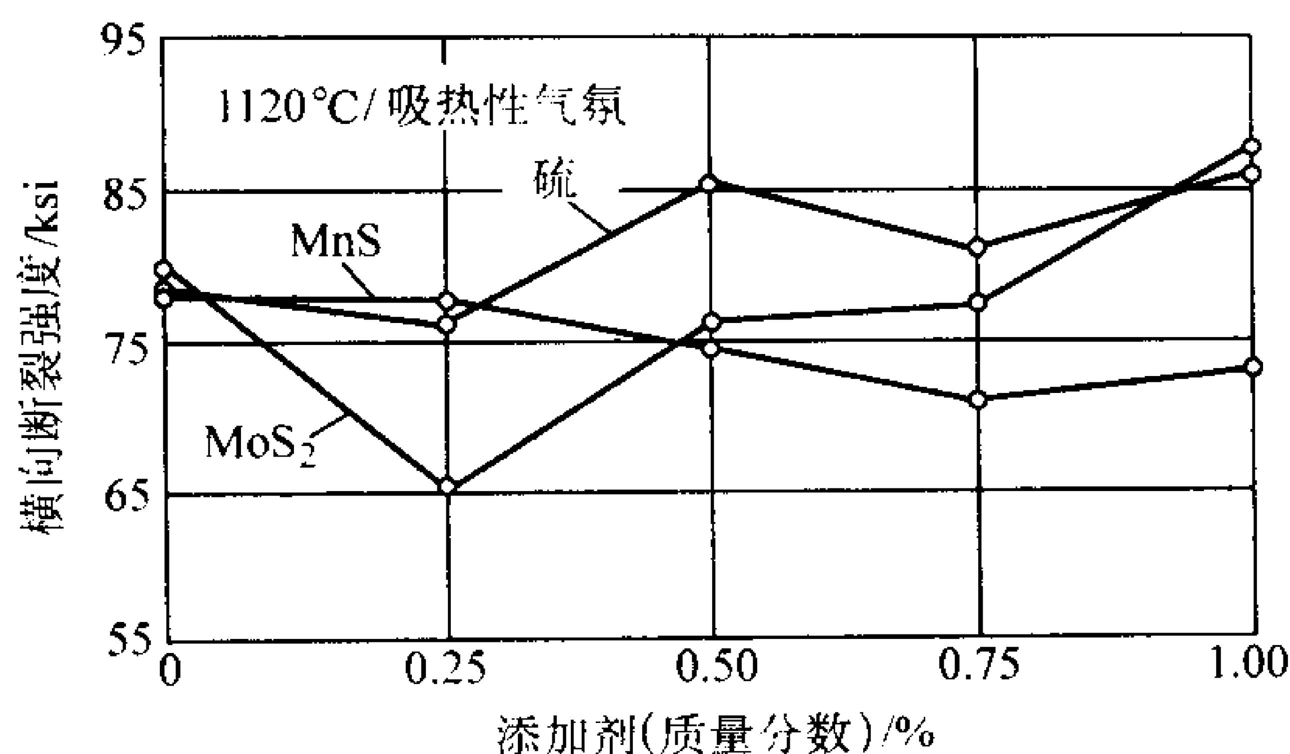


图 5.2-7　添加易切削添加剂的雾化粉生产的 F-0008 钢的横向断裂强度

1.1.4　硫化物

无论是锻钢还是烧结钢，硫化物大概都是最常用的易切削添加剂，而对粉末冶金比熔炼冶金更适合。硫可以在最初的生产过程中以预合金化的形式加入粉末中，也可以在制备粉末成形用混合粉时以硫或硫化物状混合在粉末中。预混合在调配化学组成上，及控制最终产品中形成硫化物的数量上比较灵活。预合金化则可使硫化物较细小地弥散于粉末颗粒中。

（1）硫的预合金化

几家粉末生产商在供应预合金化的或再硫化处理的粉末，硫是在最初的粉末生产过程中加入的。近年来，这种粉末已成为适应特定市场需要的适销产品，预混合用的 MnS 已成为一种较广泛使用的易切削添加剂。在粉末生产过程中，可能存在再硫化与非硫化牌号交叉污染的风险。不希望产生这种污染，而希望混入其他高级粉末产品的硫化物很容易被检测出来，因为混入硫化物夹杂的粉末不能用于高性能烧结钢。在预混合阶段尽可能晚地加入硫或硫化物，可以最有效地和最容易地将交叉污染减低到最小限度。

尽管存在这些问题，几家粉末生产商仍然在提供预合金化的或者经再硫化处理的粉末。这些粉末比非硫化处理的粉末能大大改进切削性，当然，由于硫在铁中的溶解－硬化作用会使粉末的压缩性有所降低。

对 F-0008 的组成进行了试验。使用经再硫化处理的 Ancorsteel 1000M 钢粉，与没有添加易切削添加剂的成分类似的材料 Ancorsteel 1000 钢粉相比，钻头寿命大约提高了 50%：

Ancorsteel 1000M 钢粉钻 128 个孔失效；

Ancorsteel 1000 钢粉钻 83 个孔失效；

压坯密度：6.8 g/cm³；

烧结温度：1 120℃；

切削条件：3.175 mm 高速钢钻头，3 000 r/min，0.076 mm/r。

一项试验结果（表 5.2-7）表明，由钻孔所需时间和失效前钻孔的数量可以看出，通过控制预合金化粉末锰和硫的含量可改善铁粉的切削性。可将经再硫化处理的粉末的应用扩大到还原或海绵铁粉，其对钻头寿命具有益的类似影响（表 5.2-8）。

表 5.2-7　经再硫化处理铁粉的切削性

预混合	F-0008			FC-0208		
基体粉末	MP36S	MP37	MP35	MP36S	MP37	MP35
钻 25 个孔的时间/s	6.2	8.1	14.52	9.3	9.9	17.7
至失效钻孔的数量	203	82	25	40	32	21
Mn 含量/%	0.38		0.94	0.38		0.94
S 含量/%	0.38		0.236	0.38		0.236

注：生坯密度 6.6 g/cm³；烧结温度 1 121℃；切削条件：6.35 mm 高速钢钻头（钻速，2 300 r/min）；刀尖载荷 700 N。

表 5.2-8 添加0.5%易切削添加剂对钻头寿命（至失效钻孔数量）的影响

粉种	无添加剂	S	MnS	MoS_2
海绵铁粉	19	158	33	285
雾化铁粉	83	418	890	718

注：生坯密度 6.8 g/cm³；烧结温度 1 120℃。

(2) 预混合的硫化物

对用作烧结钢易切削添加剂的多种硫化物都进行过评定。其中最常用的添加剂是MnS、硫及MoS_2。硫化锰在预混合粉中最常用的添加量为0.35%～0.60%。添加剂通常为高纯细粉末状，其粒度是用激光粒度分析仪测定的，皆小于50 μm。几种易切削添加剂的粒度分布示于图5.2-8。

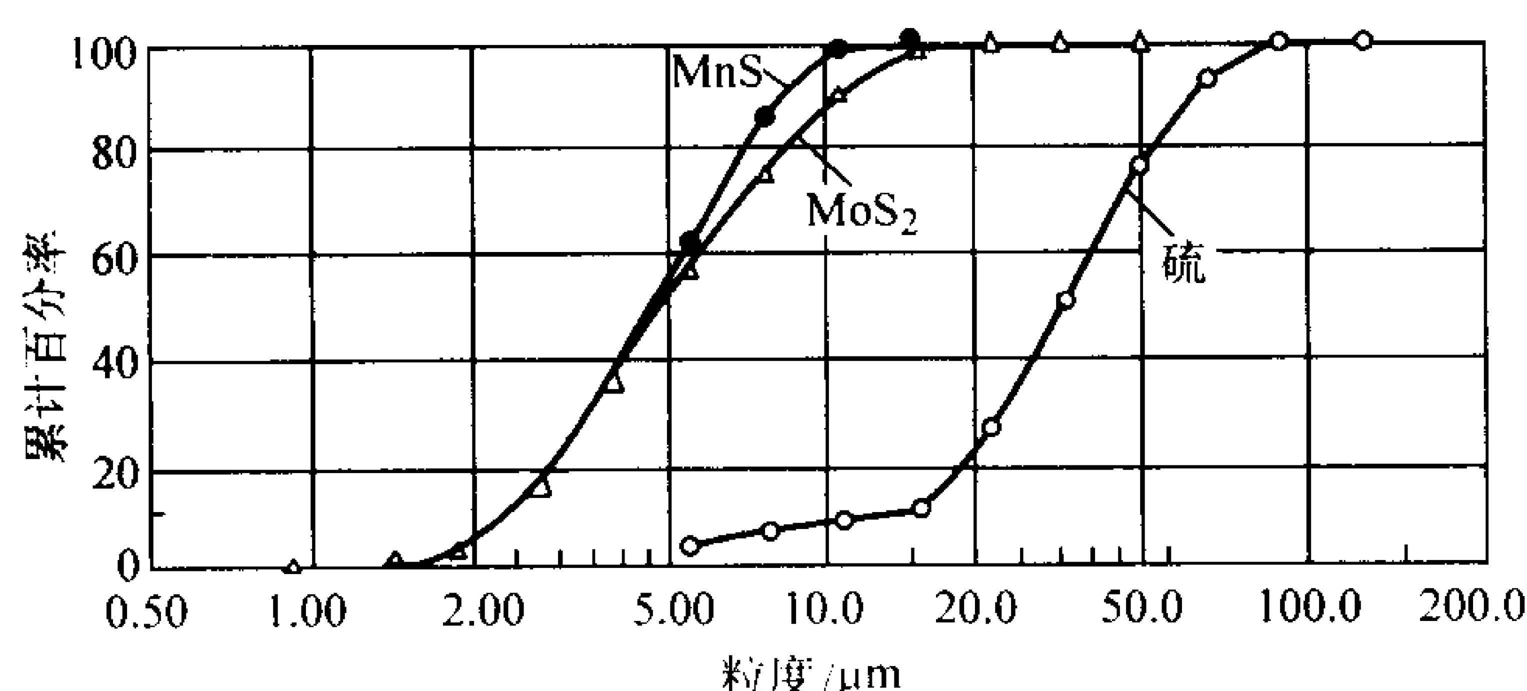


图 5.2-8 几种易切削添加剂的累积粒度分布

(3) 硫化物对钻头寿命的影响

硫化物易切削添加剂添加量为0.5%时对钻头寿命的影响，通过3种使用最广泛的预混合粉（同样烧结状态下的F-0008、FC-0208和FN-0205）进行了比较。

1) F-0008的切削性 在F-0008中加入易切削添加剂时，钻头失效前所钻孔的数量表明，钻头寿命得到了提高。

粉末 MH1024：失效前钻45个孔；

粉末 MH100：失效前钻22个孔；

压坯密度：6.8 g/cm³；

烧结温度：1 120℃；

切削条件：3.175 mm高速钢钻头，3 000 r/min，0.076 mm/r。

在使用雾化粉制备混合粉时，所有易切削添加剂均能显著提高钻头寿命。MnS和MoS_2比硫的效果好。由海绵铁粉生产的材料改进较小，但添加MoS_2的钻头寿命最长。意想不到的是，这个试验结果中，在海绵铁粉的试验混合料中加入0.5%MnS并没有起作用。

虽然钻头寿命是所选择的性能指标，但易切削添加剂还可能影响其他切削性能。钻削试验时发现，不同的易切削添加剂对于切屑形状的影响也不同，例如添加MoS_2所产生的切屑很小，很容易从切削区除去。

在试验过程中，易切削添加剂好像影响工件的传热与塑性变形。在试验期间，由于钻削而聚集的热量，对某些材料会使钻削区周围产生局部塑性变形。在极端情况下，切削力会使材料穿通到工件的无支撑的背面，特别是在混合料中含有硫时，但添加MoS_2的混合料没有明显变化。这种极端性状在生产中是不允许的。此前孔径的变化是决定刀具寿命的重要因素。

2) FC-0208的切削性 所有的易切削添加剂都能改进FC-0208的切削性（表5.2-9）。无论是使用雾化铁粉还是使用海绵铁粉的材料组成，都能最大程度改进切削性。在所有试验材料用完之前钻头都没有失效。在所选择的试验条件下，MoS_2比MnS更有效。

表 5.2-9 添加0.5%易切削添加剂对钻头寿命（失效前钻孔的数量）的影响

粉种	无添加剂	S	MnS	MoS_2
海绵铁粉	2	608	81	108
雾化铁粉	2	608	72	249

注：压坯密度 6.8 g/cm³；烧结温度 1 120℃。

(4) 硫化物的影响

钻削试验表明，添加0.5%硫化物可大大改进切削性。同时，添加硫化物还可以改变烧结件的性能，特别是尺寸变化。在烧结过程中，硫化物并非完全是惰性的，而是可能参与烧结反应。

(5) 显微组织的变化

易切削添加剂对试验的预混合粉的显微组织具有不同的影响。这些影响决定于基体铁粉（海绵铁粉或雾化铁粉）和预混合粉的组成，并以F-0008的组成为基准示于图5.1-23与图5.1-26。看来硫可以促进试验组成的烧结并形成很圆的孔隙。一部分硫溶解在铁基体中并经短距离扩散到铁基体中。在海绵铁粉的预混合粉组成中，部分硫与铁发生反应生成硫化铁。在烧结过程中，硫也促使孔隙圆化。

MnS在铁－石墨和铁－铜－石墨预混合粉中都是稳定的。金相揭示，MnS存在于原颗粒界上的孔隙或小孔隙中。在烧结过程中，MnS几乎是惰性的，在受检测的组成中没有发现MnS扩散到铁基体中的迹象。

MoS_2对材料显微组织的影响介于硫和MnS之间，视在试验组成中添加的数量而定。有相当大部分的MoS_2与烧结气氛发生反应。在MoS_2的添加量少时，几乎添加的所有MoS_2都转化成了钼，并存在于颗粒界上与孔隙内。一些硫在烧结过程中挥发，一些硫溶解于铁基体中，当从烧结温度冷却时，可能形成硫化物。在硫的添加量较高时，颗粒中的硫和以MoS_2状存在的硫达到了平衡状态，因此，有较典型的略微圆化的孔隙产生。

(6) 硫化物的稳定性

1) 在烧结过程中的稳定性 在烧结过程中，无论是硫还是硫化物都不是完全稳定的。将F-0008预混合粉配料中的硫含量与烧结试件的硫含量相比较，发现硫的回收率比预计的低（表5.2-10）。

表 5.2-10 F-0008海绵铁粉预混合料烧结后硫的回收率 %

S		MnS		MoS_2	
添加量	测定量	添加量	测定量	添加量	测定量
0	0.01	0	0.01	0	0.01
0.25	0.017	0.09	0.11	0.10	0.04
0.50	0.41	0.18	0.18	0.20	0.12
0.75	0.60	0.28	0.26	0.30	0.18
1.00	0.76	0.37	0.35	0.40	0.25

注：硬脂酸锌1%；压坯密度 6.1 g/cm³；烧结温度 1 120℃；吸热性煤气；30 min。

数据表明，在吸热性煤气中进行烧结时，MnS是稳定的，烧结后测定的硫含量与预计的混合料中MnS的硫含量是很相符合的。正像所预料的，元素硫是不稳定的，在烧结期间，有相当大的部分损失掉。测定的预混合料中硫化锰的硫含量也比预计的值要低。这证实了金相检查的结果，部分MoS_2分解释放出的硫进入到铁基体和烧结气氛中。对于由

雾化铁粉生产的 F-0008 和 FC-0208 组成，也观察到了类似现象。

这些结果表明，一部分硫可能被释放到烧结气氛中。气氛中的硫可能被生产用烧结炉中存在的其他组成所吸收。假若已知物理性能对硫的敏感性，则要当心炉子中烧结的产品、烧结气氛及生产计划安排，以免对炉子或随后烧结的预混合料组成的污染。

2）贮运中的稳定性　MnS 具有吸湿性。细的 MnS 粉应储存在密闭容器内，以防止吸收水分和氧化。只要采取简便措施，如将容器封闭和打开容器后要将材料尽快用完，则硫化物就是稳定的，烧结材料就能得到一致的结果。

3）切削加工时的稳定性　在切削加工过程中，MnS 也可能与潮气发生反应。因此，大部分粉末冶金零件的切削加工试验都是在没有切削液或润滑剂的干燥工况下进行的。相反地，很多大批量的切削加工作业都使用水基切削液来进行冷却和将切屑从切削区冲走。在高速传送线上的一些切削加工的密度较低的粉末冶金零件中，水基切削液与 MnS 之间发生的反应会对切削加工作业产生不良影响。

（7）对烧结件性能的影响

试验表明，易切削添加剂影响烧结件的显微组织。从而，也影响烧结件的性能。这种影响决定于易切削添加剂、预混合粉的组成及烧结气氛。通常，硫和 MoS_2 会促进烧结件胀大。相反地，MnS 影响很小并稍许减少胀大。通常，易切削添加剂增高 F-0008 钢的强度，但大大降低 FC-0208 钢的强度。

1）对由雾化铁粉生产的 F-0208 钢的性能的影响　易切削添加剂对由雾化铁粉生产的 F-0008 钢性能的影响见图 5.1-24。增大硫与 MoS_2 的含量时，强度和对尺寸变化的影响都趋向于增大。MnS 的添加量由 0 提高到 1%时，强度和尺寸变化趋向于略微减小。在成形密度为 6.8 g/cm³ 的情况下，硫和硫化锰对于表观硬度几乎没有影响，而增大 MoS_2 的含量会使硬度增高。硫和 MoS_2 都会促使胀大，相反地，增加 MnS 含量会稍许减少胀大。

易切削添加剂对于横向断裂强度比对尺寸变化的影响稍许复杂一些。增加硫含量横向断裂强度稍有提高，而增加 MnS 含量抗弯强度稍有降低。添加 MoS_2，起始时横向断裂强度降低，但当添加量增加到 1%时，F-0008 预混合粉试件的横向断裂强度提高。无论是硫还是 MnS 都使 F-0008 混合粉试件的硬度稍许提高（表 5.2-11）。增加 MoS_2 的添加量时，使由雾化铁粉生产的 F-0008 钢的硬度迅速提高。

表 5.2-11　易切削添加剂对于由雾化铁粉生产的 F-0008 试件硬度（HRB）的影响

添加量/%	S	MnS	MoS_2
0	54	53	51
0.25	52	53	52
0.50	56	53	58
0.75	53	53	65
1.00	56	55	66

注：压制密度 6.8 g/cm³；烧结温度 1 120℃；吸热性煤气；30 min。

2）对由海绵铁粉生产的 F-0008 钢性能的影响　当将易切削添加剂加入由海绵铁粉生产的 F-0008 钢中时，其影响与添加到由雾化铁粉制成的 F-0008 钢中所观察到的结果相似。MnS 的惰性比较大，而硫和 MoS_2 则使由海绵铁粉生产的 F-0008 钢的尺寸显著胀大。添加 MnS 使模具尺寸的胀大略有减小，最初加入的 0.25%MnS 的影响最大（图 5.2-9）。

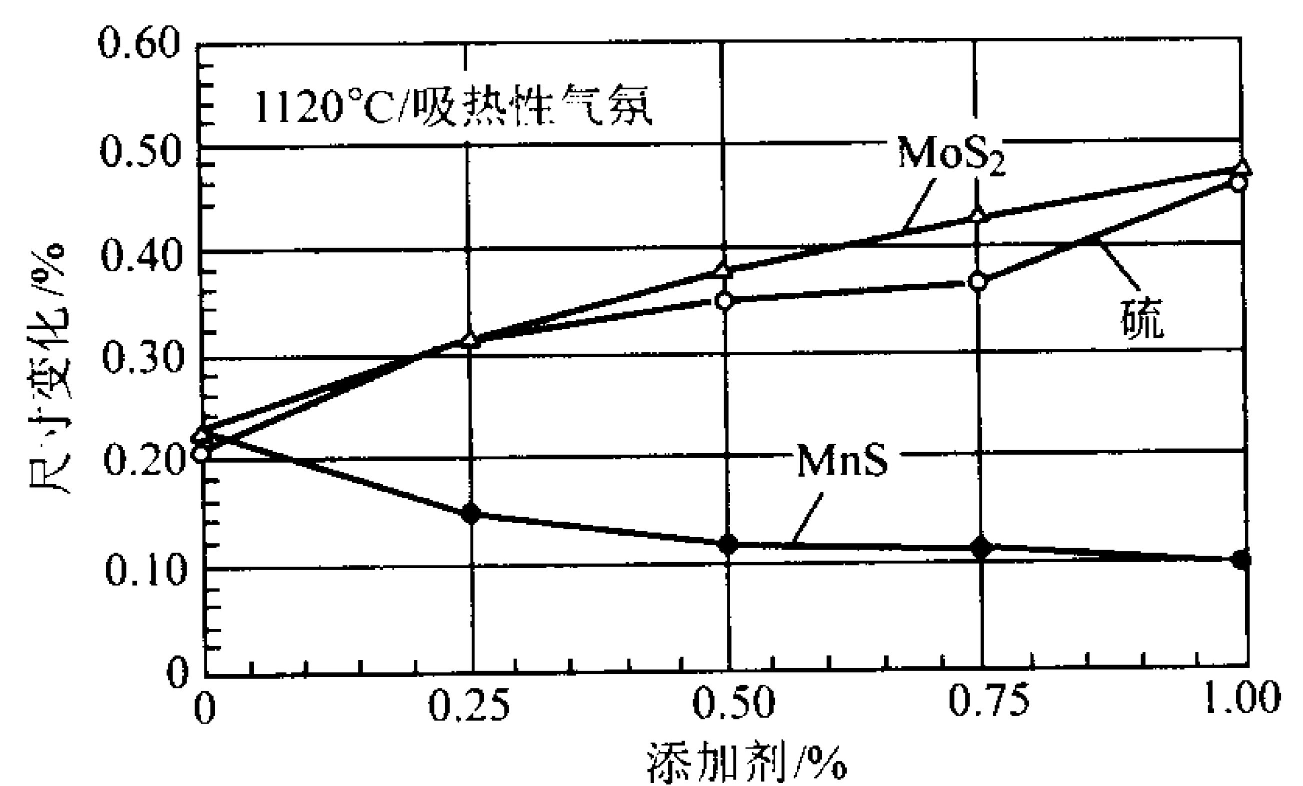


图 5.2-9　添加易切削添加剂的由海绵铁粉生产的 F-0008 钢的尺寸变化

加入 0.25%的硫或 MoS_2 时，由海绵铁粉生产的 F-0008 钢的强度明显提高（表 5.2-12）。要进一步增加硫含量时，横向断裂强度没有明显变化。将 MoS_2 含量增加到 1%时，横向断裂强度进一步提高。在试验条件下，MnS 对于强度没有影响。将易切削添加剂加入由海绵铁粉生产的 F-0008 钢中时，其硬度的变化与对横向断裂强度观察到的情况相似。最初添加 0.25%S 时，硬度明显提高，但添加量进一步增加时，硬度则随之缓慢提高（表 5.2-13）。MoS_2 能够明显提高材料的硬度，但其添加量大于 0.5%以后，硬度提高不大。由海绵铁粉生产的 F-0008 钢，其硬度随着 MnS 添加量的增大仅稍许提高。

表 5.2-12　添加有易切削添加剂的由海绵铁粉生产的 F-0008 钢的横向断裂强度　/MPa

易切削添加剂加入量/%	S	MnS	MoS_2
0	340	350	350
0.25	440	365	395
0.50	440	370	475
0.75	430	355	470
1.00	435	310	495

注：成形密度 6.1 g/cm³；烧结温度 1 120℃；吸热性煤气；30 min。

表 5.2-13　添加易切削添加剂的由海绵铁粉生产的 F-0008 钢的硬度（HRB）

易切削添加剂的添加量/%	S	MnS	MoS_2
0	24	23	22
0.25	36	24	35
0.50	35	27	44
0.75	37	24	32
1.00	40	26	46

注：成形密度 6.8 g/cm³；烧结温度 1 121℃；吸热性煤气；30 min。

3）对由雾化铁粉生产的 FC-0208 钢性能的影响　对于由雾化铁粉生产的 FC-0208 钢，硫、MnS 和 MoS_2 3 种易切削添加剂均使尺寸明显胀大（图 5.2-10）。硫比 MnS 和 MoS_2 的影响略大一些。数据表明，添加量大于 0.5%时，尺寸的进

一步胀大不大。3种易切削添加剂均明显降低由雾化铁粉生产的FC-0208钢的强度（图5.2-11）。MnS比硫和MoS_2的影响小一些。

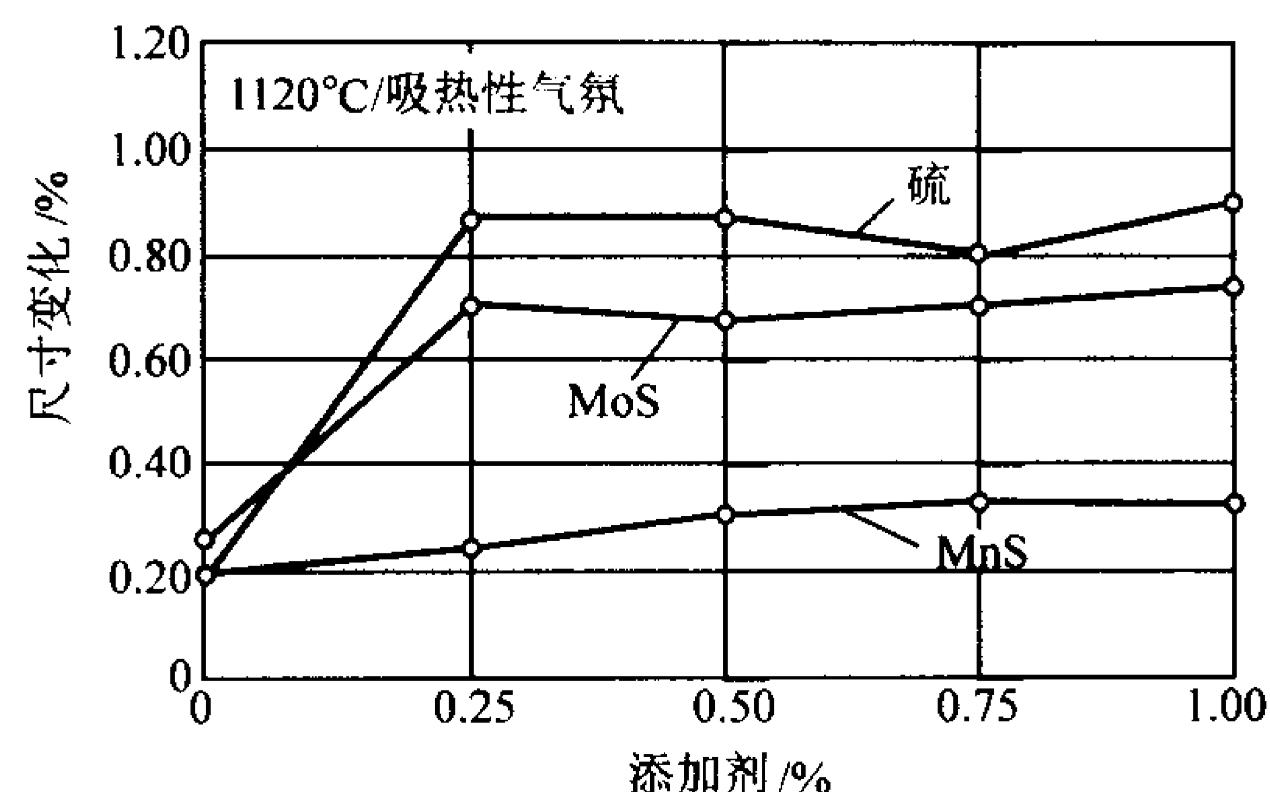


图5.2-10 易切削添加剂对由雾化铁粉生产的FC-0208钢尺寸变化的影响

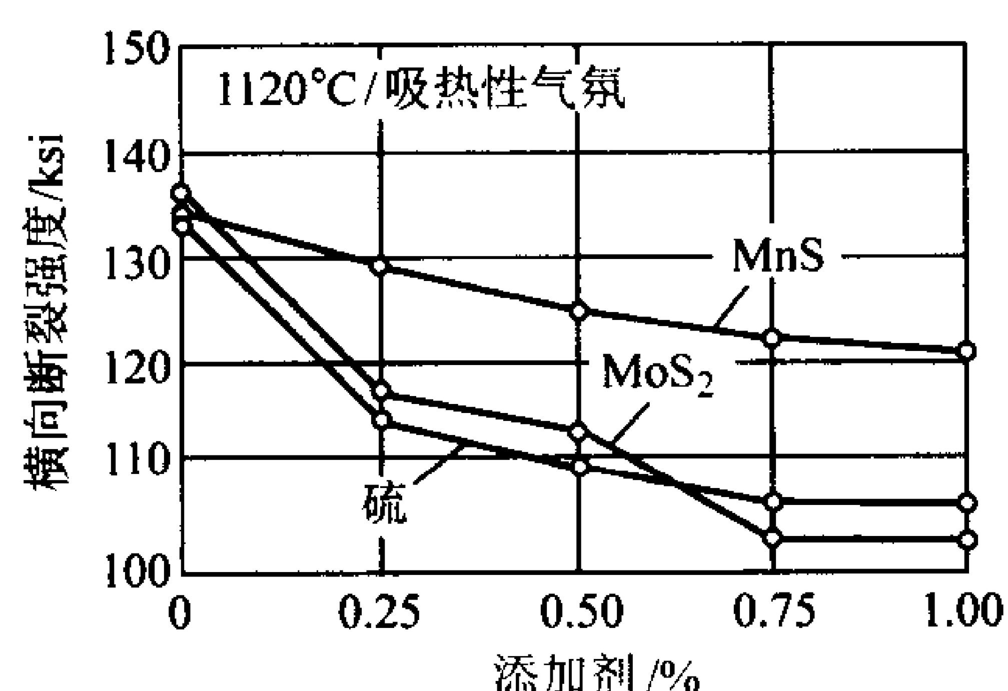


图5.2-11 易切削添加剂对由雾化铁粉生产的FC-0208钢横向断裂强度的影响

4）对由海绵铁粉生产的FC-0208钢性能的影响 对于由海绵铁粉生产的FC-0208钢，添加硫、MnS和MoS_2 3种易切削添加剂时，其尺寸都发生胀大。对其横向断裂强度的影响比对由雾化铁粉生产的FC-0208钢小一些（表5.2-14）。

表5.2-14 易切削添加剂对由海绵铁粉生产的FC-0208钢尺寸变化的影响 %

易切削添加剂加入量/%	S	MnS	MoS_2
0	+0.27	+0.31	+0.31
0.25	+0.55	+0.35	+0.54
0.50	+0.50	+0.36	+0.44
0.75	+0.55	+0.38	+0.44
1.00	+0.56	+0.38	+0.41

注：硬脂酸锌1%；成形密度6.1 g/cm³；烧结温度1 120℃；吸热性煤气；30 min。

添加硫时，尺寸胀大最大；MoS_2的影响稍微小一些；MnS的影响最小。添加0.25%的硫或MoS_2时，尺寸胀大明显增加，但添加量进一步增加时，尺寸胀大不再增加。由海绵铁粉生产的FC－0208钢，其尺寸胀大随着MnS添加量的增加而趋向于缓慢增加。

易切削添加剂对海绵铁粉生产的FC-0208钢横向断裂强度的影响比较小（表5.2-15）。随着MoS_2添加量的增加，其横向断裂强度趋向于稍许提高；随着硫加量的增加，其横向断裂强度稍许降低；当MnS的添加量超过0.5%时，横向断裂强度的降低最明显。

表5.2-15 易切削添加剂对于由海绵铁粉生产的FC-0208钢横向断裂强度的影响 MPa

易切削添加剂添加量/%	S	MnS	MoS_2
0	570	580	570
0.25	550	540	570
0.50	540	560	590
0.75	550	520	570
1.00	550	510	590

注：硬脂酸锌1%；压制密度6.1 g/cm³；烧结温度1 120℃；吸热性气氛；30 min。

1.1.5 非硫化物易切削添加剂

在熔炼冶金中，使用的是其他几种易切削添加剂，诸如铅和硒等。粉末冶金工业很少使用这些添加剂，可能是由于这些元素的潜在毒性问题。粉末生产者和零件制造厂家都是采用在预混合作业中加入易切削添加剂，这与熔铸钢的生产工艺是不相同的。这些添加剂都是非金属固体，预计有助于切屑形成和润滑切屑与切削刀具的界面以减少磨损。与硫化物易切削添加剂不同，这些产品都是专门生产厂家的专利产品并受专利保护。

（1）铅和铋

选用400MS钢粉并添加铅粉和铋粉，对烧结试样进行钻孔，并以钻削推力表示400MS烧结材料的切削性。

由图5.2-12可以看出，当材料密度大于6.25 g/cm³时，添加铅可显著改善其切削性，钻削推力随添加铅量的增加而减低。此后，不含铅材料的钻削推力随密度的继续增加而增大，而添加铅材料的钻削推力却基本仍然保持不变。材料密度为7.0 g/cm³时，与不添加铅材料相比，添加铅材料的钻削推力大约降低25%～30%。

由图5.2-13可知，铋的作用与铅极其相似。

铅和铋都可以有效地改善铁基烧结材料的切削性，但其缺点是铅的毒性和铋的高烧损率。为了克服铅的毒性，可以使用50%Cu-Pb预合金粉代替元素铅粉。

（2）硒

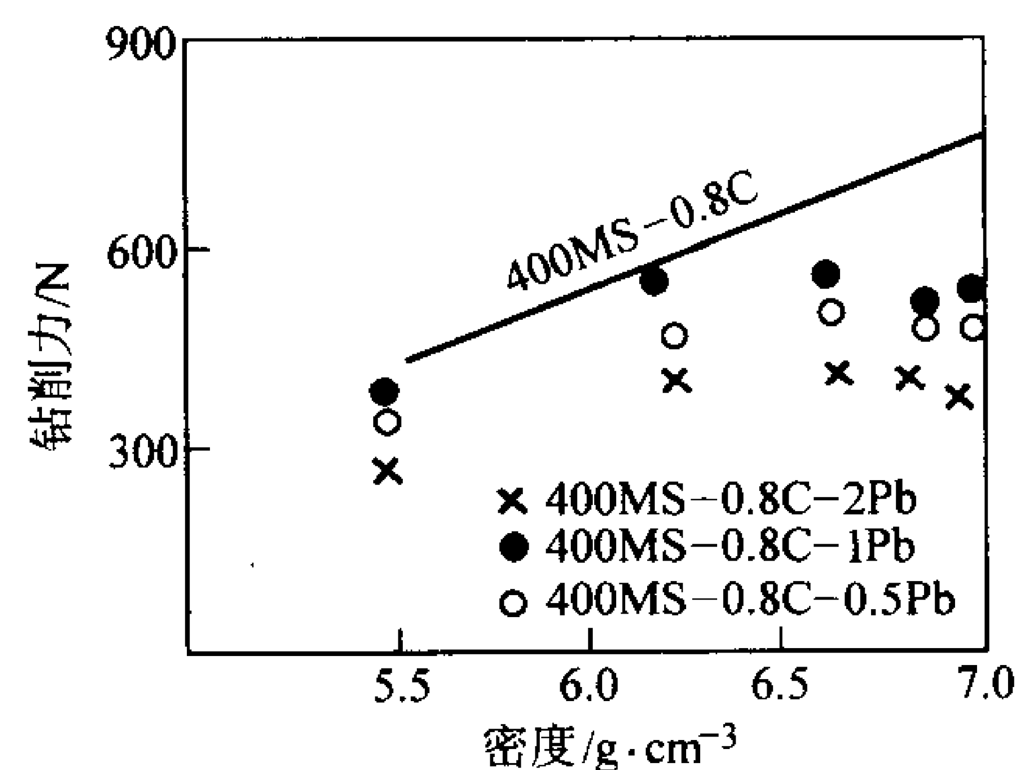


图5.2-12 添加铅对烧结400MS钢钻削轴向推力的影响

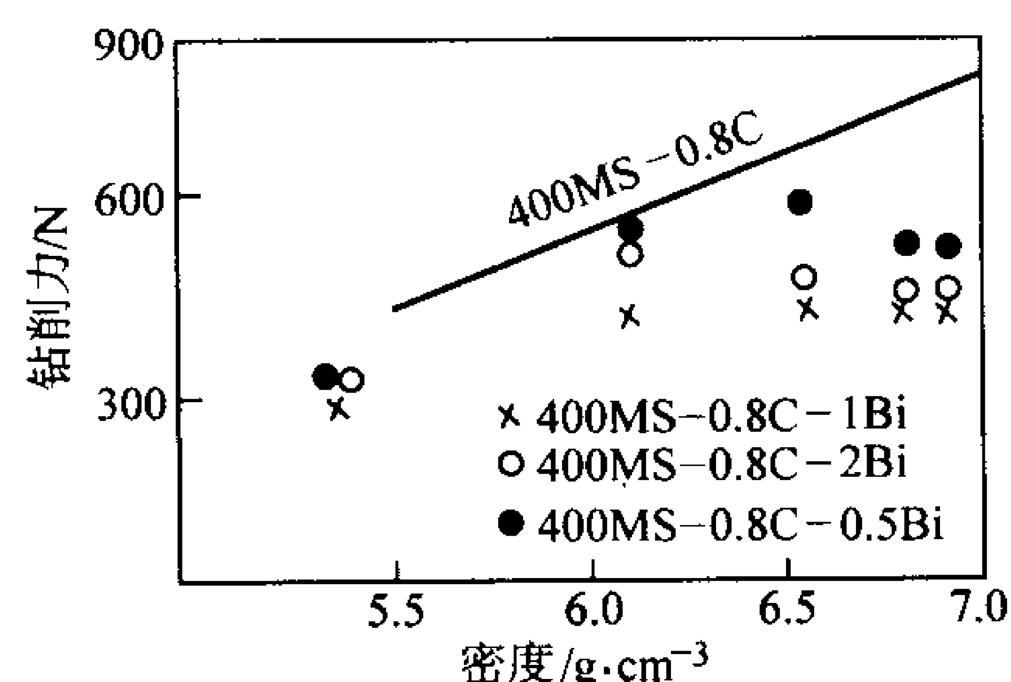


图5.2-13 添加铋对烧结400MS钢钻削轴向推力的影响

选用 Ancorsteel 1000 和 4600 合金钢粉，加入 0.1% 碲粉和 0.5% 铜粉，经烧结、锻造后，测定了材料中碲的残留量，研究了碲对材料切削性和力学性能的影响，并与不加铜的试样进行了比较。

1）烧结和烧结锻造材料中的碲残留量　从试样表面向内加工出 1.27 mm 深的 3 个连续层，测定碲残留量的分布。由表 5.2-16 可见，含铜试样中碲的损失要比不含铜试样低得多，仅在表面层（第 1 层）碲的损失比较多，而在第 2 层和第 3 层基本上没有损失。其原因是铜与碲形成了稳定的 Cu_2Te，抑制了碲的挥发。

表 5.2-16　烧结材料和烧结锻造材料中的碲残留量　%

合金	合金成分/%		烧结			烧结锻造		
	Te	Cu	表面层	第 2 层	第 3 层	第 4 层	第 2 层	第 3 层
Ancorsteel 1000	0.1	0	0.05	0.07	0.07	—	—	—
	0.1	0.5	0.07	0.10	0.11	0.07	0.10	0.11
4600 合金	0.1	0	0.03	0.04	0.07	—	—	—
	0.1	0.5	0.06	0.0	0.10	0.06	0.07	0.09

2）碲对材料切削性的影响　可用钻孔所需时间为指标，研究碲对烧结材料和烧结锻造材料切削性的影响。用高速钢钻头钻 30 个孔所需的总时间如表 5.2-17 所示。可以看出，添加碲可以大大改善烧结和烧结锻造 Ancorsteel 1000 和 4600 合金钢的切削性。对于含碳量为 0.1% 的 Ancorsteel 1000，添加 0.1%Te 和 0.5%Cu 的材料钻孔时间约为不含 Te、Cu 材料钻孔时间的 60%。特别是对于含 0.8%C 的烧结和烧结锻造 Ancorsteel 1000 和含 0.3%C 的烧结 4600 合金，如果不添加 Te、Cu 几乎不能进行钻孔（除非预先退火），而添加 Te 和 Cu 可明显改善其钻削性能。

表 5.2-17　烧结和烧结锻造材料的钻孔时间

合金	合成成分/%			钻孔时间/s	
	Te	Cu	C	烧结	烧结锻造
Ancorsteel 1000	0	0	0.1	74	9.7
	0.1	0.5	0.1	4.2	5.8
	0	0	0.8	①	①
4600 合金	0.1	0.5	0.8	5.8	6.2
	0	0	0.3	①	9.0
	0.5	0.5	0.3	5.7	6.6

① 在试验条件下不能钻孔。

3）碲对材料力学性能的影响　表 5.2-18 列出了烧结锻造 Ancorsteel 1000 材料的力学性能。在含碳量相同时，含 Te 和 Cu 材料的抗拉强度较低，伸长率基本不变，冲击能大幅度增加；含碳量为 0.8% 时，强度下降幅度较大，伸长率变化不大。

表 5.2-18　烧结锻造 Ancorsteel 1000 材料的力学性能

合金成分/%			极限抗拉强度/MPa	伸长率/%	冲击吸收/J
Te	Cu	C			
0	0	0.1	460	27	15.3
0.1	0.5	0.1	450	27	27.6
0	0	0.8	830	11	3.5
0.1	0.5	0.8	620	10	4.5

在添加 Te 的同时添加少量 Cu，可形成稳定的 Cu_2Te，抑制 Te 的挥发，从而充分发挥 Te 的作用。

（3）硒及其与硫和 MoS_2 的比较

选用 Distaloy SA 铁粉，添加 0.6% 石墨和不同量的硫、硒和 MoS_2（表 5.2-19），测定烧结试样的切削性、抗拉强度和尺寸变化。

表 5.2-19　S、Se、MoS_2 的加入量

添加剂	颗粒尺寸/μm	加入量（质量分数）/%	
S		0.15	0.25
Se	5	0.15	0.25
MoS_2	<1	相当于 0.25%S 含量	

1）对抗拉强度和尺寸变化的影响　由图 5.2-14 和图 5.2-15 可知，对于 Distaloy SA + 0.6%C 烧结材料，添加 MoS_2 对其抗拉强度的损害小，但尺寸变化较大；添加硫和硒均显著降低抗拉强度并增大尺寸变化率，但硒的不利影响比硫小。在烧结过程中硫约有半数被烧除，并污染环境。

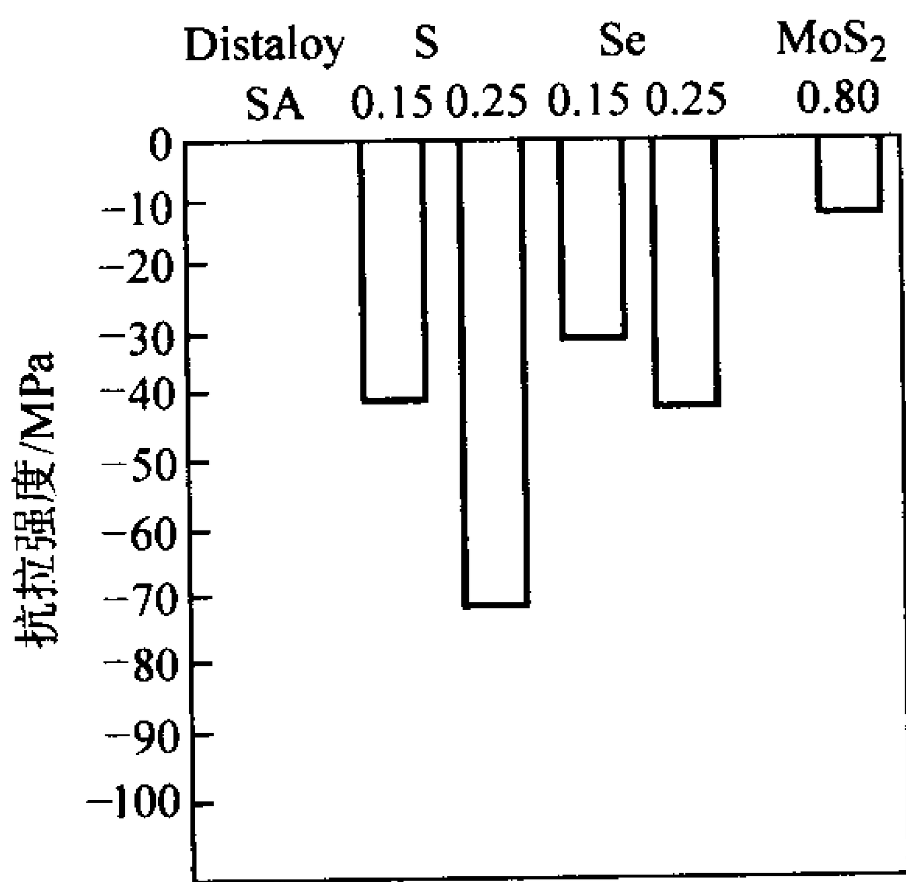


图 5.2-14　硒、硫、MoS_2 对 Distaloy SA + 0.6%C 烧结材料抗拉强度（降低）的影响

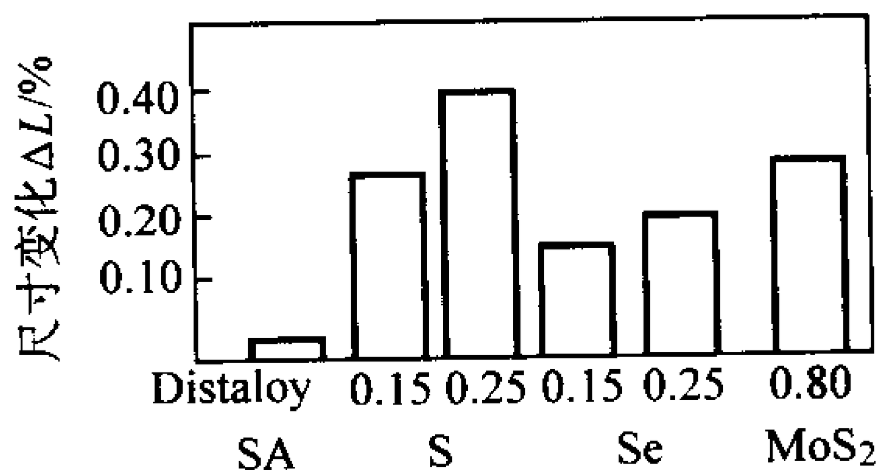


图 5.2-15　硒、硫、MoS_2 对 Distaloy SA 烧结材料尺寸变化的影响

2）对切削性的影响　如图 5.2-16 所示，硫、硒、MoS_2 都能改善烧结材料的切削性，其改善程度按硫、硒、MoS_2 的顺序增加。

（4）顽辉石（或火石）

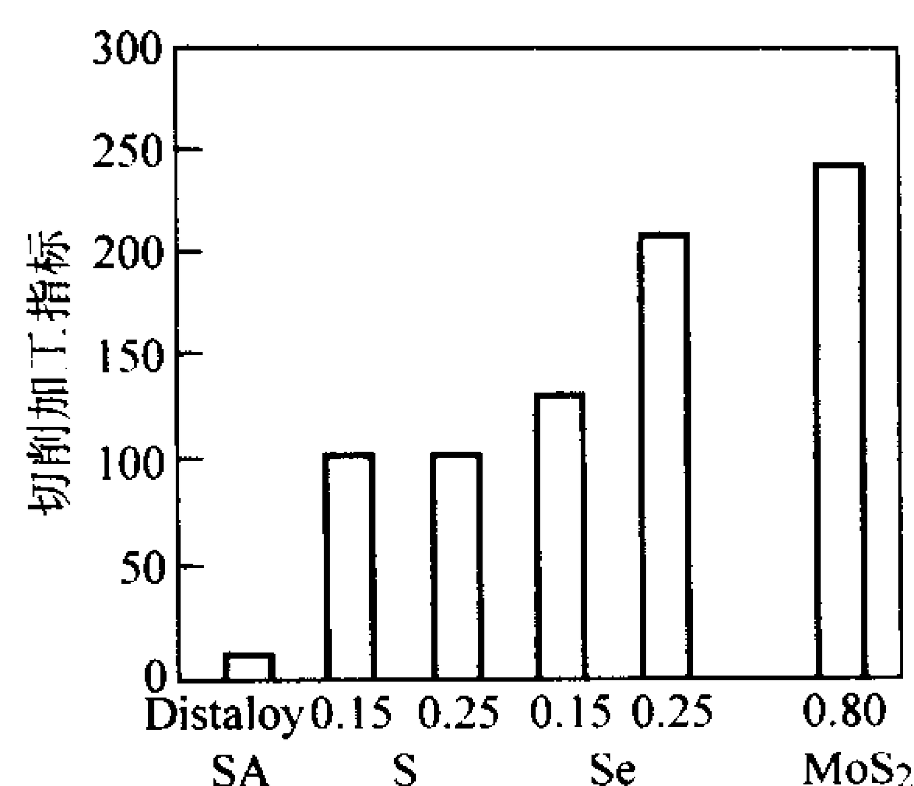


图 5.2-16　添加硒、硫、MoS_2 的 Distaloy SA 烧结材料的切削性指标

它是一种软质矿物，在应力作用下容易发生剪切应变，但在烧结温度下比较稳定。KHayashi 等介绍过用顽辉石与 MnS 相配合来改进烧结钢的切削性。

(5) 氮化硼

六方氮化硼（HBN）是一种显微结构和摩擦性能与石墨相似的公认为固体润滑剂。用氮化硼作为烧结钢的易切削添加剂已经获得专利。

测定了由 ATOMET 28 和 ATOMET 29 高纯铁粉，添加不大于 0.1%HBN 和不同量石墨，制造的烧结试样的切削性、力学性能和尺寸变化。

1）对切削性的影响　以钻削力和钻头使用寿命为指标，研究了 HBN 对材料切削性的影响。

① 钻削力　用高速钢钻头，对 ATOMET 28（未添加 HBN）和 ATOMET 28M（添加 HBN）材料试样进行钻孔，试验结果见表 5.2-20。

表 5.2-20　烧结 ATOMET28 和 ATOMET28M 材料的力学性能和钻削力

项　　目	0.6%石墨		0.9%石墨		0.9%石墨+2.0%Cu	
	ATOMET 28M	ATOMET 28	ATOMET 28M	ATOMET 28	ATOMET 28M	ATOMET 28
钻削力/N	400	510	410	580	400	610
抗弯强度/MPa	560	560	710	830	810	910
表观硬度（HRB）	60	63	75	77	81	82

由表 5.2-20 可知，加入 HBN 可明显降低钻削力，这是由于在基体中均匀分布的细小 HBN 颗粒为切屑和刀具的界面提供了连续润滑，降低了摩擦力。添加 HBN 的材料的抗弯强度由 560 MPa（添加 0.6%石墨）增加到 810 MPa（添加 0.9%石墨+2.0%Cu）时，所需要的钻削力却保持不变，充分体现了 HBN 的有益作用。

② 钻头的使用寿命　图 5.2-17 表示用高速钢钻头对试样钻孔（钻削力 685 N）的试验结果。由图可知：

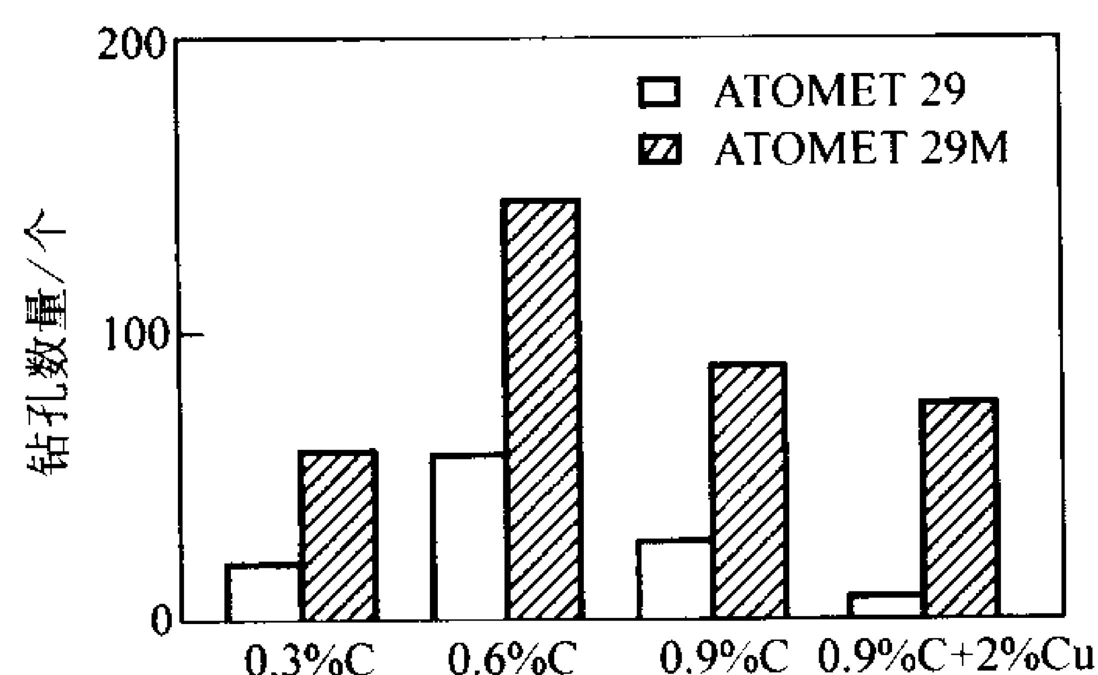


图 5.2-17　钻削添加和不添加 HBN 易切削添加剂的 ATOMET 29 和 ATOMET 29M 烧结材料时钻头寿命的比较

a）对于含 0.6%石墨的 ATOMET 29 烧结材料，平均每支钻头能钻 56 个孔，而在 ATOMET 29M 烧结材料上能钻 144 个孔，提高 1.57 倍，也就是说，添加 HBN 可较大幅度提高钻头使用寿命。

b）对于含 0.3%石墨的烧结材料，在 ATOMET 29 试样上平均每支钻头能钻 17 个孔，而在 ATOMET 29M 试样上可钻 58 个孔，添加 HBN 可将钻头使用寿命提高 2.41 倍。

c）对于含 0.9%石墨和 2.0%Cu 的烧结材料，在 ATOMET 29 试样上平均每支钻头只能钻 1～4 个孔，而在 ATOMET 29M 试样上可钻 74 个孔，添加 HBN 的优点更加突出。

综上所述，HBN 的有益作用甚至在高碳含量的情况下也能保持，因此，HBN 的添加扩大了高强度烧结材料的应用范围。

2）对材料力学性能和尺寸变化的影响　由表 5.2-21 可知，添加 HBN 的 ATOMET 29M 与 ATOMET 29 的烧结材料相比，其抗弯强度、抗拉强度、屈服强度和伸长率平均分别降低 1.8%、2.5%、2.2% 和 12%，降低的幅度很小，均小于添加 MnS 等材料的降低幅度；硬度也基本维持不变。添加 HBN 可增加烧结材料的收缩量，降低含 Cu 材料的膨胀量。

(6) 石墨和硫

表 5.2-21　ATOMET29 与 ATOMET29M 烧结材料的性能

添加剂	0.3%石墨		0.6%石墨		0.9%石墨		0.9%石墨+2.0%Cu	
粉末牌号	ATOMET29M	ATOMET29	ATOMET29M	ATOMET29	ATOMET29M	ATOMET29	ATOMET29M	ATOMET29
成形压力/MPa	435	437	440	451	455	461	444	459
横向断裂强度/MPa	525	535	660	660	780	800	930	950
抗拉强度/MPa	240	245	300	310	370	395	550	550
屈服强度（变形0.2%）/MPa	195	210	255	260	325	340	500	495
伸长率/%	2.8	3.3	1.4	1.5	0.7	0.9	1.5	1.6
尺寸变化/%	-0.18	-0.23	-0.11	-0.13	-0.05	-0.07	+0.27	+0.14
硬度 HRB	44	44	57	54	72	72	87	82

石墨在含油轴承的生产中被广泛用作固体润滑剂。然而它在粉末冶金结构零件中却在很大程度上局限于用作烧结时

溶解的合金化添加剂。预合金化的硫能够阻止石墨的溶解，因此在烧结件的显微组织中残留有一些游离石墨，而不会降低材料的力学性能。表5.2-22示，预合金化的硫与石墨相配合可明显改进烧结钢的切削性。

表5.2-22 改性硫对钻削Fe-2%Cu材料时钻头寿命的影响

石墨添加量/%	一般添加的硫	改性的硫
0.8	<30	>600
1.0	<30	>600
1.2	<30	350

注：成形密度6.85 g/cm³；烧结温度1 130℃；氮气氛；切削加工：1 mm高速钢钻头，转速10 000 r/min，走刀量0.012 mm/r。

（7）MnX

MnX是一种有专利权的易切削添加剂。单独使用和与MnS配合使用时，对在吸热性煤气和氮－氢气氛中烧结的多种烧结钢的切削性（钻头寿命）都有所改进。

1）对于由雾化铁粉生产的FC-0208钢　对于由雾化铁粉生产的FC-0208钢，添加0.5%MnS在吸热性煤气中烧结时，钻头寿命最长（表5.2-23）。在75%H_2-25%N_2气氛中进行烧结时，添加0.5%MnX时，性能最好。较早期的研究表明，添加0.5%MnS时，强度降低和对模具尺寸的尺寸变化增大。如果这是不能令人满意的，则添加0.35%或0.5%MnX可显著延长钻头寿命。对于由海绵铁粉生产的FC-0208钢，在吸热性煤气和H_2-N_2两种气氛中，MnS与MnX配合使用时，钻头寿命最长。易切削添加剂对钻头寿命的影响，在H_2-N_2气氛中比在吸热性煤气中稍大一些。

表5.2-23 钻削FC-0208钢时的钻头寿命

Fe粉	气氛	组合物MnS（MnX）添加量（质量分数）/%						
		0	0（0.35）	0（0.50）	0.10（0.25）	0.15（0.35）	0.35（0）	0.50（0）
Ancorsteel 1000	吸热性煤气	2	220	186	91	134	107	312
	H_2-N_2	2	149	428	153	99	89	49
Ancor MH100	吸热性煤气	2	23	55	108	157	64	42
	H_2-N_2	4	30	270	100	584	122	48

注：成形密度6.8 g/cm³；切削加工：3.175 mm钻头，转速3 000 r/min，走刀量0.015 mm/r。

2）对于FN-0205钢　钻削试验表明，易切削添加剂可显著改进FN-0205钢的切削性（表5.2-24）。在使用的试验条件下，所有易切削添加剂均可改进FN-0205钢的切削性。MnS与MnX配合使用比单独使用时，在两种烧结气氛中和使用两种基体铁粉时，都能延长钻头寿命。在使用雾化铁粉制成的预混合粉时，易切削添加剂的总加入量为0.35%时效果最好。对于由Ancorsteel MH100制成的预混合粉，MnS和MnX的总加入量为0.5%时钻头寿命最长。易切削添加剂的这种含量对于FN-0205钢的烧结件性能影响较小。

1.1.6 工具材料

为了与铸锻钢和热处理的铸铁进行竞争，零件制造者和粉末生产厂家在开发较高强度的烧结钢方面都已取得很大进展。高强度烧结钢不但强度高而且韧性好，致使这些合金在烧结态的切削加工变得比较困难，从而需要性能较高的刀具材料。许多试验表明，单靠易切削添加剂往往不能有效地改进强度较高的烧结材料的切削性（如在表5.2-25中所示的Ancorsteel 85HP）。在改变刀具的材料、几何形状或采用涂层方面，已经进行了一系列试验，来确定是否能够改进这类合金的切削性能。采用与以往条件相同的钻削试验，试验研究了较高性能的钴高速钢、氮化钛涂层的影响及刀具不同的几何形状，如抛物面出屑槽或"双刀尖"。

试验结果表明，对刀具材料、涂层及钻头设计进行综合改进时，可延长钻头的使用寿命，从一般可以钻削2个孔提高到最多可以钻削85个孔（表5.2-26）。但当单独改进高速钢、涂层及排屑槽形状时，在试验条件下，对钻头寿命的影响不大。

表5.2-24 钻削FN-0205钢时的钻头寿命

Fe粉	气氛	组合物MnS（MnX）添加量（质量分数）/%						
		0（0）	0（0.35）	0（0.50）	0.10（0.25）	0.15（0.35）	0.35（0）	0.50（0）
Ancorsteel 1000	吸热性煤气	9	250	275	1 400	473	336	498
	H_2-N_2	8	380	816	1 400	1 251	331	352
Ancor MH100	吸热性煤气	9	62	120	111	416	54	152
	H_2-N_2	26	109	172	481	991	136	497

注：成形密度6.8 g/cm³；切削加工：3.175 mm钻头，转速3 000 r/min，走刀量0.000 6 in/r（1 in=25.4 mm）。

表5.2-25 钻削Ancorsteel 85HP钢（2%Ni，0.5%石墨）时的钻头寿命

试验项目	组合物MnS（MnX）添加量（质量分数）/%						
	0（0）	0（0.35）	0（0.50）	0.10（0.25）	0.15（0.35）	0.35（0）	0.50（0）
失效前钻孔数量	1	1	2	2	3	4	2

注：成形密度7.0 g/cm³；烧结温度1 120℃；烧结气氛75%H_2-25%N_2；切削加工：3.175 mm钻头，转速3 000 r/min，吃刀量0.015 mm/r。

表 5.2-26 钻削 Ancorsteel 85HP 钢（2%Ni，0.5%石墨）时钻头类型对钻头寿命的影响

钢种	涂层	排屑槽形式	刀尖	钻头寿命
常用高速钢	无	标准	135°	2
M42	无	标准	135°	2
常用高速钢	TiN	标准	135°	1
高速钢	无	抛物面	135°	1
含钴高速钢	无	抛物面	135°	3
M7 高速钢	TiN	抛物面	135°	44
含钴高速钢	TiN	…	双刀尖	85

注：成形密度 7.0 g/cm^3；烧结温度 1 120℃；75% H_2-25% N_2 气氛；切削加工：3.175 mm 钻头，3 000 r/min，走刀量 0.015 mm/r。

企图用整体硬质合金进一步延长钻头寿命，但没有成功。对于试验条件与使用的钻削装置来说，整体硬质合金钻头好像太脆。试验结果清楚地表明，对于钻削高强度烧结钢，可以采用改进高强度铸锻钢钻削性的方法，即采用改进刀具材料或者改进刀具设计的方法来改善其钻削性。

1.1.7 改变显微组织

对于铸锻钢，生产厂家往往采用热处理的方法来得到最佳切削性。通常采用退火和正火处理的方法来得到比较粗的或球化的珠光体显微组织，从而使之具有良好的切削性。碳含量较高的钢，使弥散于铁素体中的碳化物粗化需要较长的热处理周期。相反地，低碳钢可以通过部分硬化形成延性和黏着性比完全退火钢要低的显微组织。研究表明，降低烧结的冷却速率可以改进 FC-0208 钢的切削性；但显微组织粗化会降低材料的力学性能。只有在材料强度较低的情况下，用钻削电机功率来表示的切削性才有显著改进（表 5.2-27）。

表 5.2-27 材料的力学性能与马达的功率

冷却速率 /℃·min^{-1}	屈服强度 /MPa	极限抗拉强度/MPa	硬度 HRB	马达功率 /HP①
8.75	253	255	48.9	4.39
16.7	350	350	57.2	4.55
39.8	400	400	73.0	4.76

注：烧结件密度：6.8 g/cm^3。
① 1 HP = 0.736 kW。

Ancorsteel 85HP 钢（0.85%Mn-2%Ni-0.5%石墨）通过回火和退火来改进切削性得到了类似结果。退火处理对其切削性没有改进。0.85% Mo 钢也证实了其耐回火性很高（表 5.2-28）。值得注意的是，在 870℃进行退火处理可以改变高速钢钻头的失效模式。钻头好像黏结在工件上或者卡断，而不是过热。

表 5.2-28 Ancorsteel 85HP（2%Ni，0.5%石墨）钢的热处理与钻削试验结果

热处理	温度/℃	时间/h	冷却	失效前钻孔数量	硬度 HRB
回火	150	1	自然冷却	4	78
	300	1	自然冷却	8	71
	456	1	自然冷却	14	82
	620	1	自然冷却	6	74
退火	870	1	炉冷	7	57
烧结态			3	73	

注：压制密度 7.0 g/cm^3；烧结温度 1 120℃；75% H_2-25% N_2 气氛；切削加工：3.175 mm 钻头，3 000 r/min，走刀量 0.015 mm/r。

试验表明，热处理并不能充分改变烧结钢的显微组织和切削性，而且，结果不足以证明，增加热处理工序是合算的。为改进切削性，还需要进一步研究，来确定烧结钢的最佳显微组织和热处理工艺。为了烧结后进行亚临界退火或控制相变退火，将回火温度提高到 650～730℃，有可能进一步改善切削性。

1.2 烧结钢的切削加工

1.2.1 一般准则

代表性的加工方法有车削、铣削、钻削、攻丝和磨削等。烧结钢切削加工的基本准则是以铸锻零件的切削加工条件为基础，经过修改而制订的。该准则特别适用于密度较低的零件。而对于高密度零件（高于 92% 理论密度），其切削加工与铸锻钢相同。

多孔性自润滑零件切削加工时的表面涂抹可能是个问题。推荐的方法有，使用锋利的刀具或在车削和镗孔等时进行单点切削（轻切削）。

大多数切削加工都使用冷却剂。冷却剂的吸收可能是个问题。吸收的速率与孔隙度的数量直接相关。理论上，除磨削外，所有切削加工都应预先去掉毛刺，残留去毛刺的磨料可能会引起刀具过度磨损。陶瓷和立方氮化硼（CBN）刀片通常为干切削，其性能通常优于至少等同于使用冷却润滑剂时的情况。

（1）材料选择

烧结碳钢主要用于中等强度和硬度的及兼顾切削性的零件。铁－铜合金和烧结铜钢是由元素铁粉和元素铜粉添加或不添加石墨粉的预混合粉生产的。当需要进行后续切削加工时，化合碳含量应低于 0.5%。渗铜钢与铁由于减少了断续切削，使切削性有所改进，且加工零件的表面粗糙度较好。在烧结不锈钢中，当零件需要进行大量后续切削加工时，最好选用 SS-303 牌号。黄铜、青铜及锌白铜零件，切削性一般均良好。

（2）添加剂

在标准粉末组成中加入少量添加剂可以改进切削性。铁基粉末的添加剂有铅、硫、铜或石墨；对于非铁金属粉末，使用铅。但是这种改变组成的好处至少为副作用所抵消。添加剂可能产生一些问题，诸如在烧结过程中零件尺寸发生变化和可能降低零件的性能。

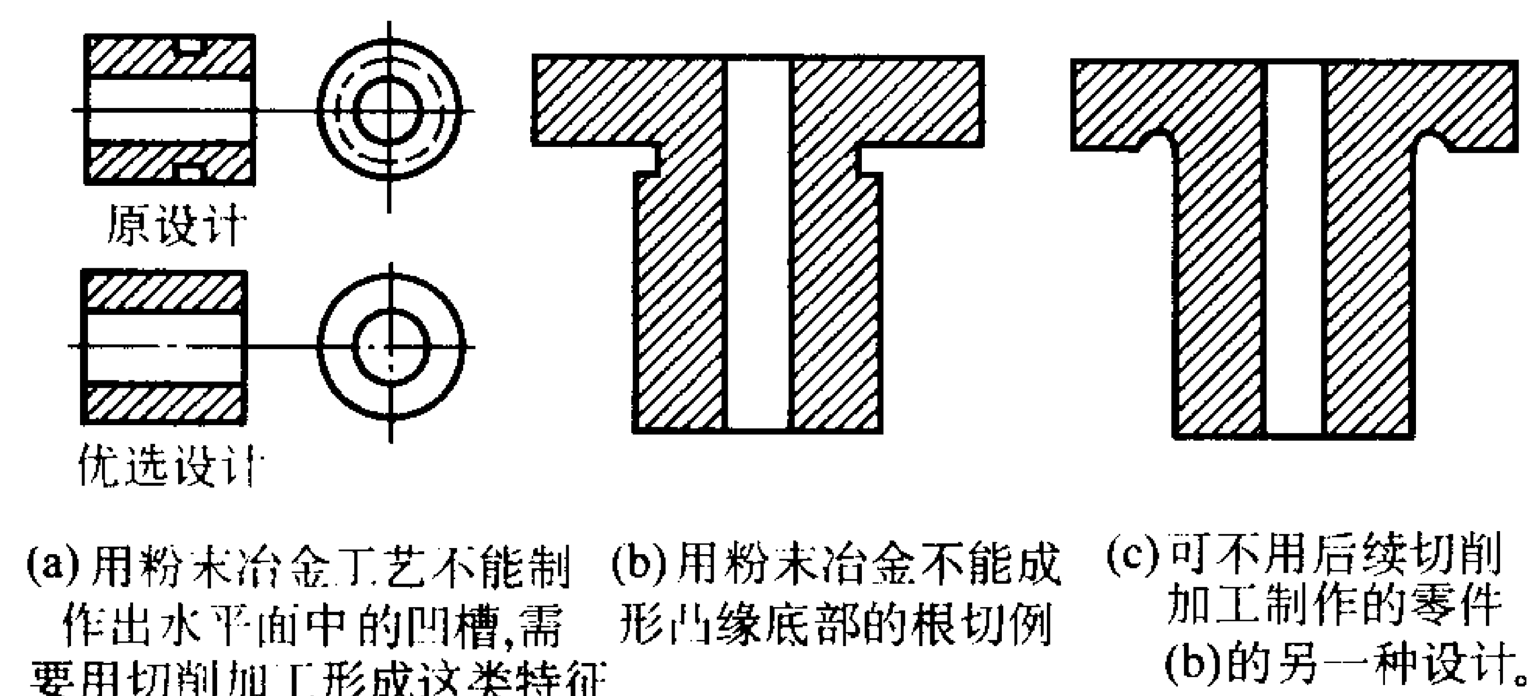
预合金化的 MnS 粉末可以避免烧结铁基材料的上述缺点。通常有意增加锰含量，以确保所有的硫都能以 MnS 夹杂状存在。当这些夹杂在剪切面和在邻接刀具表面的流动区大范围变化时，它们就有助于达到较高的切削速度、较长的工具寿命、良好的零件表面粗糙度和较低的切削力。另外，其切屑也比一般粉末冶金材料产生的容易处理。多孔性烧结零件含浸油或树脂也可以改善其切削性（见本章“烧结制品的含浸树脂”）。

（3）设计

某些类型的孔、凹槽及螺纹都是常规粉末冶金压制作业无法成形的，因此需要切削加工。压制方向的孔可以用芯棒

来成形，但与压制方向不平行的孔却不能用同样方法来成形，通常需要进行后续切削加工。

如果水平面（与模具中心线垂直的面）上的凹槽防碍零件脱模，则其不能压制成形（图5.2-18）。零件的环形槽可以用切削加工或将零件做成两件的组合件来生产。同样，倒锥形零件也不能脱模；孔内的和外径上的螺纹都妨碍脱模，因此不能用常规的粉末冶金法生产，必须进行切削加工。



(a)用粉末冶金工艺不能制作出水平面中的凹槽,需要用切削加工形成这类特征　(b)用粉末冶金不能成形凸缘底部的根切例　(c)可不用后续切削加工制作的零件(b)的另一种设计。

图5.2-18　粉末冶金零件设计的考虑

1.2.2　切削加工准则

切削加工过程很复杂，工件的性能和切削条件都影响刀具的性能。例如，孔隙度是降低切削性的主要因素。切削刀具的几何形状（切屑断屑槽形状、刀杆的几何形状、刀片类型等）也影响决定刀具使用寿命的磨损过程。

为了正确选择刀具和切削加工参数，需要了解刀具的载荷和性能，并对磨损机制进行分析。与磨损过程有关的载荷主要分为4类：

1）机械载荷；

2）热载荷；

3）化学载荷；

4）磨料载荷。

为确定切削参数，必须根据实际磨损机理控制刀具载荷。一般说来，切削刀具刃口的不同部位，其载荷是不同的。因此，刀具刃口不同部位的磨损作用机理和磨损速率也是不同的。影响刀具使用寿命的切削加工过程可以示意地用磨损机理图（图5.2-19）来表示，此图表明了具有良好性能的刀具不同部位的磨损和“安全区”。

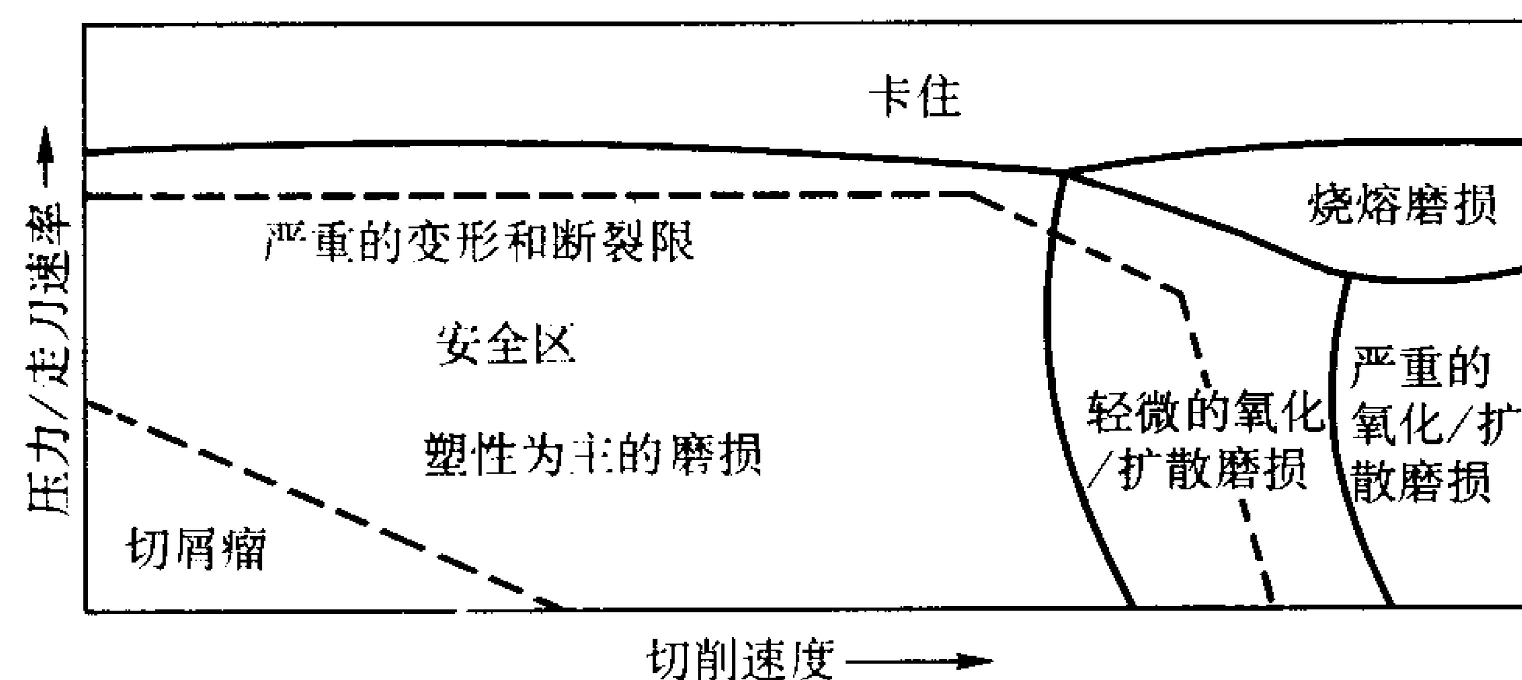


图5.2-19　在磨损机理图中压力/走刀速率与切削速度的关系

下面介绍普通切削加工（车削、钻削、攻丝、磨削及铣削）的作业条件。另外，给出了对各种烧结钢进行车削、钻削及攻丝时评定切削性的例子。这些例子表明了化学组成、刀具材料、刀具几何形状、易切削添加剂、进刀速率、切削速度、切削条件及表面粗糙度的影响，同时，形成了烧结钢切削加工准则的基础。探讨了显微组织、碳含量、密度和易切削添加剂的影响。根据这些例子，对多种烧结钢规定了车削、钻削及攻丝的最佳切削加工参数准则。

（1）车削

一般来说，平均硬度为52HRB的零件，其切削加工性能与铸铁相似。在这种硬度水平上，零件可刚性固定，对薄弱截面应进行支承以防扭曲。用压缩空气直接喷射到刀具切削刃与工件表面上，来冷却刀具和清除切屑，不能使用液体冷却剂。为了以后的烧结，零件必须保持干燥和清洁。可选用ISO牌号K10硬质合金刀片（硬度为92.6HRA），其切削加工结果良好，并允许在切削表面进行一些断续切削。

刀具必须刚性固定，切削刃必须锋利，顶面的正倾角不大于3°，前面与横向的间隙为3°~5°。对于成形车削，表面速度为105~120 m/min，走刀量为0.05~0.10 mm/r较为合适。单点切削时，表面速度可增大至180~210 m/min。在刀具寿命的经济性、精度标准以及表面粗糙度要求的范围内，走刀量可以适当增大。

对烧结充分的零件（平均硬度90HRB）进行切削加工时，前倾角（top rake）为0°，副后角（frontal clearance）为7°，副前角（side clearance）为5°的K10硬质合金刀片具有理想的使用寿命。可以采用单点精车削，切削的表面深度为0.125~0.20 mm，走刀量为0.050 mm/r，表面速度为120~135 m/min，刀尖半径为0.20~0.25 mm。在这种状态下，鉴于材料的加工硬化特性，不宜进行成形车削。

在车削中，侧面的磨料磨损是其主要的磨损机理。硬质合金刀片的PVD－TiN涂层可以降低磨损速率；CVD涂层（TiN，Al_2O_3）可以进一步改进刀具的性能。含浸油通常可以改进材料的切削性，而切削液对材料的切削性有不良影响。

下述例子的结果表明，在侧面磨损约0.1 mm后，轴向力是主要的切削力分力。通过增加材料宽度可以改善微观表面粗糙度，添加MnS可以改善宏观的表面粗糙度。在0.05~0.2 mm/r之间，刀具的使用寿命与走刀量几乎无关。合金元素一般会降低材料的切削性。与硬度的相互关系还不能充分说明烧结材料的不同的切削性。关于烧结钢与普通钢关系的一种解释是，由于烧结钢具有多相显微组织，从而产生“软”相的微观涂抹。在烧结钢的断续切削中，添加MnS对材料的切削性有强烈的影响。

例1　切削性评定——烧结钢的车削

在CNC车床上对很多种烧结材料进行了车削试验。工件是一根内径35 mm、外径64 mm、长62 mm的厚壁管。

使用同步器齿毂研究了断续车削。所有车削都是以端面车削进行的。材料在1 120℃烧结了20 min。对于添加碳的材料，使用的是吸热性气氛，而对于其他材料，使用的是分解氨气氛。普通铸锻钢参照材料是15CrMn（YB）（DIN 16-MnCr5）0.5%C（约220HV），工件的几何形状相同。

起初，对于刀具材料与切削条件进行了评定。基于这些结果，选择了PVD涂层的硬质合金刀片（ISO代号CNMG120408-MF）作为标准。切削深度固定为0.5 mm。使用Kistler三元压电片与数显振荡器测定了力。

对于烧结材料，连续切削时，刀具的主要磨损机理是侧面磨料磨损。有时，在切削深度上会形成限制刀具寿命的凹口。进刀力和轴向力与主切削力相比，对切削数据、磨损及材料类型的变化敏感。当走刀量增大时，与参照的铸锻材料相比，对于烧结材料这些力增加的比较小。

在不同的磨损水平下，3种力的测量揭示，在侧面磨损约0.15 mm以后，轴向力是主要力。研究发现，在侧面磨损0.1~0.15 mm以后，刀具的磨损速率决定于材料牌号。磨损速率与轴向力密切相关。兹将关键结果概括如下。

1）表面粗糙度　例1中的切削加工表面的粗糙度是使用激光基准测量仪依据 R_a 和 R_z 进行评定的。R_a 值为粗糙度曲线对中心线的偏差值的算术平均值。R_z 值是粗糙度深度的平均值，它是在基本长度 L_c 内，5个连续峰谷距离的最大值的平均值。

密度对 R_a 值的影响示于图5.2-20。增高密度时，宏观

的 R_a 值增大，而微观的 R_a 值减小。再看 R_z，在这个密度范围内，R_z 好像是个常量。

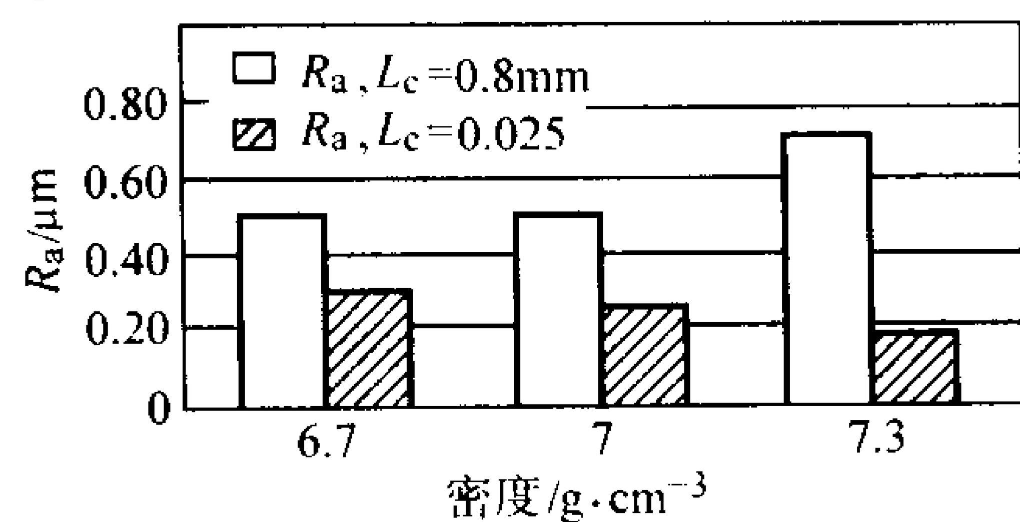


图 5.2-20 密度对表面完整性的影响

ASC 100.29，2%Cu，0.5%C；副刃磨损 0.2 mm

在雾化铁粉中添加碳，再扩散黏结以 4%Ni，1.5%Cu 和 0.5%Mo，可以改善粗糙度 R_a。碳含量为 0.25%～0.8% 时，材料的微观表面粗糙度好像相同。添加 MnS 会减小材料的宏观表面粗糙度 R_a（图 5.2-21）。当用 R_z 作为测量材料的宏观表面粗糙度时，其减小程度更为明显。

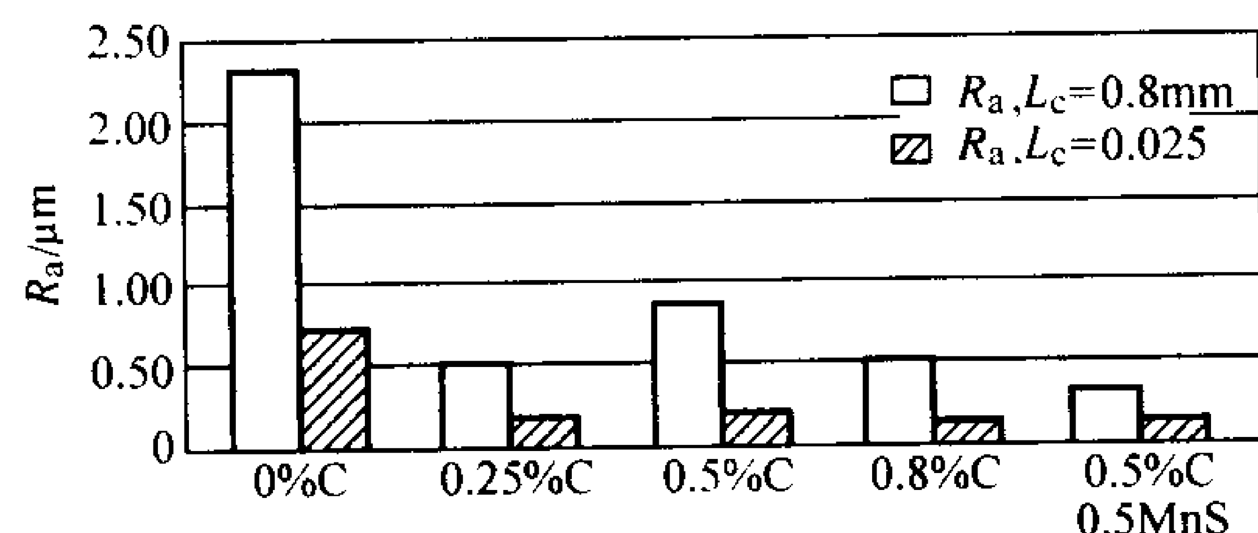


图 5.2-21 碳对添加碳与 MnS 的 Distaloy AE 材料表面完整性的影响

副刃磨损 0.2 mm

2）走刀速度的影响 对于普通钢，走刀速度对刀具的磨损有强烈影响。走刀量不同时，关键是磨损机理不同。对于烧结材料，磨损机理好像没有变化，在一定的范围内，刀具寿命好像与走刀速度无关。刀具牌号和涂层材料的类型决定了最高走刀速度。

对于加入 0.5%C 的 Distaloy AE 材料，当使用 PVD-TiN 涂层刀具时，最大走刀速度看来为 0.2 mm/r 左右。当改用 CVD 多层涂层（TiN，Al_2O_3）刀具时，最大走刀速度可以提高到 0.3 mm/r（图 5.2-22）。对于 ASC100.29+2%Cu+0.5% C 材料，使用 PVD-TiN 或 CAD-Al_2O_3 涂层刀具时，最大走刀速度是 0.2 mm/r。通常，与 PVD-TiN 涂层刀具相比，CVD 涂层刀具的使用寿命最少可以提高 30%。刀具的几何形状对其性能有很大影响。在最重要的因素中，小的刀刃半径可以减小轴向力和延长刀具寿命。

3）碳含量的影响 在铁基粉末冶金材料中，碳是最常用的合金元素。碳可以增加显微组织中珠光体的数量，起到强化作用。在晶界上沉积的渗碳体大于 0.8%时，材料的强度将降低，并将对材料的切削性具有强烈影响，如图 5.2-23 所示。

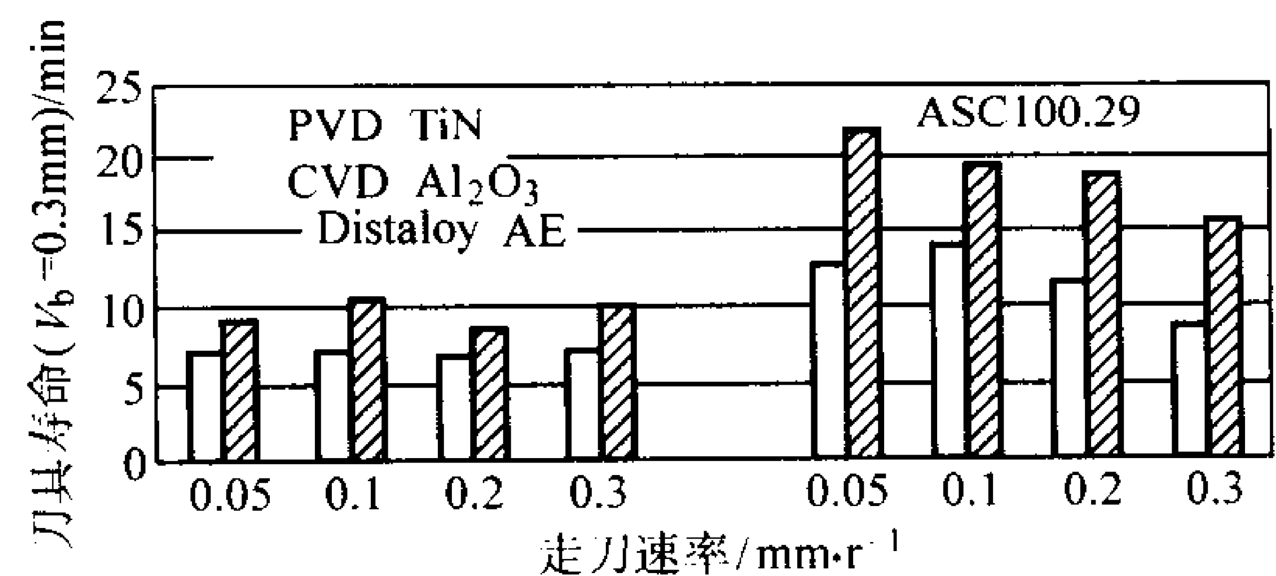


图 5.2-22 切削加工 Distaloy AE+0.5%C 和 ASC100.29+2%Cu+0.5%C 时，走刀速度和涂层种类对刀具寿命的影响

刀具为 CNMG120408

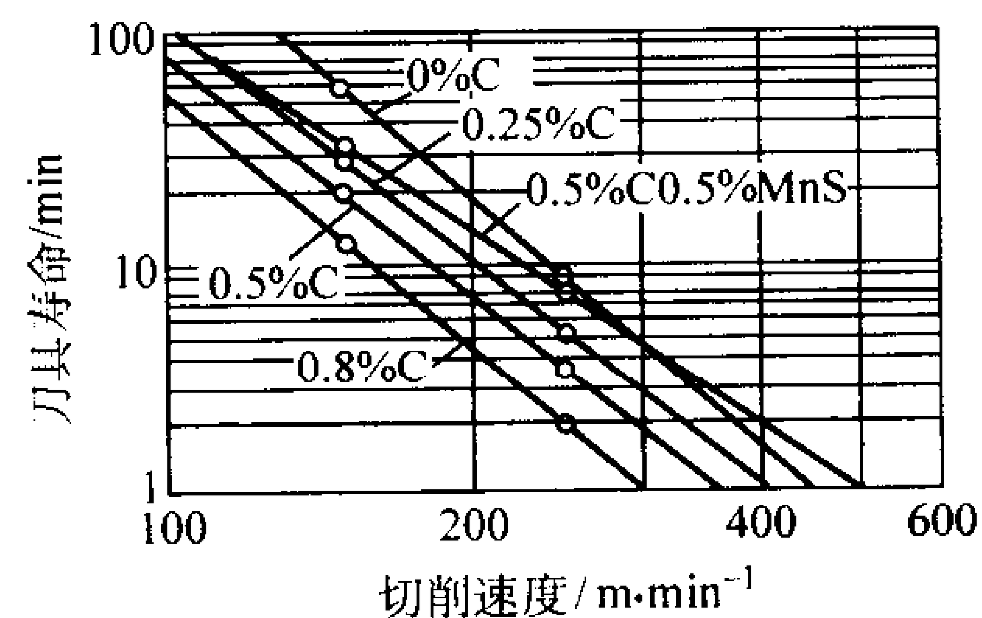


图 5.2-23 切削加工 Distaloy AE 材料时，碳添加量对刀具寿命的影响

刀具选择：CNMG120408，GC1025；切削条件：走刀量 0.1 mm/r，切削深度 0.5 mm 左右；控制准则：V_b=0.3 mm，干切削

对于添加 2%Cu 的雾化铁粉，在添加 0%C 与 2.5%C 之间有明显差别，工件材料在刀刃上的涂抹就说明这一点。该种牌号的材料表面与添加 0.25%C 者相比，在宏观与微观范围内都是粗糙的。这种影响随着切削速度的增高而减小。

4）切削液的影响 切削加工普通钢时，通常都使用切削液。粉末冶金材料显微组织中的孔隙和切削液中的水相结合会发生氧化，从而降低材料的力学性能。含浸油是一种提高材料切削性的方法。在车削试验研究中发现，含浸油对于粉末冶金材料的切削性具有明显的正面影响，而使用切削液是有害的。

使用切削液时，发现有损刀具性能的主要原因可以追溯到与试验模式相关的繁重的热力学载荷周期的作用。使用切削液可能导致下列结果：

由于导致急剧热循环的水基切削液的较好热传导性，刀具温度会产生急剧波动。

在切削加工周期间断时间内，冷却剂的残留产物可能与大气之间发生反应。

切削普通钢时使用切削液，这些作用都不会增大刀具的磨损，表明，车削粉末冶金材料时，刀具的最高温度和切削加工周期中的温度差都比较高。表 5.2-29 示在经过 40 和 90 道次后的侧面磨损。

表 5.2-29 液体冷却剂和含浸油对侧面磨损的影响

材料	成分	侧面磨损/mm					
		浸油切削		切削液		干切削	
		40 道次	90 道次	40 道次	90 道次	40 道次	90 道次
Distaloy AE	0.5%C	0.046	0.098	0.133 5	0.739	0.075	0.321
ASC100.29	2%Cu，0.5%C	0.034	0.044 25	0.121 5	0.397 25	0.043 75	0.055
OVAKO2345	0.5%C			0.049 5	0.095 5	0.057 75	0.077 75

5）间断切削 对于选择间断切削用合适刀具最初的试验揭示，和连续切削相比，前者需要刚性较高的刀具材料。连续切削用的刀具是刀刃产生碎裂。切削加工烧结零件时，通过采用比较锋利的刀具可减少刀刃的碎裂。

添加易切削添加剂，诸如 MnS，可明显改进其切削性，当切削速度增高时，这种作用特别明显（表 5.2-30）。对于普通钢，一般经验是，切削速度提高时，切屑会变薄，切削力会减小。切削力的这种减小是由于温度较高时接触面积和剪切强度减小所致。对于烧结材料好像情况也是这样。但是仍然不清楚这种影响是由于断屑的改进还是因为剪切力减小。

表 5.2-30 车削同步器毂时的刀具寿命

材料	组成	刀具寿命/min
Distaloy AE	0.5%C	3.36
	0.5%C，0.5%MnS	31.62
Distaloy HP-1	0.5%C	2.79
ASC100.29	…	5.54
ASC100.29	2%Cu，0.5%C	26.23

注：切削速度 200 m/min；走刀速率 0.1 mm/r；切削深度 0.5 mm；控制准则，V_b = 0.25 mm、干切削；刀具 PVD-TiN 涂层

6）立方氮化硼（CBN）刀具　在保持表面孔隙度极为重要的场合，特别是对于孔隙度较低的材料，要使用 CBN 刀具。当使用 CBN 刀具时，在倾角和副后角与 K10 刀具相同的情况下，表面速度可由 600 m/min 提高到 1 000 m/min。使用 CBN 刀具时，也允许在切削表面上进行某种程度的断续切削。使用 K10 材料刀具时，需要使用冷却剂来冷却刀具和清理切屑。使用 CBN 刀具时，所需作业取决于工件材料。

CBN 刀具的切削速度可在 250 ~ 2 000 m/min 范围内变化。对于硬度为 50 ~ 400HB 的钢，切削深度为 0.13 ~ 0.40 mm 时，走刀速率的范围为 0.050 ~ 0.075 mm/r；当材料硬度大于 250HB 时，最好将切削速度降低到 1 000 m/min 以下。这些条件适用于采用冷压或热压制成的陶瓷刀具。在使用没有涂层的硬质合金刀具时，对于大部分铁基或非铁合金的切削加工，切削速度应不大于 190 m/min。

（2）钻削

对烧结材料进行钻削时，切削速度和走刀量为钻削组成相同的铸锻材料的 80% ~ 85%。为了延长钻头寿命，推荐使用氮化钢、含钴高速钢和镶硬质合金刀尖的钻头。

对于较软的烧结材料，不推荐使用低螺旋角的钻头，因为它们的排屑性能差。对于软质烧结材料，螺旋角为 40°的钻头，其使用寿命比螺旋角为 30°的钻头长 1 倍。

钻削中等或低密度材料时，需要使用大量的冷却剂；冷却剂应有效地作用在钻削的尖部，以减小孔底部粉末颗粒导致的磨料磨损。单一喷管冷却剂装置工作效果不佳，因为细小的或粉状的切屑不易通过钻头的排屑槽排出。可是，将切屑从切削区排出最有效的方法是油孔钻。

对于高速钢钻头，推荐的切削速度可以高达 25 m/min，走刀速率可以高达 0.25 mm/r。当使用整体硬质合金钻头或镶硬质合金尖的钻头时，切削速度和走刀速率可以分别高达 120 m/min 和 0.5 mm/r。

若平面中的一些孔用粉末冶金方法不能成形时，可以采用在预烧结状态进行钻孔。在这种状态下，钻削的性能与铸铁相似。如果在最终烧结后需要精修孔的位置和尺寸，应使用硬质合金的或镶硬质合金尖刃的扩孔钻。可采用辊挤光的办法来达到尺寸精度及表面粗糙度的要求。作业中任何尺寸变化都和预先抛光的表面粗糙度与孔的尺寸相关。对于直径为 25 mm 的孔，一般直径的变动量为 0.019 ~ 0.025 mm。

为提高粉末冶金材料切削加工时钻头的使用寿命，进行了许多研究。下面是另外一个例子。

例 2 切削性评定——钻削烧结钢

对于许多烧结材料的质量都进行过盲孔钻削试验。试验是用直径 80 mm、高 10 mm 的圆盘形坯料进行的。评价试验是为了选择钻孔的类型和切削条件。主要比较是在干切削条件下，使用直径为 4 mm 和刀尖角度为 118°的高速钢钻头进行的。基于钻削一般用于大量切削作业，因此，选择钻头完全损坏作为准则。所有材料分为 4 类。所选择的分类准则是钻 100 个孔需要的时间。对于所选择的各类样品评定了切削液、密度、合金元素含量、走刀速率及钻头类型的影响。

所有试验都是在数控加工中心进行的。兹将试验的重要数据记录如下。

1）刀具寿命　对扩散黏结以 4%Ni、1.5%Cu、0.5%Mo 和添加 0.8%C 的雾化铁粉，评定了钻头的长度和类型及钻头涂层的影响（图 5.2-24）。钻头长度对其性能有很大影响。中心的钻削评定表明，其分布范围与性能都有改进。

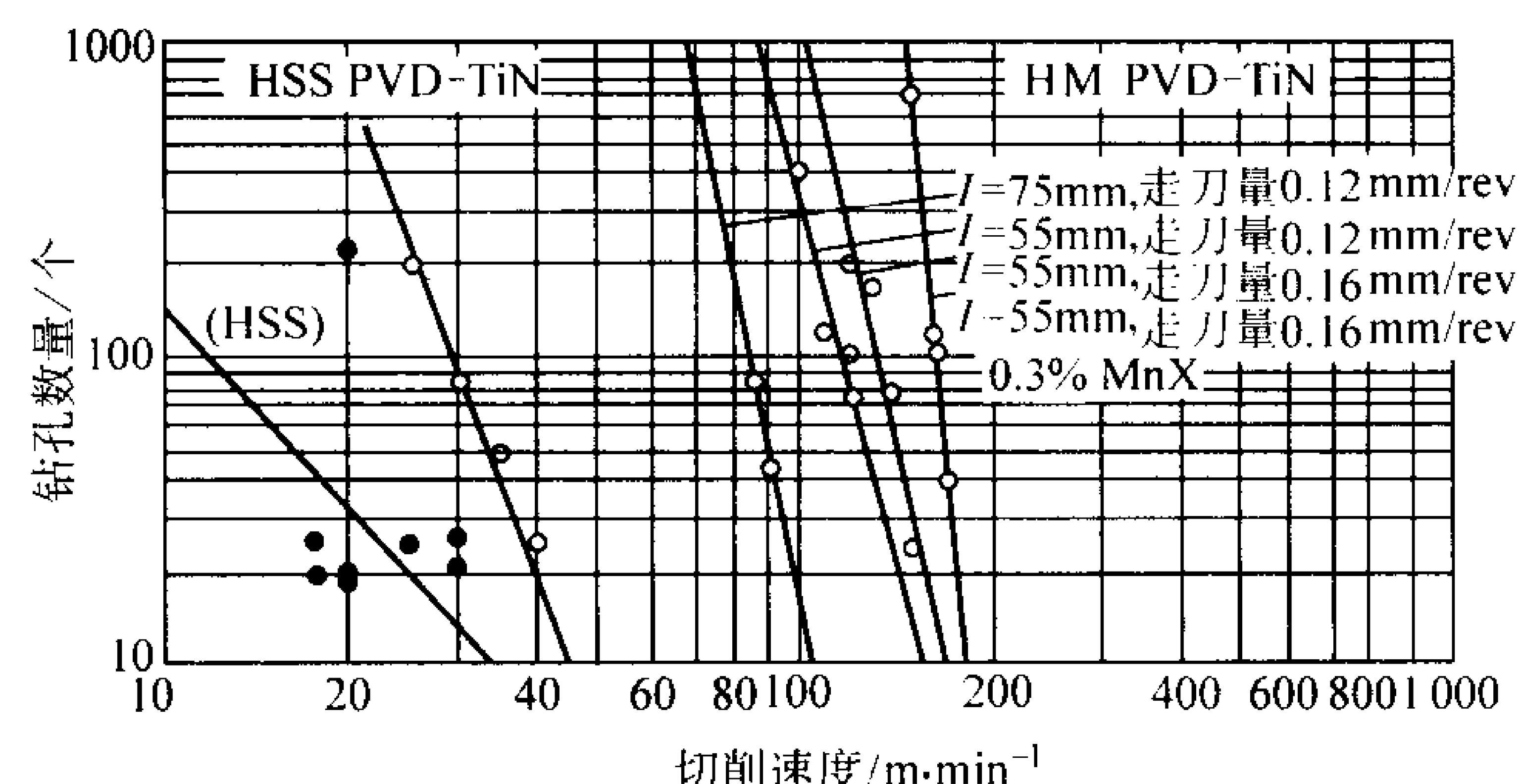


图 5.2-24 走刀量、刀具材料、涂层和添加剂对切削性的影响

刀具材料和涂层对于切削性都有强烈影响。钻头的 3 种类型中几何形状都有变化。关于走刀速率，其效果可与使用 HM PVD-TiN 刀具进行的车削试验结果相比较，其使用的走刀速率为 0.12 ~ 0.16 mm/r。对于 Distaloy AE 0.5%C，使用高速钢钻头时，走刀速率一直到 0.16 mm/r 时，刀具寿命都是相同的。这种性状是烧结材料所特有的。

2）碳含量的影响　在雾化铁粉（或添加 2%Cu）中加入大于 0.25%C 将降低切削性。在刀具上发生的表面微观涂抹是造成切削性大幅度降低的原因（图 5.2-25）。

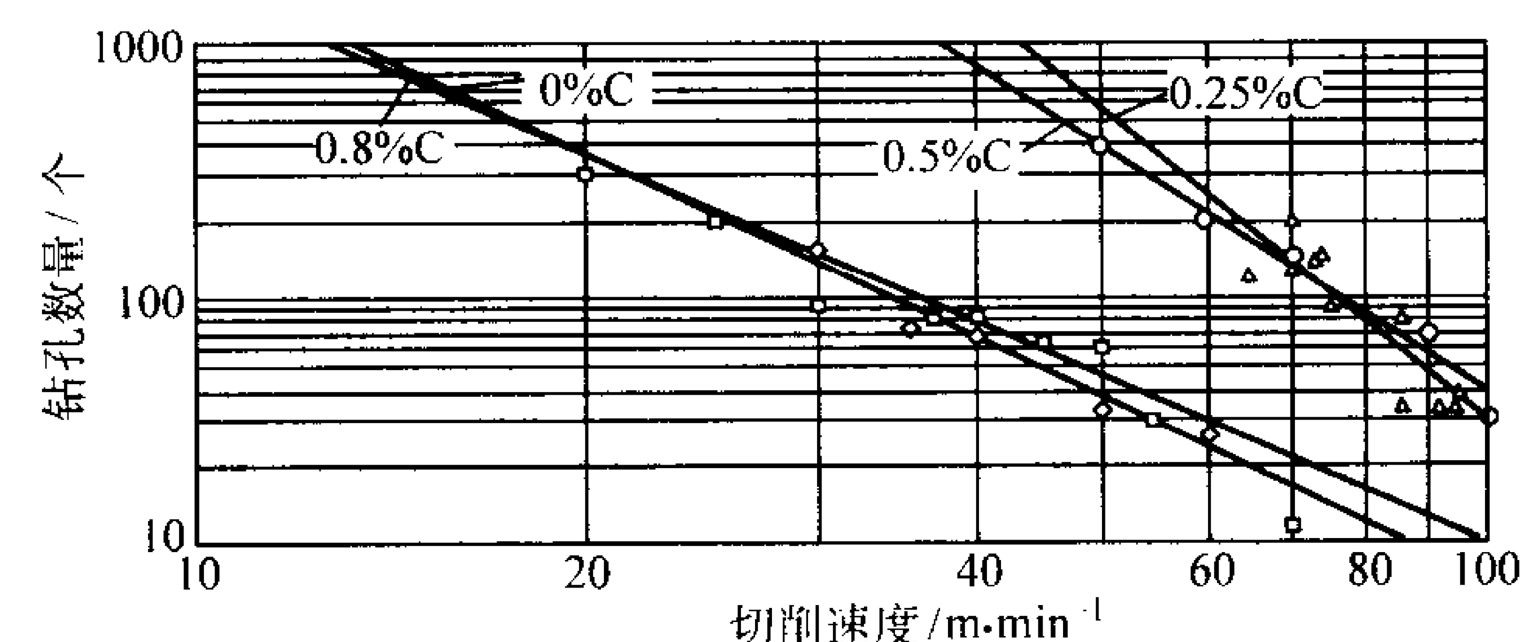


图 5.2-25 碳含量对 ASC100.29 + 2%Cu 材料切削性的影响

高速钢钻头，尖刃角度 118°，走刀量 0.06 mm/r，D = 4 mm，评价准则全部失效

3）密度、切削液及添加剂的影响　密度为 6.7 ~ 7.3 g/cm³ 时，对切削性的影响很小。对含 2%Cu 和 0.5%C 的雾化铁粉材料钻 100 个孔时的生产率评定结果表明，其生产率降低约为 5%。使用切削液对生产率没有大的影响。用水作为切削液会降低生产率。对高性能材料，添加剂对其切削性有很大影响。

（3）攻螺纹

根据传统的攻螺纹钻孔图表，要保持 65% ~ 75% 的螺纹齿深度，当直径不大于 8 mm 时，推荐采用双槽丝锥；当直径为 8 ~ 12.5 mm 时，应使用 3 槽丝锥。最好采用螺尖丝锥，

因为它可以将切屑排出，而不会将切屑推入工件的孔隙中。对于某种特定的金属，为了确定哪种攻丝方法最合适，需要在攻丝的材料上进行一些试验。如下述例子所示，切屑卡住会影响作业的进行，但可以使用切削液进行改善。对最初3个孔和以后50个孔的攻丝情况进行了评定（图5.2-26）。在干燥条件下攻丝，会出现切屑卡住问题，使用切削液可以得到某些改善。添加碳会降低攻丝效果，添加像MnS之类的添加剂会降低攻丝力矩。测量长度的分布范围，仍然表明有卡屑问题。选择丝锥的几何形状可以解决这一问题。

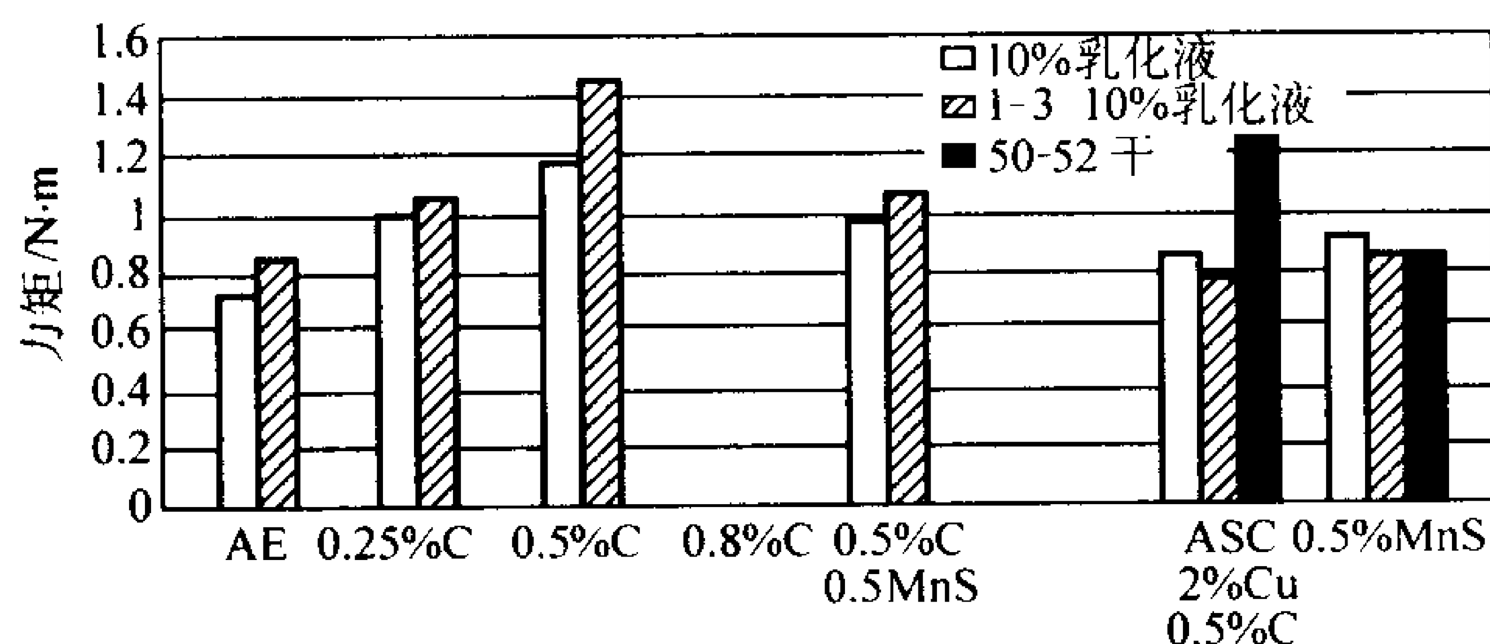


图5.2-26　碳和MnS添加量对攻丝力矩的影响

M5直槽丝锥，丝锥长7.2 mm，在开始研究时使用底孔

(4) 其他切削加工方法

1) 铣削　对于粉末冶金材料的切削加工，经常使用切槽铣刀和侧面刃铣刀。使用无涂层的硬质合金刀具加工铁基合金和非铁金属合金时，推荐切削速度为100 m/min，走刀速率为0.005～0.1 mm/齿，切削深度为0.13～0.4 mm。加工铝时，应采用较高的切削速度和走刀量。烧结铝合金比相应的铸锻铝合金具有较好的切屑特性：切屑小得多并较易破碎，很少或无长切屑。

使用无涂层的硬质合金刀具对碳钢、合金钢和不锈钢铣削端面时，推荐切削速度为90～120 m/min，走刀速率为0.05～0.15 mm/齿，切削深度为0.12～0.4 mm。可是，铣削非铁金属材料时，切削速度可以高达170 m/min，走刀速率可以高达0.1 mm/齿。

使用高速钢立铣刀切削加工粉末冶金铁、钢、不锈钢、铜和黄铜时，可采用的切削速度为25～50 m/min。另一方面，使用硬质合金刀具切削加工软铁、钢及铝时，推荐的切削速度为100～200 m/min。对于较硬的钢、不锈钢、铜及黄铜，应将切削速度减低至60～100 m/min。

2) 铰削　为了控制粉末冶金零件中孔的精度，有时用铰削来替代芯棒精整、球精整或挤光。使用标准铰刀可以得到满意的结果；已经证明，左螺旋铰刀是可行的。应将切削刃尽量进行光整，以便将会导致孔尺寸过大的刀瘤减小到最低限度。如果孔的表面粗糙度并非决定于一个因素，则钻孔时应为铰削留有裕量，裕量大小决定于孔的尺寸。较常使用的铰削裕量如表5.2-31所示。

表5.1-31　铰削裕量

孔径/mm	裕量/mm
≤6.5	0.050
6.5～12.5	0.050～0.010
12.5～25	0.10～0.15

如果孔的表面粗糙度很重要，则铰削裕量应增大1倍。如果可能，应将铰刀装在浮动夹具中使用，铰削速度为7.5～15 m/min，推荐的走刀速率如表5.2-32所示。

(5) 精加工

表5.2-32　推荐的走刀速率

孔径/mm	走刀速率/mm·r⁻¹
≤6.5	0.15
8～12.5	0.18
14～19	0.25

1) 挤光　当轴与烧结含油轴承间的间隙为±0.012 mm或更小时，在轴承装入轴承座孔中后，为了校正孔的尺寸，最好将轴承孔进行挤光。直径的挤压量应不大于0.002 mm/mm，最小的挤压量可以达到所期望的理想直径。推荐的挤光工具的类型示于图5.2-27。

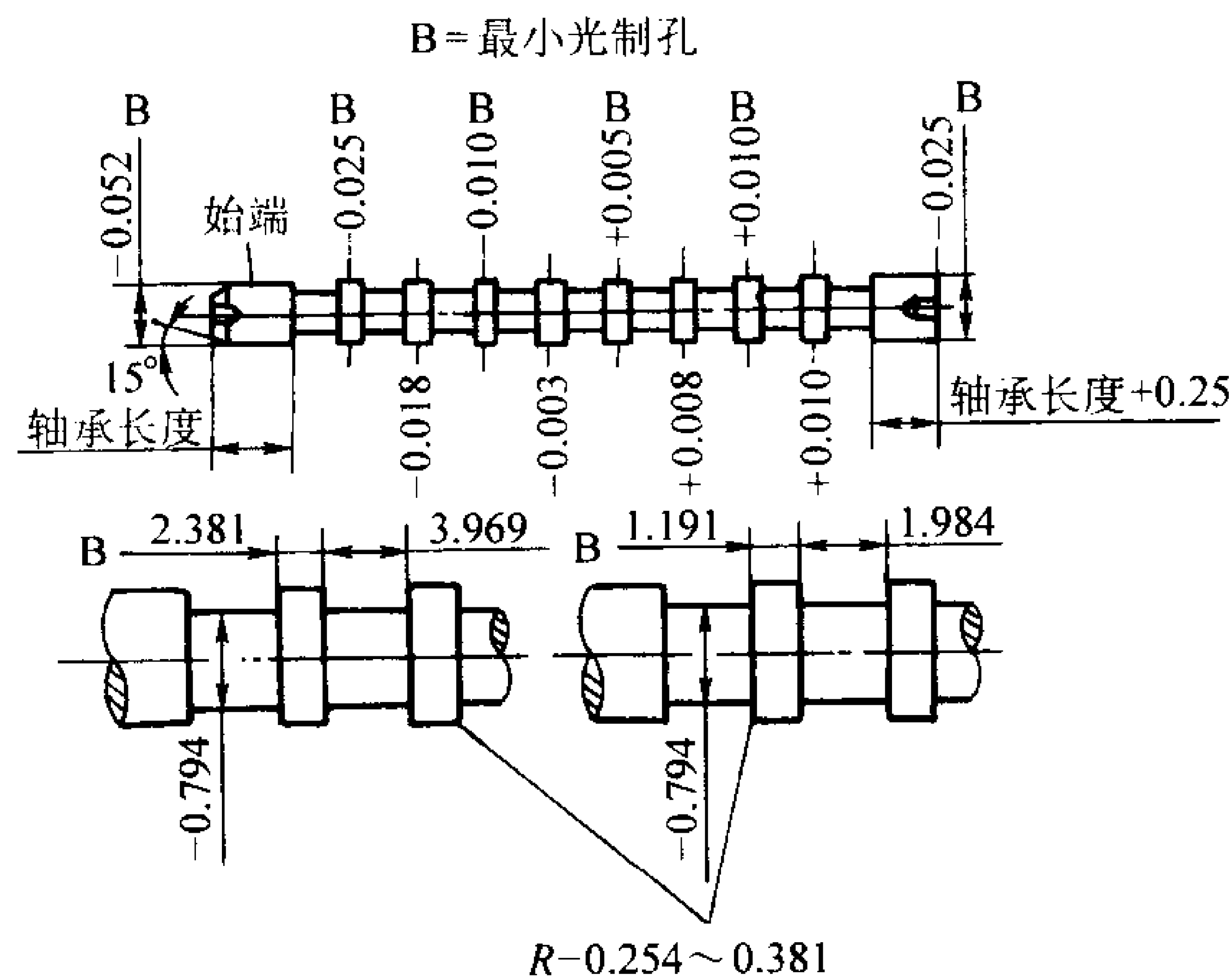


图5.2-27　用于挤光粉末冶金零件孔的球型拉刀

假定一烧结金属含油轴承精加工孔的直径为$38^{+0.005}_{-0.000}$ mm（图5.1-44中B），则拉刀起始端直径为$38.10^{-0.050}$ mm或38.05 mm，轴承孔将被扩大到$38.075^{+0.0125}_{-0.0000}$ mm。在拉刀进入端最小间隙将为0.025 mm，第一刃带将是线－线紧密接触。之后，拉刀是逐渐增大和轴承孔被逐渐扩大。若没有回弹，则加工将停止在第四个或第五个工具带。考虑到回弹，轴承孔一般都挤光到比尺寸大0.010 mm，作为回弹裕量。

滚柱（或滚珠）挤光是一种对金属材料进行挤压而不是切削的冷加工方法。这种方法适用于对保持表面开口孔隙度要求不高的烧结（而不是热处理）金属材料。使用滚柱（或滚珠）挤光可以显著降低材料的表面粗糙度。另外，工具可以调节，以满足各个产品的技术要求和补偿滚柱与芯轴的磨损。通孔和盲孔都可以采用滚柱挤光。孔的尺寸公差取决于加工孔的公差；即，可以将预留的公差0.050 mm减小到0.025 mm，或若加工孔的公差为0.010 mm，可以使孔的公差保持在±0.002 5 mm。滚柱挤光后，表面粗糙度通常为0.25 mm。对于大多数烧结材料，在进行表面挤光时推荐使用轻质的、低黏度的润滑油。

2) 珩磨和研磨　如果不需要保持孔隙度，则要求精度非常高的孔可以用一般的工艺进行珩磨或研磨。但用铰削或挤光来控制粉末冶金零件中孔的尺寸精度比较经济。

对于高密度的铁基零件，特别是当它们被淬硬时，使用传统方法，成功地进行了珩磨和研磨。

精密孔的尺寸控制推荐使用电镀的金刚石和立方氮化硼工具。可将这些工具装在标准钻床或珩磨机上以及多轴或数控机床上使用。使用按装在相配的锥形心轴上的可调节套筒，可以提高工具的使用寿命。金刚石磨粒尺寸的选择决定了金属的切除速度和加工表面的粗糙度。从孔径切削的材料数量可以计算如下：（开始时的粗糙度－珩磨后的粗糙度）/

100 000 = 需要切削掉的材料。如果现有的粗糙度为 1.25 μm，而所期望的粗糙度为 0.25 μm，则应该从孔的直径切削掉 0.010 mm。

对于熔渗的零件很少进行珩磨，因为会增大磨石的负载。对于多孔性零件，不推荐进行珩磨与研磨，因为这些工艺都会使材料孔隙中充满磨料颗粒。如果有些特殊用途需要对多孔性零件进行珩磨或研磨，则在加工后需要对其进行超声波清洗或溶剂清洗。

3）磨削 烧结零件的磨削可能很复杂，特别是当材料的密度低时，因为在很多场合下保持零件的表面粗糙度是主要的。通常，磨削时表面孔隙度会减小。所产生的大量粉屑会压入孔隙中；由于砂轮 - 工件界面处产生的高温会使很多磨屑相焊接。当需要用磨削来达到零件的尺寸精度和必须保持表面的孔隙度时，则在磨削后应立即采取特殊措施，诸如对其进行超声波清洗和溶剂清洗等。对于粗磨，推荐的走刀量为 0.025 ~ 0.075 mm，对于精度，推荐的最大走刀量为 0.013 mm。

材料的切削速率应等同或小于铸铁精磨时的切削速度。使用的砂轮应该相同。磨削时对砂轮和工件供给大量的冷却剂（含防锈剂），对于保持砂轮接触面的清洁很重要。

几种传统的高速工具钢和粉末冶金高速工具钢的相对磨削性示于图 5.2-28。很清楚，粉末冶金工具钢的磨削比（金属切削量对砂轮磨耗量体积之比）优异。与预料的一样，当传统的工具钢与粉末冶金的工具钢的合金含量和碳含量增高时，其磨削比一般都降低。磨削 CPM 10 V 钢的某些特殊条件见表 5.2-33。

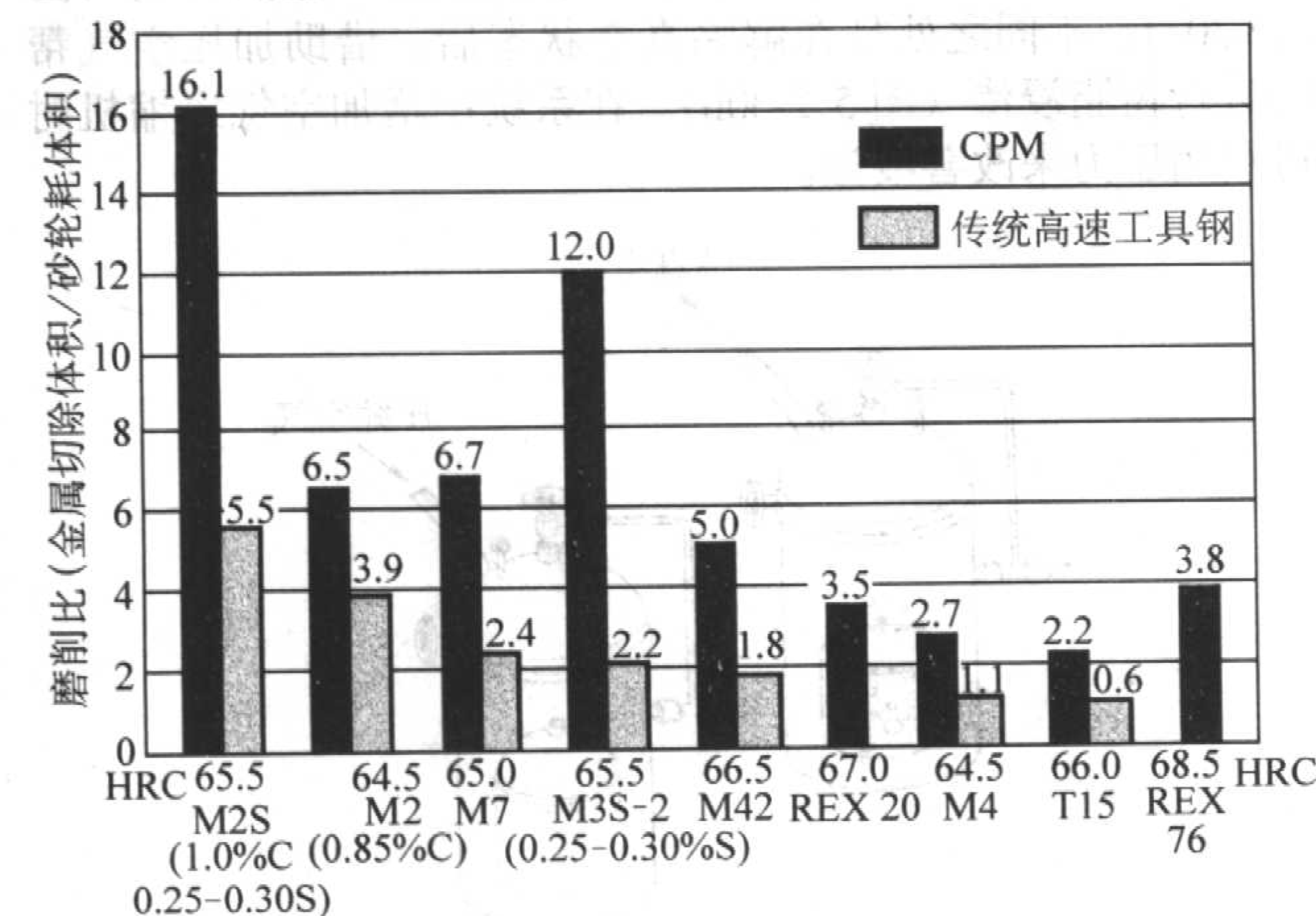


图 5.2-28 CPM 与传统高速工具钢相对磨削性的比较

表 5.2-33 推荐的 CPM 10 V 冷作工具钢的磨削

工具车间磨削（刃磨）①

磨料：很锋利的 38 A 或 32 A

磨粒尺寸：60 ~ 120（取决于金属切削量和要求的粗糙度）

级别：Ⅰ级最有效，像 G 级一样软的也可用

黏结剂：陶瓷结合剂

砂轮例：Norton 32A60 - 18VBE

湿表面磨削①

磨粒尺寸：100 ~ 150

砂轮例：CB 120TBA（CBN 立方氮化硼）

内圆磨削①

磨粒尺寸：100 ~ 150

砂轮例：CB 150WBA（CBN 立方氮化硼）

关于磨料的现场报告

立方氮化硼磨床必须刚性好，磨削条件要好，能安装精度很高的砂轮

碳化硅：推荐使用 39C 60 - 18VK

Al_2O_3 磨料：锋利，易碎，磨削过程中仍保持锋利，如 38 A

注：砂轮代号和名称见 "Grinding Equipment and Processes"，Machining，Volume 16，ASM Handbook。

① 根据内部试验室的试验。

1.2.3 工具钢

在锻轧粉末冶金高速钢的生产中，使用快速凝固的雾化粉，消除了传统工具钢中存在的碳化物偏析，并形成细小碳化物和非金属夹杂分布非常均匀且很细小的显微组织。因此，锻轧粉末冶金高速钢具有较好的切削性、尺寸较可控、热处理较安全、磨削性较好和切削时比组成相同的传统高速工具钢切削刃的韧性好。多种消除偏析的生产工艺（ASP）和烧结工具钢都得到了应用。

和传统工具钢一样，粉末冶金工具钢的切削加工一般也分为两个阶段：钢件于退火状态进行粗切削加工，然后，经热处理（淬火和回火）后进行精切削加工（一般是磨削）。表 5.2-34 示组成相同的粉末冶金高速钢与传统 AISI 高速钢的典型切削条件。

粉末冶金工艺的一个重要优点是，粉末冶金工具钢可以通过将硫含量增大到远高于传统工具钢的水平来改进其切削性和磨削性，而不降低其韧性和切削加工表面的质量。

表 5.2-34 粉末冶金高速钢和传统 AISI 牌号高速钢的典型切削加工条件

加工类别	工具宽度或切深/mm	高速钢工具		硬质合金工具	
		切削速度/m·min⁻¹	走刀量/mm·r⁻¹	切削速度/m·min⁻¹	走刀量/mm·r⁻¹
单点车削	3.8	18	0.38	91	0.38
	0.64	23	0.18	111	0.18
钻削	6.4	12	0.08	—	—
	13	12	0.13	—	—
	25	12	0.23	—	—
	50	12	0.33	—	—
拉削	—	3	0.05	—	—
平面铣削	3.2	20	0.20	78	0.30
	0.64	26	0.15	101	0.25
切断	1.6	14	0.03	53	0.05
	3.2	14	0.03	53	0.08
	6.4	14	0.04	53	0.11
切削液	—	硫化油，轻负载		水溶性油	

2 粉末冶金零件含浸树脂

含浸树脂是一种使用液态树脂充填材料内部孔隙，以消除或减少铸件和粉末冶金零件孔隙度的方法。这种方法在铸件和粉末冶金零件生产中已经实际使用了许多年。含浸树脂可在很大程度上消除铸件中的直径大于 125 μm 的孔隙；经过进一步改进工艺和使用低黏度的浸渗性好的树脂也可以大大减少孔径小于 125 μm 的孔隙。

含浸树脂通常主要用于生产密封零件，但也用于：

1）提高耐蚀性；

2）为下一步表面处理或涂镀进行多孔性表面处理；

3）改善切削性。

根据产品与用途不同，密封剂可以浸渗至零件内部浅层处，也可以很深，从而将零件的连通孔隙度减低最高达90%。当含浸树脂用于准备进行表面光饰或电镀的零件表面处理时，其浸渗深度通常很浅；当含浸树脂用于需要保压或可切削加工的零件时，其浸渗深度通常就深得多，诸如用于工业泵的表面粗糙的液压件。浸渗深度通常受控于浸渗时的浸渗时间与暴露面、树脂类型及内部孔隙的结构。

2.1 浸渗方法

最早的浸渗方法是把加热的零件放到酚醛树脂浴槽内。这种方法对于消除铸件中的宏观孔隙有效，但随着含浸微小孔隙的真空或压力浸渗法的开发，这种方法已被淘汰。现在使用的树脂材料有好几种，其中有各种有机聚合物，诸如酚醛和丙烯酸酯；也有无机材料，诸如含水硅酸钠。常用的4种含浸树脂是：

1）硅酸钠（即水玻璃）；

2）聚酯树脂；

3）低黏度热固性树脂；

4）低黏度厌氧树脂。

其中厌氧树脂在粉末冶金零件中应用最为广泛。

常用的浸渗方法有以下4种：

1）湿式真空法；

2）湿式真空加压力法；

3）干式真空加压力法；

4）压力注射法。

在所有方法中，为了得到好的浸渗效果，浸渗前对零件进行清洁预处理很重要，因为孔隙内的污垢阻碍浸渗。通常采用蒸汽脱脂装置，但要考虑成本和环境污染。对于水基清除装置可使用干燥装置或真空进行干燥处理。采用真空干燥时干燥周期短，零件的冷却可与含浸系统直接一体化进行。

2.1.1 湿式真空法

湿式真空法是浸渗速度最快的方法，不仅设备费用较低，而且作业简单、快捷。含浸处理的粉末冶金零件中，95%以上使用的是这种方法。

湿式真空法是，把零件浸泡在真空室内的树脂槽内。槽内和零件孔隙内的空气于抽真空周期内被排除（图5.2-29a）。然后，真空室首先恢复到大气压力，将树脂加压浸入零件的孔隙内（图5.2-29b）。

浸渗时，在真空度 100～500 Pa（1～5 mbar）下保持5～10 min 就可以有效地排除零件孔隙内的空气，往往将零件置于树脂之上（在其他方法中，装在不同的容器内）。孔隙内的高真空度可以改善树脂的浸渗条件和减少渗出（渗出是由于固化处理时零件孔隙内未排净空气的膨胀引起的）。与此同时，暴露于真空内的树脂可以脱气和排除树脂的污染物质。

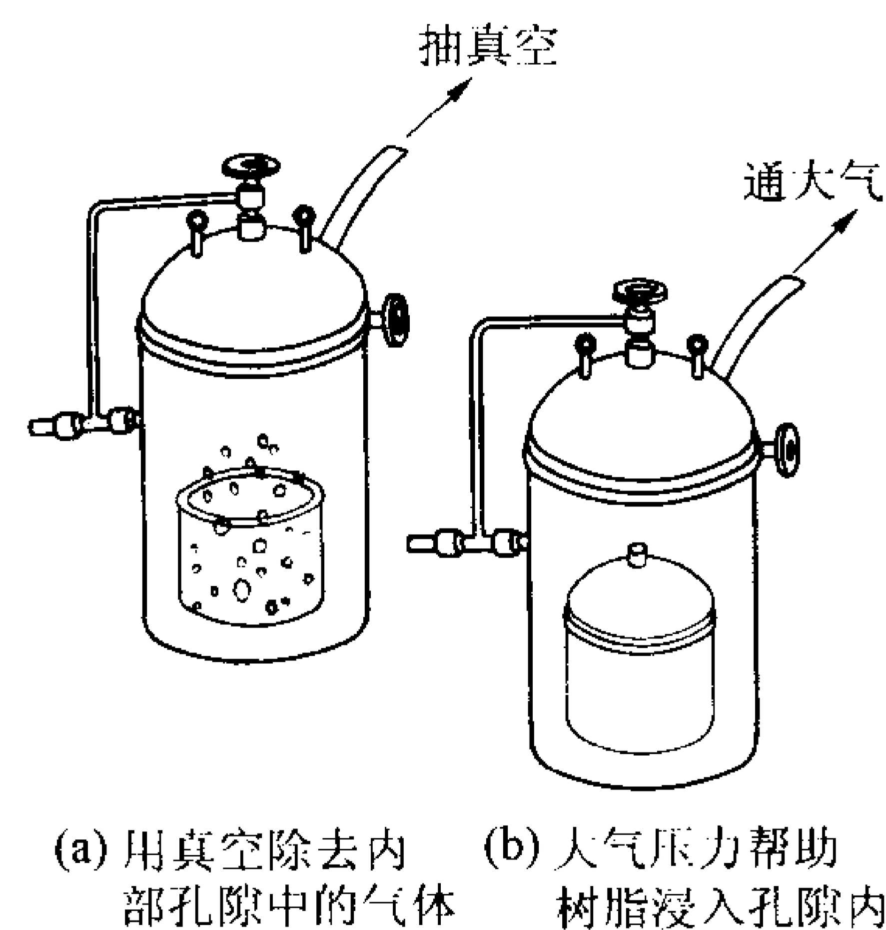


图 5.2-29 湿式－真空浸渗

采用此种方法，浸渗效果取决于树脂性能、孔隙结构和浸渗时间。使用现代的树脂材料，甚至大型高密度的粉末冶金零件在 10～15 min 的时间内也能够完全浸渗好。

浸渗后将粉末冶金零件表面上多余的树脂冲洗掉。清洗后也可将零件浸泡在催化活化剂溶液中，使每一孔隙表面上的树脂固化。这可在每一孔隙的外部形成一层硬壳，使孔隙内部的树脂发生厌氧自固化。最后，再次对零件进行冲洗，以除去其表面的活化剂。一个周期总时间大约为 20 min。

2.1.2 湿式真空加压法

湿式真空加压法与湿式真空法类似，都是将零件浸泡于真空室内的密封剂槽内，将零件与密封剂一起抽真空（图5.2-30a）。不同之处是在解除真空状态后，借助加压空气帮助进行树脂浸渗（图5.2-30b）。在系统中增加空气压缩机时可利用压力来改善浸渗。

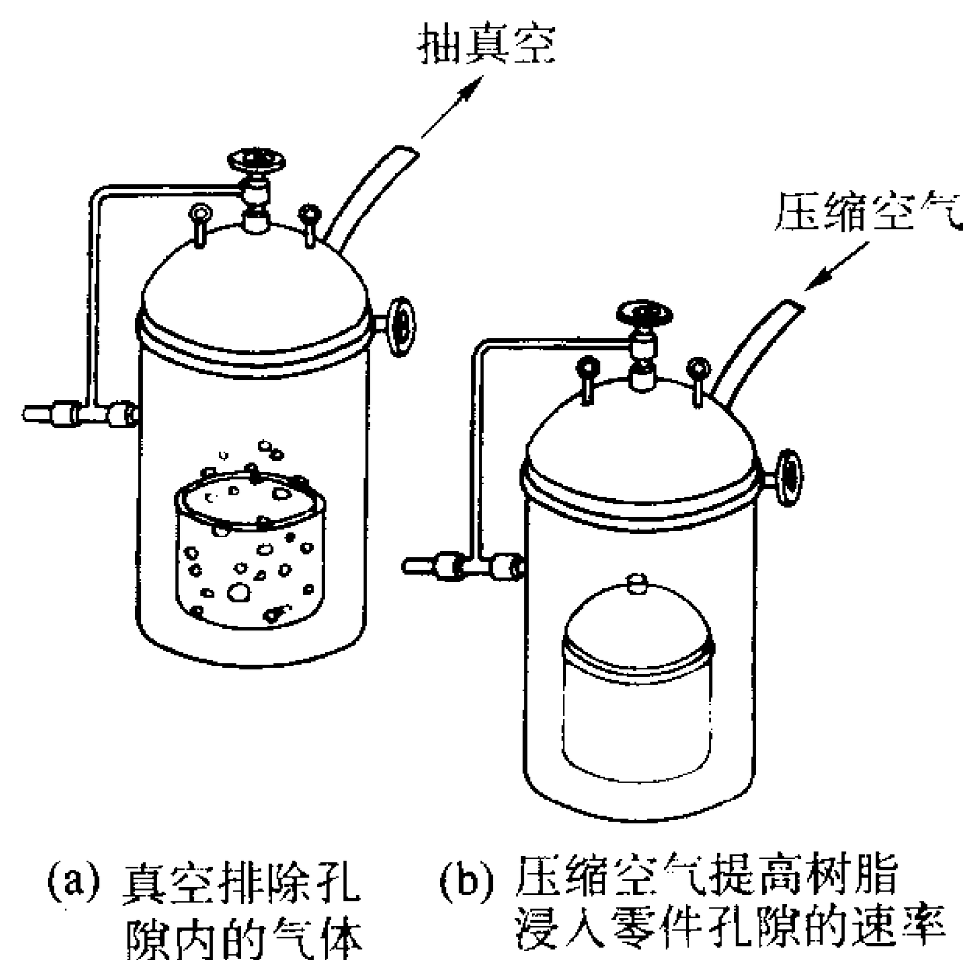


图 5.2-30 湿式真空加压浸渗法

2.1.3 干式真空加压浸渗法

干式真空加压浸渗法是最慢和最复杂的真空浸渗法。这种方法通常用于高黏度密封剂和高密度粉末冶金制品。干式真空浸渗法需要两个容器（图5.2-31），一个装密封剂，另一个用于浸渗零件。有时也有只用一个容器的，但要使用两个作业过程，有时规定这用于零件的孔隙度很小且对密封要求特别严格的场合，诸如空调器压缩机零件和某些液压泵零件。这种方法分下列4个阶段进行：

1）将浸渍容器抽真空，以排除零件孔隙内的空气；

2）将密封剂由储存容器转移到浸渗容器，并将零件浸泡于其中；

3）解除真空，并用压缩空气压力对浸渗容器加压，实施压力浸渗；

4）取出零件，进行清洗和固化。

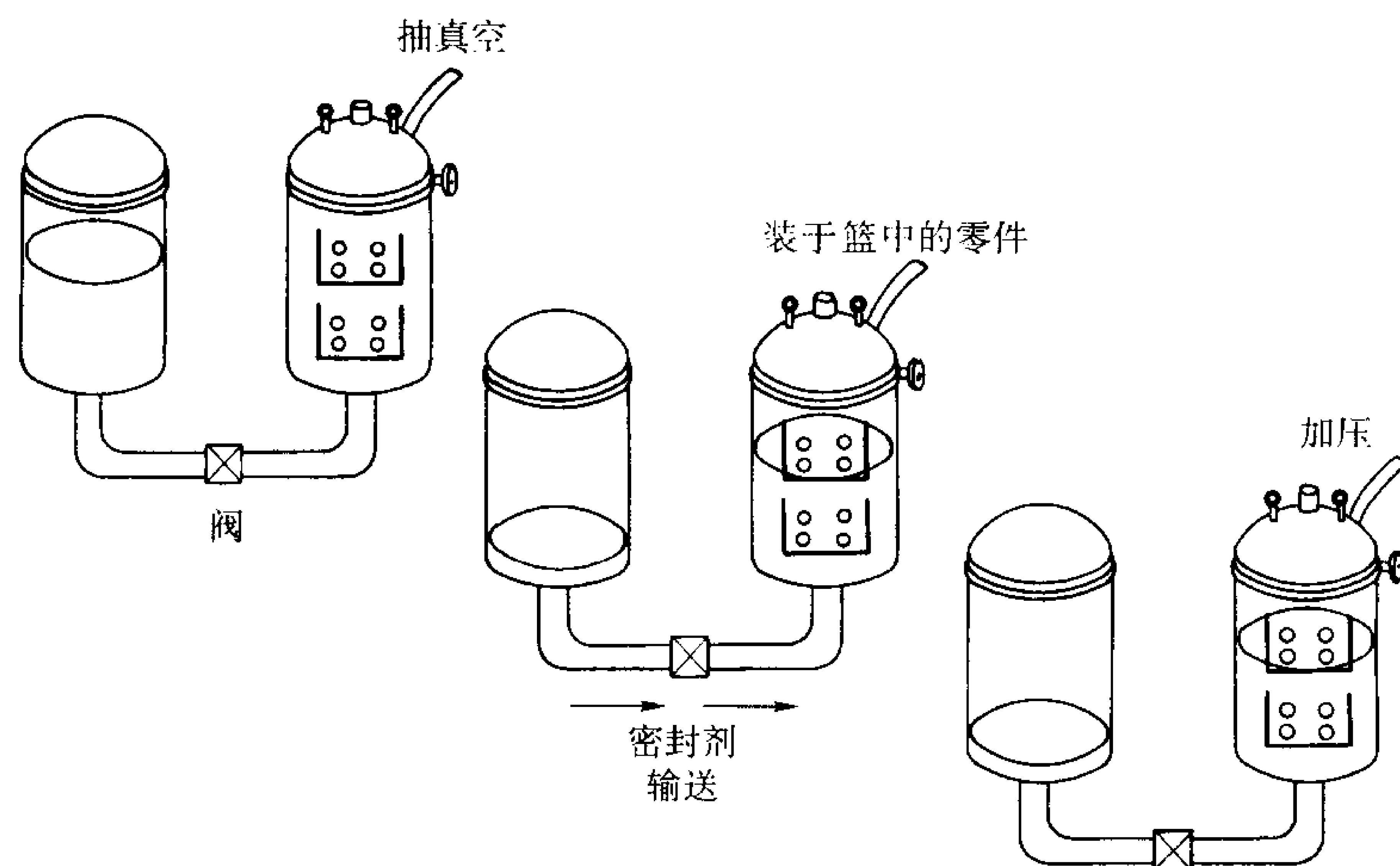


图 5.2-31　干式－真空加压浸渗法

2.1.4　压力注射法

这种方法是将零件装夹在内部中空的密封通道上（图 5.2-32a）。然后对密封剂进行施压，密封剂就浸渗入零件的孔隙网络，一直浸渗到出现在外表面（图 5.2-32b）。这种方法用于汽车发动机缸套内衬和其他零件，要求这些零件对液体和气体保压。

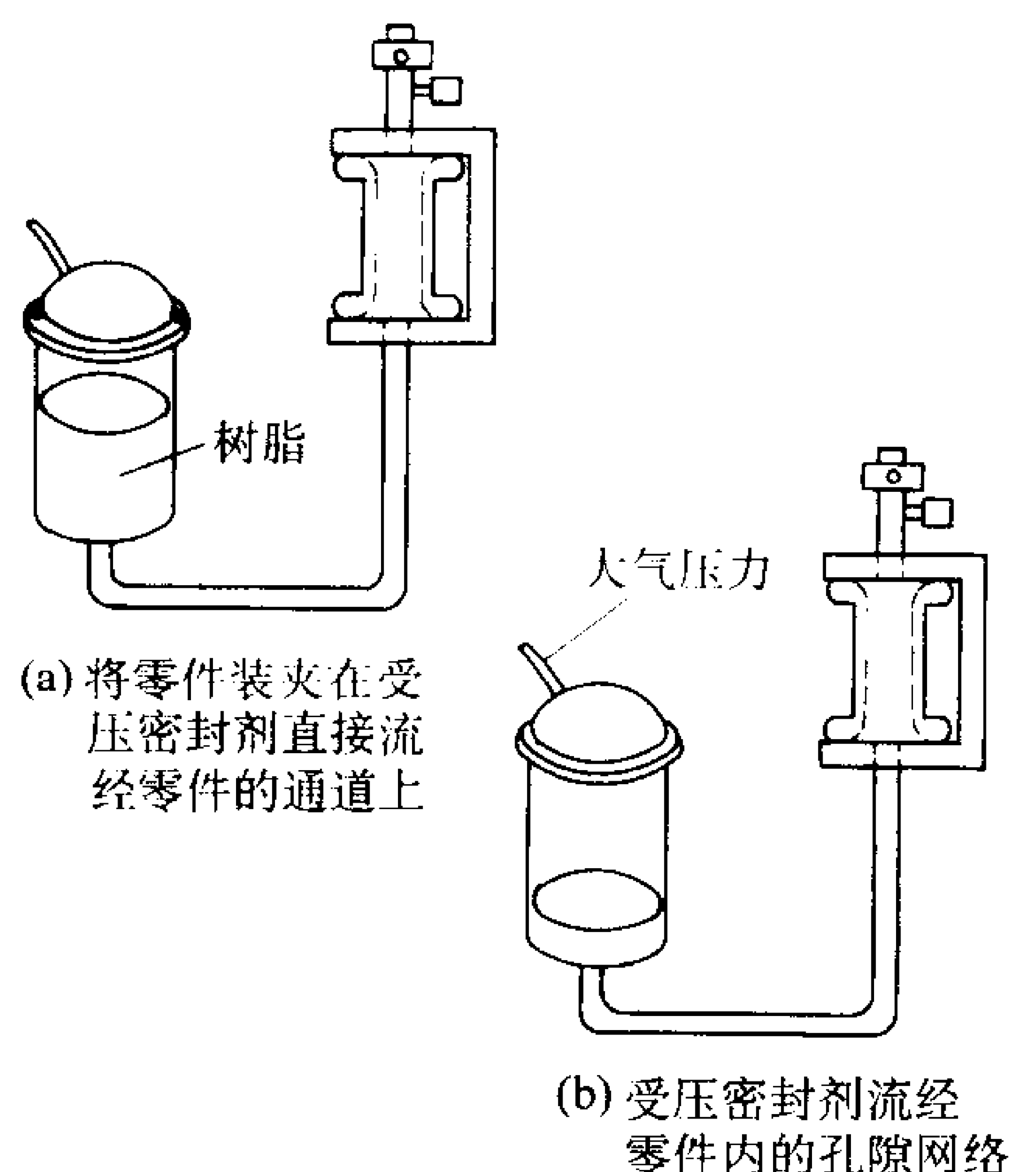


图 5.2-32　压力注射浸渗法

2.2　浸渗用树脂

浸渗用树脂主要是由高沸点的丙烯酸酯单体配制的组合物，以满足浸渗工艺对物理和化学性能的要求。这类材料都是低黏度流体，能在零件孔隙内固化形成固态聚合物。通过配制单体混合物可以进行固化，从而使聚合物具有交联结构。这类材料本来就是惰性的，并且耐温、耐压和耐工作流体。

聚合物的性能受控于配制的单体混合物与添加的少量组分夹杂物，诸如防蚀剂和抗氧化剂。

主要单体的性能如下：

1）低的蒸气压力（对于真空法）；

2）低的黏度（$7\sim10\times10^{-3}$ Pa·s）（便于浸渗）；

3）低的表面张力（便于润湿和粘附）。

固化后聚合物的重要性能如下：

1）耐热性；

2）化学稳定性；

3）聚合时的收缩率；

4）黏附强度；

5）抗拉强度；

6）硬度。

其中最主要的是耐热性和化学稳定性。现代有机浸渗密封剂的温度范围一般是 $-55\sim200$℃。其保压上限决定于零件设计。液压件中应用的许多粉末冶金零件，其工作温度较高和承受的压力都高于 65 MPa。

如同上述，用于粉末冶金零件的浸渗剂有 4 种。其中硅酸钠很少使用；聚酯树脂含有有毒元素；热固性树脂处理复杂且困难。最常用的树脂是厌氧密封剂。

自固化厌氧密封剂是一种最有效的孔隙密封材料。这些有机材料在室温下发生自固化。不需要热水处理。

当浸渗入零件孔隙内部时，厌氧密封剂就不再有稳定的空气源，从而阻断了其氧气的供给，开始发生化学固化。在此之前，要在恒温下，通过轻微通风来防止在密封剂储存容器内发生聚合反应。

与金属接触和应用热与化学的活化剂一样会促进固化，但这些对浸渗过程都并不重要。但通过控制反应速率，可以调整固化速率，以使密封剂在每一项应用中都能得到最佳结果。一种独特的活化剂清洗使厌氧树脂在密封宽大的空隙大小范围方面具有大得多的通用性，特别是对于密封较大的大孔隙。

厌氧树脂浸渗密封法通常被推荐用于大批量生产，这时需要对密封件施行最高质量的控制标准。厌氧树脂密封剂的自固化性能与其固化速度的可调整性，使之已广泛用于浸渗粉末冶金零件。自固化厌氧树脂密封剂适用于上述的各种浸渗方法。

2.3　性能

2.3.1　强度和韧性

用合成树脂进行浸渗，对粉末冶金零件的抗拉强度和韧性通常并没有或略有影响，浸渗粉末冶金零件用的树脂密封剂具有很类似的物理性能。因此，通常认为，其抗拉强度和切削性与粉末冶金零件大体上等同。

但是随着进一步发展与评定，重要性能出现了差异。例如，密封性能改进的发展和黏附强度由 1 N/cm² 增高到 50 N/cm² 是同步的。用不同的浸渗剂浸渗与未浸渗的零件，它们的径向压溃强度表明其强度和韧性是有差别的（表 5.2-35 和图 5.2-33）。与未浸渗的零件相比，树脂 1 使零件的 K 值提高了约 10%；树脂 2 提高了零件的韧性。能够提高材料强度的

树脂具有良好的黏附性能，而提高材料韧性的树脂形成较硬的聚合体，较硬的聚合体比较脆，而用树脂1浸渗的零件呈现较明显的脆性破坏。

表5.2-35　径向压溃强度（K）的比较

试样	最大载荷/N	强度（K）/MPa	最大载荷时的伸长/mm	最小变形/mm
未浸渗的	6 504	258	0.382	0.432
树脂1浸渗的	7 178	285	0.376	0.414
树脂2浸渗的	6 768	269	0.352	0.472

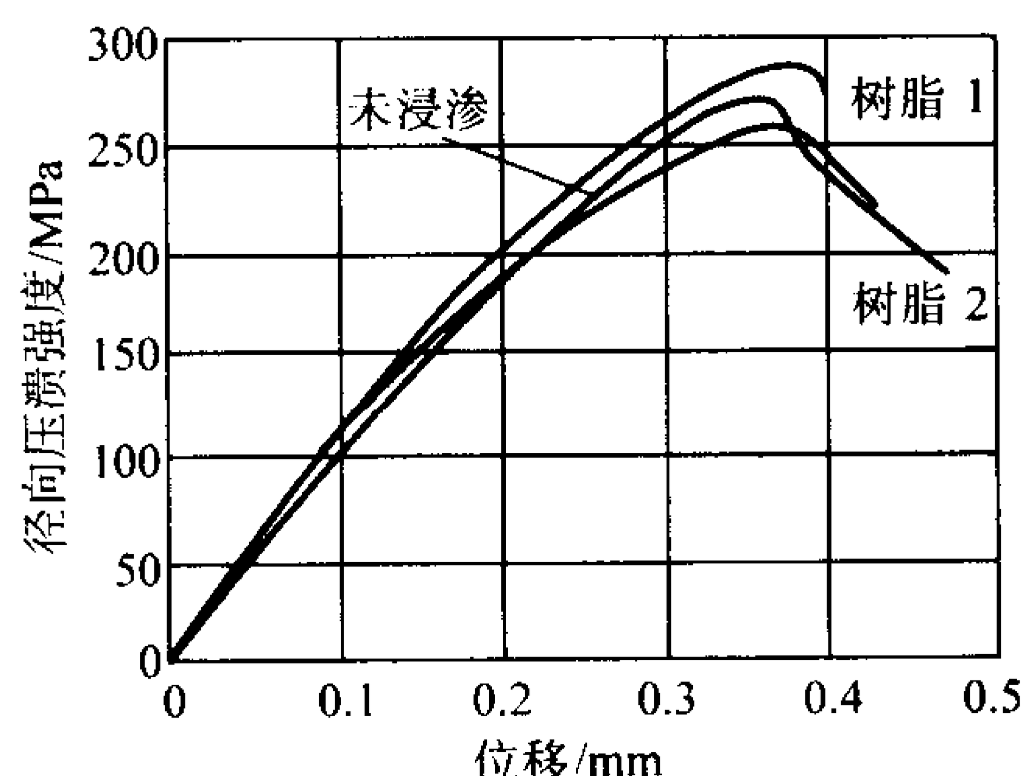


图5.2-33　浸渗和未浸渗的粉末冶金零件的径向压溃强度

2.3.2　耐蚀性

腐蚀和表面缺陷是粉末冶金零件的常见问题。腐蚀剂和工业溶剂被吸收到孔隙中，会产生蚀坑、气泡、锈蚀和其他缺陷。甚至在对表面已经进行诸如滚磨抛光、喷镀、涂覆、清理及阳极氧化处理完成后，内部腐蚀仍会表现出来。

对材料没有保护性的热固性合成树脂浸渗剂，腐蚀性溶剂会吸入零件的孔隙中，最终会向上渗出，从而损坏大部分硬化的和具有金属光泽的表面。

应用在粉末冶金中的液体是很多的，包括：

1）乙（撑）二醇；
2）水；
3）润滑油；
4）喷射的燃料；
5）除碳化合物；
6）马达润滑油；
7）碳氢化合物流体；
8）液压流体；
9）切削液；
10）酸；
11）汽油；
12）碱性清洁剂。

2.3.3　切削加工性

已经证明，粉末冶金零件含浸树脂后和未含浸处理者相比，其切削性有明显改进。获得这种结果的确切原因还不清楚。但比较一致的意见是，由于用于大部分粉末冶金零件浸渗的热固性树脂固有的润滑性，这些固化的聚合体可以将刀具的振摆或振动产生的热量及与粉末冶金零件切削加工相关的断续切削减低到最小限度，也可以减小切屑的厚度和切屑对刀具的黏着性，从而可提高零件的表面质量，有助于达到均一的精加工尺寸，并可改善零件尺寸的可控性。

浸渗剂充满零件的孔隙后，可以改善切屑的形成条件，以及切屑与刀具的分离。孔隙中浸渗以树脂可防止切削加工时刀具振动，因此可以延长刀具的使用寿命。

许多制造者对于粉末冶金零件进行含浸树脂仅仅是为了得到切削加工方面的好处。然而，实践证实，粉末冶金零件含浸热固性树脂可以得到多方面的好处，例如高质量的电镀，液压和气动零件的压力密封，但主要是改进切削性与降低成本。攻丝和车削作业时刀具的使用寿命可提高1倍，加工高硬度的材料时可提高2倍。一般，易损刀具的费用可减低约50%，在某些场合，每把刀具的使用寿命甚至可提高10倍。

钻孔是粉末冶金零件用得最多的切削加工作业之一。一些研究证实，含浸树脂零件的钻削力减低和钻头寿命延长。零件表面粗糙度的某些损坏估计是由于含浸的树脂熔化所致。多种粉末冶金合金的详细钻孔试验发现，在某些情况下，含浸树脂后钻削力可降低75%，见图5.2-34～图5.2-37。

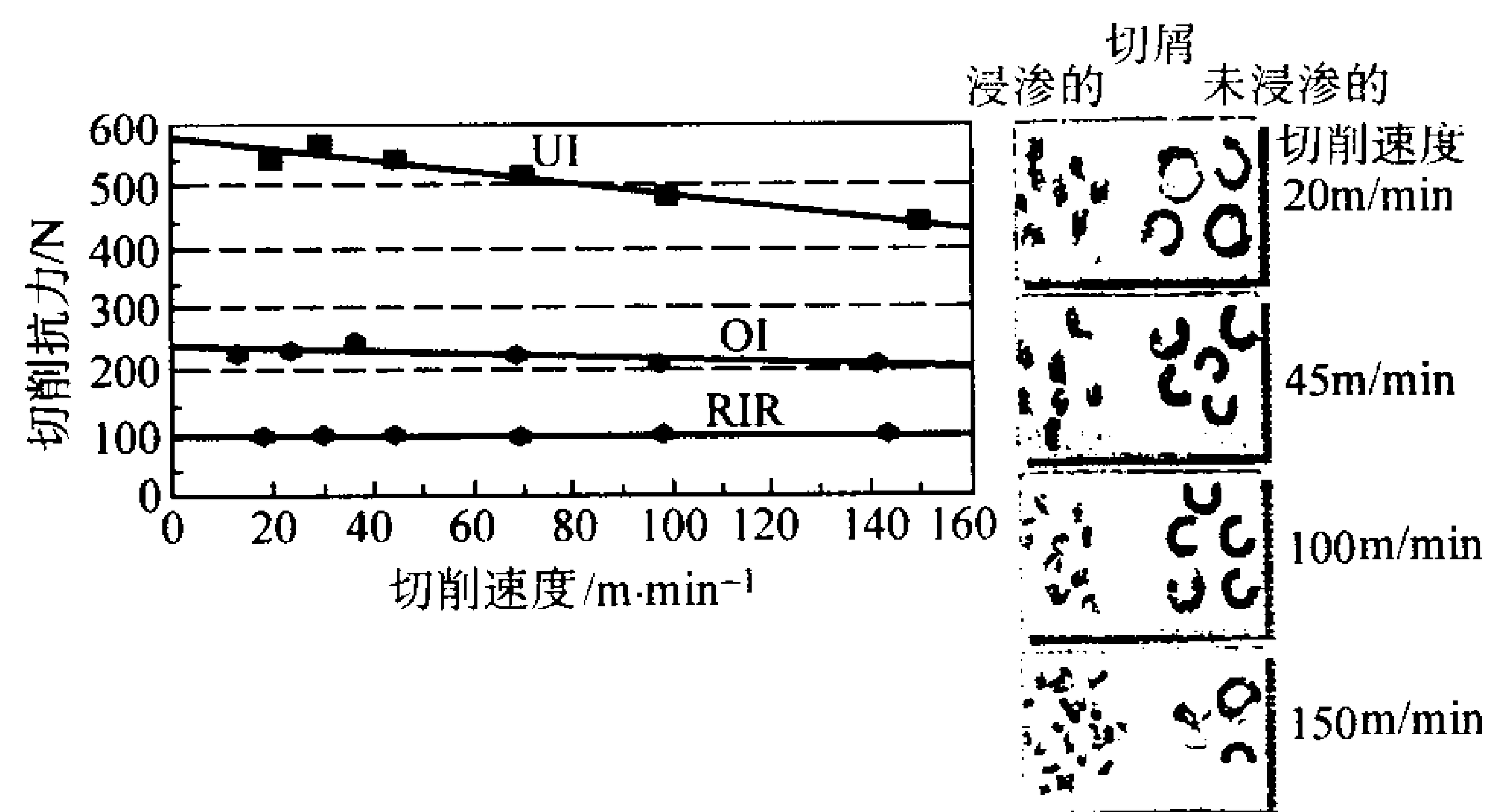


图5.2-34　烧结铁零件的切削加工曲线——切削抗力与切削速度之间的关系

UI—未浸渗；OI—浸油；RIR—浸渗的树脂为（焦油）醇

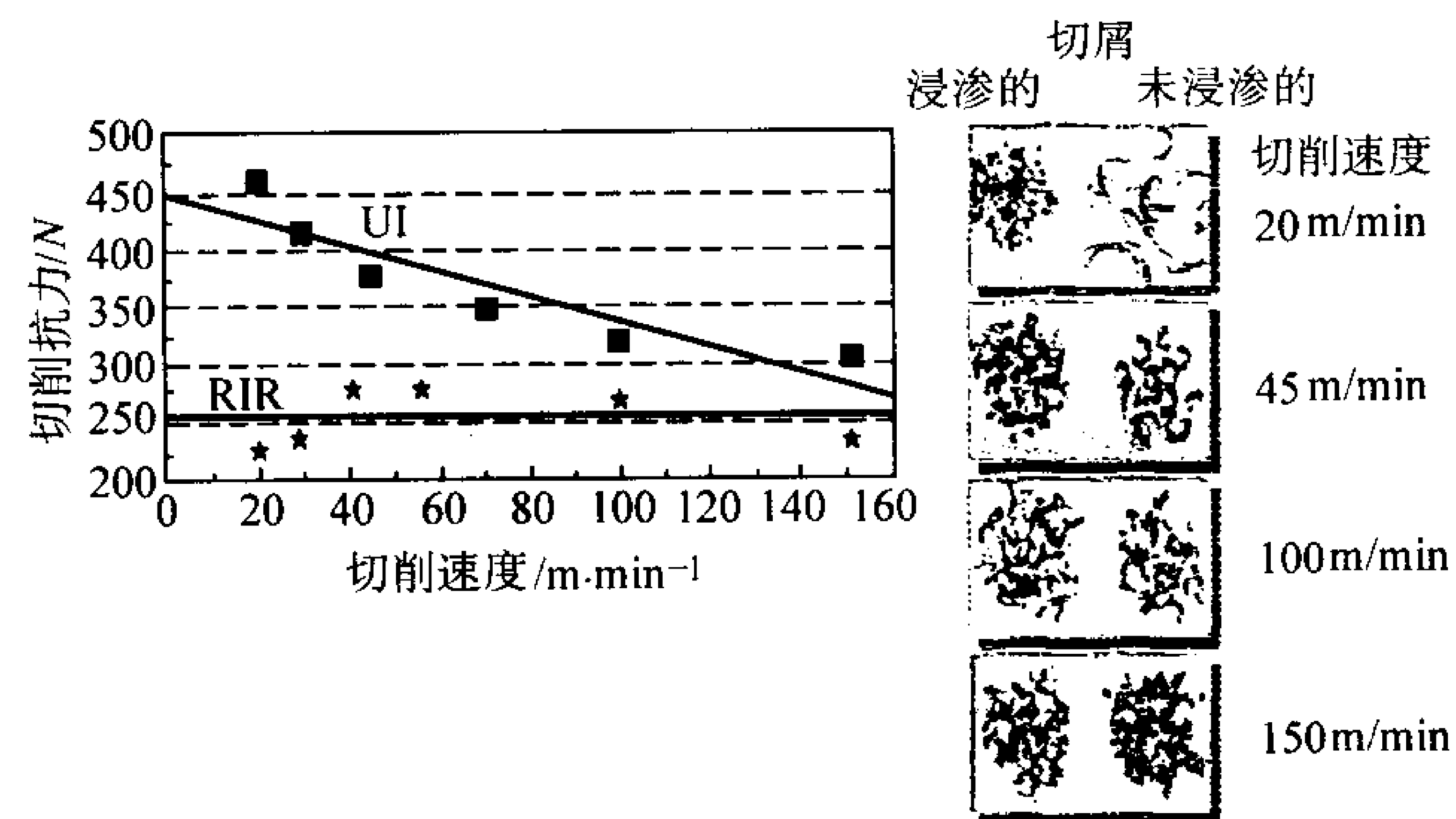


图5.2-35　烧结304不锈钢的切削加工曲线——切削抗力与切削速度之间的关系

UI—未浸渗；RIR—浸渗的树脂为（焦油）醇

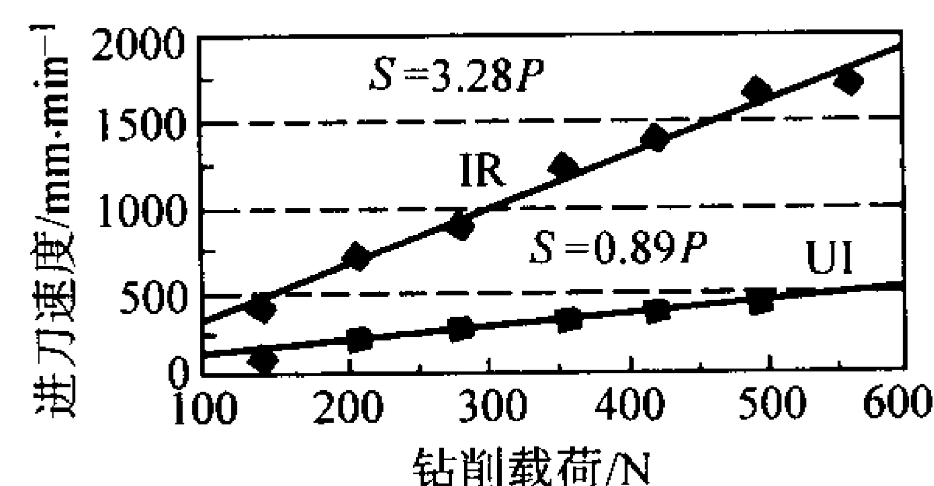
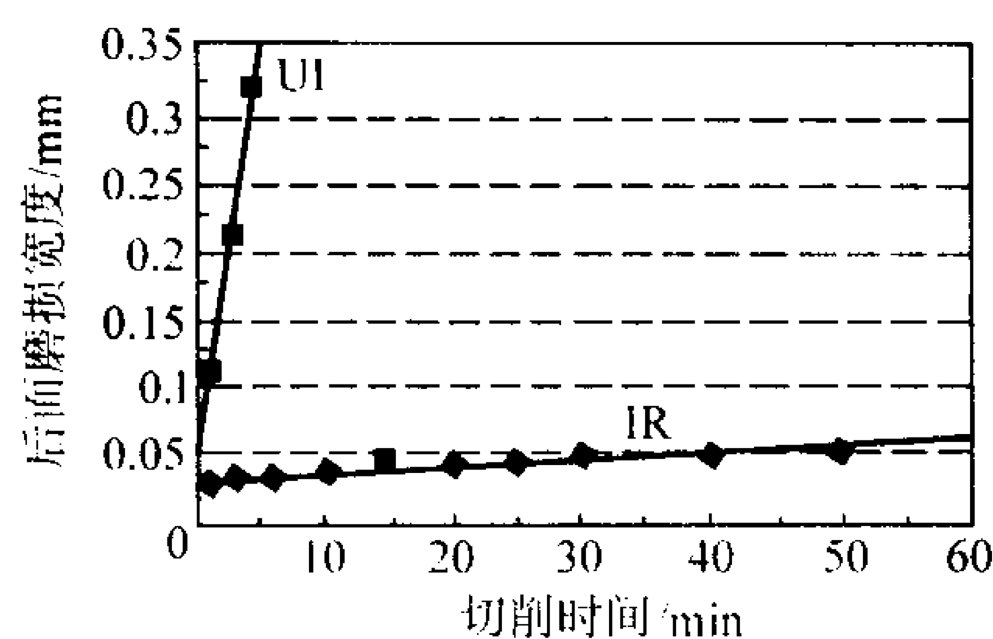


图5.2-36　含浸树脂对钻削的影响

UI—未浸渗；IR—浸渗树脂

切削性改进系数：370% =（3.28P÷0.89）×100



参　数	数　值
切削刀具密度/g·cm^{-3}	7.0 硬质合金,P20
切削深度/mm	1.0
走刀量/(mm/r)	0.1
切削速度/(m/min)	100

图 5.2-37　含浸树脂对于车削的影响
雾化铁粉 SMF1015，零件用（焦油）醇含浸
UI—未浸渗；IR—浸渗树脂（焦油）醇

3　烧结零件尺寸公差的改进

在烧结零件的生产中，其尺寸公差实际上受到生产过程中每道工序的影响。一般来说，人们是根据零件的性能指标来选择粉末的合金体系及其加工参数，如成形压力、烧结制度等。这些因素及其参数一旦确定后，烧结零件的尺寸变化便与其生产成本直接相关。精确控制尺寸变化（最好是零收缩率）可免去烧结后的精整及切削加工，降低生产成本。与此相反，如果烧结后零件的尺寸变化过大，则会使零件整体形状发生变化（扭曲和畸变等），甚至使零件成为废品，造成更大的经济损失。

3.1　基体粉末

3.1.1　粉末的生产方法

粉末的不同生产方法对于粉末的粒度分布、形状、硬度和纯度都有影响，进而对粉末的松装密度、流动性、成形性、弹性后效和生坯强度产生影响。这些参数的任何变化都会影响零件的尺寸和公差的控制，特别是当粉末中混有碳、铜、镍或其他合金元素时。在合金化粉末的情况下，粒度和氧含量等都影响烧结零件的尺寸公差和物理性能。

为了得到最佳尺寸控制，对粉末生产的各道工序都必须进行严格控制。已经表明，甚至连雾化所用的水对烧结体的尺寸变化都有影响，用高钠水比用低钠水雾化的铁粉压坯在分解氨气氛中进行烧结时，烧结体的尺寸长大较小，而在氮基气氛中进行烧结时，结果与之相反。

现在，大多数粉末供应商都使用一些统计法进行控制，并按照适当的 ISO 标准向用户提供性能最稳定的粉末。即使将装运的粉末的所有参数都控制在极窄的范围以内，但是装运和传送的工况还可能使粉末发生变化。诸如长距离通过路面很差的卡车运输所造成的振动和冲击，对于粉末的松装密度和流动性都会有影响。装在容器内的粉末密封不严或者长时间敞露，粉末都会因大气的氧化和（或）吸收水分而发生变化。

如果零件生产厂家将粉末进行混合或重新混合，就可能发生变化。混料机的类型和装料量、混合时间、不同的润滑剂，对于粉末混合料的松装密度、流速和生坯强度都会有影响。混料机的装料方法、混合物料的质量精确度及混合时间与混合作用都影响混合料的均匀一致性。其中任一变量都会影响压制和（或）烧结的零件。粉末生产企业进行的一次大批量混料（例如 50 t 或更多），要比每次混合 250 kg，混合 20 批时，批与批之间的变化要小，即均匀一致性要好得多。

3.1.2　粉末的粒度及其分布

这里所谓的基体粉末是指粉末混合物中的主要组分，例如铁粉与 1%石墨的混合粉中的铁粉就是基体粉末。

基体粉末的粒度及其分布对尺寸变化的影响比较直接：基体粉末的粒度越小，粉末表面积/体积比越大，烧结过程中的烧结驱动力就越大，因此烧结后的收缩率趋于增大。对于烧结钢而言，为防止不必要的收缩，不宜选择过细的粉末做为基体粉末。一般来讲，粉末粒度介于 10 ~ 200 μm 之间，平均粒度在 100 μm 左右较为合适。

3.1.3　合金成分的偏聚

粉末在混合及混合后的操作过程中可能会产生合金元素的偏聚，从而对烧结体的尺寸变化产生影响。以 Fe-Cu-C 系为例，因为铜的密度高于铁的密度，而且两者都大大高于碳的密度，因而，此系中铜和碳都易于产生偏聚。另外，加入该系中的铜粉因其粒度分布及形状的不同也会对这些偏聚产生不同的影响。

图 5.2-38 为粉末偏聚测量仪。该设备的操作方法很简单：将混好的粉末顺上面的入口倒入，使之沿斜板自由滚下，斜板的角度最好调整到与被试验的混合粉的安息角（angle of repose）相同。经过一定时间，当斜面上的粉体达到一定厚度时，其上方的 5 个取粉器同时下落取粉。对不同取粉器中的粉末进行铜含量的成分分析，便得到该合金系中加入方式不同的铜粉与偏聚的关系。例如，所要测试的混合粉菜单为 NC100.24 + 3%Cu + 0.5%石墨 + 0.8%H－蜡（固体润滑剂）。混粉时基体粉末、石墨及固体润滑剂均相同，只是铜以 4 种不同的方式加入：

混合粉 1　铜粉粒度小于 150 μm；
混合粉 2　铜粉粒度小于 100 μm；
混合粉 3　铜粉粒度小于 45 μm；
混合粉 4　Distaloy Cu（10%的微细铜粉以扩散方式黏结在 90%的铁粉中）。

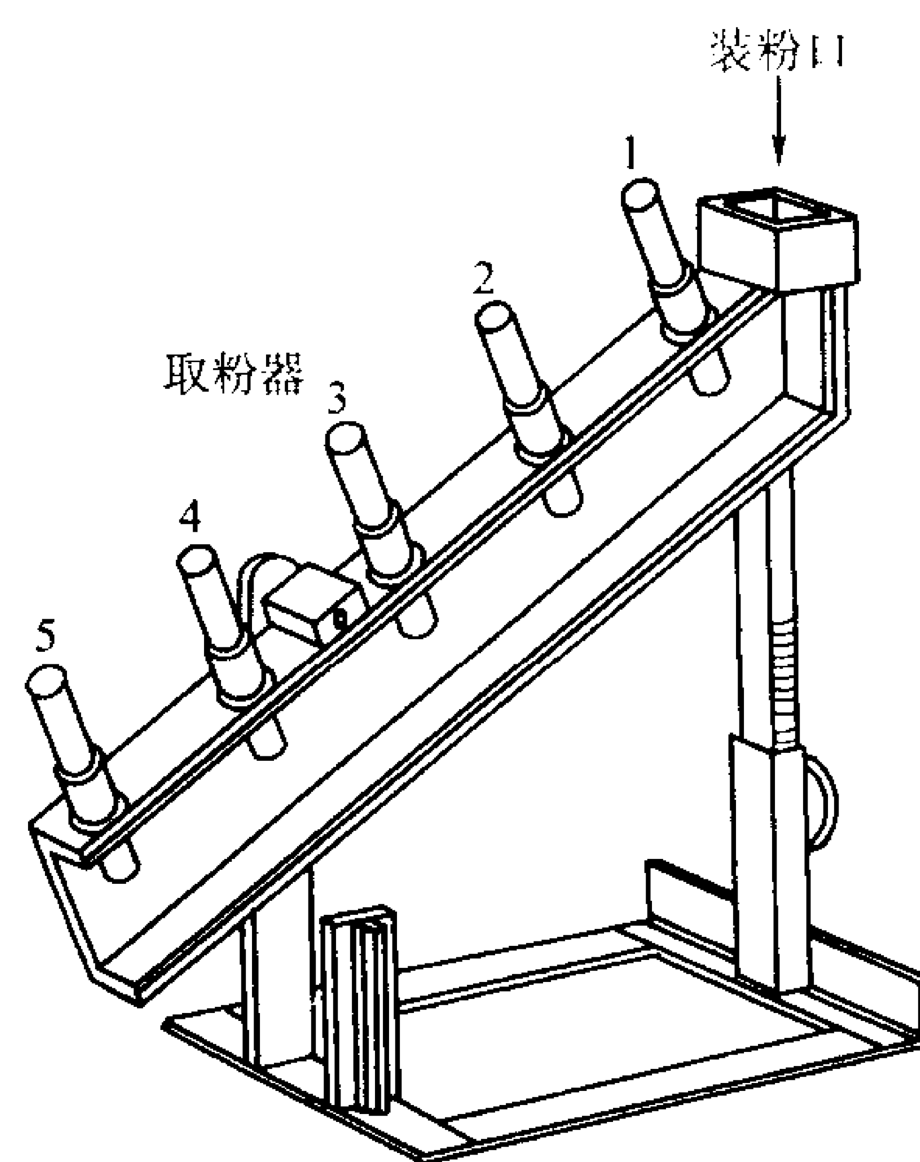


图 5.2-38　粉末偏聚测量仪

图 5.2-39 是对上述 4 种混合粉的偏聚测量的结果。由图 5.2-38 可见，当混合粉沿斜板自由滚下时，对应不同滚落距离，混合粉中的铜含量存在不同程度的偏聚，这种偏聚随着铜粉的加入方式不同而产生很大的差别。偏聚程度最大的混合粉 2（铜粉粒度小于 100 μm），从试点 1 到试点 5，铜含量的差别为 2.2%；而偏聚程度最小的混合粉 4（铜以 Distaloy Cu 的形式加入），从试点 1 到试点 5，铜含量的差别仅为 0.1%。可以想象，如果实际生产中出现铜的分布不均匀现象，零件就会产生不均匀尺寸变化，导致零件的整体变形或者不同批量零件的尺寸公差的变化。由图 5.2-39 还可看出，

增大铜粉的粒度（由 100～150 μm）将会有效地改善粉体在同样操作过程中的偏聚程度；另外，改变合金元素的加入方式（比如说由纯铜粉混入方式变为 Distaloy Cu 的混入方式）也会大大减少该合金系的粉体在操作过程中的偏聚程度。

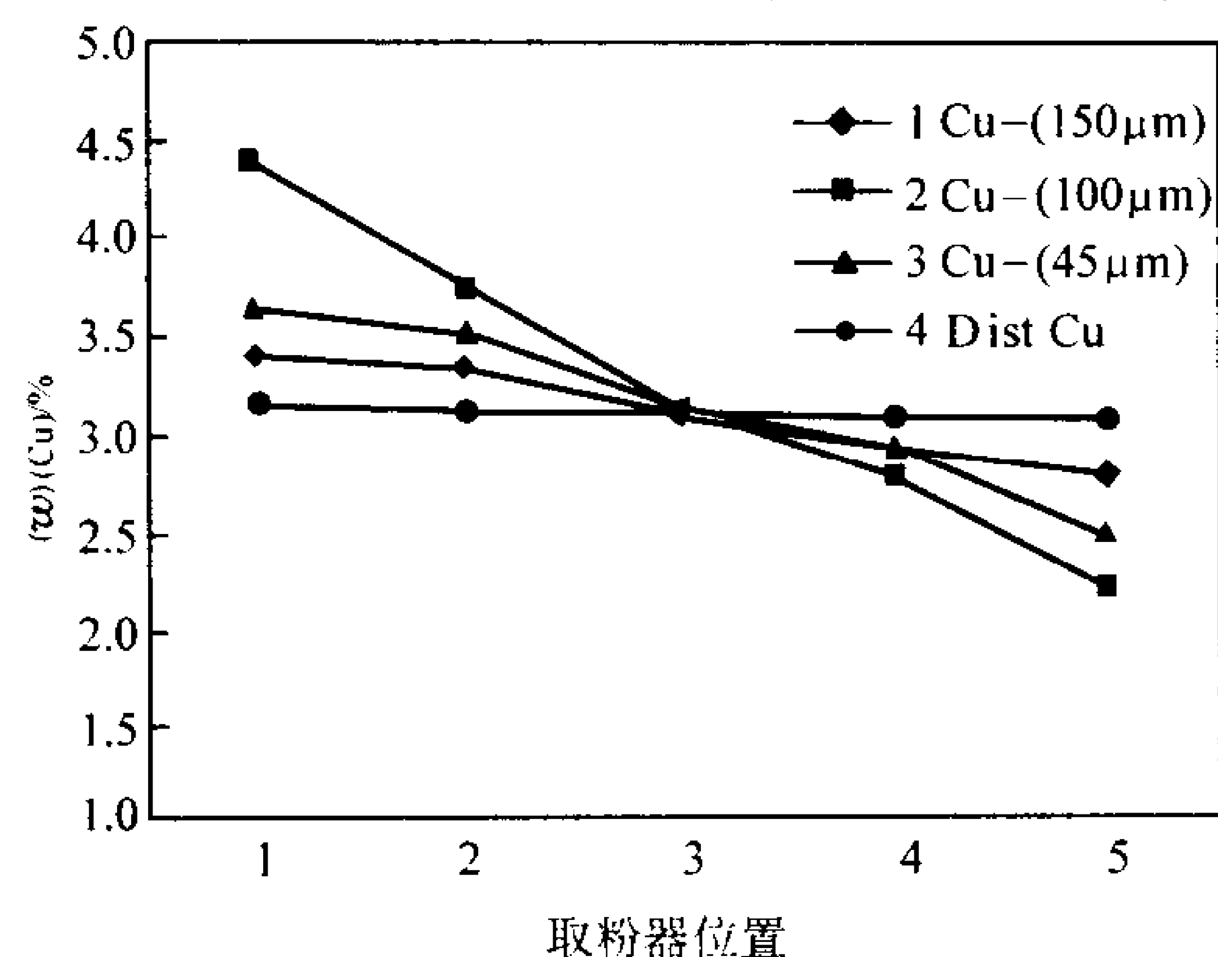


图 5.2-39 铜的不同混入方式对其偏聚的影响

3.1.4 粉末的黏结剂处理

合金元素既可以在最初的熔炼－雾化阶段（预合金化），也可以在退火处理（扩散黏结）阶段加入，或者是以纯元素粉末的形式加入到粉末混合料中。预合金化粉末使制品中合金元素的分布非常均匀；扩散黏结是将合金元素黏结在钢粉颗粒上，以减少偏析；黏结剂处理即在混料时加入有机黏结剂，是另外一种减少偏聚的方法。

有机黏结剂的作用是使加入的合金化元素、石墨和润滑剂黏结在铁粉上，这有助于减少粉末在运送过程中和充填阴模型腔时可能发生的偏聚和扬尘。黏结处理还可改善混合粉的流动性，有利于压制时装粉及改进阴模模型中粉末混合料充填的均匀性。

黏结剂处理有效地改善了粉末的流速，从而可使用非常细的添加剂，否则含有这种添加剂的混合粉的流速会非常低，甚至不流动。许多研究表明，使用细的添加剂有利于最终的烧结体性能。然而，其对烧结零件尺寸稳定性的影响是复杂的，且尚未完全弄清楚。例如在常规混合粉中使用细的铜粉比使用粗的铜粉更易偏聚，而不规则形状的铜粉则不易偏聚。

一项试验选用的基体粉末是含 0.15%Mn 和 0.85%Mo 的水雾化 FL－4400 低合金钢粉，即 ATOMET 4401 粉。将该粉末与 3.7%Ni、2.65%Cu 以及 0.60%石墨粉混合，再加入 EBS 型润滑剂，将混合粉进行黏结剂处理。在所有的混合粉中润滑剂和黏结剂的总量都是 0.80%。所使用的 Ni 粉和不同类型的 Cu 粉以及石墨粉都列于表 5.2-36。使用了两种石墨：合成石墨和天然石墨，前者更纯净、更细。添加的铜粉是用不同的工艺生产的，分细、中、粗 3 种级别。值得注意的是，这些铜粉具有不同的颗粒形状。所有混合粉中使用的是同样细的 Ni 粉。用这些添加剂制备的 3 种黏结剂处理过的混合料的松装密度列于表 5.2-37。混合粉 A、B 和 C 用于评估添加剂类型对压坯及零件尺寸稳定性的影响。值得注意的是，黏结剂处理将流动性提高了大约 6.5%或 18%。

表 5.2-36 用于黏结剂处理的混合粉中的元素添加剂

添加剂	尺寸/μm	特征
石墨		
天然	$D_{50}<9$	灰分＜3.4%
合成	$D_{50}<6$	灰分＜0.1%
Cu 粉		
细	$D_{50}<9$	电解粉，树枝状
中	$D_{50}<20$	雾化粉，不规则
粗	$D_{50}<50$	雾化粉，不规则
Ni 粉	$D_{50}=5$	针状，具有树枝状表面

表 5.2-37 黏结剂处理后混合粉的松装密度和流动性

混合粉	A	B	C
石墨	天然	天然	合成
Cu	粗	中	细
松装密度/$g\cdot cm^{-3}$	3.08	3.16	3.14
流动性/$s\cdot(50\ g)^{-1}$	31.2	29.7	30.9

由于在烧结过程中，薄壁试环比抗弯强度试棒对变形更敏感，故将其选择为评价尺寸稳定性和变形的对象。试环的外径为 5.2 cm，内径为 4.5 cm，高为 1.2 cm，在 980 kW 压机上用浮动模压制成形，使密度达到 7.0 g/cm^3。试环在模具中的测量位置是清楚标明的，以确保依据同一基准点进行测量。试环是在试验室带式炉中，于 1 120℃在 90%N_2/10%H_2 的气氛中，烧结保温 25 min。每个烧结舟放 5 个试环，试环底面朝下。试环的成形坯和烧结件均沿圆周在外径顶端与底部分别测量 3 个点：从基准点开始，0°、120°和 240°。在低于试环顶面 0.25 cm 处以及底面上 0.25 cm 处分别测量直径，由这些值求出上顶面和下底面外径的平均值。根据这些平均值计算出试环压坯的尺寸变化，即通过计算试环上、下端尺寸变化的差值，评价零件的变形情况和尺寸稳定性。

这项试验中，用混合粉 A、B、C 各压制了 5 个试环，并进行了测量（在顶部和底部测 3 处直径）。将一种混合粉的 5 个试环置于烧结舟中，把 3 个烧结舟相隔 30 min 放入烧结炉中，烧结后再次测量直径。压坯和烧结件的直径的平均值和标准偏差列于表 5.2-38 中。一般说来，对于一种混合粉，标准偏差非常小，表明在环与环之间以及位置之间表现出良好的再现性。3 种混合粉的压坯直径很近似，环的顶部比底部略大一点。另一方面，烧结后，无论是从环的顶部到底部，还是不同混合粉的环之间，直径的变化都很大。环的顶部与底部的直径平均值之差，从混合粉 C 到 B 到 A 是依序增大（在粘结剂处理后的混合粉中，添加剂是从细到粗）。图 5.2-40 记录了测量出的试环顶部和底部的尺寸变化。

表 5.2-38 压坯和烧结件直径平均值（in）及其标准偏差（列于括号中）

混合粉	顶部	底部	差值
压坯直径			
A	2.067 2（0.000 1）	2.066 8（0.000 1）	0.000 4
B	2.067 2（0.000 1）	2.066 9（0.000 1）	0.000 3
C	2.067 4（0.000 1）	2.067 1（0.000 1）	0.000 3
烧结件直径			
A	2.070 9（0.000 2）	2.068 9（0.000 3）	0.002 0
B	2.068 2（0.000 2）	2.066 6（0.000 2）	0.001 6
C	2.064 6（0.000 3）	2.064 3（0.000 2）	0.000 3

一般来说，尺寸变化随着 Cu 粉添加剂的粒度减小而减少；对于含粗的（A）、中等的（B）或细的（C）Cu 粉添加剂的混合粉，其尺寸变化分别是 0.14%、0.02% 和 －0.14%。值得注意的是，混合粉 A 和 C 在烧结时的尺寸变化值都是 0.14%，但混合粉 A 是胀大，而混合粉 B 是收缩。显然，对于这些试环，含细铜粉和合成石墨添加剂的混合粉 C 可获得最好的尺寸稳定性；含粗铜粉和天然石墨的混合粉 A 的结果最差。而且，烧结过程中粗铜粉颗粒的熔化会引起材料在结构上更为无序，从而产生较大的变形（较多的局部液相，较大的孔洞）。用中等尺寸的铜粉替代粗铜粉，这种

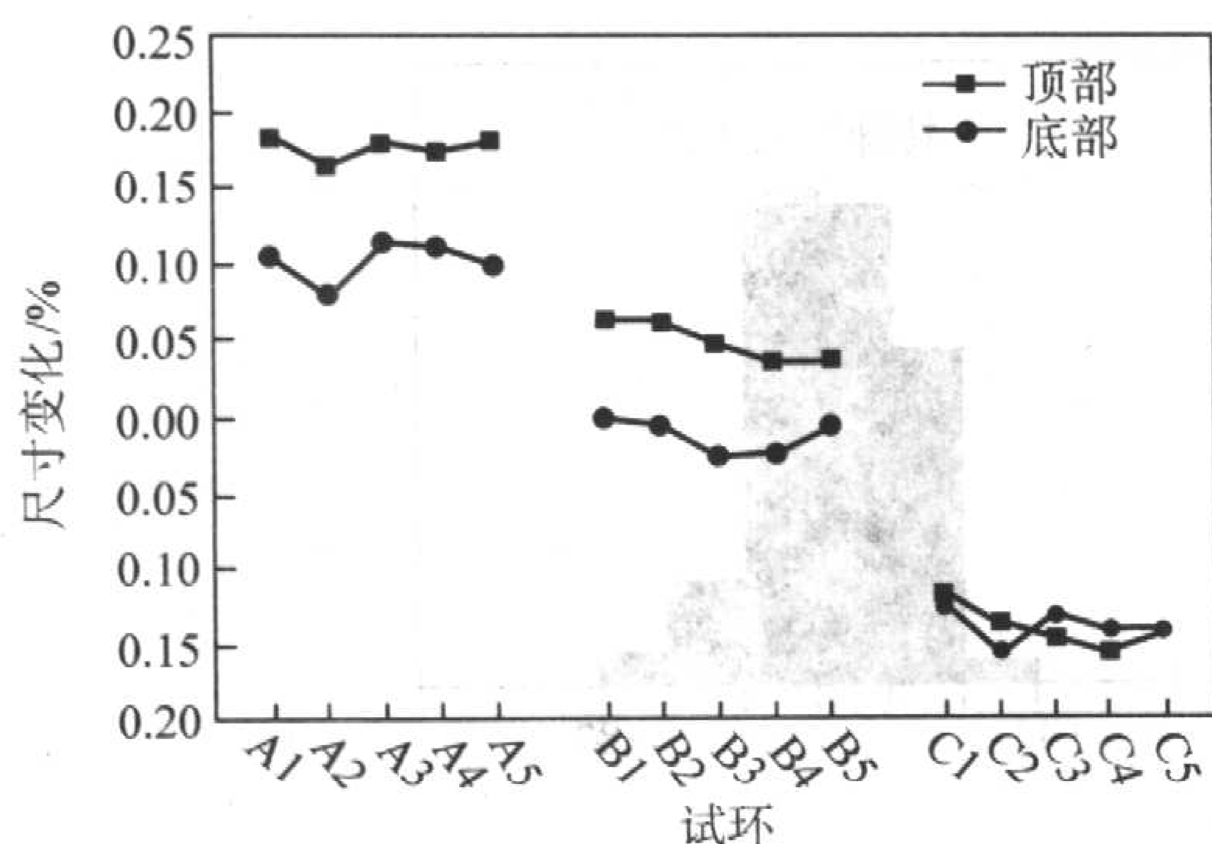


图 5.2-40 对混合粉 A、B、C 试环的 5 个压坯和烧结件的顶部和底部直径测量的尺寸变化值

现象有望减少，并且可改善尺寸变化的变化量。

由上述可知，使用细的添加剂可以获得最好的尺寸稳定性，因此，当需要严格控制尺寸时，使用细的添加剂是非常有益的。然而，已知使用很细的添加剂会对常规的混合粉的流速产生不良影响，要得到适当的流速和型腔装粉量，必须对粉末进行黏结剂处理。

3.1.5 粉末混合方式

一旦混合粉的合金系及成分确定以后，合金粉末的混入方式及混粉方法对于零件尺寸变化分散的程度就具有决定性的作用。这里以 Fe-Cu 系为例，比较铜的两种不同混入方式对尺寸变化分散度的影响。

混合粉 1：NC100.24 + 50% Distaloy Cu + 0.8% 硬脂酸锌；

混合粉 2：NC100.24 + 5% Cu（粒度最大为 150 μm 的纯铜粉）+ 0.8% 硬脂酸锌。

试验中分别用混合粉 1 及混合粉 2 在同样条件下各压制 2 500 个尺寸相同（10 mm × 10 mm × 30 mm）且密度相同（6.7 g/cm^3）的试样。压制后，将从第一组（混合粉 1）2 500 个试样中随机选出的 200 个试样与从第二组（混合粉 2）同样方法选出的 200 个试样一起，在 1 120℃ 于分解氨气氛中烧结 30 min。然后逐一测量所有烧结试样的尺寸并按照其出现的几率列出其尺寸变化分散的范围，如图 5.2-41 所示。比较图 5.2-41 左右图发现，当铜以 Distaloy Cu 方式混入时，烧结后的试样的尺寸变化分散在 22 μm 的范围内；而以纯铜粉的方式混入时相应的尺寸变化分散在 42 μm 的范围内。由此可见，Distaloy Cu 比纯铜粉在改善零件尺寸精度方面具有很大的优势。

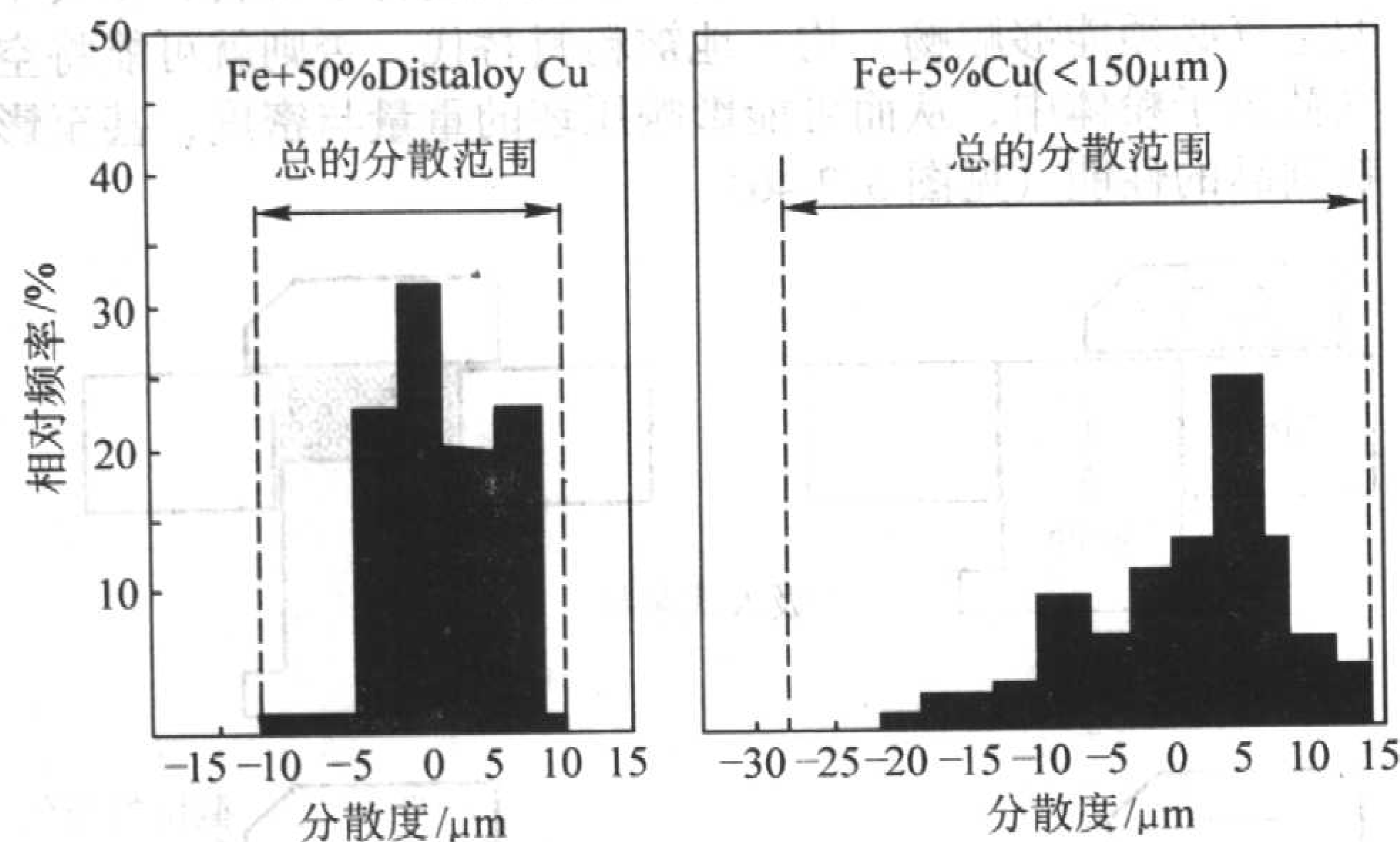


图 5.2-41 铜的不同混入方式对烧结件试样尺寸变化的影响

除了合金粉末的混入方式以外，混粉方法对尺寸变化分散度也有很大影响。下面以 Fe-C 系为例，比较两种不同的混粉方法对尺寸变化分散度的影响。

混合粉 1：NC100.24 + 1.2% 石墨，混粉方法为普通混粉法（Premix）；

混合粉 2：NC100.24 + 1.2% 石墨，混粉方法为特殊混粉法（无偏聚混合法（Starmix））。

Starmix 为 Höganäs 公司开发的一种特殊混粉工艺，它是将某些有机胶脂附着在基体粉末颗粒的表面，其目的是将密度小且粒度细的添加粉末（如石墨及固体润滑剂等）黏结在其表面以防止这些微细粉末偏析。

试验方法与上述相似，只是在此试验中除了对所选试样（烧结后）的尺寸测量之外，还对其碳含量进行同步测量，试验结果如图 5.2-42、图 5.2-43 所示。由图 5.2-44 可见，对于用普通混粉方法生产出的试样，其碳含量的分散度要比用特殊混粉方法生产出试样的碳含量的分散度要高出许多。换句话说，用特殊混粉方法生产出的试样的碳含量与零件批号（对应不同零件的生产时间）几乎毫无关系；而用普通混粉方法生产出的试样对应不同的零件批号所测定的碳含量与设定碳含量之间具有相当的差异，其中差异最大处达 13%。这种在不同零件（用同一混合粉生产）中碳含量的差异将非常直接地反映到整批零件内不同零件的尺寸偏差的分布上，如图 5.1-60 所示。由图 5.1-60 可见，第 1 种混合粉生产出的整批零件（共计 13 000 个），其尺寸变化分布在 + 24 μm ~ + 123 μm 范围内；而由第 2 种混合粉生产出的具有同样尺寸及数量的零件，其尺寸变化分布在 + 42 μm ~ + 87 μm 范围内。这意味着，即使是同一合金体系及成分，普通的混粉方法导致的零件尺寸分布范围为 99 μm，而特殊的混粉方法导致的零件尺寸分布范围为 45 μm，只占前者的 45%。由此可见，粉体的预处理在生产过程中对保证零件的尺寸精度是多么的重要。

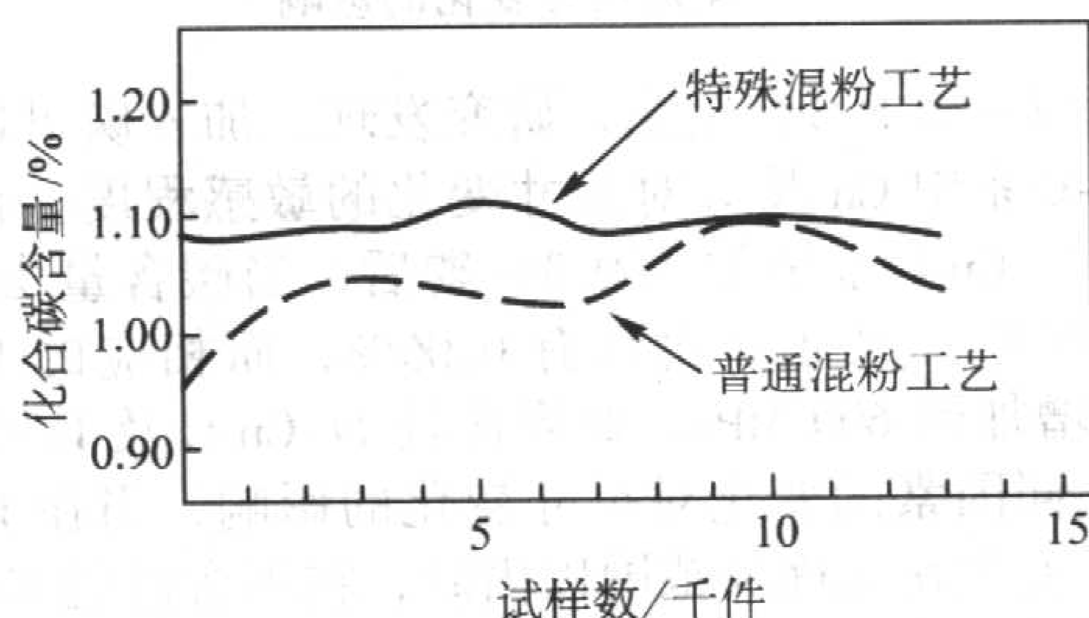


图 5.2-42 不同混粉方式对试样碳含量分散度的影响

3.1.6 合金元素的匹配

以 Fe-Cu-Ni-C 及 Fe-Cu-P-C 合金系为例。碳在 Fe-Cu-C 系中对因铜而产生的尺寸膨胀起到一定的抑制作用。研究还发现，除了碳之外，镍和磷对 Fe-Cu-C 系在烧结过程中也起抑制零件尺寸膨胀的作用。如图 5.2-44 所示，当烧结件的碳含量一定时（0.6%），Fe-Cu-Ni-C 系的尺寸变化可以通过平衡 Ni 与 Cu 的含量来调节。对应 2.4% Cu 的加入量，当 Ni 含量在 0% ~ 4% 之间变化时，该系统的尺寸变化可以被控制在 ± 0.10% 之间。也就是说，通过对 Cu 及 Ni 加入量的调节可以达到零尺寸或近零尺寸变化的目的。了解这一点对合金体系的设计十分重要，即在设计合金体系的过程中不仅要考虑不同的合金元素及成分对该体系烧结后力学性能的影响，还要根据不同的合金元素对尺寸变化的作用适当选择它们之间的添加比例以达到零尺寸或近零尺寸变化的目的。比如 Höganäs 公司在 20 世纪 70 年代开发的扩散合金型粉末 Distaloy AE（Fe-1.5% Cu-4% Ni-0.5% Mo），该粉体除了具有很高的烧结强度及塑性（碳含量为 0.5%，在 1 120℃/20 min 条件下烧结，密度为 7.0 g/cm^3 时，极限拉伸强度达到 630 MPa，屈服强度达到 340 MPa，冲击能量达到 25 J，伸长率为 2.1%）之外，同时还保持着近零尺寸变化。

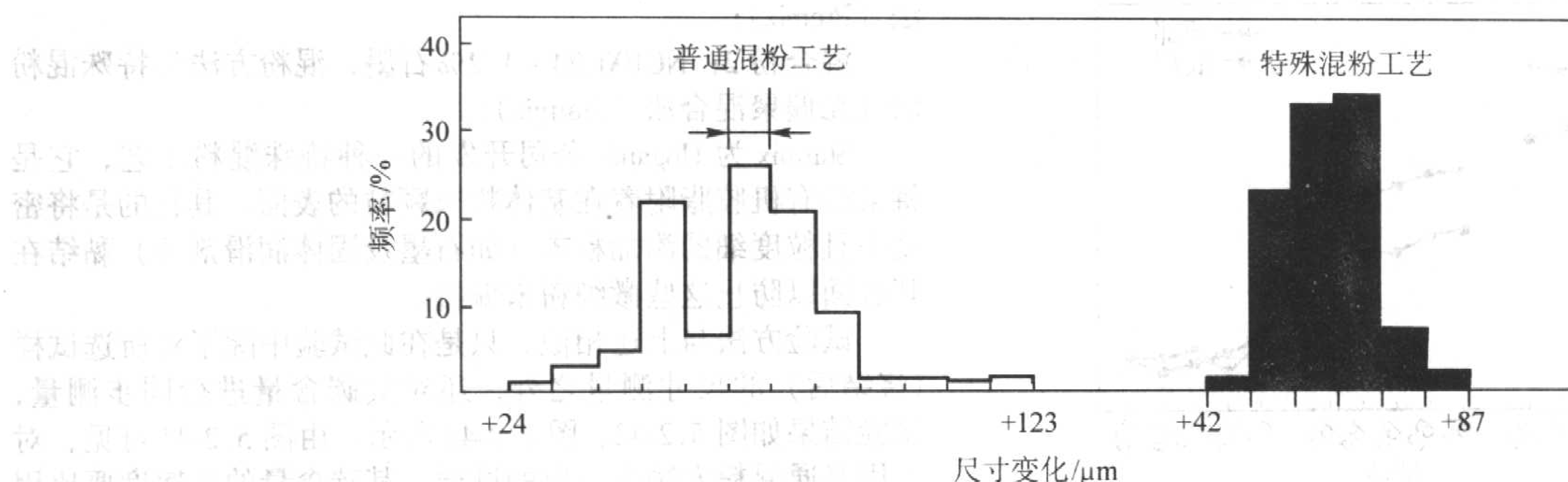


图 5.2-43 不同混粉方式生产的零件尺寸分散度与相对频率的关系

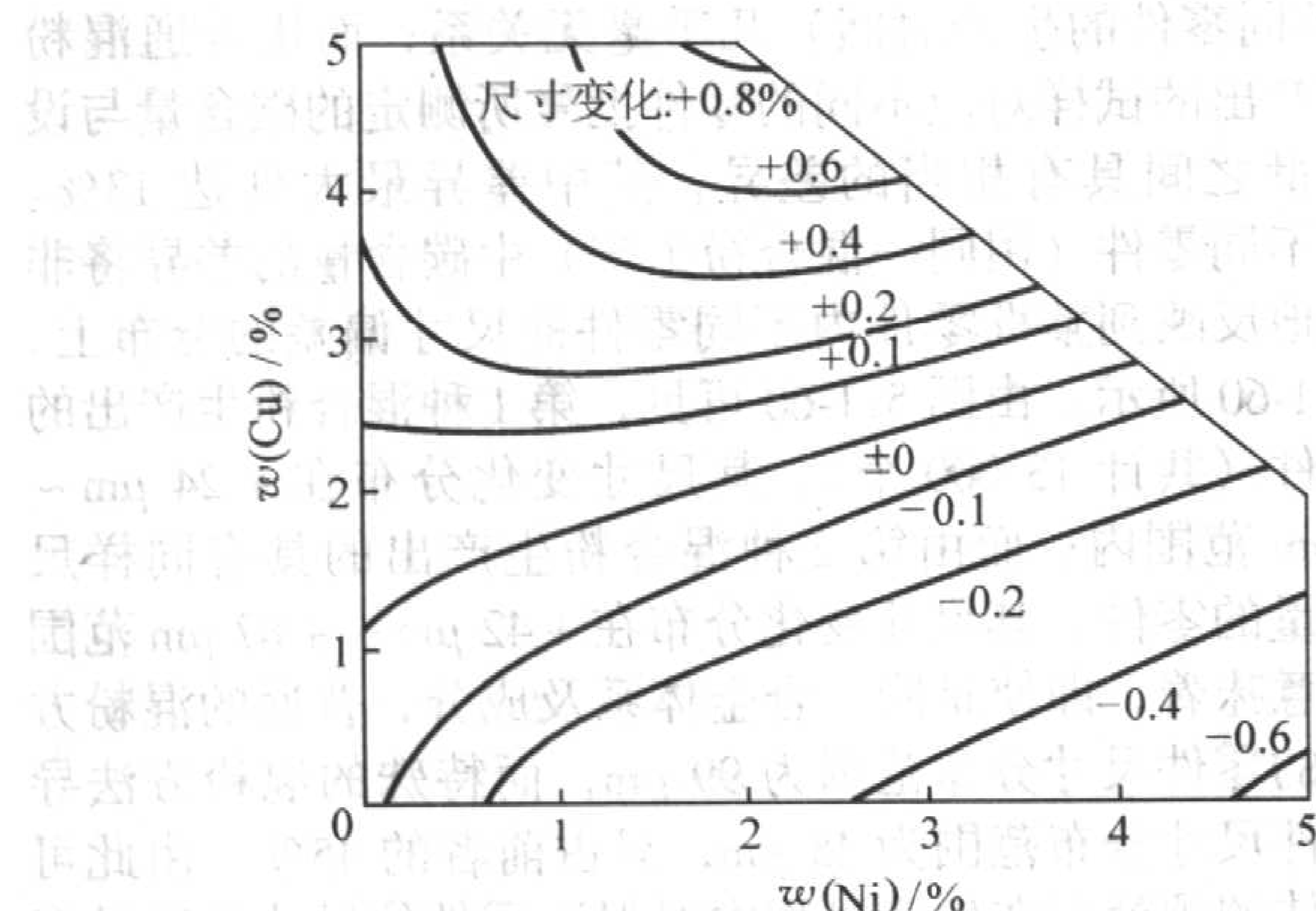


图 5.2-44 Fe-Ni-Cu-0.6%C 系中 Ni 与 Cu 含量的变化对尺寸变化的影响

关于 Fe-Cu-P-C 合金系，研究发现，加入磷可以大大降低 Fe-Cu-C 系中 Cu 及 C 对尺寸变化的敏感程度。在向含有 4%铜的 Fe-Cu-C 系中加入 0.3%磷后，当碳含量由 0.2%增大到 0.8%时，尺寸变化只有 0.06%，而相应的 UTS 却由 400 MPa 增加到 600 MPa。如果比较 Fe-Cu-C 及 Fe-Cu-P-C 合金系中不同因素的变化对尺寸变化的影响，当在 Fe-Cu-P-C 系中尺寸变化在 0.06%范围以内时，在不含磷的 Fe-Cu-C 合金系中尺寸变化却在 0.14%范围内。这意味着在如图所示的所有因素范围内加工直径 40 mm 大小的零件，Fe-Cu-C 系中最大尺寸变化为 56 μm，而 Fe-Cu-P-C 系的最大尺寸变化为 24 μm，与之相对应的公差标准分别为 IT9 和 IT7。

3.1.7 粉末的压制性能及在模具中的填充性能

当为某种零件设计模具时，需对要使用的粉末的压制性能、填充性能及该粉末体烧结时的尺寸变化都有十分准确的了解。这里所谓的填充性能指的是粉末的流动性及松装密度，而压制性能指的是压制后的压坯密度。如果生产同一批零件所使用的同一批（或不同批）混合粉的上述指标发生显著偏差，则将导致压坯密度随时间变化（比如从白天到夜间或从星期一到星期五），进而导致该批零件尺寸的相应偏差。

3.2 成形

成形时，至少要检测压坯的高度、重量和有无目视缺陷。

对于多台面的零件，可以将零件分为几部分进行测量，也可以对整个零件进行测量。对于厚度进行测量相对比较简单，但要测量零件各部分的重量就比较复杂了，需要将零件进行精确切割或碎断。以一个带毂的法兰（图 5.2-45）为例，其技术要求是：总重量 WT3 =（146.61 ± 1.47）g；整体密度为 6.6 ~ 6.9 g/cm³；公称总体积为 21.560 cm³；法兰的公称体积为 19.769 cm³。它是通过两个厚度（即高度）和总重量进行控制的。很可能总重量是准确的，但各部分的重量（或密度）可能是变化的。

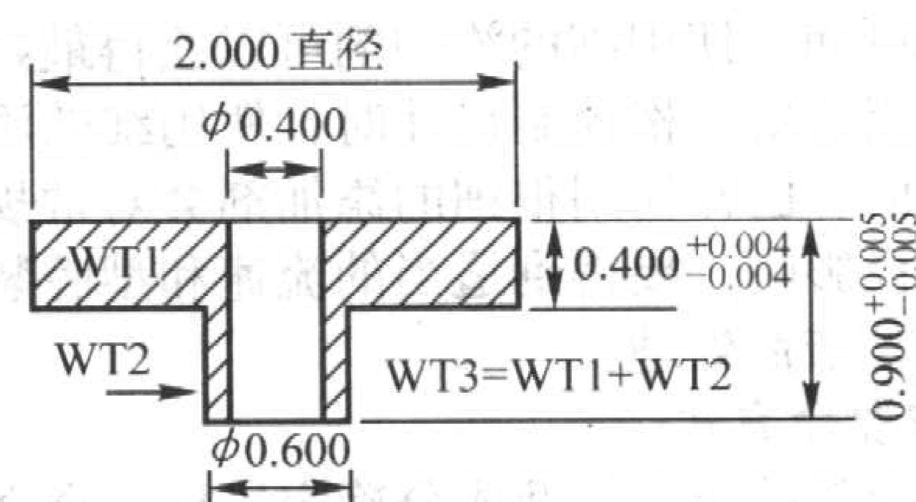


图 5.2-45 多台面零件的密度

WT3—总重量；WT1—法兰部分重量；WT2—毂的重量
（图中尺寸为 in，1 in = 25.4 mm）

如果经测量图 5.1-62 零件法兰部分的重量为 134.43 g ± 1.34 g，那么毂部分的重量就是 12.18 g ∓ 1.47 g、密度就是 5.98 ~ 7.62 g/cm³，从而导致尺寸公差难以控制、零件材料的物理性能发生变化和可能损坏模具。

粉末对于模腔的充填性能受多种因素的影响，首先是粉末自身性能的均一性。粉末的流速或松装密度的波动将使之无法控制重量或厚度，需要频繁地进行调整。

压制速率和粉末流动的动力学也是很重要的。例如高的压制薄壁圆筒形零件时，需要对窄且深的型腔进行装粉，这时压制速率就有很大的影响。

当装粉靴通过阴模装粉时，压机有一装置使装粉靴振动，振动的大小与均一性对于装粉的精确性有影响。若这种振动是机械振动（如有凹口的凸轮），则非固定联动会使装粉变化很大。

若在装粉靴通过阴模以前，压机就进行了装粉，模具中的空气必须能够顺畅、均一地被粉料替代，否则就可能将空气截留于粉体中，从而可能影响压坯的重量与密度，甚至影响制品的性能（见图 5.2-46）。

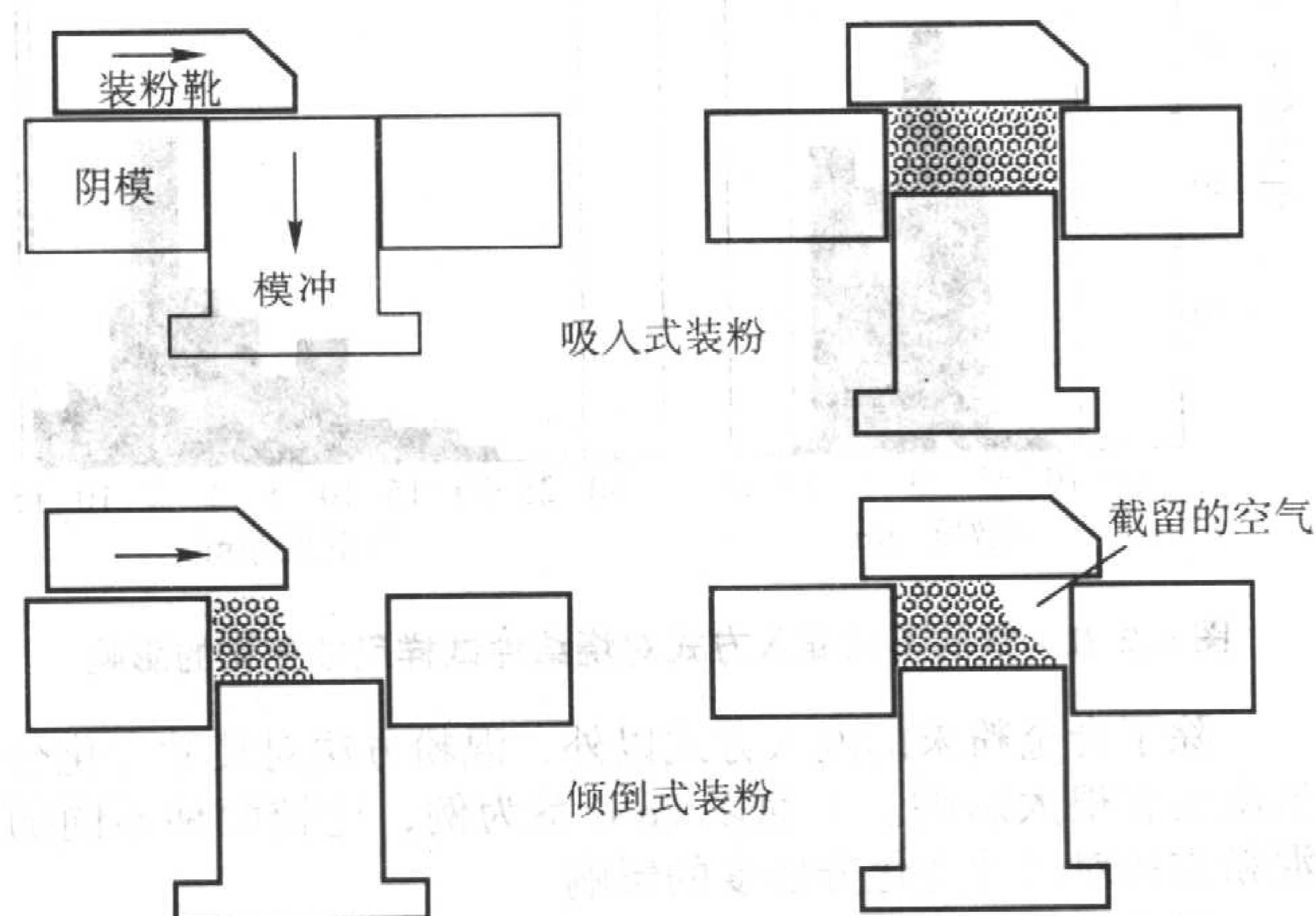


图 5.2-46 装粉时截留空气示意图

若模具趋向于阻塞或“迟延”压机进行装粉的速度，则装粉时间可能不同，从而造成装粉量不同。这种阻塞作用对于每个零件可能是不同的，从而导致各个零件的重量和（或）厚度产生相当大的波动，偶尔会使零件报废。

在某些压制系统中，装粉料斗中粉末的数量对于粉末的装粉量也有影响。因此，在装粉料斗与装粉靴之间往往有某些型式的流量控制管口以减小这种影响（图 5.2-47）。在大多数装粉靴装置中，在最靠近装粉靴的阴模一侧，由于装粉靴通过的时间要长一些，所以装的粉会多一点。若依据均一性来看，装粉均一有困难（如一边太重的情况），可在装粉靴中按装某种挡板，用来控制粉末流向阴模。这种挡板通常都是专用的，属于专用“工具”。现在有一些获得专利权的设计系统，可以保证装粉的均匀性。

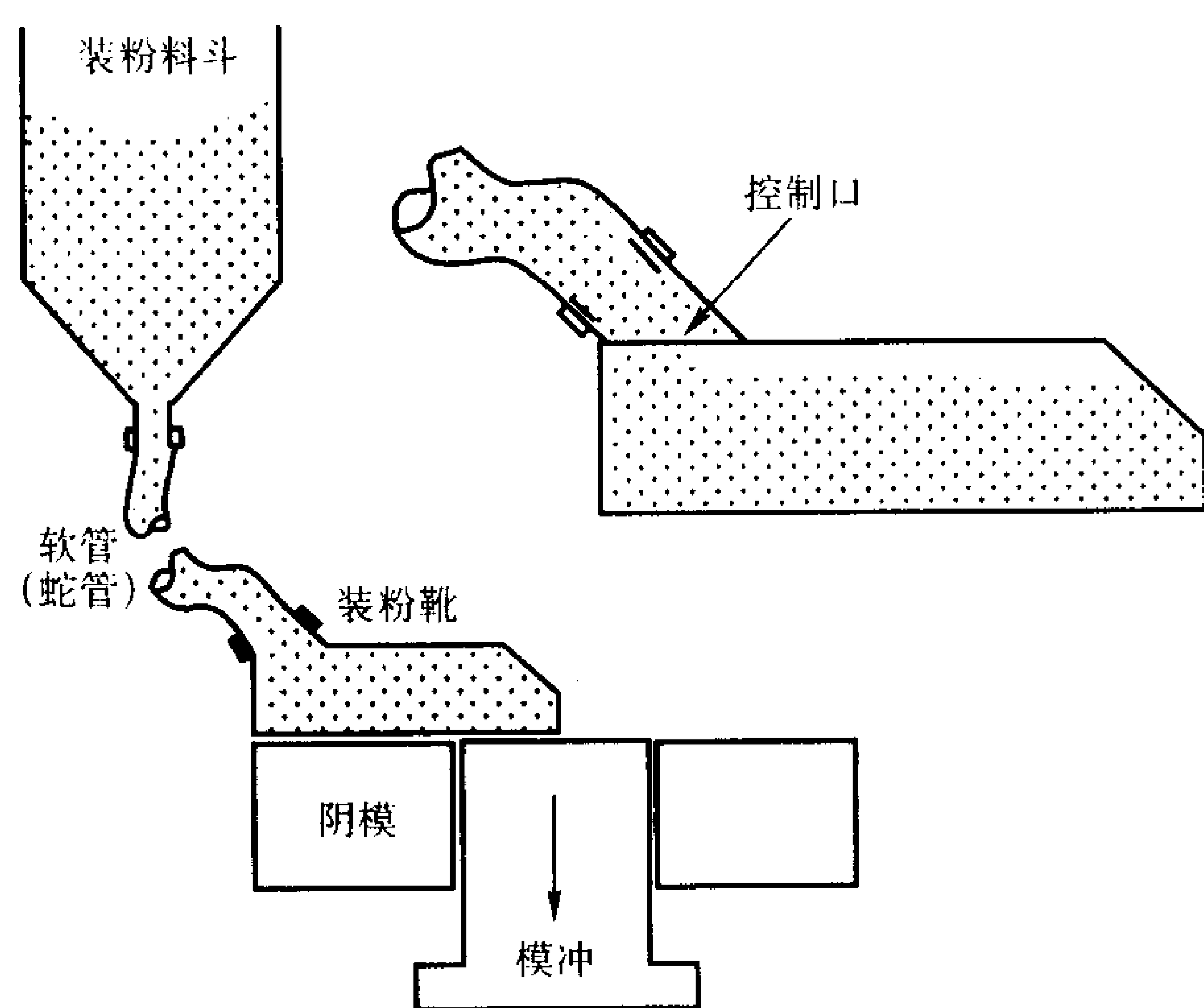


图 5.2-47　装粉较均匀的控制口

模具的任何磁化都影响铁基零件或者含有一些铁的非铁金属零件装粉的均一性。它对于薄壁的小型零件的影响就更甚。在模具制造或检验作业中，因为模具经常被装卡在磁性夹具中，如果退磁不彻底，就可能残留有磁性。即使模具已经仔细而有效地进行过退磁，若机床与扳手，诸如“六方”扳手，是磁性的，模具也可能变成带磁性的。模架中的板和连接器，甚至已经淬硬的压机零件，若未能彻底退磁的话，对于装粉作业都会有可怕的影响。对于模具的磁性，用“磁强计”很容易检验出来。

由于模具和工具发热导致的热膨胀也会使零件尺寸产生变化。ϕ100 mm 的钢阴模，当温度升高到 24℃时，其尺寸可能增大 0.05 mm。硬质合金阴模的膨胀稍小些。阴模壁面积大的、长或深的零件，诸如齿轮或链轮，由于表面积增大和总的摩擦大，其发热往往会甚于简单的圆形阴模。很好抛光的硬质合金阴模，其摩擦与发热极小。

有裂纹的模冲或模冲座或连接器往往会使零件尺寸产生过大的变化，并可能逐渐恶化，直至完全失效。若压机在接近其额定吨位的状态下运行，在载荷作用下会产生显著的挠曲或伸张，若装粉重量改变，就会大大影响压坯厚度。例如，在一台 500 t 机械式压机上压制直径为 101.6 mm、厚度为 25.4 mm 的圆柱形零件，当压制密度为 6.8 g/cm^3 时，雾化铁粉的重量为 1 400 g。若将粉末重量增加 1% 到 1 414 g，在标准机械式压机上，由于压机伸张，压坯厚度约增加 0.076 mm。在同样的压机上，当重量增加 1%时，半数压坯的直径大约仅增加 0.018 mm。若使用液压机，并将压机设定在固定吨位进行压制，压坯厚度与粉末重量的变化成正比。

现在，能够买到各种先进的压机，能够对压制力和（或）装粉重量进行控制，并对装粉重量和压制力的变化作出反应，这种反应可能是以统计倾向为基础的，并向操作人员报警，或者是使压机停止作业，或者是压机进行自我调整。这种压机可以补偿粉末特性与压制作用的变化。一些压机（通常是液压机）可在计算机数控（CNC）的基础上，使用分辨率达 ± 0.001 mm 的精密编码器工作，从而使压机可以在要求的速率下，以准确的时间，达到各个台面的准确位置。对于多台面的零件，这实质上是完全控制。计算机数控压机还能补偿压机的伸张量，这种压机虽然价格很高，但对于许多零件来说还是合算的。

有的压机系统能够“记忆”具体零件的“力 - 距离”曲线，和压机能够以某些专有的方法对于曲线的变化作出反应。用吨位补偿和（或）重量补偿进行的现场试验表明，可将标准偏差减小达 16%。长时间间隔的平均重量变化减小 40%。

零件横向尺寸的变化是由其他因素造成的。对于圆柱形零件，其在压制状态（生坯）下直径通常十分稳定，但稍微受密度的影响。较致密的零件有回弹（弹性后效）倾向（图 5.2-48），硬度较高、纯度较低的粉末，其压坯的回弹较大。回弹量通常是零件本身尺寸的函数，尺寸较大的零件比尺寸较小的零件变化大，横向尺寸和纵向尺寸都是这样。

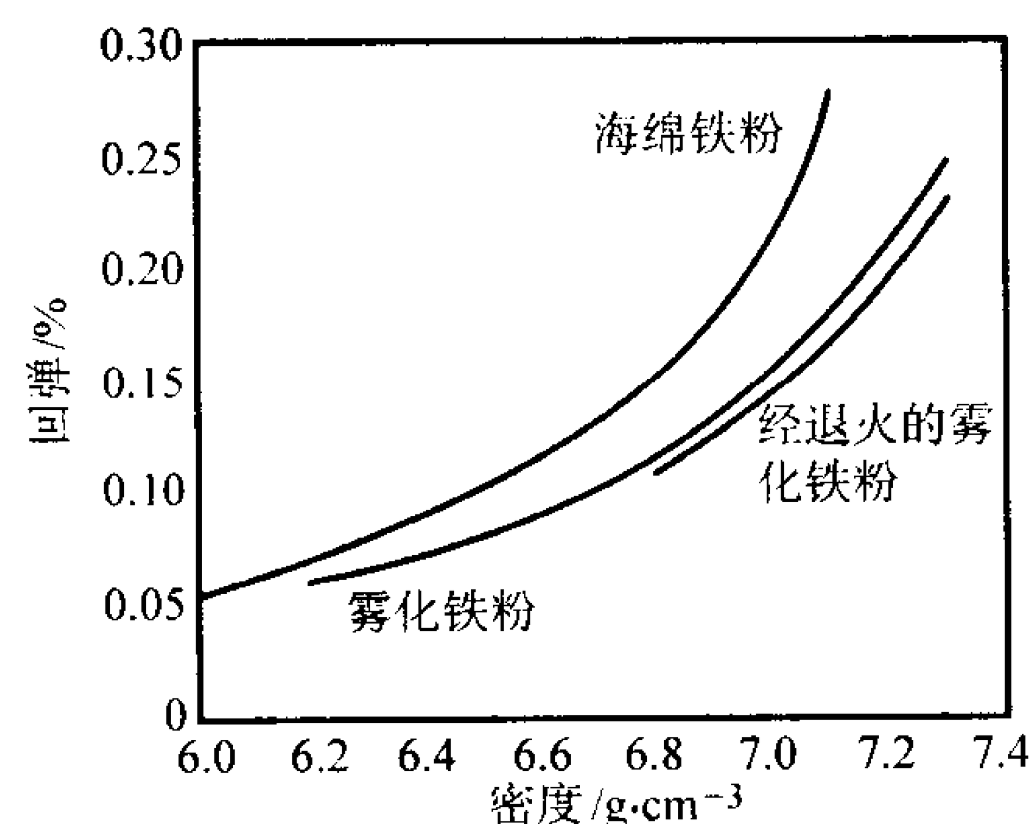


图 5.2-48　弹性后效与压坯密度的关系

压制时，影响压坯横向尺寸的其他因素是模具和芯棒的磨损。磨损是一个长期效应，它取决于粉末材料的磨蚀、密度、压制时阴模内的相对运动，阴模材料的硬度、表面粗糙度及耐磨性。在某些工况下，成形横向尺寸的阴模或其他模具零件可能开裂，这是一种比磨损更为突然的变化。若阴模或起阴模作用的模冲或用其他方法成形横向尺寸和对裂纹敏感，就应该对零件进行检验，和将这个尺寸作为一个“变量”进行监控。应该注意，芯棒的磨损量用千分尺一般是不容易进行测量的，当磨损产生沟槽时，测量的压坯通孔尺寸的有效减小量可能大于测量的芯棒尺寸的减小量（图 5.2-49）。

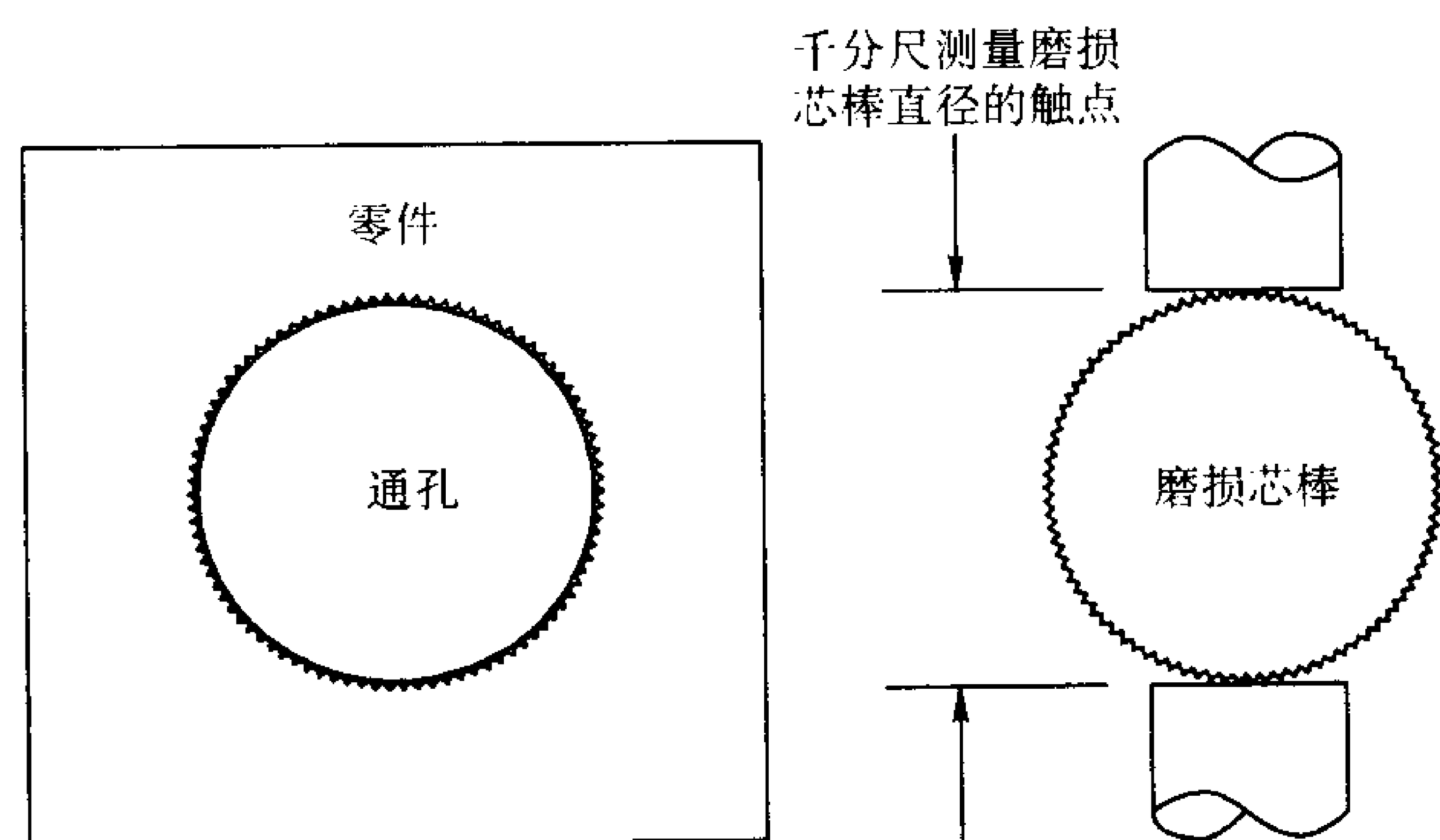


图 5.2-49　磨损芯棒的测量误差

压坯的其他尺寸变化是孔的位置变化（图 5.2-50）或压坯中孔与孔之间距离的变化。虽然压坯中孔的直径通常决定

于芯棒的直径，但芯棒是磨损的；因此，孔的位置会受到模冲与阴模间的间隙以及模冲与芯棒之间间隙的影响。如果几个模冲套装在一起，处于中心的芯棒的位置精度可能是间隙的总和。理论上，芯棒的位置精度可能介于"0"和所有间隙的总和（最坏的情况下）之间。

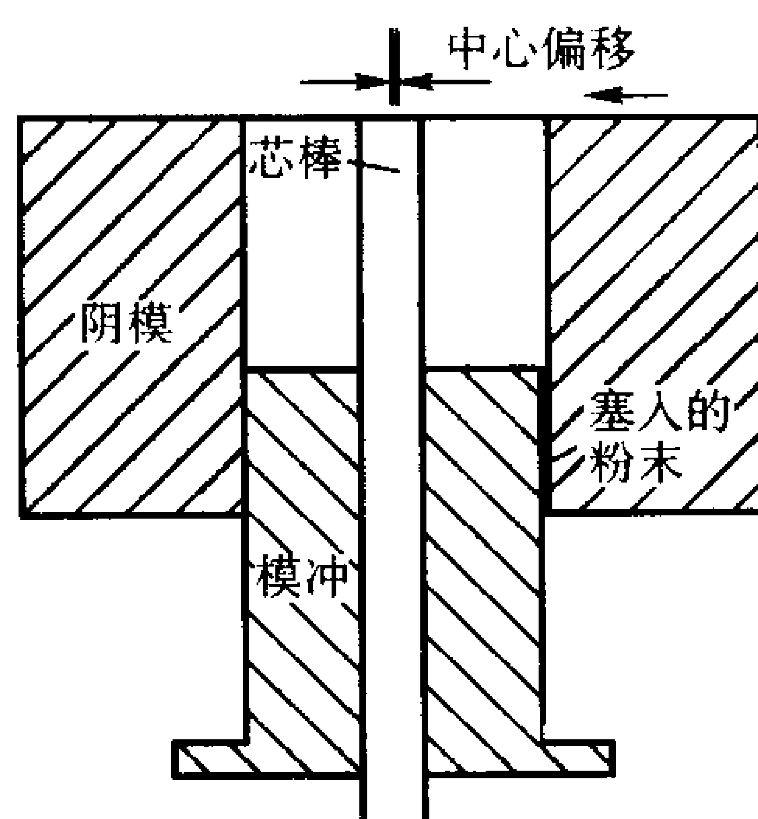


图 5.2-50 塞入粉末对压坯孔位置精度的影响

芯棒的弯曲或挠曲对其位置精度和表观尺寸也有影响。较长芯棒成形的薄壁孔，由于各边粉末密度不均，可能是弯曲的。以靠近压坯边缘的孔为例，由于其内侧密度较高而外侧密度较低（装粉程度上的差别所造成）而弯曲成"香蕉"状（图 5.2-51）。

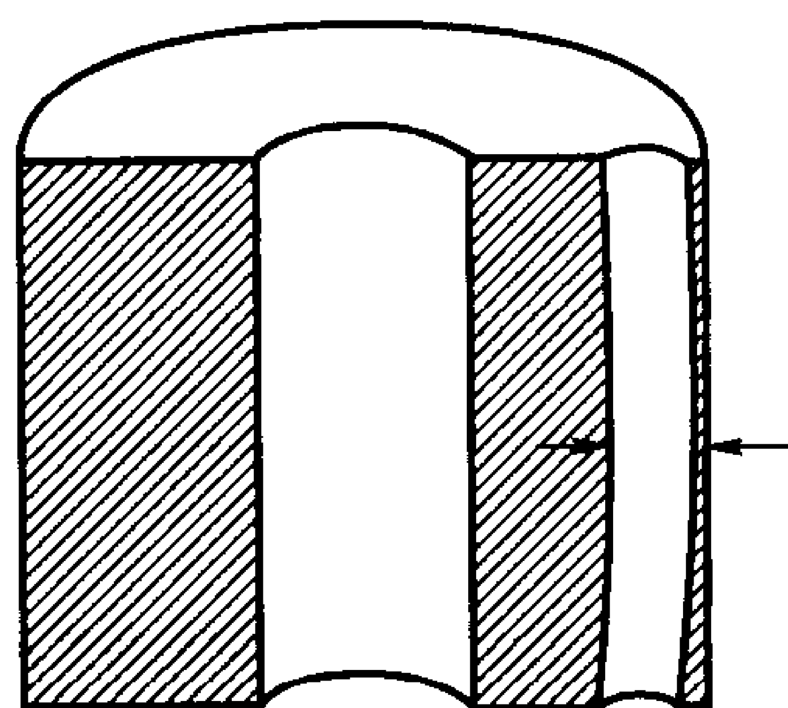


图 5.2-51 压坯靠边处细孔的弯曲

3.3 零件的密度及密度分布

烧结件的密度对尺寸变化的影响与合金体系及烧结温度有一定的交互作用。总体来讲，随烧结温度的增高，密度对尺寸变化的影响也增大。关于密度与合金体系的交互作用对尺寸变化的影响比较复杂，这里列出了部分 Höganäs 粉末系列密度与尺寸变化的关系（见图 5.2-52）。如图所示，对于 Fe-C、Fe-Cu-C 及 Fe-P 系列，密度对尺寸变化只有较小的影响；对于 DistlaoyAE + C 及 Distlaoy HP - 1 + C 系列，收缩率随密度的增加而略有降低；而对于 Distlaoy DC - 1 + C 系列，密度对尺寸变化几乎没有任何影响。

3.4 生坯运送

零件生坯压制成形后，必须从模具里脱出，装在传送带上直接送入烧结炉内，或装在一些运送容器内。这可能和直接操作者无关，但都必须周期地进行检验。若生产出了不合格产品，应该将它们从送去烧结的产品中拣出，以免使它们混入合格品中。对零件生坯的重量或尺寸或二者可进行某种形式的自动检验。压机系统可自行对零件生坯进行监控，将不合格的压坯拣分出来。

3.5 烧结

3.5.1 烧结炉的工况

1）由于传送带的速度变化而导致的烧结时间变化。大部分带式炉都有驱动滚筒，滚筒上有某种形式的橡胶衬面，用来卡紧传送带，通常用一个压紧辊将传送带压紧在滚筒上。然而，如果衬面磨损或压紧辊丧失掉弹张力，或载荷变化太大，这时传送带的有效速度就会发生变化，而且与滚筒的速度无关。

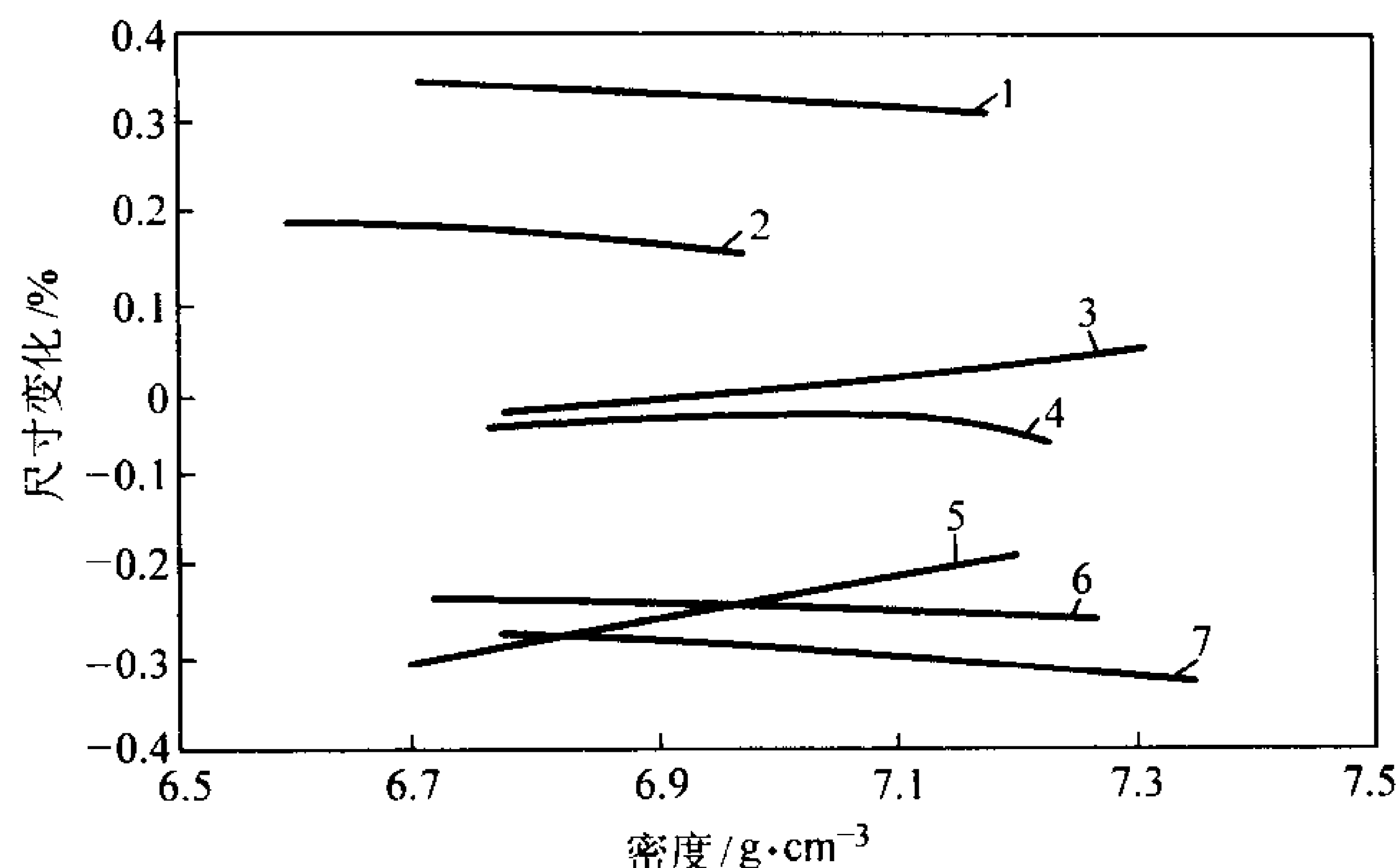


图 5.2-52 不同合金系中密度对尺寸变化的影响

ASC：雾化粉 NC：海绵铁粉（还原粉） Distaloy：扩散型合金粉
AE：Fe + 1.5%Cu + 4%Ni + 0.5%Mo，DC - 1：Fe + 2.1%Ni + 1.5%Mo，
HP - 1：Fe + 2%Cu + 4%Ni + 1.5%Mo
1—ASC100.29 + 2%Cu + 0.5%C；2—NC100.24 + 2%Cu + 0.5%C；
3—Distaloy AE + 0.5%C；4—ASC 100.29 + 0.5%C；
5—Distaloy HP - 1 + 0.5%C；6—Distaloy DC - 1 + 0.5%C；
7—ASC100.29 + 0.45%P

2）驱动速度的控制可能有变化和设定的速度可能不准确。若速度是用直尺和表进行测量的，除非非常精心，否则误差可能为 5%或更大。

3）烧结炉中传送带上零件的间距不一样，可能会改变加热和冷却速率的最终效果。

4）温度曲线的变化。在控制带数量少的烧结炉内，煤气燃烧器的变化或加热元件的损坏都可能会使烧结温度曲线发生变化，而这些变化温度控制装置可能无法测定。控制带较多的炉子可将温度曲线变化减小到最小，但无法消除这种变化。较新的电子控制方法可以进行程序控制或实际上能够获得最稳定的温度。

对于较薄的扁平零件，例如压缩机的阀板，往往是放在很平整的石墨或陶瓷板上进行烧结。虽然这会降低炉子的生产率，但这样生产的零件比直接放在传送带上或金属网上或烧结舟内进行烧结者更平整。

3.5.2 烧结温度、时间及烧结气氛

烧结温度及时间对尺寸变化的影响也比较直接。一般来说，在同一相烧结或无液相产生的情况下，增高烧结温度或延长烧结时间都会增强扩散行为，使零件趋于收缩。对烧结零件尺寸的影响，烧结温度的作用要大于烧结时间。至于烧结气氛对尺寸变化的影响，主要是通过气氛中的碳势影响烧结件中的碳含量而间接发生的。

3.5.3 烧结炉内烧结区的温度分布

烧结炉内烧结区的温度分布对零件的整体形状会产生影响。如果烧结区左侧的温度高于右侧的温度，将会导致零件烧结后左侧的收缩率大于右侧，致使零件发生弯曲变形。因此应该定期对带式烧结炉烧结区的温度进行校准，以防止上述现象的发生。

3.5.4 烧结炉内的气流量及气流方向

当烧结气氛具有一定的脱碳或增碳作用时，在预烧结（温度在 850 ~ 1 100℃）及烧结时，如果吹到零件表面的气流不均匀，将会导致零件某一部分的碳含量高于另一部分的

碳含量，致使零件不同部位发生不均匀的尺寸变化。严重的时候，可能会导致零件的整体变形。

3.5.5　烧结过程中烧结件内是否产生液相

大多情况下，液相烧结都有助于烧结件的收缩，但在某些情况下也会使烧结体产生膨胀现象，如 Fe-Cu 合金系。铜的熔点为 1 084℃，在未达到通常的烧结温度（1 120℃）之前，铜已经开始熔化。铜熔化的初期，烧结体的体积并没有发生很大的膨胀。经过一段时间（15 ~ 20 min），熔化的铜在毛细效应的作用下，穿透周围的颗粒边界并渗入邻近的铁基粉体之中，而留下与原来固态铜颗粒相应的“二次孔洞”(secondary pore)。这一过程伴随着“二次孔洞”的产生以及“二次孔洞”周围铁基粉体的体积膨胀，这就是为什么铜在烧结过程中会使烧结体产生膨胀的主要原因。

3.6　热处理

热处理过程尤其是淬火过程中会因瞬间马氏体相变而在零件内部产生很大的内应力。如果零件的几何形状不规则或是淬火过程中零件不同部位的冷却速率不均匀，零件内的内应力分布不均匀，就会使零件产生整体变形，严重时甚至会出现淬火裂纹。近年来发展起来的烧结硬化工艺可以从根本上避免这一问题的发生。

3.7　与尺寸变化相关各种因素的综合影响

为了使复杂问题简化，上面对影响烧结钢生产过程中尺寸变化的诸多因素分别进行了讨论。然而，在实际生产中零件的尺寸变化是受诸多因素同时影响的。在这方面，瑞典 Höganäs 公司进行了总结和分析。

3.7.1　合金体系中合金元素的成分、粉末粒度及其在零件中分布的影响

合金体系中合金元素的成分、粉末粒度及其在零件中的分布对尺寸变化有很大的影响。以 Fe-Cu-C 系为例，Cu 含量的增加会导致零件烧结后膨胀，而碳元素的加入会在很大程度上抑制这种因 Cu 而导致的膨胀。如图 5.2-53a 所示，向铁粉 NC100.24 中加入不同量（2.5% ~ 7.5%）的铜粉，压制密度达到 6.3 g/cm^3，测量不同烧结温度下其尺寸变化时发现，在 1 100℃附近试样开始膨胀，其膨胀率随 Cu 含量的增加而增加。然而，向该 Fe-Cu 系统加入 1% 的碳后，如图 5.2-53b 所示，在同样条件下烧结时的膨胀行为被大大减弱，甚至当 Cu 含量低于 2.5%时会出现小量收缩。由此可见，在 Fe-Cu-C 系统中铜和碳对烧结过程中尺寸的变化都非常敏感，并起到了截然相反的作用。如果该系统粉体在混粉过程中出现了合金元素的偏聚（agglomerate）现象，那么压制后生坯中铜及碳的分布很可能不均匀，即生坯中某一局部富铜而贫碳，而另一局部富碳而贫铜。因此零件在烧结过程中会出现有的局部发生膨胀，而有的局部发生收缩现象，也就是尺寸变化不均匀的现象。如果零件的几何形状比较复杂，则可能会出现零件整体形状畸变，导致零件作废。

对于烧结钢中常用的合金元素（Cu、Ni、Mo、Cr、Mn、C、P 等），一般来说，Cu 易于使烧结体膨胀，Ni 及 P 易于使烧结体收缩。Mo，Cr 及 Mn 的作用不很明显，C 的作用取决于烧结体的合金体系。

需要说明的是，同一种元素在不同的合金体系中对尺寸变化的影响可能是不同的。如上例所述，碳在 Fe-Cu-C 系统中起到一定的抑制膨胀的作用，即在一定范围内碳含量增加，零件整体的膨胀行为降低。但在 Fe-P-C 系统中，碳却起到一定的膨胀作用。如图 5.2-54 所示，在 Fe-0.45%P-C 系统中，当碳含量由 0.1% 增加到 0.3% 时，尺寸变化由 -0.29% 增至 -0.10%。也就是说，碳在这一合金体系中具有一定的抑制收缩的作用。图 5.2-55 列出碳对部分合金系尺寸变化的影响。

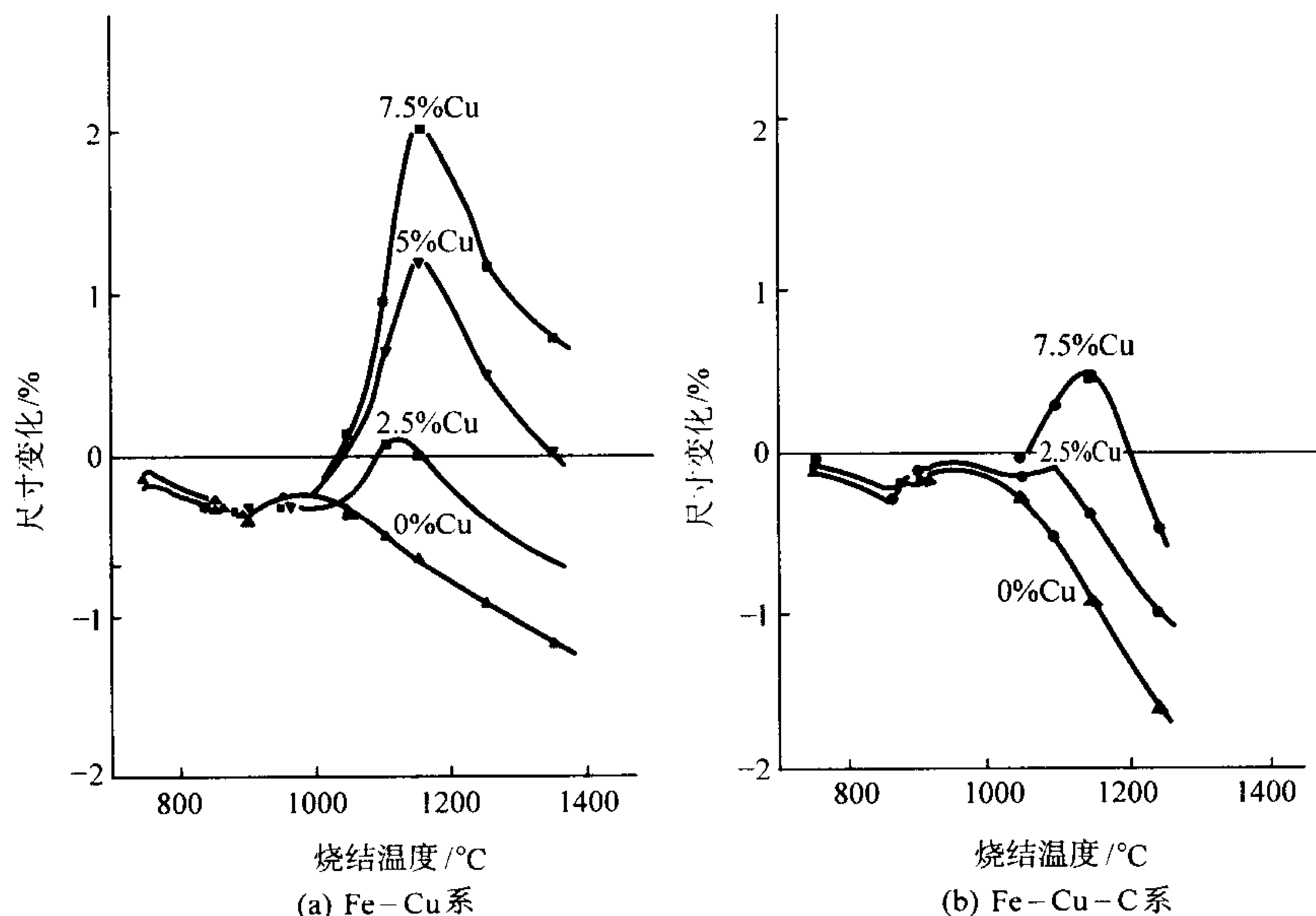


图 5.2-53　不同的铜及碳含量在不同烧结温度下对尺寸变化的影响

（烧结气氛为纯 H_2，烧结时间为 1 h）

3.7.2　合金元素、成形密度、烧结温度和烧结时间的影响

现就以下 4 种不同的粉末进行讨论。

混合粉 1：ASC100.29 + 3% Cu（75 μm）+ 0.5% C（UF4）+ 0.9% H - 蜡　（预混合粉）

混合粉 2：ASC100.29 + 3% Cu（150 μm）+ 0.5% C（UF4）+ 0.9% H - 蜡　（预混合粉）

混合粉 3：ASC100.29 + 30% Distaloy Cu + 0.5% C（UF4）+ 0.9% H - 蜡　（无偏析粉）

混合粉 4：ASC100.29 + 20% Distaloy Cu + 0.8% C（UF4）+ 0.9% H - 蜡　（无偏析粉）

对应上面的混合方法，相应因素中包括如下的变量：

1）所加入的铜　150 μm 铜粉；75 μm 铜粉；Distaloy Cu（其中含 10% Cu 及 90% Fe）；

2）两种铜及碳的添加量　Fe + 3% Cu + 0.5% C；Fe + 2% Cu + 0.8% C；

3）两种不同的混合方法　预混合法；无偏析法。

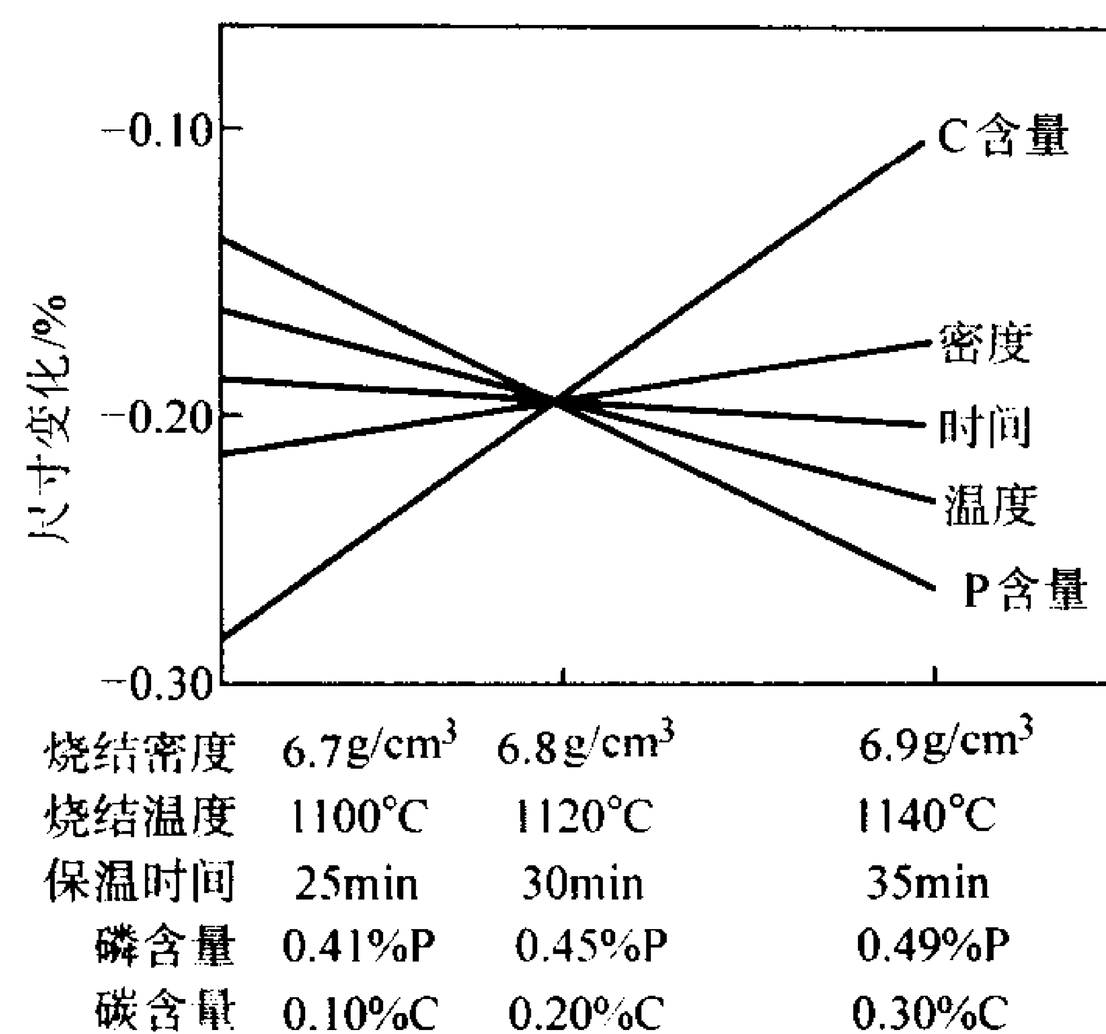


图 5.2-54　Fe-P-C 系不同因素对尺寸变化的影响

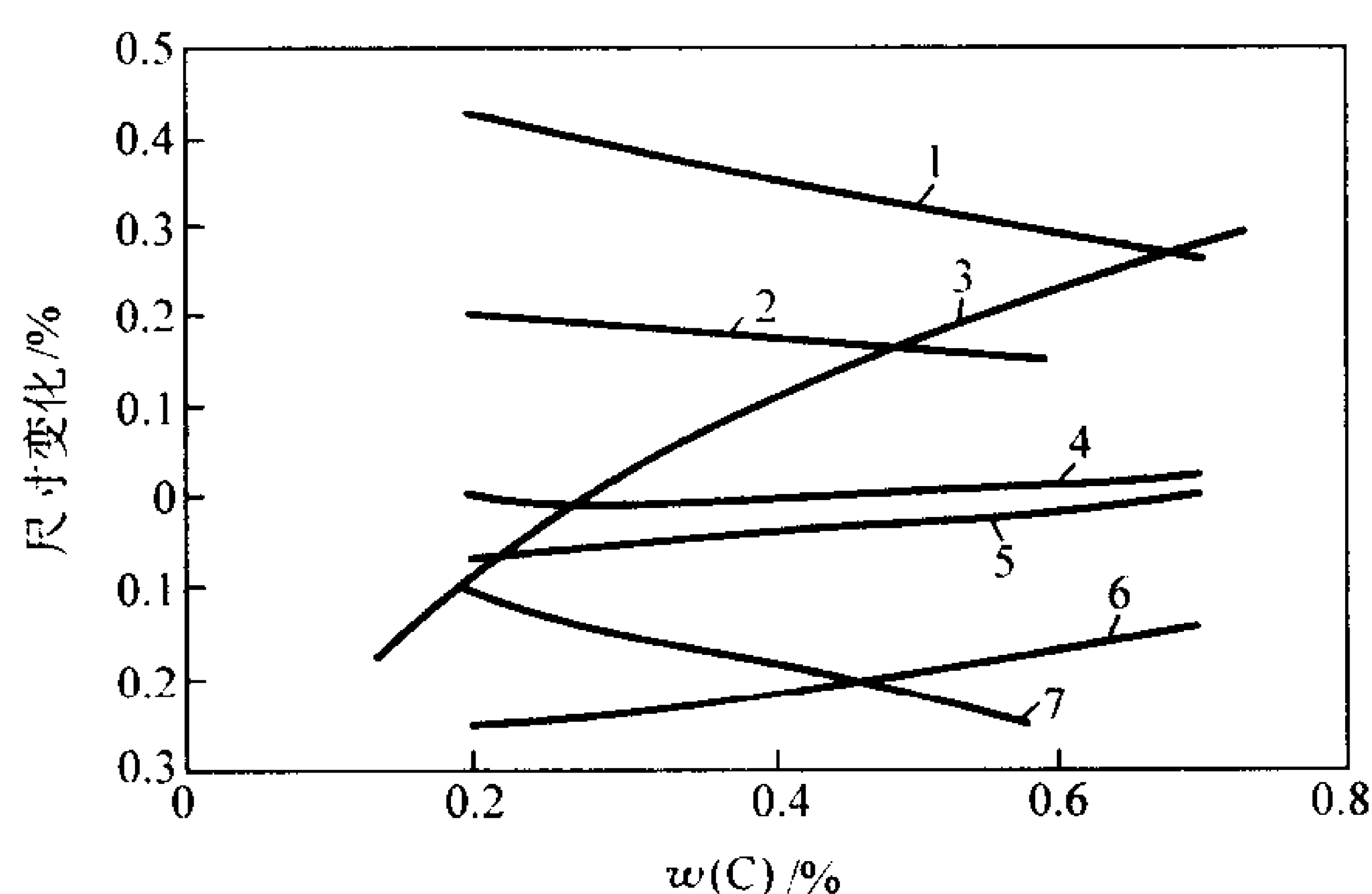


图 5.2-55　不同合金系中碳含量对尺寸变化的影响

1—ASC100.29 + 2% Cu + C；2—NC100.24 + 2% Cu + C；
3—ASC100.29 + 0.45% P + C；4—Distaloy AE + C；
5—ASC100.29 + C；6—Distaloy DC-1 + C；7—Distaloy HP-1 + C
ASC—雾化粉；NC—海绵铁粉；Distaloy—扩散型合金粉；
AE：Fe + 1.5% Cu + 4% Ni + 0.5% Mo　DC-1：Fe + 2.1% Ni + 1.5% Mo
HP-1：Fe + 2% Cu + 4% Ni + 1.5% Mo

为了更加准确地描述并比较不同因素对尺寸变化的影响，这里定义如下的尺寸变化相对敏感量 σ_{DC}：

$$\sigma_{DC} = \frac{\Delta DC}{\Delta Factor}\sigma_{Factor}$$

其中 ΔDC/ΔFactor 为尺寸变量与因素变量之比，σ_{Factor} 为对不同因素的变化进行测量时所使用的测量方法的方差，二者乘积反映出包括测量方法的方差在内的某一因素对最终尺寸变化的影响程度。如果能得到某一体系中不同因素对最终尺寸变化的相对影响程度（$\sigma_{DCFactori}$），就可按照下面的公式算出所有因素对尺寸变化的综合作用 $\sigma_{DCTotal}$：

$$\sigma_{DCTotal} = \sqrt{\sigma^2_{DCPowdermix} + \sigma^2_{DCFactor1} + \sigma^2_{DCFactor2} + \sigma^2_{DCFactor3} \cdots}$$

图 5.2-56～图 5.2-59 分别列出了对应于混合粉 1～4，不同因素对尺寸变化的影响程度。对比图 5.2-56 及图 5.2-57 可见，混合方法（预混合法、无偏析法）、碳含量及铜含量对尺寸变化都有较大的影响；而密度、烧结温度及烧结时间对尺寸变化相对于上面几个因素影响较小。相对来讲，烧结温度比另外两因素的影响大一些。另外还可发现，碳含量对尺寸变化的影响在混合粉 1 及混合粉 2 中几乎相同（对比图 5.2-56 及图 5.2-57），这是因为二者中碳的含量及混入方式均相同。但是铜含量及混合方法在混合粉 1（使用 75 μm 的铜粉）中对尺寸变化的影响却明显大于混合粉 2（使用 150 μm 的铜粉）。这说明细铜粉更易于产生铜的偏聚，使其含量及混合方法对尺寸变化（与粗铜粉相比）更为敏感。

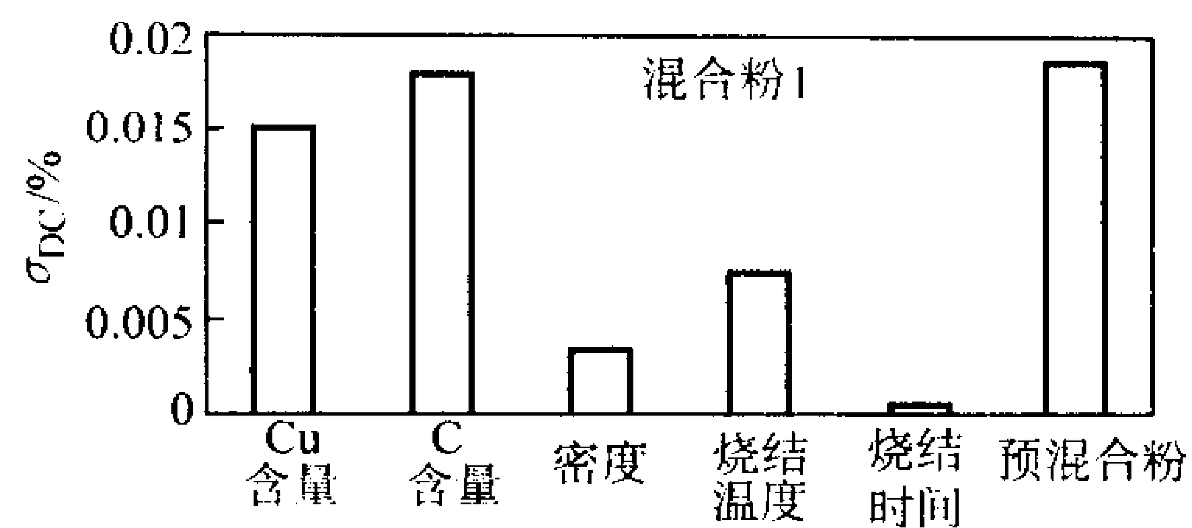


图 5.2-56　混合粉 1 中不同因素对尺寸变化敏感度的影响

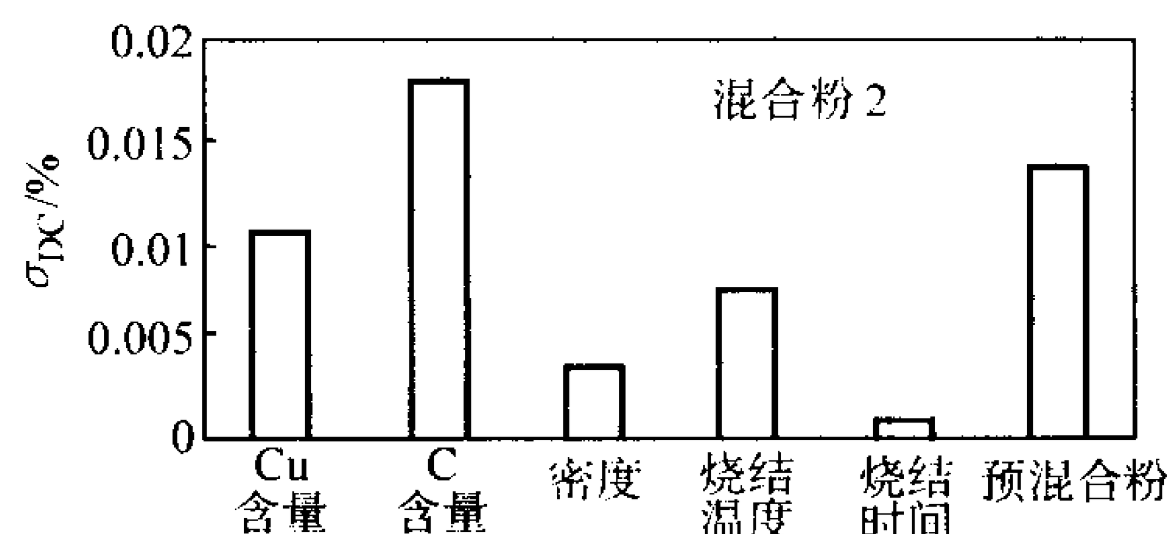


图 5.2-57　混合粉 2 中不同因素对尺寸变化敏感度的影响

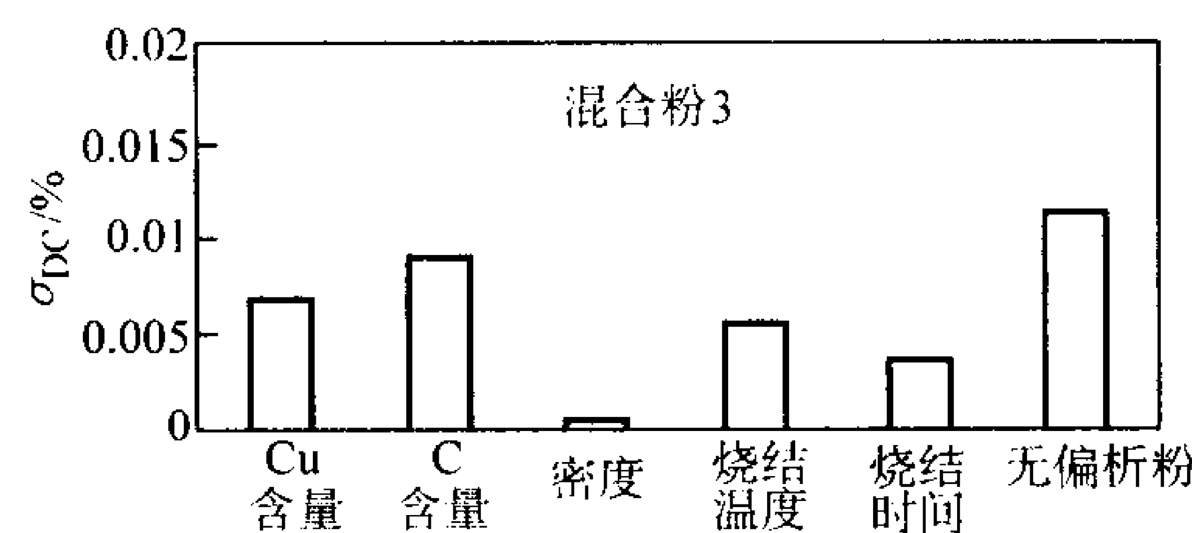


图 5.2-58　混合粉 3 中不同因素对尺寸变化敏感度的影响

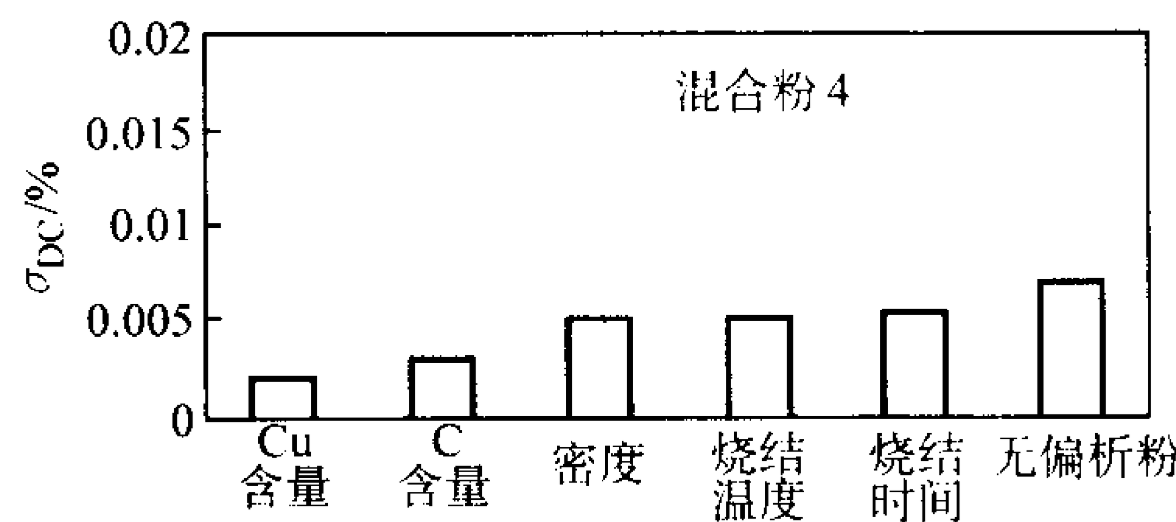


图 5.2-59　混合粉 4 中不同因素对尺寸变化敏感度的影响

比较混合粉 3 和混合粉 4（无偏析法，图 5.2-58 及图 5.2-59）与混合粉 1 和混合粉 2（预混合法，图 5.2-56 及图 5.2-57）发现，无偏析法的混合方法从总体上来讲降低了所有因素对尺寸变化的敏感程度。表 5.2-39 列出了对应于上述 4 种混合粉的尺寸变化总敏感量 $\sigma_{DCTotal}$。

表 5.2-39　不同混合方法的尺寸变化总敏感量 $\sigma_{DCTotal}$

粉末	混合粉 1	混合粉 2	混合粉 3	混合粉 4
$\sigma_{DCTotal}$/%	0.031 4	0.026 3	0.017 5	0.012 3

此外，在混合方法相同的情况下（都为无偏析法），混合粉 3 多铜而少碳（图 5.2-58），混合粉 4 多碳而少铜（图 5.2-58），其结果是前者中铜及碳对尺寸变化的敏感程度明显大于后者。这说明铜与碳之间对尺寸变化存在很强的交互作用，从降低尺寸变化敏感度的角度来讲，这种交互作用的结果是多碳而少铜优于多铜而少碳。

综上所述，如果按照对尺寸变化的敏感程度由大到小排列本例中的所有影响因素，它们的顺序依次为碳、混合方法、铜、烧结温度、密度及烧结时间。其中碳-混合方法、碳-铜、铜-混合方法及碳-铜-混合方法之间存在着较强的交

互作用。

本例中碳对尺寸变化的敏感程度因所加的碳在 4 种混合粉中完全相同以致不能直接反映出来，而是通过混合方法反映出来。因为以石墨形式加入的碳的颗粒度很小，如果操作不当这些微细碳粉末很容易产生偏聚，而正是因为这种偏聚导致零件尺寸敏感度的变化。无偏析法的主要作用就是将这些微细的碳粉均匀地黏结在基体粉末的表面，从而避免碳在粉体中的偏聚。图 5.2-60 示出偏聚效应（通过不同的混合方法）对尺寸变化的影响。可见与无偏析法相比，无偏析法因大大降低了碳的偏聚程度而减少了碳对尺寸变化的敏感度。至于该图中混合粉 3 与混合粉 4 之间的差异主要取决于两种混合方法中碳与铜之间的相互作用。

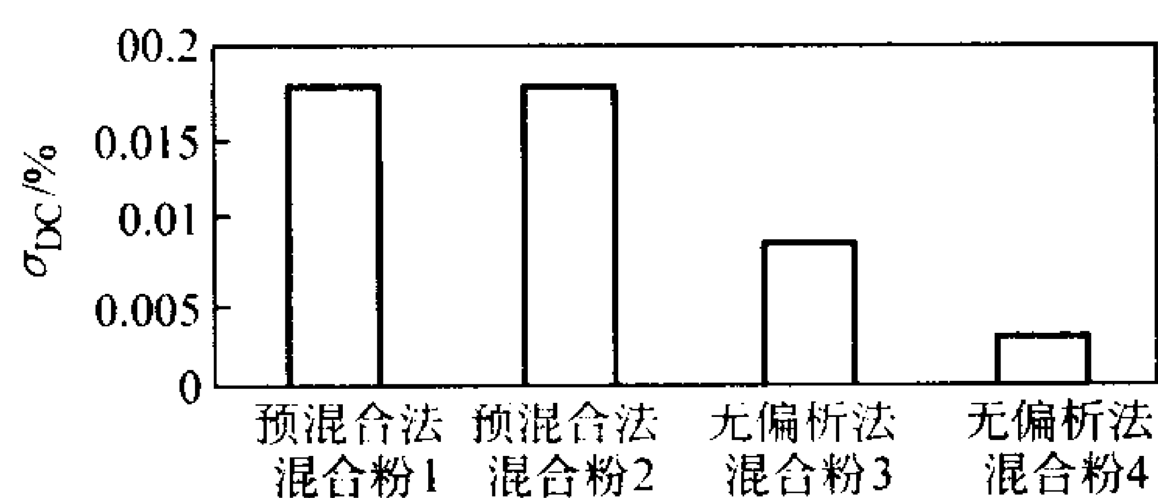


图 5.2-60　不同混合粉中碳偏聚对尺寸变化敏感度的影响

图 5.2-61 示出了铜以各种加入方式对尺寸变化敏感度的影响。这些方式包括不同粒度的铜粉、铜的混入方式（纯铜粉或 Distlaoy Cu）及混合方法（预混合法或无偏析法）。可见，75 μm 的铜粉对尺寸变化的影响最为敏感，150 μm 的铜粉次之。当铜以 Distlaoy Cu 的方式混入时，对尺寸变化的敏感程度又有所降低。此种情况下，当铜与碳的含量分别为 2% 及 0.8% 时，铜对尺寸变化的敏感度降到最低。

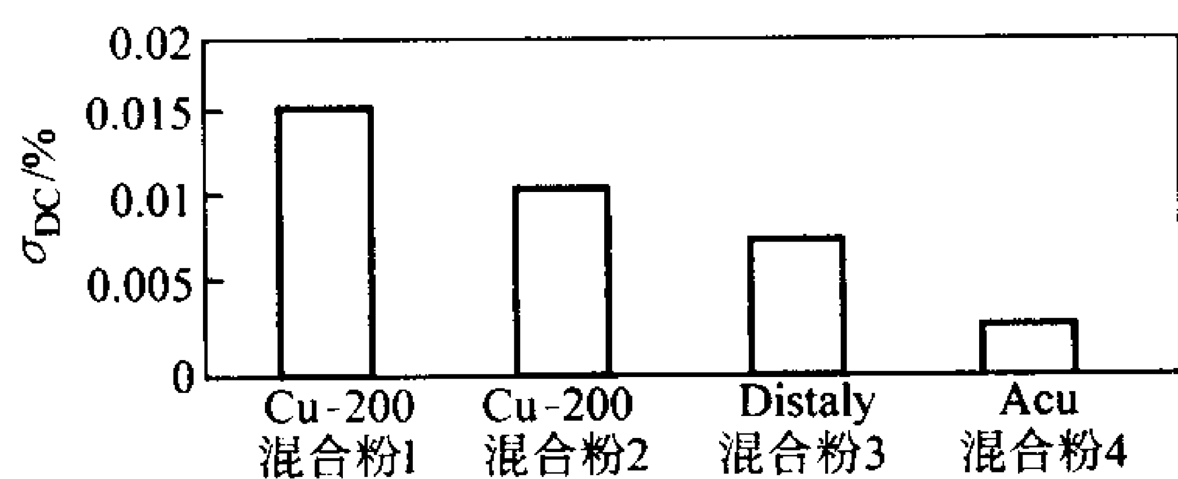


图 5.2-61　不同混合粉中铜偏聚对尺寸变化敏感度的影响

如图 5.2-62 所示，在预混合法的混合条件下，烧结温度对尺寸变化敏感度的影响略大于无偏析法的混合条件。至于烧结时间，其作用只是在混合粉 4 中比较明显，而在前 3 种混合粉中可以忽略。

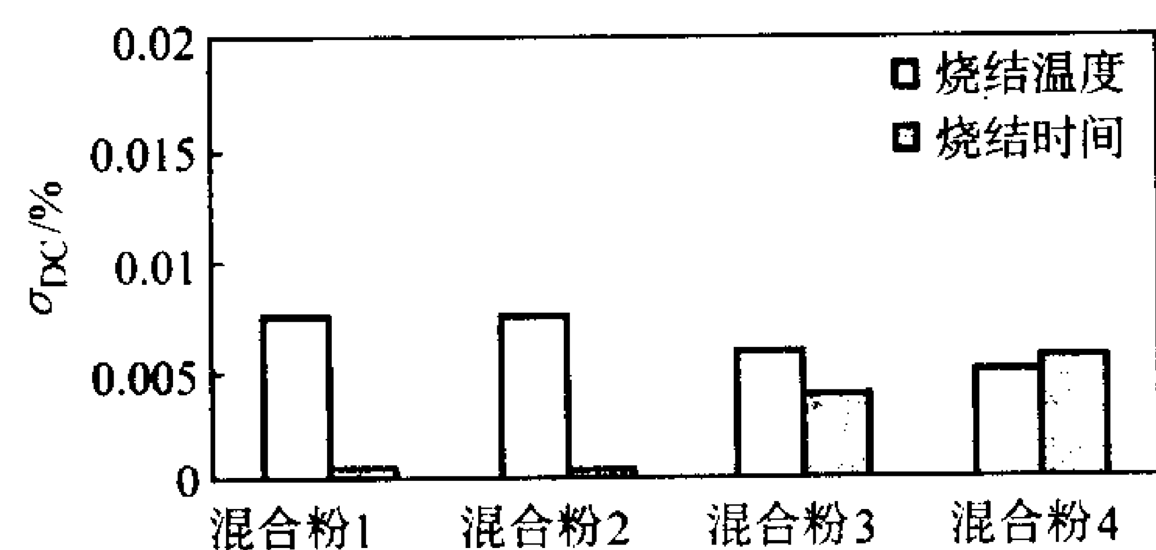


图 5.2-62　不同混合粉和烧结温度及烧结时间对尺寸变化敏感度的影响

比较其它因素，如密度对尺寸变化敏感度的影响相对较小，如图 5.2-56 ~ 图 5.2-59 所示。但对于混合粉 1、混合粉 2 及混合粉 4，密度的作用是不可忽略的。

上面以 Fe-Cu-C 为例，讲述了不同因素在同一过程中对尺寸变化敏感度的影响。在实际生产过程中，合金体系可以随用户的要求而变，但本文中所述的基本原理是不变的。读者在生产实际中遇到此类问题时应根据其基本原理，分析与之相关的各种因素，排除次要因素找出主要因素，最终找到解决问题的方法。

3.8　复压（精整）

对零件进行复压，是为了提高密度、校正尺寸和精压表面。青铜含油轴承可以通过强迫进入模具中进行其内径和外径精整，从而挤光表面，但密度基本上没有变化。铁基零件的精整量很小，例如将其装于与之尺寸大小大体相同的阴模中，难以达到精密公差。若将零件密度大大地提高，则零件的变化将超出弹性极限，从而达到较精密的尺寸公差。对于较软的，含碳量较低的零件，或黄铜或青铜零件，通常使厚度减小约 10%。对于含碳量较高的或合金钢零件，精整时其厚度的减小量可以较小，以免在模具中产生的应力过大。已经制成了“行程”（大半径与小半径间的差值）公差不大于 0.002 5 mm 的凸轮。这些凸轮都是用纯铁和复压制造的。在铁粉中添加碳或其他任何合金时，都不可能得到均一的尺寸公差。

零件中的孔可以使用对整个零件进行复压或者使用芯棒只对孔进行挤光，同时零件厚度尺寸变化很小或没有变化。

对零件进行复压时，润滑是很重要的，因为与阴模或芯棒接触的表面需要润滑。若液体或半液体润滑剂浸入零件孔隙内，则在零件内就可能产生流体静压力，这可能是影响零件保持精密尺寸公差的一个变量。用油润滑时，通常采用快蘸或喷涂，而不采用长时间浸渍。如果是使用干润滑剂，例如 MoS_2、硬脂酸锌或其他脂肪酸盐，与零件一起滚磨进行涂覆时，可以免除流体静压力问题，但对于零件中的小孔润滑效果不好，并且可能影响零件的表面外观。

复压零件时，可以按照阴模的形状和孔的形状来改进尺寸公差。若孔的位置不正确或与外径不同心，则整形不能予以校正，特别是在材料强度较高时。对齿轮进行精整，可以改进齿形和齿-齿间的偏差，但不能改善其偏心率。对于要求同心度公差精密的零件，诸如制造 AGMA8 级或 9 级齿轮或更高精度的齿轮，可能需要镗或磨内孔。若模具精度合适的话，粉末冶金齿轮的节径对于外径的同轴度应该很小，因此，一般都是夹着外径镗内孔，效果都很好。

切削加工可制造其形状用粉末冶金压制或复压不能生产的粉末冶金零件，诸如某些根切、横向孔、螺纹及攻丝等。也用车削、镗削或磨削来改进粉末冶金零件的尺寸公差。如同上述，对于齿轮，可通过镗或磨内孔，来提高同轴度公差。对于厚度公差和（或）平直度要求精密的零件，可进行传统的平面磨削或双面磨削。同样，形状适宜的零件也可用无心磨削来改进直径或圆度公差。虽然粉末冶金零件的切削或磨削加工与铸锻件相似，但应注意它们的某些差异。

1）由于有孔隙存在，粉末冶金零件可能会吸收冷却液、切削液或研磨液。这些液体都含有防锈剂。

2）传统的黄铜或锌白铜零件都含有少量铅，因为铅能大大地改善零件的切削性。但是，由于限制铅的应用，正在研究改善切削性的其他方法。

3）铁基零件可添加有 MnS 之类的材料，来改善其切削性。

4）粉末冶金零件含浸以树脂可大大改善其切削性。

3.9　检测

正确、合理的检测方法有助于对公差进行最佳控制。在粉末生产中，要注意原材料的选择。例如，对于雾化粉，在浇注前必须检验化学成分是否正确。生产的各批粉末通常都要检验，并保证其筛分析、松装密度、流速、成形性（在特定压力下压制能够达到的密度）、在特定烧结条件下的烧结件尺寸变化和主要组份的化学分析。很明显，对于粉末进行

较严格控制，才能较好地控制压制和烧结的公差。这是粉末生产厂家正在研究的一个课题。零件生产厂家对于新进厂的粉末要随时进行检验，以保证要求的质量。粉末的流速、松装密度及筛分析都比较容易进行，应属常规检验。精确控制拉伸试棒、抗弯试棒或环状试件的压制，然后在试验室的炉子内，在标准的时间、温度和气氛条件下进行烧结，之后进行强度、硬度及尺寸变化等试验，这不但是制定烧结条件的依据，而且是保证粉末控制的很好方法。

压制时的检测程序应考虑到下述变量。

1）常规变量　常规变量有压坯的厚度和重量。重量可以由操作者人工测量或由压机系统自动进行测量。电子秤最实用，有一些还可以与统计过程控制（SPC）系统耦合使用。由压机系统进行自动测量时，还可以同时实现向操作者发出报警，直至调整压制的装粉量。若零件的重量允许变动 ±1%和厚度允许变动 ±0.5%，则其密度就可以变化 ±1.5%或变动范围为3%，这就可能产生问题。

厚度测量可以使用任何标准测量工具，诸如游标卡尺、千分尺、千分表或激光装置等。尽管标准的千分尺很普遍，但电子数显型千分尺最可靠，读数误差也最小。

2）渐变量　随着模具零件的磨损，零件的尺寸也在逐渐发生变化。当公差是公称值时，硬质合金阴模和芯棒在磨损之前，可生产上百万件零件；细小弥散碳化物含量高的工具钢（通常是用粉末冶金方法生产的）非常好用，产生开裂的倾向较小；大多数普通工具钢的寿命要短得多。

3）突然变化　尺寸的突然变化是由于模冲、阴模或模具的其他支撑件出现裂纹或者断裂所造成的。

4　焊接与连接工艺

4.1　粉末冶金材料的焊接特点

粉末冶金材料连接技术可在普通模压成形法基础上增加制成更复杂构件的可能性，因而也就增大了它的应用范围和价值。

连接是一个零件与另一个零件连接起来所有方法的广义术语，焊接是其中之一。

粉末冶金材料焊接与其他材料的区别，是基于其最重要的物理特性，即多孔性。这些孔隙的大小和相对密度对材料的各种性能都有显著影响，而对焊接性的影响主要表现为以下的特点。

1）导热性　由于粉末冶金制品是多孔性材料，与普通金属材料相比，它改变了热交换机制，使得导热性变得很差，因而必须采取特殊的焊接工艺参数。

2）淬硬性　与导热性很差相关联的，是粉末冶金零件与相同成分的熔铸金属零件相比具有较差的淬硬性。经过焊接之后，焊缝区材料熔化或热影响区材料局部熔化，使这些区域密度骤然变大，淬硬性提高，导致较高的应力水平，增加焊接接头的裂纹敏感性。

3）热膨胀　不同密度的粉末冶金零件或粉末冶金零件与普通熔铸材料之间焊接时，在加热和随后冷却的焊接热循环作用下，它们的体积变化有较大的差异，这同样导致焊缝界面上裂纹的敏感倾向。

4）污物清除　为了获得满意的焊接效果，除了要求被焊粉末冶金零件表面清洁之外，必须采取措施清除其焊接之前经历其他加工工序时于孔隙中潜藏的氧化物或各类杂质，如润滑剂、淬火油、机加工冷却剂、电镀液、清洁剂、磨光剂、渗透物和灰尘等。

4.2　粉末冶金材料的连接方法

粉末冶金零件的连接方法包括以一定形式的热能使局部基体金属熔化或局部基体金属与填充金属同时熔化而形成焊接接头的熔焊，也包括各种形式的固态连接。究竟选取哪种方法，首先考虑的是被焊零件的密度水平和形状、尺寸，其次还应考虑连接成本、劳动条件等因素。

低密度（$<6.5\ g/cm^3$）零件多数是采用没有熔化的焊缝金属，因而也就没有凝固应力的连接方法，如扩散焊、烧结联接、钎焊乃至粘接等。例如当粉末冶金合金 F-0000 和普通冶炼材料 AISI1010 进行连接时，如果错误地选用气保护熔焊设计，F-0000 的密度小于 $6.2\ g/cm^3$，不能吸收由于焊缝金属收缩所产生的高的凝固应力，因而将出现典型的趾裂。

中等密度（$6.6\sim6.9\ g/cm^3$）的零件可选用电阻焊或者摩擦焊，这些方法的熔化金属量很少，甚至有的是在塑性状态下实现连接，因此成功率很高。

高密度（$>7.0\ g/cm^3$）的零件可视为具有与冶炼材料同等的焊接性，可根据不同零件尺寸和要求，选取上述所有方法或者用熔焊的方法进行连接，如气体保护电弧焊和高能束焊。

（1）电阻焊

电阻焊通常包括点焊、凸焊、缝焊和对焊，这些方法对于粉末冶金材料的焊接都是适用的。被焊接的两个表面由电阻所产生的热量将其加热到熔化或塑性状态，在压力下形成冶金结合。为了获得良好的焊缝，接触面必须是清洁的，孔隙中应无污物。由于电阻焊时采用加压和相应的夹具，焊接构件的尺寸通常能得到很好的控制。

1）点焊　点焊时，工件在电阻和电极压力的共同作用下形成扁球形熔核，以“点”的形式被连接起来。点焊又分为单点焊和多点焊。多点焊时，使用两个以上的电极，在同一工序内形成多个焊点。点焊适用于厚度小于 3 mm 薄板的搭接焊。

2）凸焊　凸焊是点焊的一种变型，它要求在被焊的其中一个工件上预制出凸点，利用大面积电极，一次可完成多个凸点的焊接。在选择这种连接方式时，要特别关注凸点的密度和高度，其他的工艺参数，如电流、电压、压力和持续时间都能在相关的手册中查到。

当普通熔铸材料与密度在 $5.8\sim7.4\ g/cm^3$ 之间的粉末冶金零件进行凸焊时，密度小于 $7.0\ g/cm^3$ 的零件要求较大的凸点高度；普通钢的镀铬零件与密度低于 $7.0\ g/cm^3$ 的粉末冶金零件之间不能用凸焊方法连接；水蒸气处理过的零件不管其密度如何均不能获得满意的焊接效果。密度在 $5.8\ g/cm^3\sim7.0\ g/cm^3$ 之间的其他材料，包括纯铁、Fe-C、Fe-Cu-C 和不锈钢均能用凸焊法成功地连接。电阻凸焊技术用于密度在 $6.5\ g/cm^3\sim7.5\ g/cm^3$ 之间的高碳（0.4%～0.8%C）粉末冶金零件与软钢的连接也具有满意的焊缝金属质量，比普通的栓锁构件有更高的抗扭强度，经过正火处理之后，其抗扭强度会进一步提高。

3）缝焊　缝焊亦称滚焊，它类似点焊，工件在两个旋转的盘状电极间通过后，形成一条熔核前后搭叠的连续焊缝。在薄的粉末冶金零件制品连接中是常用的方法。

4）对焊　对接电阻焊简称对焊，是利用电阻热和加压将两工件沿整个接触面同时被焊接起来。对焊又分为电阻对焊和闪光对焊两种。近年来发展的快速脉冲闪光对焊对于大断面的粉末冶金零件是特别适用的，它由储能电源提供的能量是在瞬间释放出来的，以 3～15 ms 的快速脉冲将 150 J/mm^2 范围内的能量集中于限定的焊接区域中，随后加上 200 N/mm^2 的压力。具体的焊接参数取决于材料的成分和系统的电阻、零件形状、导线联结等。快速脉冲完成之后，通常再立即通电加热一定的时间，使接头回火，减少残余应力，并提高强度和抗疲劳性能。这种连接方法的总热输入量比较低，焊后变形量小，能保持零件的配合公差。快速脉冲焊能成功地焊

接高碳材料和不同材料的相互组合焊，达到提供多种性能特征之目的。

(2) 摩擦焊

摩擦焊有时也叫储能摩擦焊。这是在一定的轴向力作用下，一个零件相对于另一个零件高速旋转产生摩擦热，当两个接触面加热到锻造的温度范围时，施以顶锻力，实现固态连结过程。根据被焊工件断面大小的不同，要特别注意选择合适的设备功率。这种连接的工艺参数包括轴向力、旋转速度、顶锻力、顶锻持续时间，这些参数都能用计算机程序控制，实现高度自动化，减少操作者技能因素对质量的影响。在这些工艺参数中，要特别注意轴向摩擦压力和顶锻力的控制，如果摩擦压力过大，当施加顶锻压力时，会使工件的变形区域加大，不利于尺寸的控制；若顶锻力过大，会在被挤出的焊瘤处产生放射状裂纹，然后扩展到基体材料，这样就会降低接头的疲劳性能或导致断裂。

Fe-C 和 Fe-Cu-C 烧结零件都能实现摩擦焊，对于密度和成分范围很宽的粉末冶金材料，以及这些材料与普通熔铸材料之间的连接，这种工艺都能获得非常满意的结果。与其他方法相比，摩擦焊的接头冷却速率较慢，因此接头区的硬度较低，往往显示出更高的抗扭转载荷的能力。

限制本方法的因素是零件的形状，尤其是零件必须能承受在两个端面上所加的轴向力和顶锻力。另外，具有好的干摩擦特性的材料，因不能产生足够的摩擦热，不适于摩擦焊。对于生产周期长的产业来说，这种方法由于设备、工具制造和使其自动化的设施成本都很高，因此限制了它的应用。

(3) 电弧焊

粉末冶金材料的电弧焊主要指气保护钨极电弧焊和气保护熔化极电弧焊两类。

1) 气保护钨极电弧焊　气保护钨极电弧焊（GTAW/TIG）也称非熔化极气体保护焊，用一个非消耗的钨极建立起直流电弧来熔化被焊材料，以惰性气体如氩、氦或各种商业化的混合气体隔绝空气中的氧、氮、氢气体，保护钨极和防止焊接熔池的污染，同时也起到稳弧的作用，改善焊接操作。对于某些粉末冶金材料，也可以使用填充金属，以填补由于微粒的熔化和随后焊缝区的致密化所引起的收缩，填充金属在热膨胀特性、强度和耐腐蚀性等方面应与被焊材料相一致。由于气保护钨极电弧焊具有高度调控焊接热输入的能力，因此对多种粉末冶金材料都能达到较佳的效果，甚至对含碳量较高的材料也能表现出较好的焊接性。例如粉末冶金 FN-0205 零件与普通合金钢零件焊接时，用大的线能量也可以成功施焊。在卡车差动器制作中，把两个粉末冶金零件用气保护钨极电弧焊连接起来代替铸件，不但可以提高强度，还可节约制造成本 35%。

2) 气保护熔化极电弧焊　气保护熔化极电弧焊（GMAW/MIG），和气保护钨极电弧焊不同，它是用一个连续的丝极建立起电弧，该丝极也作为填充金属熔入熔池。保护气体的成分取决于焊丝的成分和欲实现的金属过渡形式。短路过渡对于粉末冶金零件的焊接是特别适宜的，因为低的热输入可缩小热影响区和减少变形。当用 1.0 mm ~ 1.2 mm 小直径的软钢填充丝焊接烧结的粉末冶金零件时，通常用 CO_2 为主的保护气体；对于含碳量较高的粉末冶金零件，则用奥氏体不锈钢填充丝配以惰性气体保护，以减少热影响区的裂纹倾向。像气保护钨极电弧焊一样，气保护熔化极电弧焊也能在整个焊接过程中实现自动控制。

惰性气体加 CO_2 混合气体保护的熔化极电弧焊，对于 0.3% ~ 0.9% C、0% ~ 6.0% Ni 和 0% ~ 1.0% Mo 这类一系列成分的烧结材料都能成功地焊接。试验表明，烧结零件似乎比具有相同硬化倾向的熔铸材料对氢致裂纹的敏感性更小。同时也发现含铜（2.0% ~ 4.0%）材料不能用 CO_2 保护短路过渡法施焊，因为在热影响区中会出现液化裂纹。

(4) 高能束焊

1) 电子束焊　电子束焊是用会聚的高速电子流作为很细的强热源来实现的一个复杂的焊接过程。曾经在非真空条件下进行过烧结零件的焊接，但通常情况下是在真空室内完成的。电子束焊接已证明对于高密度的不锈钢粉末冶金零件和铁－碳烧结零件的焊接是成功的，但考虑到成本因素和粉末冶金材料焊接时易逸出气体，一般不推荐这种方法。

2) 激光焊　激光焊略似电子束焊，但它是用聚焦激光光束对被焊金属实现熔焊。典型的方式是用 CO_2 激光器并用惰性保护气体，例如氦。是否需要用填充金属主要取决于接头的设计形式，但一般来说是不需要的，特别是对于高密度的零件更没有必要。这种工艺对连接低碳高密度的粉末冶金零件是成功的。

激光焊工艺对不同的烧结气氛是敏感的，焊缝中气孔的形成与被连接零件中未还原氧化物的数量有关系，在吸热性煤气气氛中烧结的零件是不可焊的，在氢气、分解氨和真空中烧结的零件均有很好的焊接性。激光焊对于中等淬硬性材料要求焊前预热 250℃ ~ 300℃，以减少马氏体的形成。油淬的材料由于孔隙中残留油的挥发会形成气孔，因此不宜用此法焊接。316L 不锈钢粉末冶金零件焊接时，焊缝中的 δ 铁素体含量可以达到小于 1.0%。

(5) 钎焊

钎焊是连接粉末冶金零件普通的方法，一般情况下，生产粉末冶金制品的烧结炉和气氛都可用于零件的钎焊。所用的气氛包括吸热性煤气气氛、分解氨、氮气或真空。钎料和钎缝的强度比母材低，对接接头不能保证与母材等强度，因此钎焊往往选用搭接形式，通过改变搭接长度来实现等强度。通常的规律是搭接长度为最薄零件厚度的三倍，搭接过长，钎料很难填满间隙，易出缺陷。零件之间的间隙应在 0.05 ~ 0.13 mm 范围，以实现钎料的充分流动和最高的接头强度。要想保持合适的间隙，必须考虑被连接材料的密度和在特定温度下的热膨胀特性。在选择钎料时，要特别考虑到孔隙的毛细作用，当用普通的铜钎料时，接头附近的孔隙要将大量钎料吸入其中，使得剩留的钎料不足以获得满意的连接强度。这种情况对于密度大于 7.2 g/cm^3 的材料似乎影响不大，而对于小于 7.2 g/cm^3 的材料则需要在钎焊之前将靠近连接表面处预先渗铜。钎焊各种低合金钢或不锈钢粉末冶金零件最广泛使用的钎料是美国专利 Cu-Mn-Ni 合金粉 Ancorbraze72（专利号 4029476），其液相线大约1 065℃。这种合金粉能与钎剂和黏合剂相混合，可根据被焊零件的需要预先做成块、片、环等各种形状或调配成糊状。典型的用量是每平方吋待焊面积 3 ~ 4 g（0.4 ~ 0.6 g/cm^2），具体数量取决于接头设计形式、间隙大小及零件的密度。用于电器元件、高温或腐蚀性环境等要求特殊性能的一些场合，可以使用银基或镍基钎料。钎剂通常和钎料同时使用，它可以帮助去除被焊表面的氧化物或防止钎焊过程形成氧化物。在某些情况下硼酸盐或氟化物型的钎剂可直接涂在被焊零件的接触面上，特别是当钎焊烧结不锈钢类零件、含硫或硫化锰的材料，以及钎焊的表面积较大时更为必要。对于环形钎焊件，应将环形钎料放在接缝附近的合适位置处，熔化后流入间隙，这样做较之把钎料夹在两零件间要好，如果钎焊的表面积过大时，可在表面开些浅沟槽，使钎料能充分均匀的流动。对于结构复杂的零件，或对尺寸的控制要求较严时，可采用夹具定位。当采用炉中钎焊时，零件应均匀加热并在某一温度下保持足够的时间，使被焊零件温度均衡，这对于钎料的正常流动和注满接头是很重要的。特别是当质量较小或断面较薄的零件与质量相对较大的零件匹配钎焊时，前者会先于后者达

到钎料流动的温度，钎料即流向高温度的一侧，最终不能很好的填充接头，这时设法使相匹配零件的温度均衡显得尤为重要。炉内气氛中 CO_2 的百分数不宜过高，否则会氧化钎剂和降低钎料的流动性。

钎焊后构件允许在低于钎料熔点的温度下淬火和回火，或者进行水蒸气处理。

美国焊接学会已在 AWS C3.5—90“炉中钎焊技术条件”中制定了相关的说明。

硬质合金焊接刀片即是典型的粉末冶金片与普通钢刀柄的钎焊连接，在国内已制定了相应国家标准（GB 5244—85 和 GB 5245—85）和有色金属行业标准（YS/T 79—1994）。

（6）扩散焊

扩散焊方法特别适用于因成分和密度不同，热膨胀特性有较大差异的零件之间的连接。例如，在烧结时膨胀倾向大的内环与膨胀倾向小，甚至在特殊情况下有收缩倾向的外环，在相互压紧配合的条件下连接时，经常规的烧结后，相接触的界面上由于机械联结和合金元素扩散就会发生固态结合。处在相互压紧状态下的两个零件，经一步法渗铜后也能实现同样的效果。一些增加扩散能力的元素，如 Cu、C、P，能提高接头强度。扩散焊方法虽然证明是经济有效的，但仅限于某些几何形状及合金成分零件的连接，且接头强度也较其他连接方法的强度低。

（7）粘接

粘接是用环氧树脂、厌氧树脂或丙烯酸树脂黏结剂把粉末冶金零件连接在一起。前两种材料在室温下凝结，而后者必须在 120～130℃下处理。这种工艺要求粘接前零件表面要绝对清洁，孔隙中无任何污物，可以用打磨或超声波清洗，不推荐用含碱或酸的溶液清洗。这种方法因为是在室温或不太高温度下完成的固态连接，因此不存在接头应力问题，另外，由于黏结剂起到绝缘材料的作用，因而接头的电腐蚀也能降低到最低。这样连接的构件使用环境湿度不能过大，温度不能超过 170℃，否则接合强度会急剧下降。

4.3 粉末冶金材料的连接要点

要想使粉末冶金零件的连接获得满意的效果，必须正确选择接头设计、连接方法和材料，其前提是对焊接构件的要求应有全面的了解，包括但不限于以下几项。

强度要求：焊接构件承受的外加载荷的类型和大小；

尺寸限制：对连接后变形量的控制程度；

环境因素：焊接构件所处环境条件，如温度、湿度和腐蚀性等；

表面状态：对接头外观的要求程度；

经济性：产品制造成本与价值的比较。

接头设计应保证接头不承受过大的载荷和应力集中。

（1）连接方法的选择

不同的连接方法有不同的接头强度，气保护熔化极和非熔化极电弧焊、电子束焊和激光焊等熔焊的接头强度最高，电阻凸焊和脉冲焊次之，钎焊、扩散焊、粘接的强度更低些。

用熔焊工艺连接粉末冶金零件最普遍的问题是焊缝及其附近区域产生裂纹。这与普通熔铸材料熔焊的裂纹形成机制是一样的，减少裂纹倾向的方法有：

1）预热能去除工件上的湿气，减少含氢量，降低焊缝区附近的热梯度。

2）焊后立即进行消除应力热处理，特别是对于那些在焊缝金属和热影响区中能形成大量马氏体的高淬硬性材料更是必要的。

3）如果可能的话，要选用奥氏体金属填充，因为它们具有良好的塑性。

4）在焊接操作时要尽量控制和降低热输入量。

焊前准备包括坡口形式、装配间隙、焊接材料的选择，对于裂纹的形成有重要影响，例如，粉末冶金合金 FL－4405（6.95 g/cm^3）与低合金钢棒角接熔焊时，用大直径的填丝，由于热输入量较大，被焊金属的受热区域增大，因此导致应力加大，在焊角处就容易产生贯穿性的纵向裂纹，而如果改用小直径填丝时，即可获得满意的接头。

经过水蒸气处理或调质热处理的粉末冶金零件一般情况下不推荐用熔焊，因为水蒸气处理时形成的氧化物在焊缝中起到杂质的作用，对接头性能有不良影响，并有裂纹的潜在危险。调质处理的零件很难将潜入孔隙中的淬火剂清除干净，因此也对熔焊不利。

熔焊能改变粉末冶金零件原来的组织结构，在无填充金属的情况下焊缝的强度一般要低于周围基体金属，这样就造成应力梯度和潜在的失效可能性。

名义组成为 0.5%C、5.0%Ni、0.5%Mo 的 Ni-Mo 预混合粉制造的烧结零件，密度为 7.0 g/cm^3 时，在没有预热和后续热处理的条件下，用奥氏体填充金属已成功地进行气保护熔化极电弧焊。这种 Ni-Mo 合金钢烧结零件用其他的连接方法，如摩擦焊和扩散焊等方法均能获得满意的效果。

对于 Ancorsteel 45P 的个别应用场合，可以使用气保护钨极电弧焊或高速脉冲焊方法进行焊接。

（2）材质及合金元素对焊接性的影响

雾化铁粉比海绵铁粉和其他类型的还原铁粉有较低的杂质元素，对于那些高强度或重要的焊接结构，应选用雾化铁粉制造粉末冶金零件。

粉末冶金材料中的碳含量无疑对其零件熔焊时的焊接性有不利影响，通常情况下应尽可能保持低的水平；然而碳能显著提高材料的强度，在某些情况下又必须保持一定的水平。这就需要选择合适的连接方法和最优的工艺参数。粉末冶金材料 FN－0205 制转向齿轮与 AISI 1035 制钢轴采用气保护熔化极电弧焊方法，选用 E70s 型填充丝，可获得满意的焊接效果。

对于熔焊和钎焊的零件，应尽量避免含硫量高的材料。熔焊时硫能迁移到晶界并引起热裂纹，钎焊含硫高的零件时，在有游离硫存在的情况下，会与钎料中的锰形成硫化锰，降低钎料的流动性。当然，如果强调切削加工性的话，形成硫化锰当然也是有利的。

磷和硫一样，在熔焊时也是有害的元素，它形成的低熔点的 Fe_3P，易引起焊缝金属的热裂纹。

含 2.0%Cu 的粉末冶金零件能用多种方法与其他材料进行连接，但含 Cu 量大于 4.0%时，会降低焊缝强度，甚至低于基体金属的强度水平。

粉末冶金材料中加入镍一般可以提高其韧性，而对焊接性无任何影响。

（3）不锈钢零件的焊接

绝大多数不锈钢粉末冶金零件都可用相应的方法成功地进行焊接，例如，不同密度水平的 316L 粉末冶金零件采用 316L 填充金属和氩气保护的熔化极电弧焊可获得满意的各项性能。410 马氏体型烧结零件也可以焊接，但对其淬硬性必须采取预防措施。303 易切削类和氮强化类烧结不锈钢则不能选作焊接结构材料。

大量的汽车排气系统凸缘和轴衬都涉及焊接的粉末冶金不锈钢材料，它们的静态和动态特性等多项试验表明，能完全满足相应的运行标准。

不锈钢的烧结条件对其焊接性有显著影响，以 409 型不锈钢为例，在不同的烧结环境下，碳、氢、氧含量很明显不同，见表 5.2-40。过高含量的间隙原子在焊接过程中促使细

小马氏体形成，并会在焊缝金属中因气体的逸出而形成较多的气孔，在相同的焊接条件下，于氢气氛中烧结的零件，焊缝中无气孔，全部是铁素体组织。

(4) 异种材料的连接

表 5.2-40 烧结条件对材料性能的影响

性　能	1 230℃ NH_3	1 260℃ H_2	1 150℃ 真空	1 205℃ 真空	1 260℃ 真空
密度/$g \cdot cm^{-3}$	6.57	6.70	6.68	6.95	7.02
尺寸/%	—	-0.6	-0.8	-2.0	-3.5
碳（质量分数）/%	0.189	0.06	0.017	0.007	0.007
氢（质量分数）/%	0.339	0.042	0.018	0.003	0.001
氧（质量分数）/%	0.376	0.144	0.225	0.209	0.176
焊接性	差	优	优	优	优

异种材料连接时，由于密度、热胀系数、熔点、强度、电化学电位等物理性能与力学性能的差异，以及在它们之间形成脆的金属间化合物的可能性，在设计连接方案时要关注它们之间的物理适应性。如果膨胀系数差别过大，在熔焊的接头中将存在较大的内应力，使焊接构件有过早失效的潜在危险。电化学电位差会使焊接构件在某些应用环境中发生腐蚀破坏的倾向。最为敏感的是钢与铝、镁、钛，铜与铝，铝与镁，或钛同质连接时，要特别注意防止任何脆性组织的形成。

编写：郭庚辰（冶金工业出版社）
王广安（钢铁研究总院）

第 3 章　质量控制与评定

1　粉末冶金制品的生产规划与质量控制

质量控制包括一些基本原则，对任何生产过程或测量的质量控制程序的规划，都必须了解生产过程的变数和统计变化的真实性。因此，这一节首先概述统计过程控制的基本概念，并介绍将其作为测量、考核及分析内在变化工具的基本原理。在现在的工业制造中理解这一点是很有必要的。

这一节还将讨论粉末冶金零件生产中质量控制规划的独特方面，粉末冶金零件生产的质量控制包括一些生产过程的因素，诸如粉末性能、压机调整、模具设计，以及烧结炉工况等。下面将依据对生产过程的变化和质量改进的影响来讨论这些因素。这一节还将讨论粉末冶金在以下几方面的质量控制方法：

1）通过预防或检测控制缺陷；

2）根据形状与配合的要求进行尺寸控制。

缺陷和尺寸控制是粉末冶金生产两项主要的质量控制措施，而且每一项在检验和质量评估方面都有一组独特的属性。

最后，还应该注意到质量控制取决于有效的工作环境，好的工作环境能够减少困难，便于通讯联络。

杰出的统计学家 W. Edward Deming 认为统计过程控制对工业应用是很有帮助的，并用管理方面的 14 个特点举例说明了这个基本因素：

1）坚定不移地改进产品或服务；

2）采用过程控制和减少变量的新原理；

3）不采用大量的检查来进行质量控制；

4）不采用根据价格决定业务的方法；

5）为了改进生产率和提高质量，从而不断地降低生产成本，要不断地改善生产与服务系统；

6）实行严格且适当的与业务相关的培训；

7）领导人员制度化；

8）消除担心，使每个员工都能为公司有效地工作；

9）打破部门之间的壁垒；

10）除去对劳动力提出的要求零缺陷和达到新的生产率水平的标语、训词及目标；

11）消除工厂现场的工作标准；

12）清除伤害公司内各级职员的以技艺感到自豪的权利的规章、制度；

13）实行朝气蓬勃的教育和自我改进的计划；

14）使每个员工都有组织地进行工作，以实现转变。

这 14 个要点定义了通过统计学的思想与方法实现改进质量与提高生产率的基本要素。同时还应该注意到，Deming 的这 14 个要点精炼并改进了这些原则。

1.1　统计过程控制的概念

统计过程控制（SPC）仅仅是监控一种过程的统计学变化的方法，其目的是控制或减少生产过程在上下限之间的变化。用控制图（图 5.3-1）来监控统计学变化，但这仅只是全部 SPC 方法的一部分。为了成功地利用 SPC 技术作为鉴别离线问题和解决问题的工具（特别是 Shewhart 控制图，如图 5.3-1 的示意图），必须记住下面讲的三步法：

1）用统计学信号通过识别生产过程的缺陷，从而找出改进的机会；

2）利用经验、技术鉴定和缺陷诊断的方法，找出已被确认的缺陷的根本原因；

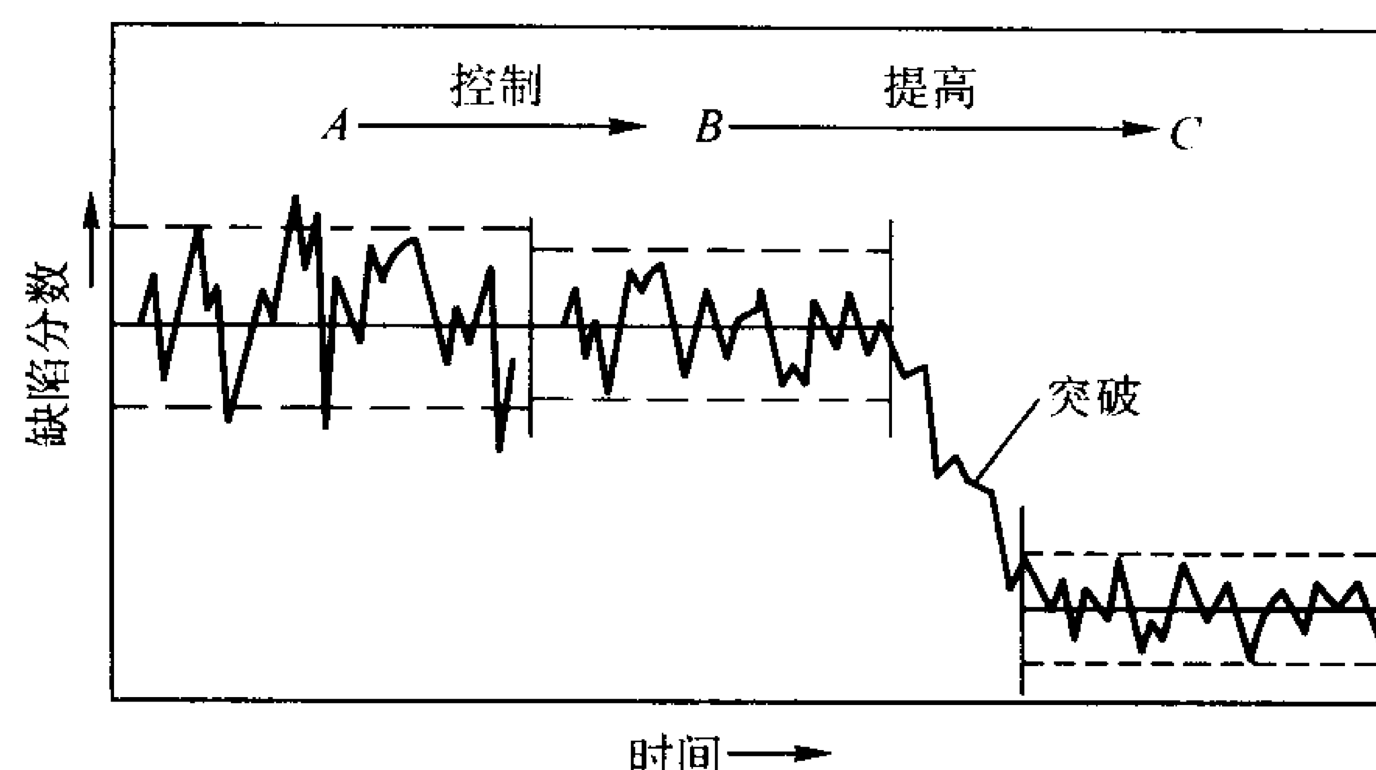


图 5.3-1　生产过程一开始处于统计学控制状态的作用与由于作业实现突破得到的改进

3）制成行动计划，以改正缺陷，获得增益。

这种三步法可以用传统的反馈控制系统图来解释，见图 5.3-2。在一般的控制环路中有 5 个独特的阶段（图 5.3-2），可通过下列方法将之简化为三步法：

1）利用统计信号（观察和评估）；

2）缺陷诊断（诊断）；

3）行动计划（决定与执行）。

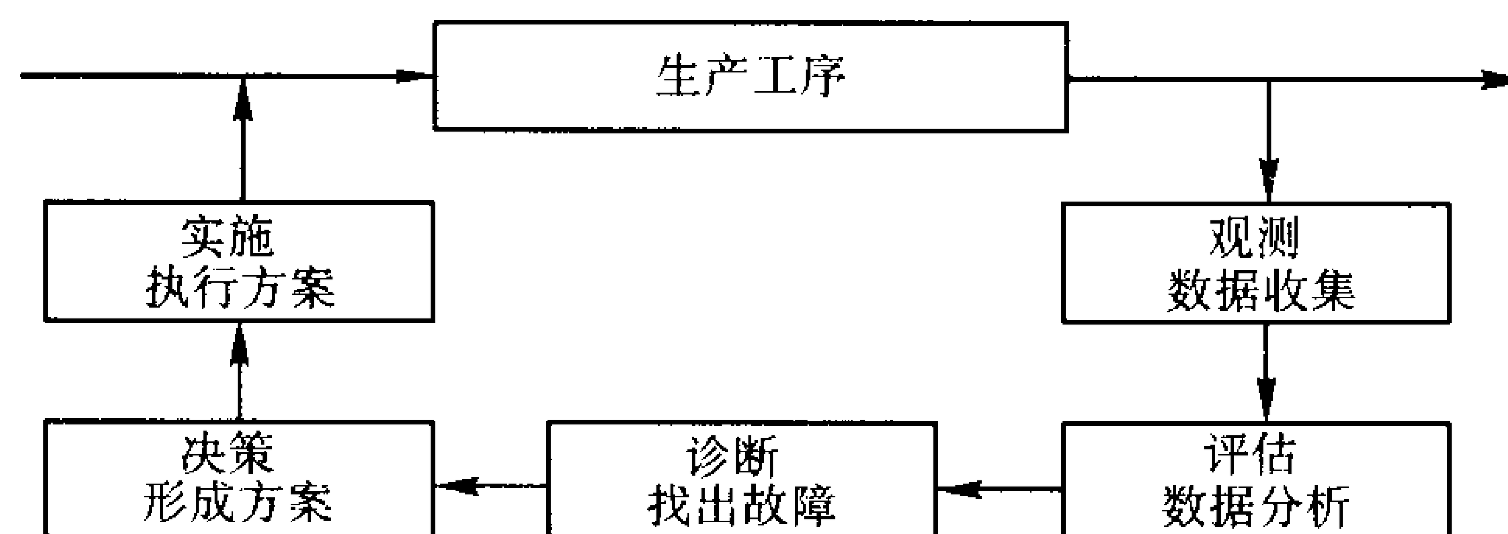


图 5.3-2　从传统的反馈控制看 SPC 的执行过程

可是，使一个生产过程处于统计学控制状态之下并不一定就意味着得到了根本改进。显然，通过对生产过程进醒控制能够调整不良状况，提高质量和生产率。然而，对生产过程进行统计学控制仅仅意味着使生产过程返回到它开始的状态，这时，就可以开始评估生产过程的现有能力能否实现起初预定的潜力。但是，因为生产过程的设计有缺陷，从而不能实现这种潜力。在任一情况下，都必须在系统范围来识别与去除长期的普遍性问题的根本原因。这将带来作业上的突破性的进展，也就是说，改进生产过程。导致这种突破的重要措施的结果如图 5.3-1 所示。

本节将着重讨论关键性的统计学概念和定义，它们是了解 SPC 方法的基础。在这里应该了解一些重要概念，其中有必须合理地取样和用属性（或缺陷）来定义计量。一旦确定了这些基本定义，三步法的下一步就是对粉末冶金生产过程中的变化的根本原因进行判别或缺陷诊断。与粉末冶金质量控制和设计的缺陷诊断有关的因素将在本节“粉末冶金生产过程规划”部分讨论。

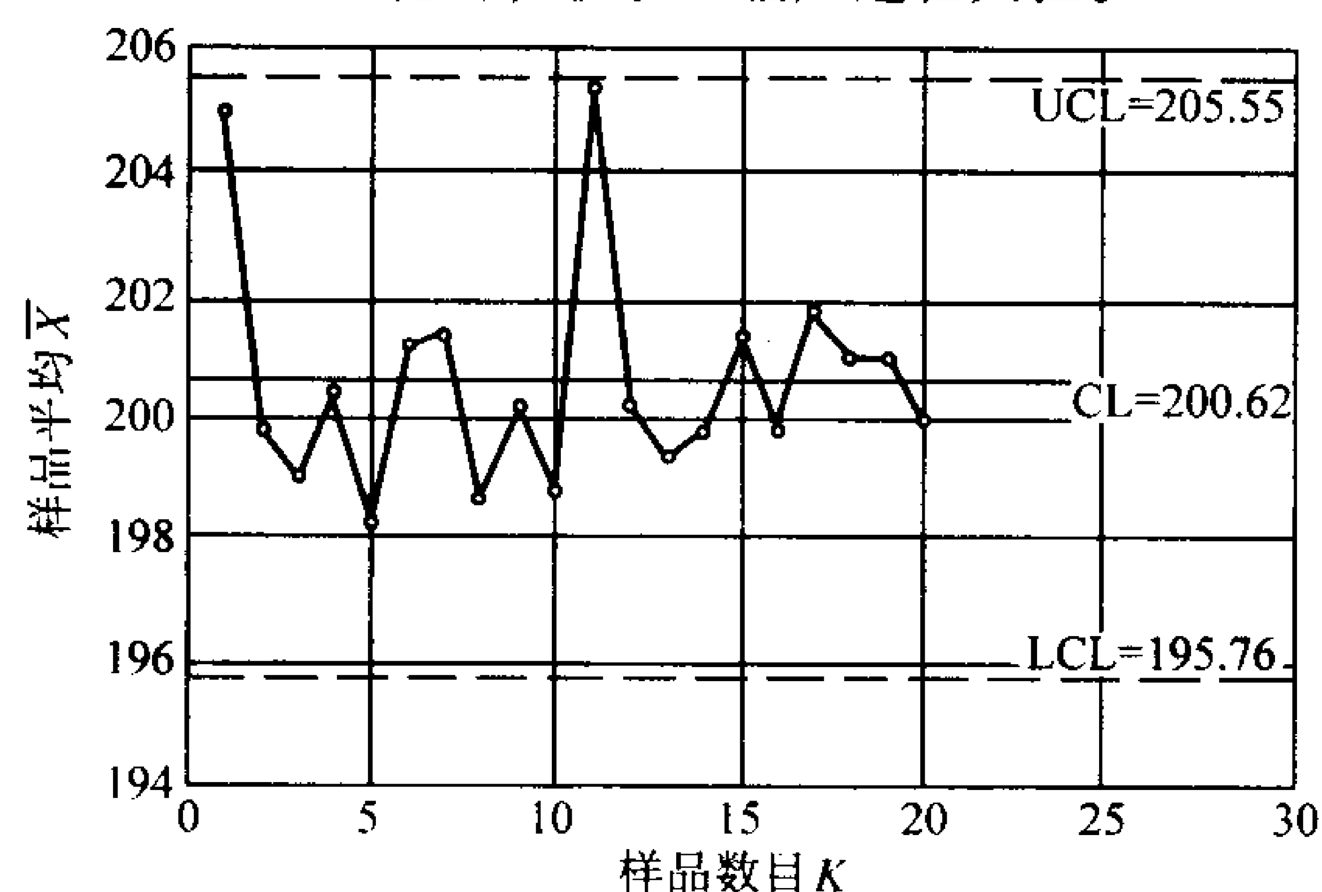
1.2　Shewhart 控制图

鉴于一组共同的原因，按统计学控制的生产过程所生产的一系列零件，其计量值都具有易变性。这些变化的计量值趋向于聚焦在一可预测的变化图中，用一些简单的统计学测量来描述，即平均值（μ）、标准偏差（σ）及频率分布（正态分

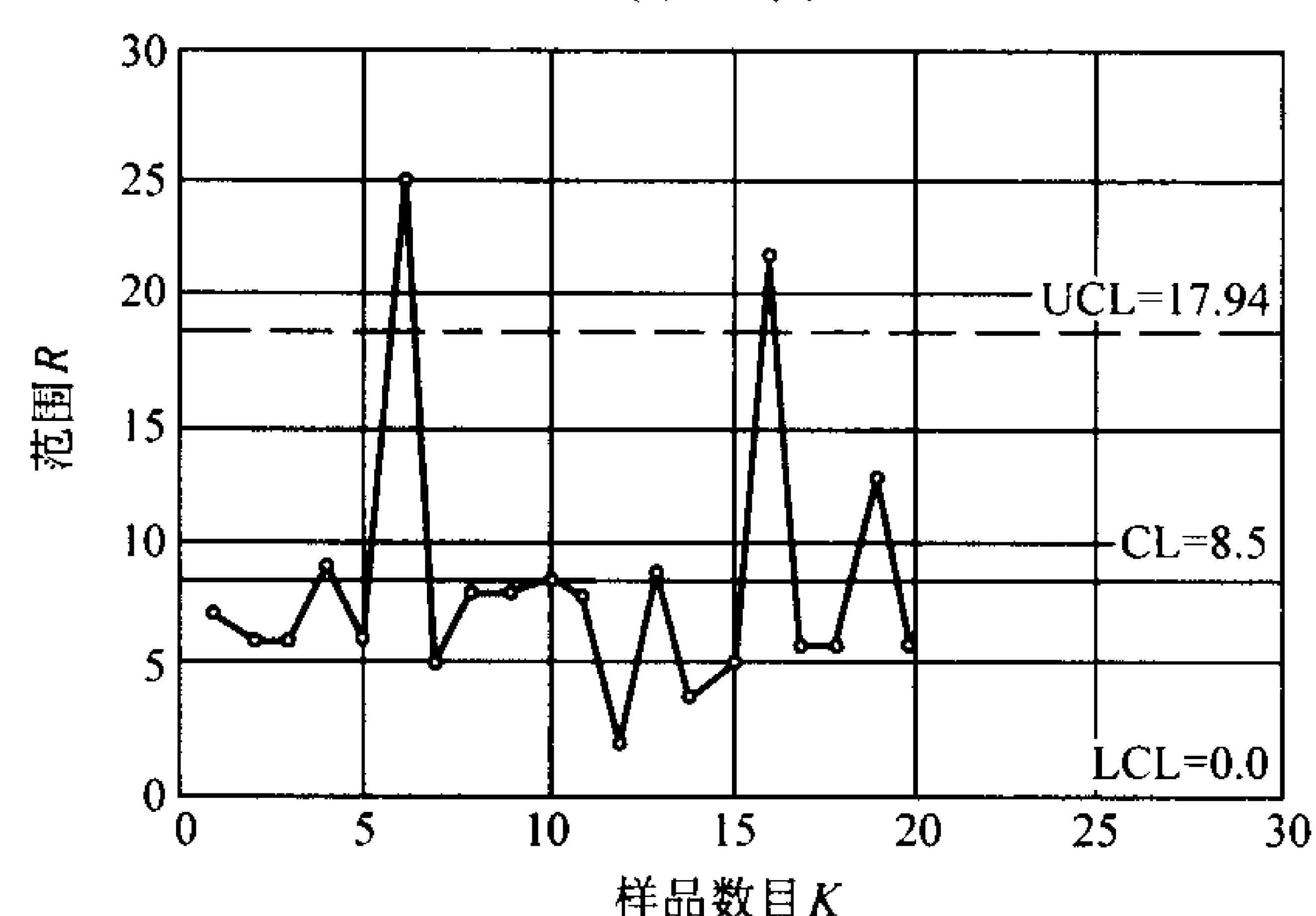
布、泊松分布等)。如果该生产过程只受一组共同原因的影响，则可将这些计量值建立一个能够预测统计学性状的模型。

许多年以前，Walter Shewhart 博士就指出了如何通过使用很简单但有用的统计方法来开发与说明生产过程的数据。试样足够多时，任何一个仅在一组共同原因影响下作业的生产过程，其输出都呈现正态分布。因此，当从处于控制下的生产过程中取一系列的试样时，可以预计观察的值位于生产过程的标准偏差在 ± 3 的范围之内，意味着 1 000 个中 997 个有效。将这种逻辑和将测量的数据对时间制成的图的简单系统相结合，操作者就容易识别出有特殊原因发生。如果一点超出了标准偏差的界限 3，很可能是因为特殊原因对生产过程产生了一些影响。

由这种系统产生的图叫做 Shewhart 控制图。每个控制图表实际上由各自追踪每一不同特性的二个图表组成。图 5.3-3 给出了一组控制图的例子，图中每一点代表一组零件，称为样品组，或简称“试样”。虽然制作控制图的所有试样尺寸相同，但典型的试样由 3 ~ 6 个零件组成。图 5.3-3a 称为 $\overline{X}$ (X - 柱) 图，表示生产过程平均值的历程。b 图称为范围图，或简称 R 图，表明了一个试样变化的历程。借助于使用 $\overline{X}$ 图和 R 图，可以发现，在生产过程的平均值与其分布二者发生明显变化时，就表示生产过程失控。



(a) $\overline{X}$ - 图



(b) $\overline{R}$ - 图 k=20 n=5

图 5.3-3 一零件的直径测量值的控制图

图中 UCL 与 LCL 的标志线分别表示控制的上限与下限。这些控制极限是基于以标准偏差 ± 3 制作的图的变化的平均值确定的。此外，用于计算控制极限的标准偏差是由试样组内的变化决定的，并不是取决于取样的全部零件内的变化。鉴于 $\overline{X}$ 图中每一个点实际上都是几个单独测量值的平均值，所以将它与全部零件的 3σ 极限相比较是不合理的。因此，将 R 图与 $\overline{X}$ 图结合起来是有必要的，这样对每一试样组的 R 值就可以比较了。只要将许多试样组组合成 $\overline{X}$ 和 R 统计量，然后就可组成 $\overline{X}$ 和 $\overline{R}$ 的图，这里的 $\overline{X}$ 是几个试样组的 $\overline{X}$ 的平均值，$\overline{R}$ 是平均范围。

计算起始的控制极限时，至少要计量由 25 个试样组所组成的一个大的试样组，并计算出平均值与控制极限。如果任何点落在了 R 图控制极限的外面，而且它们可能是由一些特殊原因造成的，则将这些点从图中除去，重新计算这两种控制图的控制极限。然后，对于 $\overline{X}$ 图也要重复这个过程。一旦排除了所有已知特殊原因产生的影响，那么便可认为形成的控制极限对于未来的试样是标准控制极限。这样，将每一个新的试样添加到控制图中时，就不需要重新计算平均值和控制极限。可是，如果生产过程经过一些改进，致使 $\overline{X}$ 图或 R 图持续地发生变化，则应该根据较新的数据重新计算控制极限。

除了检验出现在控制极限外的点之外，还有一些其他办法可用来确定生产过程是否呈现出常态的随机变化，两个常用的附加检验是运行检验与趋势检验。在任一图中，如果有八个或更多的连续点出现在平均值的一侧，便认为是一种运行。如果检验的是运行，则生产过程的平均值或可变性可能发生了变化；如果在任一图中，有 6 个或更多的连续点呈现出持续上升或下降的趋势，则认为是一种趋势。如果检验的是趋势，则生产过程可能发生了偏移。

为建立 $\overline{X}$ 和 R 控制图进行的计算。确立 Shewhart 控制图的统计学基础以后，建立 $\overline{X}$ 和 R 控制图的第一步是选择试样。如前所述，重要的是所有试样都必须是合理的试样，从而可将变化仅仅归因于一个不变的共同原因系统。从不同的机器取样、在延长的时间段中取样、以及由不同来源组成的产品中取样，这些都是不合理的取样方法，必须避免。在这一节后面将对合理的取样方法作较详细的讨论。

根据经验，应该选取 25 到 50 个试样，为控制图的创建提供坚实的基础。这有助于保证较精确的估计生产过程的平均值与标准偏差。试样组的规模应该较小（在 $n=3$ 和 $n=6$ 之间）。

对于每个 n 值的 k 个合理试样，可按照下列步骤建立以 3σ 为极限的 $\overline{X}$、R 控制图（从表 5.3-1 可找到对这些计算适用的 d_2、A_2、D_3 和 D_4 的值）。

1) 用 $\overline{X}=\sum X/n$ 和 $R=X_{max}-X_{min}$ 计算每个试样的试样平均值和试样范围。

2) 用 $\overline{\overline{X}}=\Sigma\overline{X}/k$ 和 $\overline{R}=\Sigma R/k$ 计算 n 个试样的平均值的总平均值与平均范围。

3) 计算 R - 图的控制极限。虽然试样范围的实际分布不是正态分布且是不对称的，但对于 R - 图通常使用对称的极限。假定各个测量值都是正态分布，则可用下面的公式来计算控制极限：$UCL_R=D_4\overline{R}$ 和 $LCL_R=D_3\overline{R}$。

4) 计算 $\overline{X}$ - 图的控制极限。虽然对于设定极限所要求的标准偏差（试样平均值 $\overline{X}$ 的标准偏差）是 σ_X，但是由 $\overline{R}/(d_2\sqrt{n})$ 很容易估算出这个值，在这里 d_2 是 n 的函数。对于 $3\sigma_X$ 极限，可使用叫做 A_2 的因素，其等于 $3/(d_2\sqrt{n})$，并且能够在表 5.3-1 中找到。因此，控制极限就可由 $UCL_X=\overline{\overline{X}}+A_2\overline{R}$ 和 $LCL_X=\overline{\overline{X}}-A_2\overline{R}$ 计算得出。

(1) 公差和控制极限的比较

清楚区分技术要求的极限和控制极限是十分重要的，零件的技术规范的极限或公差是：

1) 要讨论的是零件/产品的特性；
2) 基于功能的考虑；
3) 与对各个零件的测量的比较相关；
4) 用来确立零件的一致性。

控制图的控制极限是：

1) 要讨论的是生产过程的特性；
2) 基于生产过程的可变性；
3) 取决于取样的参数，即试样的规模；

表 5.3-1 影响 $\overline{X}$ 和 R 控制图极限的因素

试样规模 n	影响控制极限的因素			由范围 R 计算 σ_x 的因素
	$\overline{X}$ 图	R 图		
	A_2	D_3	D_4	d_2
2	1.880	0	3.267	1.128
3	1.023	0	2.573	1.693
4	0.729	0	2.282	2.059
5	0.577	0	2.114	2.326
6	0.483	0	2.004	2.534
7	0.419	0.076	1.924	2.704
8	0.373	0.136	1.864	2.847
9	0.337	0.184	1.816	2.970
10	0.308	0.223	1.777	3.078
11	0.285	0.256	1.744	3.173
12	0.266	0.283	1.717	3.258
13	0.249	0.307	1.693	3.336
14	0.235	0.328	1.672	3.407
15	3.472	0.223	0.347	1.653
16	0.212	0.363	1.637	3.532
17	0.203	0.378	1.622	3.588
18	0.194	0.391	1.608	3.640
19	0.187	0.403	1.597	3.699
20	0.180	0.415	1.585	3.735

4）用来识别在生产过程中是否有因特殊原因引起的变化。

控制极限与公差永远不能用数字进行比较，而且不得同时出现在同一曲线图上。公差是各个测量值的极限，就可与生产过程相比较而言，可整体上以统计学分布的形式来表示收集的许多单个测量值。

（2）生产过程能力指数（C_p 和 C_{pk}）

当生产过程处于统计控制之下时，对于生产过程，一般用标准偏差单位来度量生产过程的能力。实际上有两种度量方法，C_p 和 C_{pk}，两者都称为生产过程能力指数。第一种计量方法 C_p，是基于技术规范的上、下极限与标准偏差间的关系，计算方法如下：

$$C_p = \frac{UCL_x - LCL_x}{6\sigma_x}$$

C_p 的最小容许值可认为是 1。

然而，鉴于 C_p 值大于 1.0 时，且仍然全生产出相当大比率的不符合技术规范极限的零件，广泛采用了经过修正的生产过程能力指数的形式 C_{pk}。这个指数，有时叫做“实际的生产过程能力指数”，对来源于技术规范名义值的过程平均值的偏差进行补偿修正。通常认为 C_{pk} 的容许最小值为 1.33，但是一些工业现在开始要求 2.0 或更大。

C_{pk} 指数的定义是生产过程的平均值和它的最精密的技术规范极限之间的差值，除以 3σ 得到的值。要计算这个指数，首先要确定生产过程的平均值 $\overline{X}$ 和以标准偏差为单位的技术规范的极限之间的关系，如下式所示：

$$Z_{USL} = \frac{USL - \overline{X}}{O_x}$$

$$Z_{LSL} = \frac{LSL - \overline{X}}{O_x}$$

然后，选择这两个值的最小值：

$$Z_{min} = \min\left[Z_{USL} - Z_{LSL} \right]$$

之后，用上述的 Z_{min} 除以 3 来定义 C_{pk} 指数：

$$C_{pk} = \frac{Z_{min}}{3}$$

一般来说，C_{pk} 必须 ≥1.33，但也有规定较高极限的。

例如，图 5.3-4 示出了一全部加工的伞形齿轮（热处理态）总长度的生产过程能力的研究。C_p 值 1.75 表示固有的生产过程变化小于产品的最大容许范围。C_{pk} 值 1.71 表明生产过程的正当目标是生产出适当对中精加工的产品的尺寸分布。

1.3 合理取样

Shewart 控制图原理能否成功应用的关键问题在于对试样或试样组的定义与采集。这一节讨论合理取样的原理、试样的规模、取样频率、试样采集方法以及评述对合理取样的一些传统的不正确应用。

合理的试样组或试样是采集各个测量值，其变化仅仅归因于唯一不变的共同原因系统。在控制图的开发和持续使用中，应该按照下述方式选择试样或试样组，为每个同样的试样组提供最大的计量机会，如果试样组之间产生特殊原因时，还要为试样组相互间区分提供最大机会。

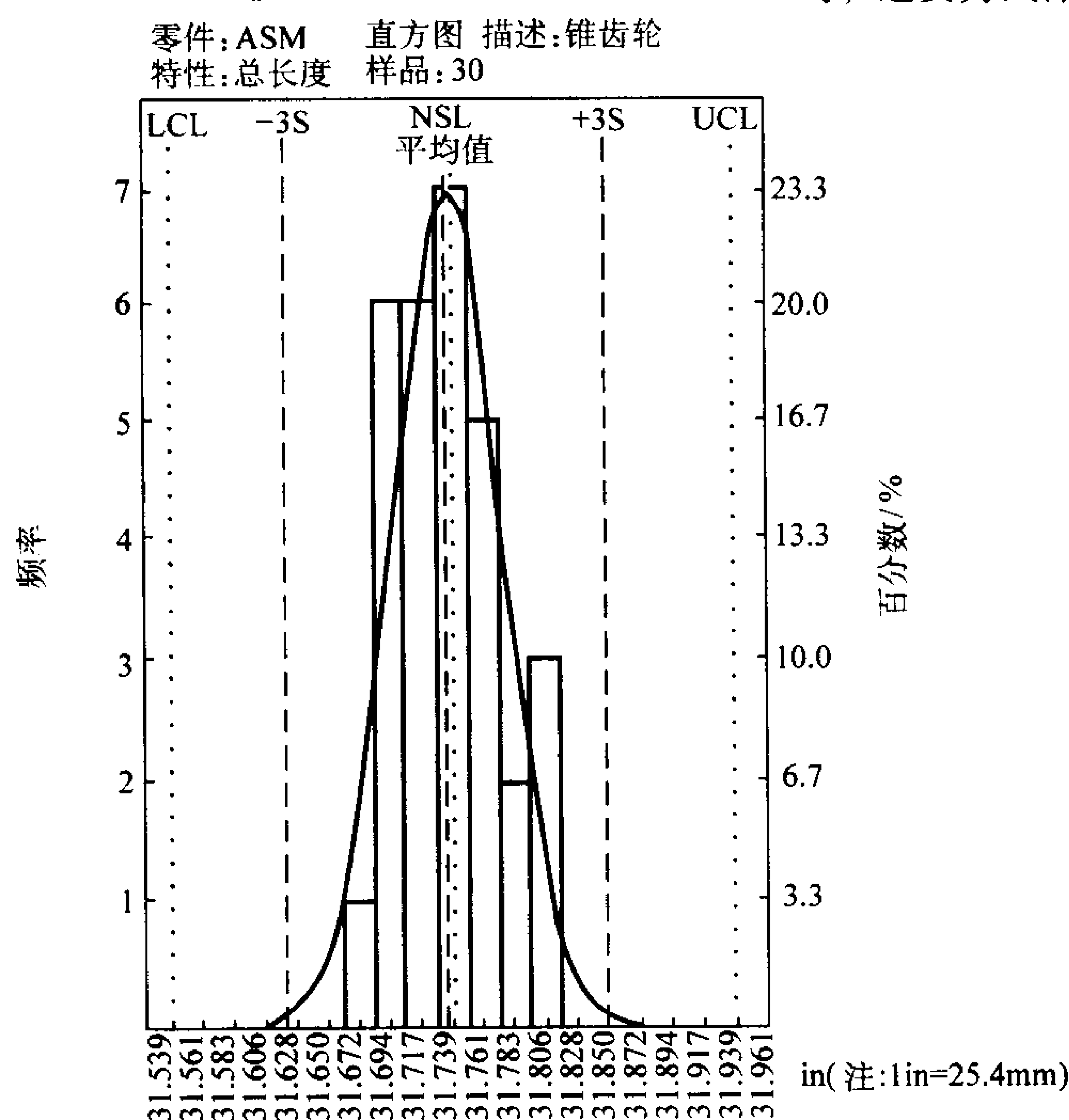


图 5.3-4 经热处理的锥齿轮的加工能力图

(1) 试样规模和取样频率

合理试样的规模取决于以下各项考虑：

1）试样组应该受制于共同原因的变化。试样的规模应该小，以将来源于生产过程受控制的一个试样与失控的一个试样中混合数据的机会减到最小。这一般意味着应该使用连续的试样取样，而不是在整个时间段内分布试样取样。然而，在某些情况下，采用分布取样较好。

2）试样小组应该保证试样平均值呈正态分布。一般来说，试样的规模越大，正态曲线表示的 $\overline{X}$ 分布就越好。实际上，试样规模≥3时就能近似正态分布。

3）试样小组应该保证对发现归因的原因有良好的敏感性。试样规模越大，越能够发现给定量值的变化。

考虑到上述因素时，可能就形成了试样/试样组的规模为3~6。鉴于比较容易进行进一步计算，最普遍采用的件数是5。

(2) 取样频率

以什么频率采集试样是一个需要仔细考虑的问题。在 $\overline{X}$ 和 R 控制图的许多应用中，往往选择的试样太少，以至于无法识别与解决问题。决定取样频率时要考虑到下列几点：

1）如果所研究的生产过程以前没有被制成图表，并且出现一些无规律的性状，就应该较频繁地取样以便增大快速识别改进的机会。当生产过程的无规律性状越来越少时，则取样的间隔时间可以延长。

2）鉴别与改善在生产过程中发生偶然事件的频率是很重要的。其中可能包括：周围环境的波动、原料变化及生产过程的调整（如工具的变更或砂轮的修整）。如果在15 min内发生特殊原因的几率很大，则一般只取两次试样是没有任何意义的。

3）虽然过分强调短时间内取样的代价是危险的，但是显然不能忽略这一点。

试样小组选择中的通病。在许多情况下，引人注目的是，将几个平行的和认为相同的机器制造的产品合并成一种试样，使用生产过程的一种控制图。这种方法的2种变化可能特别麻烦：分层与混合。

1）试样的分层。在这里每台机器都同样提供试样的组成。例如，从四台平行的机器中每一台测量一次，产生一个 $n=4$ 的试样/试样组。在这种场合，试样组内部（机器间的实际差异）发生特殊原因的几率非常大。

例如，当一台或多台机器出现严重问题时，由于采用的是分层试样，将很难发现这些问题。然而，鉴于 $\overline{X}$ – 图特性曲线的特殊性质（取消原先的图像分析）并且假定对合理取样的原理可以进行修正，所以可以发现这个问题。

根据这种数据开发的 R – 图通常表明很好控制。相应的 $\overline{X}$ 控制图表明，对于画出的 $\overline{X}$ 值具有很宽的极限范围，所以它们的控制好像很好。实际上试样组内的可变性可能不仅只受制于共同原因，所以形成的极限的范围很宽。

2）由几种机器的混合生产。引人注目的，常常是将几种平行的机器生产线的产品混合后形成一条单一的很好混合的产品生产线，然后从中取样来维持控制图。

如果每个试样都精确的具有来自每台机器的一个数据点，那么得到的结果会和分层取样的结果一样。如果试样规模比平均值不同的机器数量小，或者若大多数的试样不包含来自所有机器的数据，则试样内部的可变性将太小，且试样间的平均值的差异将趋于很大。从而，$\overline{X}$ – 图上的 $\overline{X}$ 值会远离中心线。

1.4 粉末冶金生产过程规划

质量规划的第一步是粉末冶金零件生产方和使用方技术小组之间的沟通。在这个阶段，是评估最终产品（通常是组装件）和交换零件的草图。当产品仍然处于"图纸"状态时，为适应粉末冶金生产过程与降低全部费用，应该考虑更改为较便宜的设计。关于粉末冶金生产的设计要素在本卷其它部分讨论。

对最终零件图达成协议后，便可设计粉末冶金生产过程。几个关键因素包括模具尺寸，烧结参数及后续加工：诸如热处理和切削加工。

(1) 零件尺寸与模具尺寸的确定

确定模具尺寸和生产过程控制极限时，必须从考虑最终产品开始，然后沿生产过程反向进行。零件从压制经烧结，到后续处理，通常零件尺寸会发生很大的改变。另外，尺寸变化一般会随生产过程中每一道工序而增大（图5.3-5）。零件精整或切削加工属于例外，因为这些后续加工的目的是改进公差，从而减小尺寸变化。

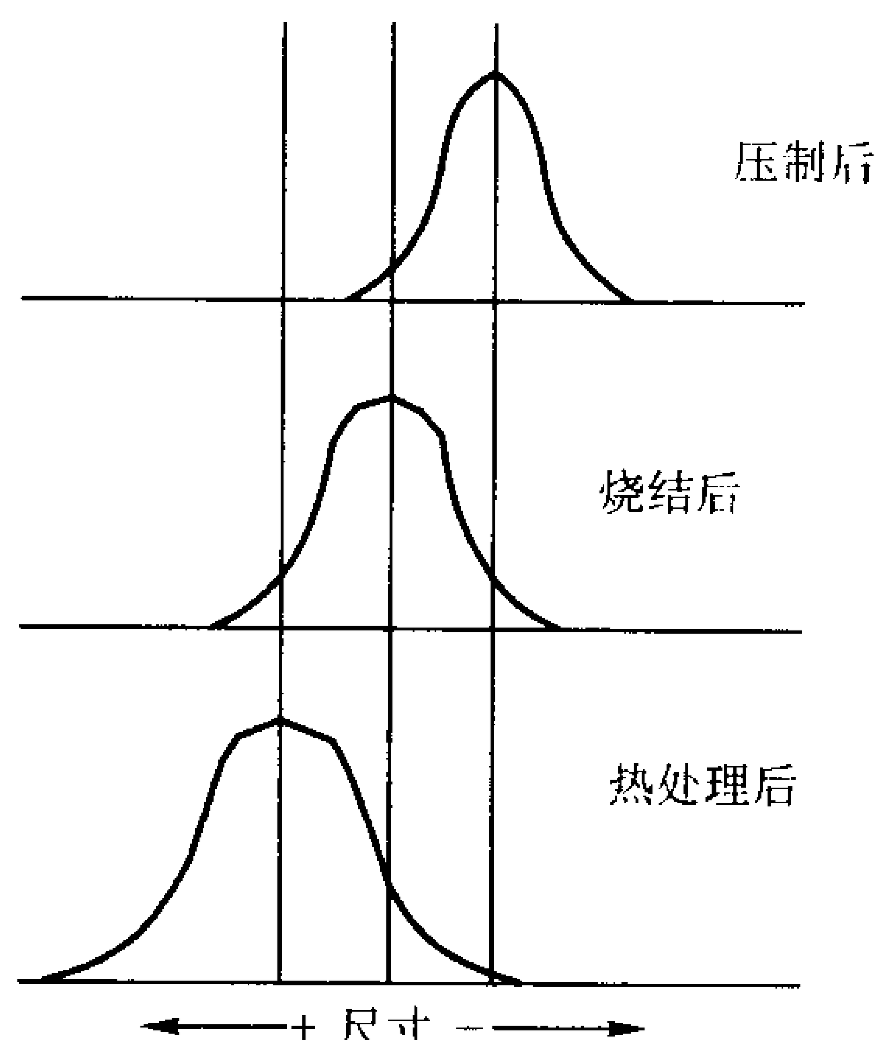


图5.3-5 粉末冶金压坯在烧结和热处理后尺寸分布的典型变化图（经过后续的处理工序分布范围变宽）

模具设计者必须凭借材料和工艺过程的知识来确定压制模具的尺寸。一般来说，模具设计者是从最终零件图开始，然后将全部模具零件的尺寸乘以系数。例如，一个外径为25 mm与内径为20 mm的零件，经过生产过程后尺寸会比压制模具的尺寸缩小，这时适当的系数可能是1.005。因此，设计者应将阴模的尺寸定为25.125 mm（25 mm×1.005），而型芯为20.1 mm（20 mm×1.005），见图5.3-6。

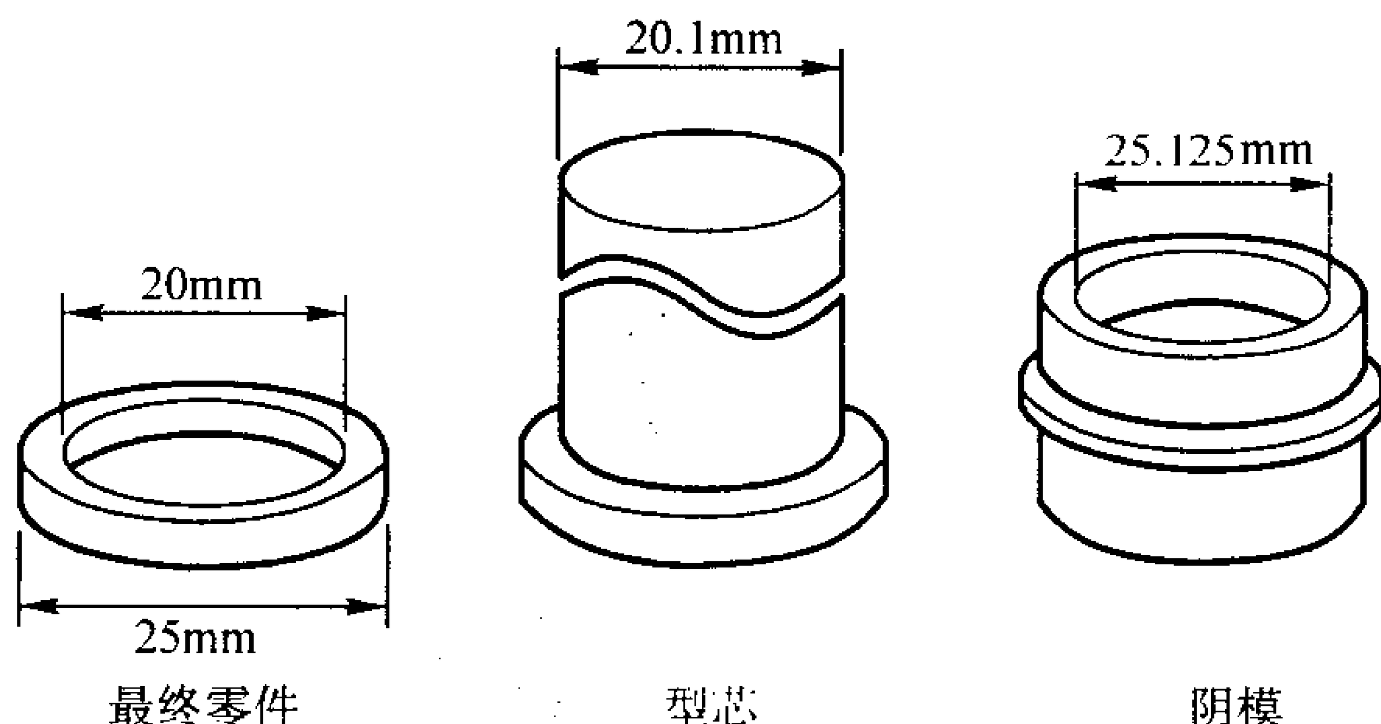


图5.3-6 使用模具系数确定模具尺寸的实例
系数：1.005；模具图没有给出上模冲、下模冲及各种接合器等

合适的系数的确定取决于材料的生产工艺及所采用的工艺参数。粉末生产厂商为确定模具尺寸提供了大量的基本数据，但最好的方法是凭借以前的生产工艺和几何构形相似的模具零件。如果不能利用以前储存的数据时，确定尺寸的适当方法是利用原型模具进行小批量生产试验。这可以不再需要制造生产用模具，并可缩短第一次大量生产产品的交货时间。

复杂的几何形状需要对模具的不同部位采用不同的系数。例如，用上模冲成形的凸起毂其密度趋向于比零件的其余部分密度低。较低的密度收缩较大，这意味着采用的系数应该比零件几何形状的其余部分大。

(2) 烧结参数

通过烧结使完好的粉末冶金零件致密化，决定于烧结温度、保温时间和气氛组成。为了保证不损害冶金性能，通常规定对生产过程输入的功率极限。一般的零件种类，都是依据材料和成品零件的应用来确定。经确定的每一种零件都规定输入功率极限。例如，对于结构零件，诸如齿轮的烧结程度必须比受力低的垫圈好得多。

设计一个新零件的生产工艺时，一般都要规定基线或试验参数。这些设定都要高于为该类零件规定的最小值。在开始的试样生产过程中可进行小量的调整。有时为保证达到要求的力学与物理性能，调整是必要的。

一旦确定了生产参数，最好是保持接近恒定。试图用烧结来补偿材料或压制的变动会导致每一次试验都发生大量的冶金变化，并可能成为零件失效的原因之一。

(3) 后续加工

在本章的其它部分虽然已较详细地讨论了后续加工，但是在生产过程规划和控制中也应该予以考虑。下面扼要讨论它们与质量过程控制的关系。

1) 热处理　和烧结一样，热处理的基线参数通常是根据零件的材料和最终用途确定的。参数是在最初的取样过程中确定的、为保证材料性能一致，对这些设定值只能进行最小量的调整。

2) 二次压制　不管零件是进行复压（致密化）、整形还是精整，生产优质零件的主要因素是模具设计。如同压制模具的设计一样，考虑到后续加工可能会改变零件尺寸，模具的尺寸必须乘一系数。

3) 镀敷　对于粉末冶金零件，实际上可以进行任一普通的镀敷，非渗铜粉末冶金材料与铸锻材料镀敷之间的主要差别在于，在镀敷之前，粉末冶金零件一般必须用含浸树脂充满孔隙，渗铜处理一般已足以充填孔隙，不需要含浸树脂。

4) 切削加工　很多粉末金属合金很容易切削加工。粉末冶金材料与铸锻材料之间的主要差异是，粉末冶金材料的切削加工由于其固有的孔隙实际上是一系列的断续切削。切削速度、进刀量及冷却剂参数都是不相同的，但是整个过程与生产过程控制的基本原理和铸锻材料的切削加工是一样的。

1.5　质量控制与检验

1.5.1　批次跟踪能力

零件跟踪能力系统的完善取决于客户的需求和生产者愿意承担的风险。如果发生了问题，对特定生产作业单独跟踪的能力可能有助于减少报废或召回产品的数量。

至少大部分粉末冶金供应商保持对所用材料的跟踪能力。每一种原料（金属粉末、润滑剂、添加剂等），其供应商都标有独特的材料批号。如果材料是自己混合的，则一般根据混合批次标注批号，在所有工场内装混合粉的容器上都标注上这个批号，还要清楚地标注在装成品的容器上。如果粉末是预混合粉验收的，对其要标以新的批号，或在整个生产过程中使用粉末供应商提供的批号。

和塑料模压与金属铸造工业不同，可轻易变更批次的材料牌号。粉末冶金用的粉末材料牌号都是专用的，否则会无法装于粉末冶金的压制模具中。高的成形压力可能对该种牌号的粉末不适用。模压牌号粉末都是装在模具的高强度部位，鉴于进行大量调整费用昂贵，通常仅只一批产品更换一次模压粉末的牌号，或最多每星期更换一次。

机械雕刻可实现单个零件的连续化生产。在任一生产作业之后，包括在生压坯上，都可进行这些雕刻。

1.5.2　粉末检验

粉末特性的一致性是生产优质成品零件的关键，化学成分、清洁度、颗粒形状及粒度分布都是构成粉末特性的主要因素。

通常，一些比较简单的检验就足以保证进厂粉末的均一性，首先要检验流动性的一致性。

(1) 流动性检验

通常可依照 MPIF 标准 03 测定流动性。程序如下。

1) 从粉末中取样。一个好的方法是按照 MPIF 标准 01，使用 Keystone 取样器（图 5.3-7）从粉末的大批散装或筒中取出代表性试样，这种手工操作装置的螺钻钻到容器的底部，从整个容器中取回粉末。

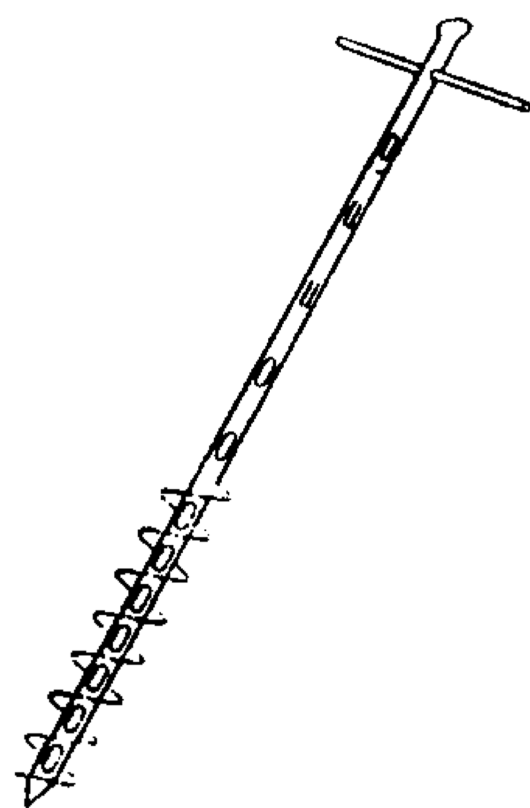


图 5.3-7　测量粉末流动性用的 Keystone 取样器

2) 用一干净的手指堵住出料口，将粉末装于流速计漏斗中。

3) 从出料口移开手指的同时开动秒表。当粉末最后从流速计中流出时，关闭秒表。记录的粉末流出时间（s）就是流动性。

流速是调整压机的关键因素。流动性较快（流出时间较短，以秒为单位）的粉末装模快，可加快压机的压制速度。

(2) 松装密度检验

保证进厂粉末均一的另外一种简单方法是检验松装密度。最常用的方法是 MPIF 标准 04，简述如下：

1) 对常用金属粉末的检验试样取样，Keystone 取样器是一个适用的工具，用其从容器中取得具有代表性的粉末试样。

2) 将整个试样装于 Hall 流速计中，使粉末流入密度杯中。

3) 用一无磁性刮刀，使刀片垂直杯的顶面，将密度杯中堆积的粉料刮平。注意不要使密度杯震动。

4) 轻轻地敲击杯子侧面，以使粉末下沉，从而使密度杯便于移出和不会溅出粉末。

5) 用天平称量粉末的重量。

6) 松装密度可由比值 M/V 计算得出。M 是密度杯中粉末的重量，单位是 g；V 是密度杯的体积，单位是 cm^3。

松装密度决定装模的粉末量（重量）。调整人员知道粉末的松装密度值至关重要。当粉末的新容器有重大变化时，他们知道松装密度就特别关键。阴模和下模冲的相对位置决定了装粉的量。如果压机是为一种松装密度的粉末设定的，那么将一种松装密度较高的粉末装于压机中压制时会导致灾难性的后果。使用具有较高松装密度的粉末时，零件生坯要达到规定的高度会超过模具的弹性极限，从而使模具毁坏。

(3) 显微镜观察

在显微镜下对粉末进行简单的检验也是防止将有缺陷的

粉末送至压机的一个好措施。可检测出的粉末缺陷有锈斑、粗大的异物、诸如大的润滑剂团聚物。

1.6　生产过程控制

生产过程控制原理的关键是，尽可能使现场操作人员拥有充分的处理"自主权"。理想的情况是，当工艺不受控制时，操作者对生产过程进行检测，将检测结果制成图表，当超出控制范围时采取纠正措施，必要时可对生产工艺进行适当调整。

然而，某些生产过程控制方法实际上不能由生产者来执行操作。一些量值不能在生产现场进行精确测定，例如，压坯密度检验和坐标测量机测量，这两种检查最好由实验室的专家来进行。另外，一些调整，例如压制成形压机的调整往往都超出了大部分操作者的专业技术水平。这些调整需要经过特殊培训的人员来完成。

（1）压制过程控制

整个压制成形作业要进行各种各样的统计过程控制，成功使用的图表有 *X*-柱、范围及中线。这一节简要阐述影响粉末压制的统计过程控制实施的关键变量。

对于常规的刚性模压制，通常是将其在垂直方向的尺寸和重量制成统计图表。垂直方向的尺寸是与压制动作方向相同的尺寸（图 5.3-8），压机输入诸如电压、温度及机械动作的结果，会使这些特征有很大变化。通常在整个单一的生产过程中，径向尺寸变化不大。因此，为了表明压制动作是否在统计控制范围之内，监控径向尺寸是不适宜的。对于较长时间的压制，一般为 50 000 件或更多，周期性地进行点抽样检验对于保证模具不过度磨损是个好办法。径向尺寸检验所需要的确切频率取决于粉末的磨蚀性、零件的构型及工具钢的耐磨性。

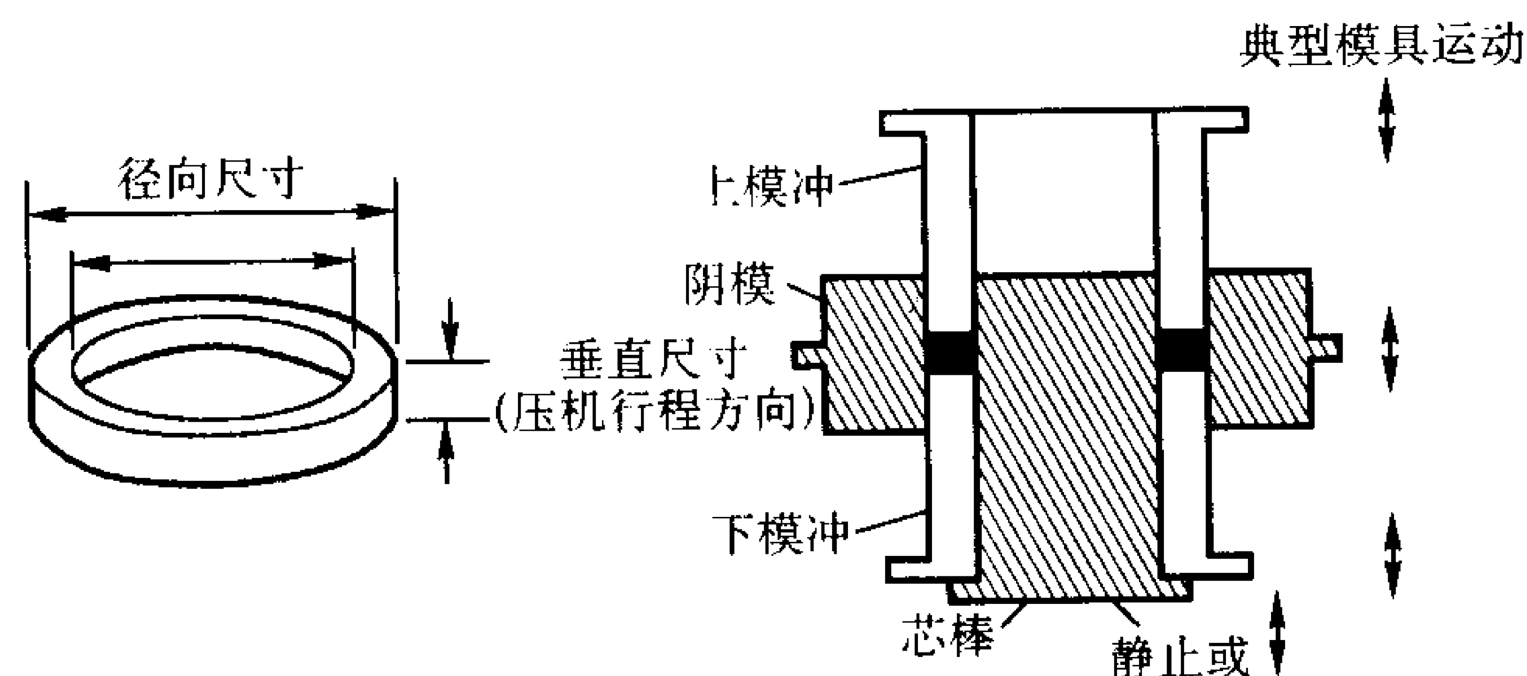


图 5.3-8　零件的径向尺寸和典型的模具构型与模具动作的关系

许多较新的压机都装备有对各种压机特性进行监控与制作图表的电子仪器。这些特性包括压机的总吨位、压机各部位不同的负载、空气压力、液压压力及液压温度。有时用这些输出进行实际的统计控制，但是大多数生产者使用这些输出进行简单的、以机械为基础的对工艺过程的限制。

（2）生坯密度

检验生坯密度在每个生产批量开始时进行检验是一个好办法，在整个生产过程中对大部分零件要周期性地进行检验。可是，对于高度小于 6.35 mm 的零件，一般在生产过程中不需要进行密度检验。假定制定的控制极限一直能生产出密度合格的零件，只要生产过程不偏离这些极限，那么密度会一直是合格的。

通常，每一班只检查 1 或 2 次生坯密度。检查的原因是重量与高度是否在控制极限之内，但零件生坯有的部分密度可能高于或低于技术标准。例如，生产工艺可能改变，导致凸缘的密度增高，而主体的密度减小。零件的整体密度是合格的，但零件有的部分密度高，有的部分密度低。密度增高的程度大会生产裂纹、损坏模具及使零件使用失效。

为了保证密度比较均匀，将生坯进行切割，测定每一段的密度。计算各段密度间的差异，与规定的极限进行比较。规定的极限可能因许多因素而不同，这些因素包括模具的易损坏性和最终产品的用途。例如，对 2 个台面的齿轮可以规定密度分割极限为 0.2 g/cm³。如果凸缘的密度为7.25 g/cm³，而主体的密度为 7.00 g/cm³（分割值为 0.25 g/cm³），则需要在压机上调整密度。为了保证零件机械的完整性，和生产出图纸上规定的公差范围内的成品零件，必须认真地对最后的密度分割检验评定之后，才能进行零件生产。

MPIF 标准 42 是行业标准。兹将这个标准中用来测定生坯密度的方法汇总如下：

1）制取测试试样；

2）用适当精度的天平称量试样的质量（质量 *A*）；

3）将试样进行浸油；

4）除去多余的油；

5）称量浸油后的试样的质量（质量 *B*）；

6）将浸油的试样悬挂在天平的挂钩上并浸于水中，称量完全浸入水中并确保没有气泡的质量（质量 *C*）；

7）从水中取出试样，称量天平挂钩的质量，使挂钩处于和悬挂试样时同样的状态（质量 *E*）。

生坯密度计算如下：

$$\text{生坯密度} = \frac{A\rho_w}{B-(C-E)}$$

式中，ρ_w 为水的温度修正系数。

（3）烧结过程控制

通常压制循环的时间不到 1 min，和压制不同，烧结过程从开始到结束（炉出口）可能需要几个小时。在从炉子出口取出零件之前，可将所有生坯以较短时间内装入炉中。对一个零件测量完毕时，将数以千计的零件装入炉中，所以为保证工艺参数对零件起到预期的作用，通常以一试样炉量进行烧结。

在整个烧结过程中，通常要对零件进行测量并且制成统计控制极限图。径向尺寸（对压制行程）在生坯状态一般是高度一致的，所以径向尺寸通常能很好地表明烧结的效果。记录的这些测量值的变化很大程度上是在烧结过程中产生的；因此，确实可用它们来评定烧结过程控制的状况。

如同一些较新的成形压机一样，许多较新的烧结炉都能够对烧结过程的特性进行实际的烧结过程控制。关于烧结，输出的是温度、速度、气氛、气体流动速率等等。

除了检查尺寸外，在整个烧结过程中一般还要对零件的宏观硬度进行监控。控制极限可根据材料种类、压坯的密度以及期望的烧结态性能来决定。

（4）二次压制过程控制

二次压制时材料的移动决定了所需要的过程控制种类。控制图可能适用于垂直方向尺寸或径向尺寸，有时需同时对二者进行监控。

（5）热处理过程控制

热处理和烧结一样，为保证热处理顺利进行，通常也是检验径向尺寸。在处理过程中作统计图表适用于连续网带炉。在整个运行过程中，可对生产过程进行调整以保持控制。

关于间歇式炉，为过程控制所作的基于全部零件的验证属于事后检验。确保过程正常进行的最好方法是，妥善而严密地控制输入（温度、碳含量、氧等）。通常要检验零件的宏观硬度。控制极限可根据材料的种类、密度、烧结和热处理的工艺参数来确定。

（6）后续加工

对于粉末冶金零件大部分其他后续加工的生产过程控制，与其他金属制造工艺相同。

1.7 检验注意事项

成品零件的检验技术应该基于客户和零件供应方之间的协议，有许多方法用于控制大部分零件图的技术规范，而且使用的具体技术对报告的结果可能产生很大影响，很多粉末冶金零件的属性可用和其它工业中采用的同样技术进行测量。可是，也有一些重要例外，简述如下。

（1）硬度

在粉末冶金生产中，通常规定有两种硬度：表观硬度（宏观硬度）和显微硬度。显微硬度是材料的每个颗粒的硬度，而表观硬度是试样表面的硬度——也就是横穿许多颗粒与孔隙桥接的表面的硬度。

一般依据 MPIF 标准 43 来测量表观硬度。这种方法比较简单，快速。

要点如下：

1）制取具有适当厚度和平行构型的零件试样（对于圆柱形测量面，可采用修正系数）。

2）试样必须足够大，以使硬度试验计的压头压痕至少距任一边缘或以前的压痕有 3 个压头的距离。

3）用砂纸打磨试样的每个端面，除掉毛边（毛边将导致读数不正确），或使用固定夹具以避开毛边。

4）用真正校准的硬度计测定硬度值。

5）除去明显过高或过低的硬度值，至少取 5 个相近值的平均值为报告的值。

超出读数范围的值一般在低值一边。这些偶然的低读数值都是因为硬度压头恰好压入到孔隙中所致。

（2）显微硬度

通常依据 MPIF 标准 51 进行测定。显微硬度的测定比表观硬度的测定要难得多，并且需要专门的仪器，而许多粉末冶金零件使用单位的现场没有这些仪器。其测定方法包括：

1）将零件进行切割，并为测试制作一抛光的试样。

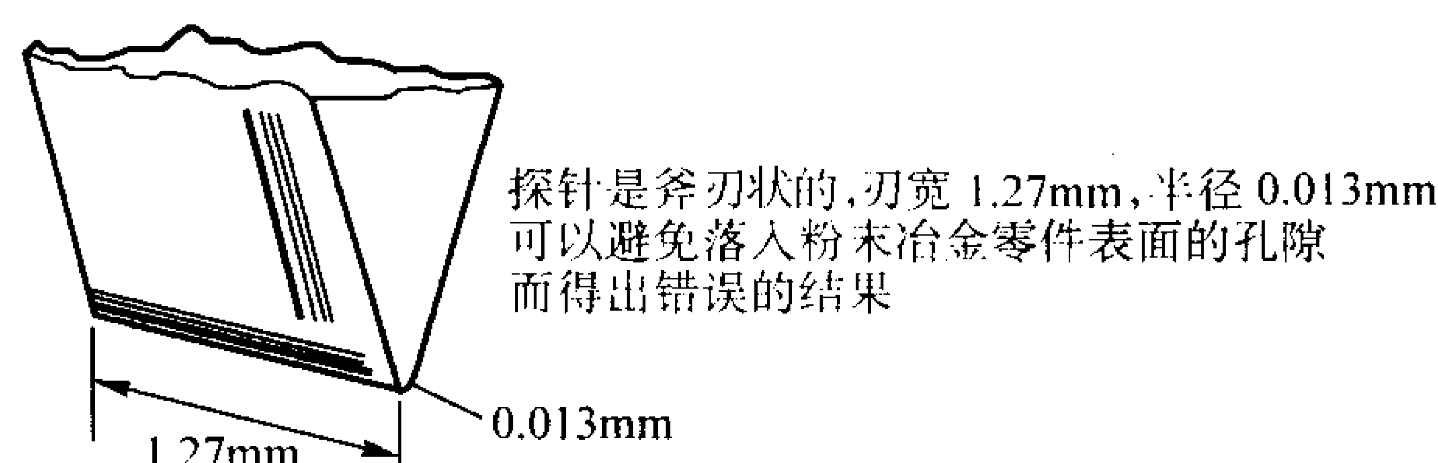
2）将试样置于显微硬度试验机中。

3）在放大的定位的试样上，对材料的颗粒用金刚石压头进行精确的硬度测定。

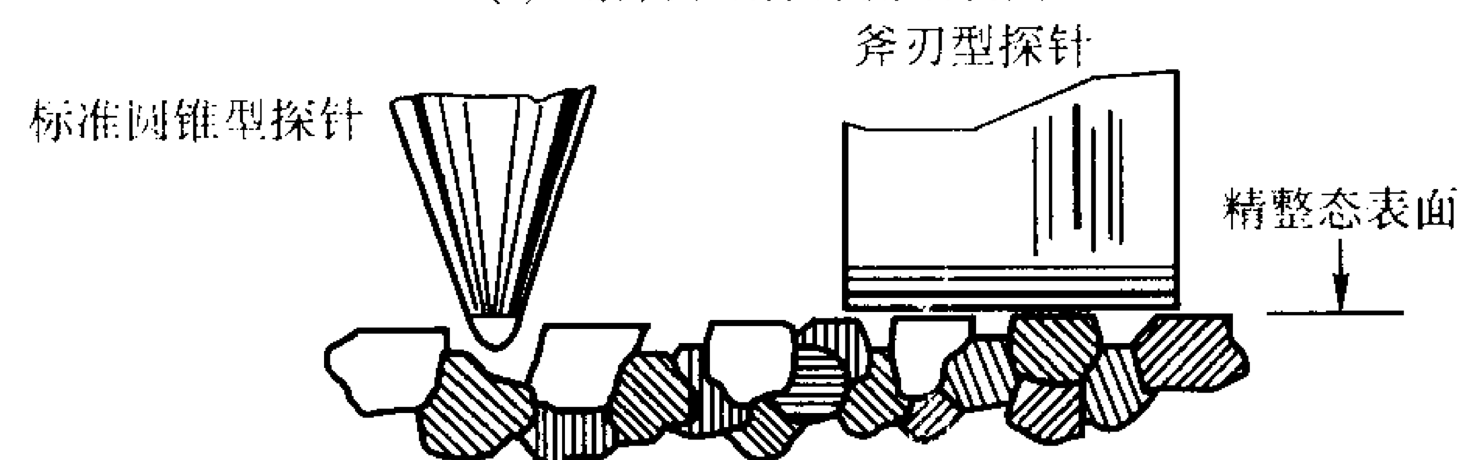
4）测量颗粒压入的长度，并将此长度转换为硬度读数。

（3）微观粗糙度

粉末冶金的孔隙度引起了对常规测量微观粗糙度的方法的质疑。当使用标准的锥形探针时，未经切削加工的粉末冶金材料的微观粗糙度值较大。一个个颗粒都很平滑，但探针



(a) 用斧刃型探针测量表面



(b) 圆锥型与斧刃型探针对精整态粉末冶金零件表面测量的影响

图 5.3-9 粉末冶金零件表面粗糙度的测定

的路径为尺寸不同的孔隙中断（图 5.3-9）。鉴于大部分零件是和尺寸比标准探针大得多的对偶件相匹配运行的，很多人认为斧刃式探针对于测定零件的实际使用可靠性较好。斧刃式探针可桥接横跨孔隙度，通常测定的微观粗糙度的值较接近实际表面的粗糙度。

（4）物理性能试验

对成品零件进行物理性能试验是检验所有过程进行是否顺利和最终零件能否满足使用性能要求的一种很好的方法。压溃、扭矩、冲击及拉伸试验都是粉末冶金零件图上普遍列出的试验。这些试验可极大地减少对昂贵的、耗时的、及有时意义含糊的显微组织分析。

1.8 缺陷检查

当零件生产者开始致力于用较高的成形压力获得高密度、高性能粉末冶金钢时，在压制与脱模期间生压坯中形成缺陷的问题已相当普遍。生产工序中尽可能早地用一些无损检验方法来检测缺陷是实际有效的。对于粉末冶金应用最有希望的无损检测方法有：电阻率测试、涡流与磁桥测试、磁粉检验、超声波测试、X 射线照相、气体渗透测试和 γ 射线密度确定。表 5.3-2 中对每一项技术的能力和局限性作了简要介绍。

表 5.3-2 各种无损检测方法对检验粉末冶金零件缺陷的适用性的比较

方法	测量的/测定的缺陷或项目	应用于粉末冶金零件状态		优点	缺点
		生坯	烧结件		
X 射线照相	密度变化，裂纹，夹杂物	C	C	可实现自动化	起始费用较高，辐射危害
计算机的 X 射线层析照相法	密度变化，裂纹，夹杂物	C	C	可自动化，缺陷的精确定位	起始费用非常高，需要经过高级培训的操作员，辐射危害
γ 射线密度测量	密度变化	A	A	高的分辨率和精确度，比较快速	起始费用高，辐射危害
超声波成像：C 扫描	密度变化，裂纹	D	B	对裂纹敏感，快速	需要匹配的试剂
超声波成像：SLAM	密度变化，裂纹	D	C	快速，高分辨率	起始费用较高，需要匹配的试剂
共振测试	整体密度，裂纹	D	B	费用低，快速	不能得出缺陷部位的信息
声射技术	压制和脱模时出现的裂纹	C	D	费用低	仅只用于厚的与凸起的表面
热波成像	表面下的裂纹，密度变化	D	C	不需要匹配的试剂	对边缘效应敏感
电阻率	表面下裂纹，密度变化，烧结程度	A	A	费用低，便于携带，对用于生坯需要高电压	在开发中

续表 5.3-2

方法	测量的/测定的缺陷或项目	应用于粉末冶金零件状态		优点	缺点
		生坯	烧结件		
涡流/磁桥	裂纹，整体密度，硬度，化学成分	C	A	费用低，快速，可实现自动化，可用于粉末冶金阀座圈	缓慢，对操作人员敏感
磁粉检验	表面及接近表面的裂纹	C	A	操作简单，费用低	缓慢，对操作人员敏感
液体染料渗透剂检验	表面裂纹	C	D	费用低	很慢，裂纹必须横断表面
孔隙压力断裂/气体渗透性	分层，脱模裂纹，烧结体密度变化	A	A	费用低，简单，快速	需要气体密封夹具，生坯中的裂纹必须横断表面

注：A—已用于粉末冶金零件的工业生产；B—粉末冶金使用尚在开发中；C—可用于粉末冶金但尚无试验结果发表；D—成功应用于粉末冶金的可能性不大。

粉末冶金零件中的四种最常见的缺陷是：脱模裂纹、密度不均、微观分层及烧结不充分。这一节将简要阐述这些缺陷，与缺陷相关的 SPC 技术将在下一节予以说明。

(1) 脱模裂纹

压制零件时由于阴模与模冲的限制，在零件中存在大的残余应力，当零件从阴模中脱出时，应力得以释放。与这种应力释放相关的应变取决于压制压力、被压制材料的生坯膨胀及阴模的刚度。生坯膨胀也叫做弹性后效，是脱出零件的尺寸和阴模尺寸间的差值。在较高压力（600～700 MPa）下压制的，以雾化铁粉为基体的粉末混合物生坯的典型膨胀值为 0.20%。例如，在部分脱出的压坯中，从阴模中脱出的零件部分通过膨胀以释放残余应力，而固紧在阴模中的部分仍保持着阴模的尺寸，从而对压坯施加剪切应力。当粉末压坯的适应能力低于剪切应力时，便会形成脱模裂纹。

通过增加阴模的刚度和在型腔中设计一些释放应力的梢度都可减小径向应变。适当协调脱出模冲动作的情况下，多台面零件的顺利脱出很大程度上取决于使用高质量的粉末，使用的粉末不但要生坯强度高、生坯膨胀小，还要脱模压力低。

(2) 密度变化

甚至对于几何形状最简单的模具（圆筒），一般将零件压制到总相对密度为 80%时，零件内的密度分布范围可能为 72%～82%。增加一些形状特征，诸如中心孔和齿轮的齿，与零件增加一台阶或第二个台面相比还是个较小的问题。取决于成形台阶的困难程度，对于零件的每一个台面可能需要分开、独立动作的模冲。在压制的早期阶段，粉末是通过其在阴模型腔截面间的流动进行重新分布。然而，当压力增高，粉末运动受到限制时，就只能通过适当的协调模冲的移动才可避免压坯在平行于模冲轴平面中产生的剪切作用。当存在这种剪切时，便会形成密度梯度。

密度梯度并不一定会严重到脱模时伴随着形成裂纹。然而，在内角附近的低密度区可能是一致命缺陷，因为当零件在使用中处于加载状态时，通常这个角落是应力集中点。

(3) 微观分层

在未浸蚀的零件横截面的光学显微照片中，微观分层表现为未烧结的颗粒间的边界，其取向是在平面中垂直于模冲的轴线。它们可能是由于和脱模时的剪切应力相关的微观裂纹形成的；这种微观裂纹在烧结过程中不会愈合。由于它们的取向平行于标准试棒的拉伸轴线，所以对测定试棒的拉伸性能几乎没有影响，但仍可认为是拉伸性能产生严重的各向异性的原因。

(4) 烧结不充分

除剪切应力以外，导致形成未烧结的颗粒边界的其他原因通常可能是烧结时间短或烧结温度不够高、非还原性气氛、润滑剂未烧除干净、石墨溶解受到抑制，或者是这些原因综合影响的结果。和微观分层不同，与烧结不充分相关的缺陷不会在平面中取向。

1.9 Shewharts 缺陷数据控制图

对于商品的许多质量评定准则都不是变量计量类型的。相反，将一些质量特性规定为有或无意义较合乎逻辑。在粉末冶金生产中的例子有削尖的齿轮齿、变色镀敷，擦伤的表面，以及堆积在零件上的粉末。

经常用视觉或根据一些感官的准则来观察这种不一致性或缺陷，简单地把零件定为有缺陷的零件。在这些场合，将质量评定看作是根据象征来进行的。

许多可进行测量的（变量）质量特性常常并没有像这样的经济利益。可用通过/不通过来确定一变量特性是否符合零件的技术规范，将没有通过的零件列为有缺陷的。可用属性测量来识别问题的存在，然后用 $\overline{X}$ 和 R 控制图来着手解决问题。在处理属性的数据时需要下列定义：

缺陷：缺陷是使一个商品或产品不符合技术规范要求的原因。商品不符合技术规范的任一种情况都是缺陷或不合格。

次品：一个有一个以上缺陷的产品或商品是次品。

缺陷数：在 n 个产品的一个试样中，c 是试样的缺陷数。一个产品可能有许多种不同类型的缺陷，每种缺陷可能发生多次。

次品数：n 个产品的试样中，d 是试样中的次品数。

次品分数：试样的次品分数 p 是试样中的次品数在试样的产品总数中所占的比率，$p = d/n$。

(1) 操作的定义

用属性表征质量的最困难之处在于精确确定什么是规定的特殊缺陷。许多属性缺陷实质上是可见的，因此需要一定程度的判断力并且心理上不放弃产品控制。例如，对用肉眼几乎看不出的擦伤可能并没有看作是缺陷，而对能清楚看出的则认为是缺陷。而且，人员的变动在属性描述方面通常有很大影响（例如，三个检验员用内卡规测量的工件尺寸会有三种不同的读数，而这三个同样的检验员用目视检验零件发现任何地方都有 0～10 个缺陷）。因此，当使用属性质量特性时，规定精确、定量的操作定义对所有观察结果的一致性都是很重要的。诸如，擦伤的长度或深度，表面缺陷的直径或毛边的高度。

产品控制问题与考虑到缺陷的过程控制方法的关系是个至关重要的问题，从产品控制的观点来看，磁性导夹盘上的擦伤如果出现在看得到的表面上都应该当成缺陷，因为这些擦伤会直接影响产品功能。然而从过程控制的观点来看，磁性导夹盘上的擦伤都应该当作缺陷，不管这些缺陷出现在哪

个地方，因为产生这些擦伤的机理在可看见的与隐藏的表面之间并没有区别。通过计算所有的擦伤，用统计学制图工具来识别缺陷的存在和对其进行诊断的敏感度将明显增大。

零件检验的产品控制方法的主要问题是，当使用属性质量特性时，并不是观察与注意所有缺陷。缺陷第一次出现时就应立即检查使零件报废的原因。将这类数据记录在报废记录纸上，常会对实际产生的问题造成偏见。一个检验员可专注于擦伤的缺陷，从而会首先注意这些缺陷。另外一个检验员可能认为亮度更重要，因此，他的数据就趋向于更多地反映这种类型的缺陷。最终结果是，这种数据往往可能误导那些可能将之用于过程控制目的的人员。因此，从过程控制的观点来看，细心观察和记录下每一种缺陷的发生是重要的。

（2）p 图和 c 图分析

例 1：攻丝时次品分数的 p 图分析

对粉末冶金托架进行攻丝作业。假定所考虑的质量一致性的计量方法是有螺纹存在（由于疏忽将没有攻丝的零件放入了成品零件的箱中，通常这种情况并不存在）和用通过与不通过的塞规来测量攻出的螺纹的尺寸（通常次品是由于切削工具磨损造成的）。

为建立控制图，从周期性（或一个班）生产的产品抽取规模 $n=50$ 的合理试样，将抽取的零件试样进行检验并分为次品（由于二种缺陷之一或两种缺陷）和合格品。记录每个试样的次品数 d。所考虑的生产过程特性是实际的生产过程的次品分数 p。将每个试样的结果转换成次品率为

$$p=\frac{d}{n} \tag{5.3-1}$$

将数据（次品分数 p）对至少 25 个规模 $n=50$ 的连续的试样作图。试样的次品分数的各个值 p 变化相当大，在这里根据该图关于平均次品分数 $\overline{p}$ 的变化是单独由于共同原因还是由于特殊原因很难确定。

1）p 图的控制极限　在一定的假设下，对于随机取样可以表明，在规模为 n 的试样中，次品产生的数量 d 可用概率统计学的双峰分布来说明。因为试样的次品分数 p 是单一的次品数 d 除以试样规模 n 得出的值，p 值的发生率也要服从双峰分布。假设规模为 n 的合理试样为 k，实际的次品分数 $\overline{p}$ 可用下式来估算。

$$\overline{p}=\sum_{i=1}^{k}p_i/k \tag{5.3-2}$$

或

$$\overline{p}=\sum_{i=1}^{k}d_i/\sum_{i=1}^{k}n_i \tag{5.3-3}$$

因为不管全部试样的试样规模是否一样，式 5.3-3 都有效，所以式（5.3-3）较通用。式（5.3-2）只能用于对于所有试样 k，试样规模 n 相同的情况。所以，已知 $\overline{p}$ 时，则 p 图的控制极限可由下式得出：

$$\mathrm{UCL_p}=\overline{p}+3\sqrt{\overline{p}(1-\overline{p})/n} \tag{5.3-4a}$$

$$\mathrm{CP_p}=\overline{p}-3\sqrt{\overline{p}(1-\overline{p})/n} \tag{5.3-4b}$$

因此，对于建立 p 图仅只需要计算规模 n 至少 25 个试样的 $\overline{p}$ 值。双峰分布在质量控制应用中通常是不对称的，下边界为 $p=0$。有时计算的下控制极限值可能小于 0，在这种情况下，用 0 作为下控制极限。

C 图：缺陷数的分析。p 图涉及的是零件或产品次品的概念，在这里次品意味着零件至少有一个包含不一致性或不合格的缺陷。然而必须判明，几种可能的不一致性中任一种发生时都会使零件称为次品。就次品而言，一个有十种缺陷的零件，其中任何一种缺陷都可使其称为次品，因此，它与只有一个缺陷的零件是一样的。

通常，记录下零件中每一种缺陷的每一次发生且将每个试样的缺陷数（c）制成图表。特别是，若集中关注一种组装产品的最终检验或只对一种或多种缺陷进行检验时，一种试样可能就只有一个零件。

控制缺陷发生的概率论叫做泊松定律或泊松分布，在这里 c 是每个试样的缺陷数。从试样到试样缺陷出现的机会空间是恒定的，这一点很重要。泊松分布的定义是观察一种试样中缺陷 c 的概率，在这里 c' 是每个试样中缺陷发生的平均比率。

2）由试样数据建立 c 图　缺陷数 c 是依照泊松分布概率统计地出现的，泊松分布的一个重要性能是平均值和偏差是相同的值。那么给出了每个试样的实际平均缺陷值 c'，则 c 图的 3σ 极限就可由下式得出：

$$CL_c=c'\pm 3\sqrt{c'}$$

注意观察到的数量 c 的标准偏差是 c' 的平方根。泊松分布是一个很简单的概率模型，完全可用一个参数 c' 来描述。

当 c' 是未知时，必须根据数据来估计。对于一组 k 个试样，其每个试样都有可看出的缺陷数 c，则对 c' 的估计为：

$$c'=\sum_{i=1}^{k}C_i/k$$

因此，根据下式，可建立 c 图的尝试性控制极限，其下控制极限可能舍弃为零：

$$UCL_c=c'+3\sqrt{c'}$$

$$LCL_c=c'-3\sqrt{c'}$$

1.10 公差控制

零件的配合公差问题，特别是公差的统计学测定与评定，是设计和制造双方需要了解彼此做什么和为什么的很好的例证。如果制造过程没有完全按照设计意图进行，那么就不会符合设计过程的最佳意图。为了较清楚地了解在设计与制造作业间必需存在的关系，要研究公差作用的一些基本假设和它们与制造过程的关系。下面清楚地指出了统计过程控制对生产过程能力问题的重要性。

统计学配合公差的主要概念是：

1）用统计分布来模拟设计特性，以及所讨论的产品/零件的生产过程输出与设计的技术规范的关系。

2）随机组装的概念，即当一种组装件中可考虑使用一个以上零件时，从这些零件的生产过程分布中随机挑选零件。

3）可用增加的方差律作为确定各个零件的变率和组装变率之间关系的工具。

假设零件可用测量结果的统计分布来表示（实际上也用此假设），零件的生产过程必须处于统计控制状态。下面的例子说明了统计过程控制在配合公差问题上实现设计意图的重要性。

例 2　将一个销子装入粉末冶金盘的模压孔中最佳配合的统计学公差模型。

图 5.3-10 示出了两个简单的零件：1 个有孔的盘，1 个最终被装于第 3 个零件中的销子，这个销子必须穿过盘中的孔。对于组装件来说，功能要求盘中的孔与销子间的间隙至少为 0.381 mm，但不得超过 0.397 mm。

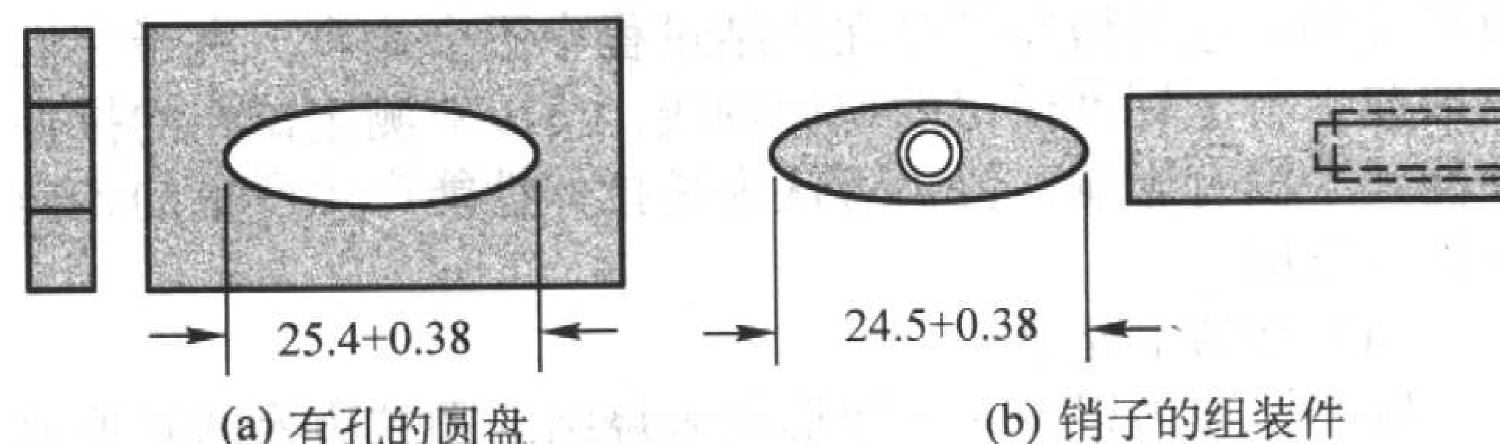


图 5.3-10　例 2 中统计分析的销子和有孔零件

为了达到上述的设计要求，用统计学推导出了盘中孔和销子的名义尺寸和公差，如图 5.3-10 所示。为了达到这些公差，假设如下：

1）零件用具有正态分布特性的生产过程制造；

2）生产过程能力至少为 6σ，生产过程要以图 5.3-10 给出的名义尺寸值为中心，且生产过程要处于统计控制状态；

3）主要是随机组装。

如果能满足这些假设，则这两个零件的生产过程和组装的零件相关的间隙如图 5.3-11 所示，会满足设计意图。

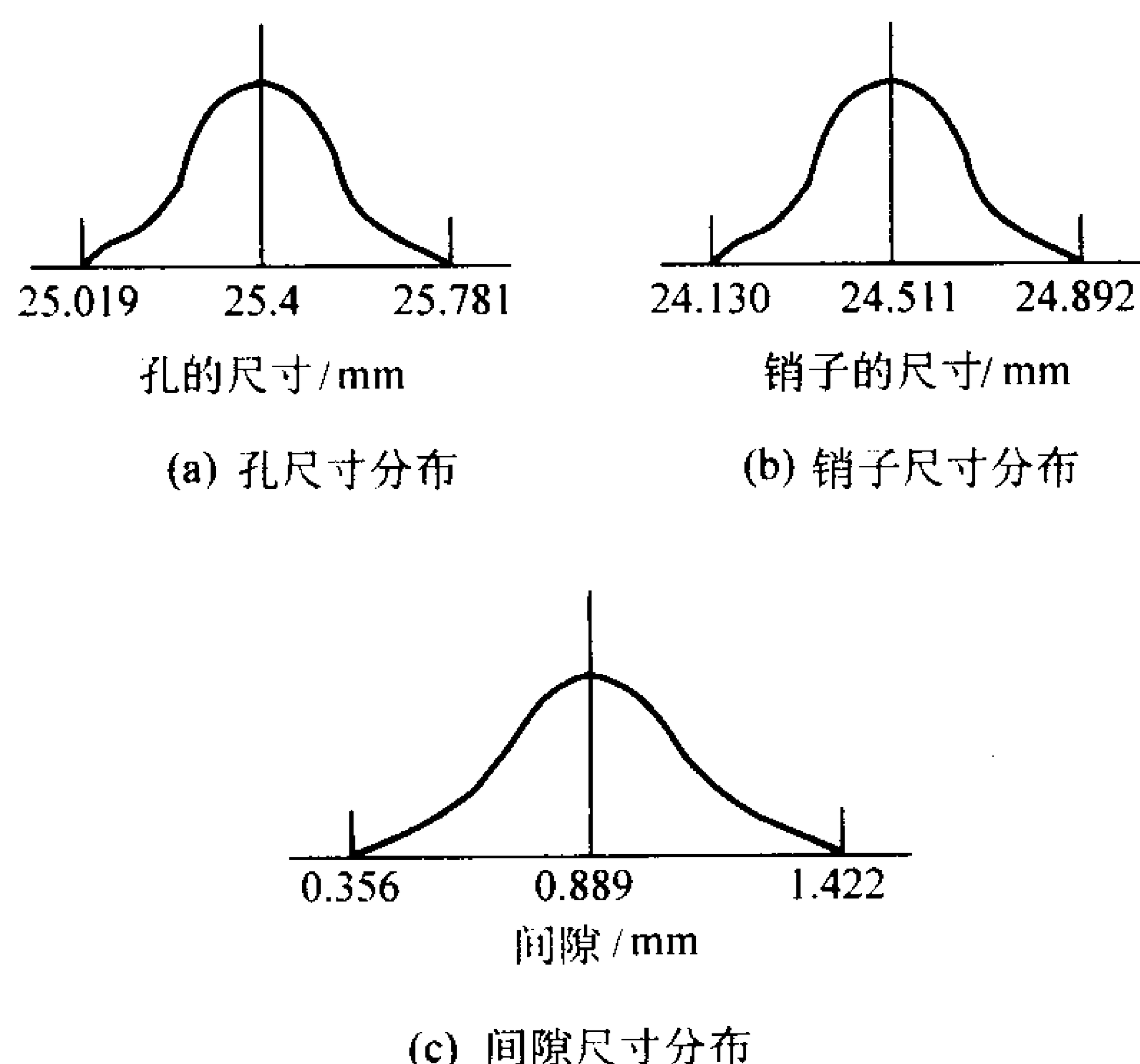


图 5.3-11　满足图 5.3-10 中孔/销装配设计要求的统计基础图

假定忽视假设条件和推导的公差，则销子和盘中孔的制造过程没有处于良好的统计控制之下。结果，零件实际上在技术规范之内较接近于一致性/矩形分布，如图 5.3-12 所示。这种情况可能是由于生产过程变化较大导致的分级和重新加工所致，在这种场合结果令人加倍地苦恼，也就是说，组装有困难和增大系统的生产成本。

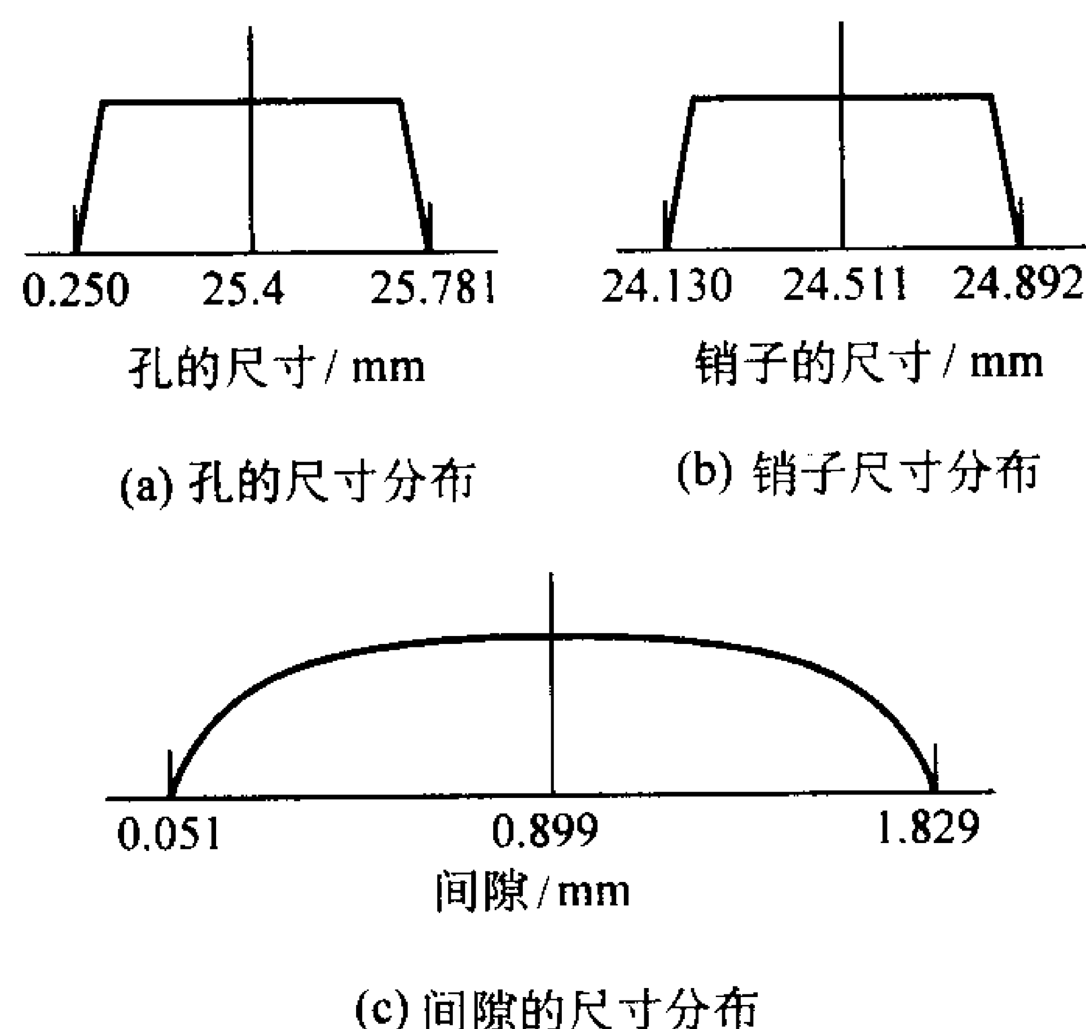


图 5.3-12　图 5.3-10 中零件的圆盘的孔和销子的尺寸在生产过程失控时关联的间隙

图 5.3-12 示出了孔和销子的尺寸都位于技术规范之内均匀分布时的间隙分布。用方差律来推导间隙分布的变化，但要假定各个零件的生产过程都遵循均匀分布。有一些可能无法组装；有一些配合的可能相当紧，以后倘若外部的杂质落入间隙中可能紧固在一起；另外一些是配合间隙比要求的大。

在这里问题不在设计，盘中孔和销子的公差是用完善的统计学方法推导出的。然而，如果生产过程未处于良好的统计控制中，不能满足设计时所作的假设，结果质量就不能达到组装要求。应该注意的是，在技术规范范围内测量结果经常出现均一分布的一般生产过程由以下 3 种：

1）由于生产过程具有大的变动潜力，但未能进行良好的统计控制；

2）由于生产过程不稳定和/或变化大需要分级和重新加工来满足技术规范要求；

3）故意容许生产过程改变技术规范的整个范围，以获得局部过程变化的好处。

上面所讲的 3 种情形，会产生额外的费用并会降低产品质量。显然，SPC 对于工程设计中的公差配合问题是至关重要的。

2　后续加工的质量控制与检验

粉末冶金的后续加工工艺与其他制造过程的质量规划技术一样，应该贯穿于整个制造过程之中。制定粉末冶金零件的质量控制和检验都是从提出产品生产过程的质量规划时开始的。质量规划最好在签发订货单之前就进行。详细审查顾客的需求，以将以后生产过程研制中的问题减少到最少。设计零件时所用的尺寸标注技术通常决定所用的检验和质量控制方法。在设计工作中广泛应用几何尺寸与公差（GDT），以确保零件满足形状、配合及功能的要求。如果使用适当，GDT 会使对图纸的错判减低到最少，并得到最经济的零件计量方法。

在质量规划过程中，供需双方在计量概念上意见一致非常有用。此时还必须讨论质量要求，以免以后出现能力和作业的问题。要顺利地生产零件，必须完全明白特性的分类与相关能力指数。经常增加后续加工以满足统计过程控制的要求。

质量规划法的另一重要步骤是，在制造出第 1 批零件之前设计和研究生产过程——对规划过程有用处的 2 种工具是失效模式与有效分析法（FMEA）和控制规划。

FMEA 法是一种很好的设计工具，常用来查明生产过程中的问题范围和防止错误与/或给予正确的生产过程控制。需要注意的是，用 FMEA 法来识别生产过程中失效的潜在原因；如果失效的可能性很高，则需首先努力将失效的可能影响降低到最小。一旦将危险降低到最小，就可以确定合适的过程控制。应该用防止错误来降低危险与保证质量。

控制规划确定的控制方法要尽量将生产过程和产品的变量减至最少。对每一作业都规定了要校验的特征，检查的方法，控制方法，检查的频率及职责。控制规划考虑到了 FMEA 法的结果和用户规定的特性分级。依据特性，控制的数量可能不同，即从简单的第一份草图（用于制作工具尺寸）到对不能用机械形成的特性的 100% 检查。

2.1　后续加工

本节的目的不是讨论粉末冶金后续加工的技术增益，而是用质量控制和检验方法学为控制与改进后续加工工艺提供一些有用的知识。兹对下列后续加工的发展扼要地予以讨论：

1）二次压制——致密化；

2）二次压制——精整；

3）热处理；

4）切削加工和磨削。

表 5.3-3 与表 5.3-4 分别是二次压制——致密化工艺的 FMEA 法和控制规划的例子，表明了规定生产过程的控制方法与检验细则时这些工具的应用。在本章第 1 节“粉末冶金制品的生产规划与质量控制”中，已讨论过关于统计过程控制的概念和术语的一些知识。

（1）二次压制——致密化

表 5.3-3　二次压制作业的失效模式与有效分析（FMEA 法）简例

潜在失效模式和有效分析		FMEA 号：00001 页码 1－1 制备：
项目：整形－复压 年度型号/车：/ 核心组：	生产过程任务： 关键日期：	FMEA 日期（起始）：90.10.21（校正）90.10.21

生产过程功能要求	潜在失效模式	失效的潜在后果	使用	级别	潜在的原因/失效机理	发生	现行过程控制	检验	重复出现次数	推荐措施	任务与目标完成日期	操作结果				
												采取的措施	使用	发生	检验	重复出现次数
整形（复压）密度的增大超过常规的压制能力极限	高密度	压制模具毁坏，胀大失控，整形模具毁坏	5		重量对长度的比值不当	2	对重量进行高频率检验和对压制作业的长度按控制图表，及对整形作业的长度按控制图表	1	10							
	低密度	表观硬度低，压溃强度低，尺寸失控	5		重量对长度的比值不当	2	对重量进行高频率检验和对压制作业的长度按控制图表及对整形的长度按控制图表	1	10							
	长度大于/小于	后续加工结果不一致，密度或高或低。长度控制/内圆磨削的补偿问题	2		机械调整不合适	2	对重量进行高频率检验和对压制作业的长度按控制图表，及对整形的长度按控制图表	2	8							
	工具控制特性不合格	不符合后续加工的蓝图要求	5		模具未按设计图纸制造	1	对新模具的第一个样品与调整，检验主要特性	2	10							

表 5.3-4　二次压制作业控制规划简例

生产控制规划			
客户的零件号： 提供者的零件号：	零件名称： 日期（原来的）：		客户： 日期（修改后）：/　/

作业序号	作业描述作业目的	控制项目和技术规范	部门负责人	频率和试样规模	测量方法	记录方法和控制方法	问题，反馈，计规划及负责人
3	压制/复压	长度	220	5 件/30 min	0～25 mm 千分尺	X 柱和 R 图表	压机调整种类，重新加工，废品，操作者
		平行度	220	2 件/1 h	0～25 mm 千分尺	X 柱和 R 图表	种类，重新加工，废品，操作者
		模具控制的特征	220	调整时	属性测量	检查	种类，重新加工，废品，操作者
		密度	220	调整时	排水法	检查	压机调整，操作者
		无裂纹	225	5 件/批	磁粉探伤法	频率分布图表	种类，重新加工，废品，操作者
		外观	225	5 件/批	视觉	频率分布图表	种类，重新加工，废品，操作者

常用二次压制作业将零件的密度增高到压制的生坯密度以上。在这些情况下，应强调的是，通过致密化来获得要求的材料性能，而不是达到严密的尺寸极限（尽管尺寸控制也是很重要的）。必须适当控制生产过程以保证满足密度（和尺寸）要求。鉴于在生产场合不易检查密度，若能充分证实尺寸和密度的相互关系，就可以用控制尺寸来控制密度。当二次压制薄零件时，压制时需要对尺寸与重量进行较多控制，以免过分密实和毁坏二次压制用的压机和/或模具。压机和模具负载的监控装置都是生产过程有效的控制工具。

(2) 二次压制——精整

用二次压制作业进行精整常用来改进粉末冶金零件的尺寸特性。在这种情况下，压制和烧结作业中已达到要求的零件密度，用精整来达到直径、长度、锥度等方面较严密的尺寸要求。为精整作业规定的质量控制方法取决于精整的特性与机器达到要求的尺寸极限的能力：对于能力强的生产过程，只需要在生产工艺中或生产过程之后进行很少的检验，而能力勉强的生产过程则需要有效的与经常的进行检验。

(3) 热处理

通过热处理获得的性能（如硬度与抗拉强度）取决于许多工艺参数，碳势、气氛、热处理温度、淬火速率与温度及出炉温度都影响零件的性能。热处理的 FMEA 应该列出由于上述参数设定不正确可能造成的失效。为将可能的生产过程失效减至最少，热处理作业的过程控制应包括对输入和输出参数的监控。这些参数的极小变化都会使产品特性的变化大

大减小。再者，取决于生产过程的稳定性，或多或少需要对尺寸及金相进行检验作为后生产过程的检验。

（4）切削加工/磨削

尽管切削加工和磨削是不同的加工技术，但生产过程控制问题却很相似。在可能的机器选择、夹具设计、刀具选择（刀片、砂轮等）中可以并应该将生产过程中的变量减到最少。过程控制和检测技术因成形的特性、生产过程的能力及蓝图规定的质量要求（特性分级）而不同。机器控制现已能进行自动调整与储备刀具，以大大减少由于刀具磨损和与时间相关的其它变化而引起的生产过程的变化。在分析 FMEA 法和制定控制规划时，使用机器的选择是一个重大因素。

2.2　生产过程控制方法

可用很多方法来控制生产过程中零件的一致性。应该选择控制规划以使财务对生产过程的影响减低至最小（测量仪器的价格和/或计量零件所需的时间），同时还要能对生产过程进行最佳控制（100%检验控制制造的产品，但通常这不是一种成本可行的检验方法）。如上所述，控制规划必须包括计量方法、控制方法、频率及职责。下面就每一方面分别进行讨论。

（1）计量方法

在制造的场合，通常使用的计量有两类：特性计量和变量计量。特性计量用来检验具体尺寸/公差的一致性或不一致性。变量计量用于记录实际的尺寸值以与公差规范进行比较。可用这两类计量有效地控制生产过程。

一般而言，特性计量用来控制偶然特性或由一个非常可能的与稳定的生产过程所产生的相关特征（诸如实际位置的 GDT 特性等）与尺寸特征（即 C_{pk} 的值大于 2.00），特性计量的范围从用价廉的过端/不过端塞规进行测量到复杂的、可能很贵的对零件的具体实际位置的测量。对于很好对中的生产过程，这些计量对操作人员控制生产过程会有帮助。还应该指出，限定性公差特性计量，也称“狭窄范围”计量（公差带的 50%或 75%），可用来监控与补偿生产非一致性零件之前的生产过程。

粉末冶金的最大优点之一是，能够压制成形复杂的形状特征。上述的后续加工可改进压制的形状特征和/或形成新的形状特征，这些新特征常常和压制的形状有几何学关系。利用合适的 GDT，功能特性计量对控制由后续加工形成的特征和压制形成的特征的关系是一种生产成本可行的方法。

变量计量要求操作人员记录具体的尺寸数据，以便以后用来进行分析和对生产过程调整作决定。可用变量计量来控制不可能的和/或不稳定的超过时间（工具磨损等）的生产过程。变量计量常常用于需要高度控制的重要特性。变量的计量仪器可以是标准元件诸如数字千分尺或零件规定的复杂计量仪器。为了让变量计量仪器适用于产品验收，计量仪器在所测量的整个公差带必须具有 10 分度的最小分辨率（公差带为 0.010 in，需要能够测量 0.001 in 增量的计量仪器）。

一般顾客需要根据变量数据来评估生产过程的能力。用来估计生产过程能力的计量仪器的分辨率可能大于产品验收所需计量仪器的分辨率。还应该注意的是，变量计量经常用来确定生产过程的能力，然而以后可以用特性计量来监控生产过程（例如，倘若能力高）。在这些情况下，计量成本可能仍然很高，但是已用特性计量将成本对生产过程的影响减低到了最小值。

（2）控制方法

制造过程的最普遍的控制方法是统计过程控制（SPC）。在制造过程中，广泛使用三种普通的统计工具来控制生产过程。为了便于了解它们的使用和效果，下面对其进行讨论（效果依次从最差到最好）。

在现行的统计方法流行以前，工业中长期使用取样表。典型的取样表，如 MIL－STD－105E（现行标准 ANSI/ASQCZ1.4—1993），是为用于特性计量而研发的，并强制性地规定了一些验收质量水准极限，作为接受或拒收一批产品的决定准则。用统计方法来决定一特定批量材料的试样规模有多大。取样表作为一种质量控制工具可能仍在使用，但是通常用来控制产品的批次（后生产过程检验规划），而不是生产过程本身。

过程控制中可使用直方图/频数分布来显示一项作业产生的变化图像。这张数据图在决定以下 3 种数值中很有用：①近似的中心值或主要趋势（平均值）；②数值的散布（变化）；以及③数值与生产过程规范的关系（能力指数）。直方图是一种可将机器记录的值（表 5.3-5）转变为一种监控生产过程（表 5.3-6）的有益工具。

表 5.3-5　在一台机器上记录的数据

内径尺寸：0.500 in ± 0.005 in									
0.498	0.501	0.504	0.502	0.503	0.504	0.502	0.505	0.503	0.500
0.500	0.499	0.501	0.502	0.504	0.499	0.503	0.502	0.503	0.502
0.505	0.502	0.504	0.504	0.501	0.503	0.502	0.500	0.501	0.501
0.503	0.501	0.504	0.501	0.500	0.502	0.499	0.502	0.503	0.503
0.502	0.501	0.504	0.502	0.500	0.502	0.504	0.501	0.503	0.503

注：1 in = 25.4 mm。下同。

表 5.3-6　用表 5.3-5 中数据构成的直方图（操作人员很容易分析由直方图给出的生产过程“图”）

长度/in	0.495	0.496	0.497	0.498	0.499	0.500	0.501	0.502	0.503	0.504	0.505
频率				X	XXX	XXXXX	XXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXXXXX	XX

控制图　按时间顺序记录的数据是观察生产过程情况的一种很有效的途径。控制图在表示采集的数据的方式上不同（单个图，X 柱与 R，分组图等），然而是控制生产过程在整个时间内变化的一种有用的工具。例如，若用表 5.3-6 直方图中的同样数据作成单个图（或平均值图），如图 5.3-13 所示，则相同的信息（平均值，变化值，生产过程特性）相近似。鉴于控制图是按时间顺序进行控制的，所以也可以描述趋势（数值下降或上升）。范围是由于随后的值不同而决定的，并画在了范围图上（图 5.3-14）。范围图表明生产过程的稳定状况（从一个读数到下一个读数怎样变化）。

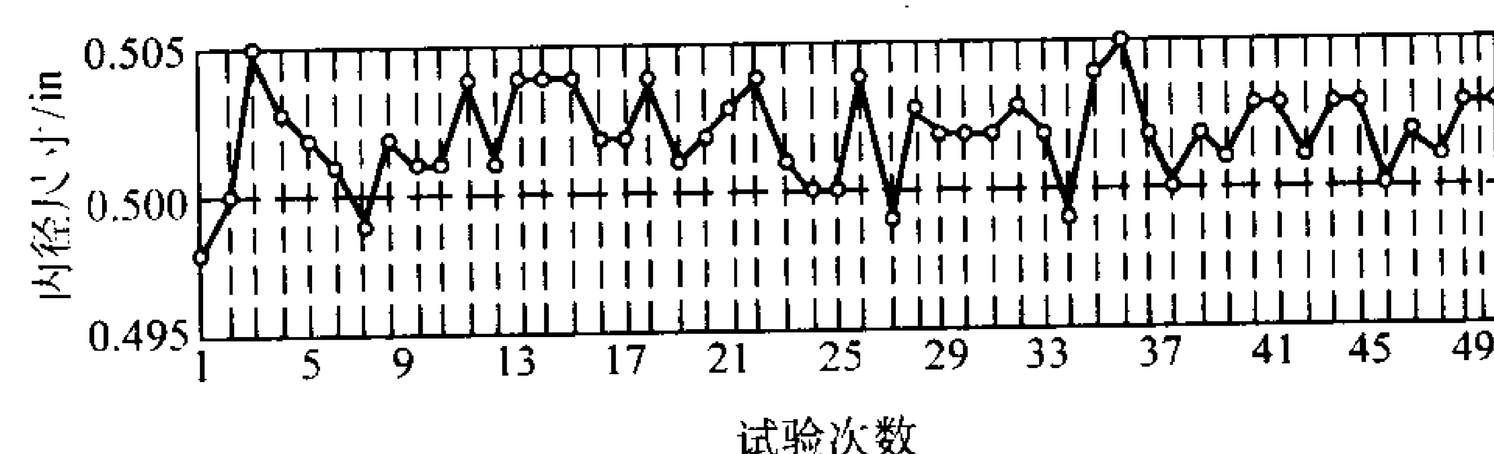


图 5.3-13　49 个直径测量值的 X 或 X 柱图内径尺寸范围

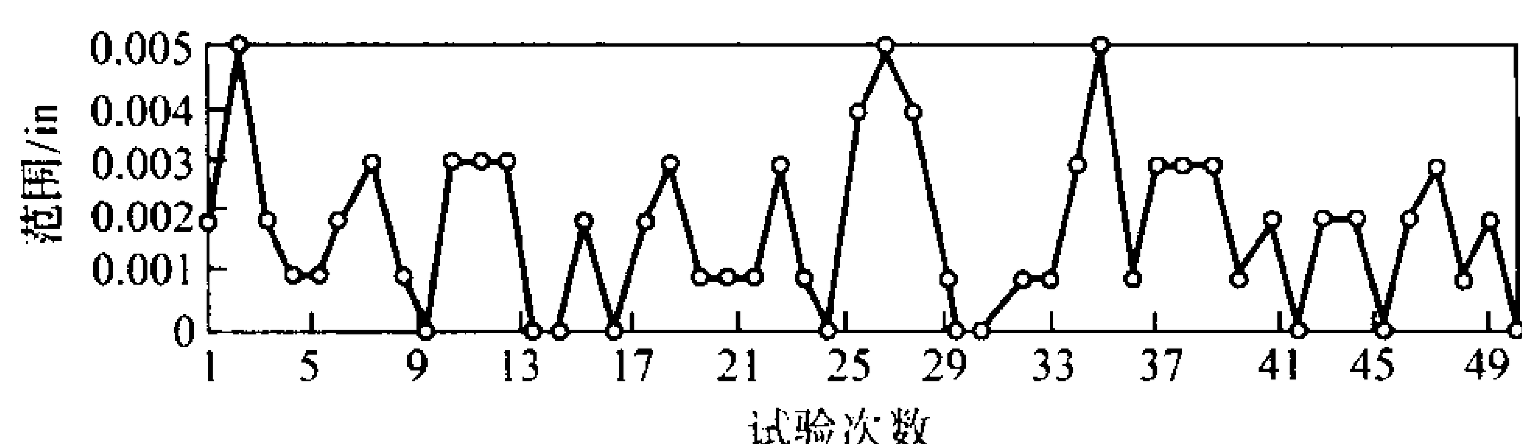


图 5.3-14　图 5.3-13 中测量值的变化范围图

可用其他的控制方法（非统计学的）来控制制造过程。若控制的特征是用压制精整模具形成的，则对特征进行“审查”也许就行了。通常是在生产过程的准备（第一件）和/或完结（最后一件）时进行审查，这可保证在生产过程中不会发生显著变化。

另外一种控制方法是 100% 检验。若生产过程不具备能力或无法控制，就需要对全部零件进行检验。可能的话，应避免 100% 检验——它不但增加了加工的成本，而且也不是控制生产过程的有效途径（100% 检验并不是 100% 有效）。对于具有能力的与稳定的生产过程，最好是采用以统计学为基础的控制方法。在某些情况下，用 100% 检验来防止错误是一种成本可行的方法。

（3）频率

依据特性分级、生产过程的能力、生产过程的稳定性，制造过程的取样频率有所不同，如下所示。

生产过程参数	检验频率
特性分级	随着特性变得较重要而增加
生产过程的能力	随着能力增大而减小
生产过程的稳定性	随着稳定性增强而减少

一个稳定的与有能力的生产过程可能只需用工具控制作为控制方法。相反的极端情况可能需要 100% 检验。大部分生产过程参数通过对特性或变量计量，用统计学方法和改变检验的频率来进行控制（上面已经讨论过统计学方法）。

（4）职责

赋予组织机构不同的质量与检验职责。大部分实际检验都是在生产岗位由承担制造任务的人员完成的。实时的数据汇集和即时的生产过程反馈在任何制造条件下都是最好的控制。显然，在有些场合这是不现实的（例如热处理），必须适当地赋予职责（例如检验）。采集数据的主要目的应该是控制生产过程，事后无用的数据是无益的。在制定控制规划时，应尽力利用预防作用和不检验的作用。

2.3　连续改进与实例

在质量控制和检验中使用的工具也可用来不断地改进上述的生产过程。可用统计学分析的效用小增量改进生产过程。实验设计（DOEs）也利用统计学来审查数据并进行重大改变以改进现有的生产过程。

技术已显著改进了信息收集，因此可以较好、较快地反馈给生产过程来改进控制。对设备、机床、可编程序的逻辑控制器（PLCs）及计算机数字控制器（CNCs）的改进都提高了生产过程的能力。电子数据收集和分析使得在机器与数据收集器之间可以传达信息，从而使得在生产过程中可进行自动调整与减少变动。可用在生产过程中的计量技术来测量加工（切削加工、磨削等）的零件。下面举例说明质量控制和检验技术在改善现有（或新）生产过程中的应用。

事例 1　CNC 车床上刀具寿命的研究

在新的 CNC 车床上进行了刀具寿命的研究。购买的车床可任意自动调整刀具。为进行刀具自动调整，用统计学方法进行了研究。一项试验设计是选择最佳工具刀片和采用的进给速率（图 5.3-15）。

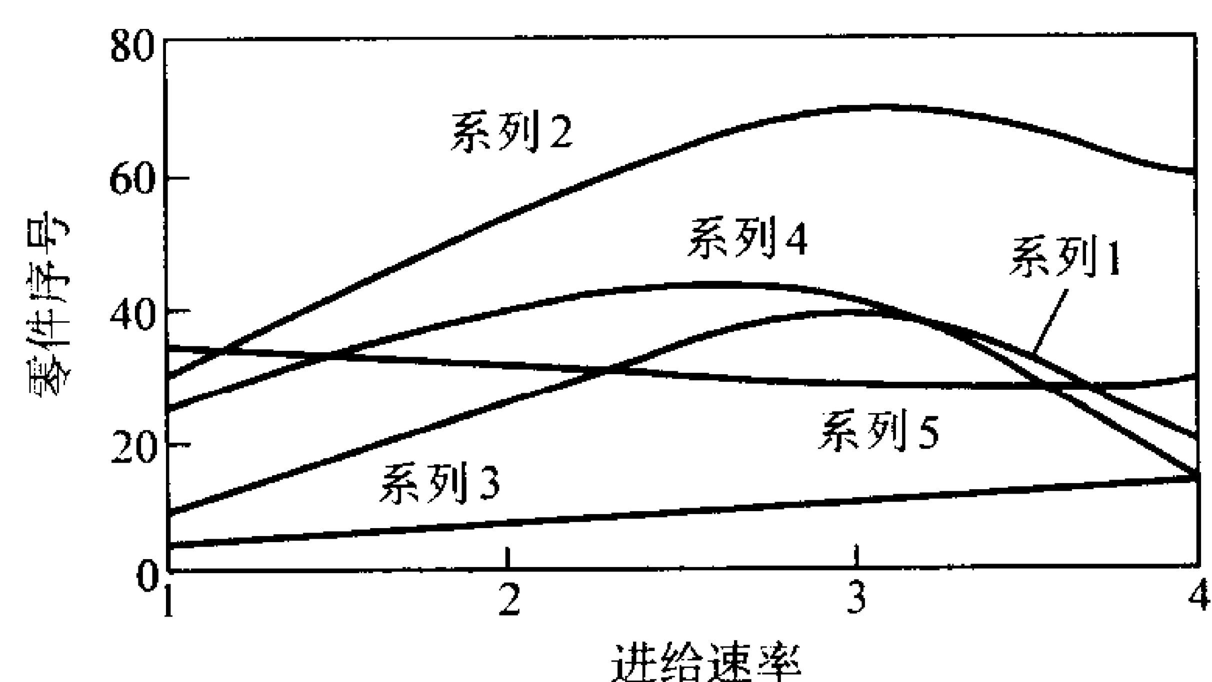


图 5.3-15　车床试验时生产的零件与进给速率的关系

一旦选择了最佳工具刀片，可用实时数据采集对零件进行 100% 检验并记录。只有当测量的尺寸达到一致性的上限时才进行调整。手动调整的目标是一致性的下限。车床继续加工零件，直到测量的尺寸再次达到上限，这时需要再次进行手调。按这种作业方式连续进行几次手调，其目的是测定刀片的寿命和每一个切削循环的尺寸减小。研究表明，刀具寿命具有可预测的趋向（图 5.3-16）。通过这种信息资料，就可将调整量与刀片的使用寿命输入到车床的程序中。现在车床运行时不需要操作人员，而且随着时间的变化量比以前观察到的也小了。与刀具磨损和工人“乱调”相关的变化实际都已消除。要用实时控制图继续验证自动调整的有效性。

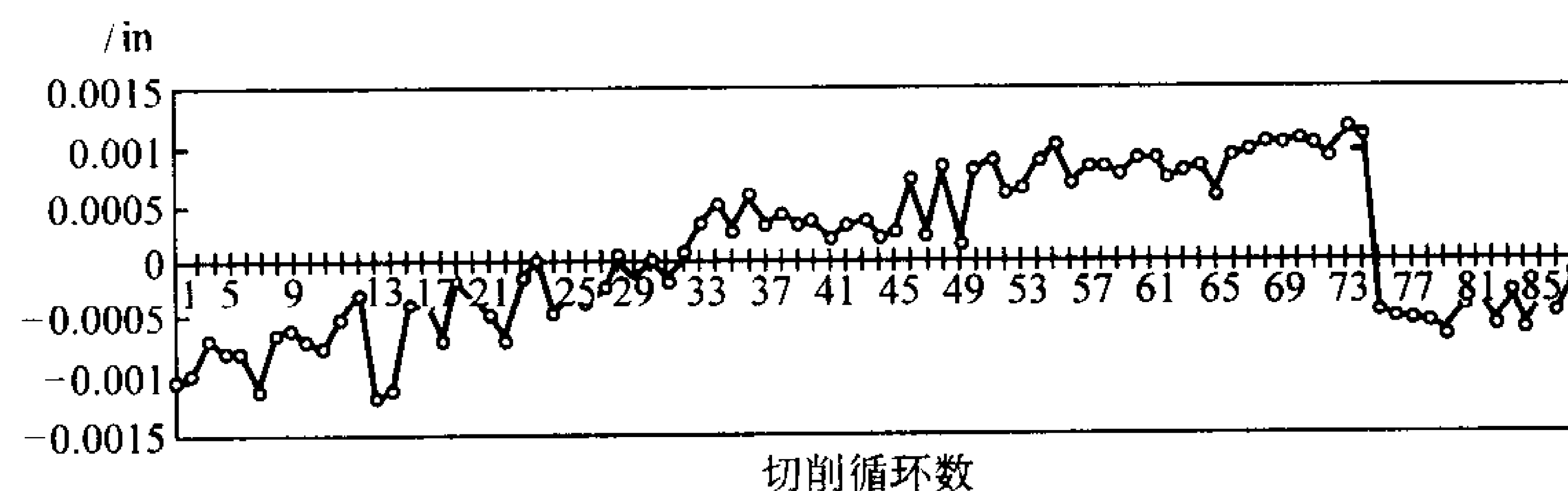


图 5.3-16　由于刀具磨损尺寸变化的趋势

事例 2　能力的研究——购买新设备

对一台新的 CNC 切削加工中心进行了试验并记录了所有数据。虽然符合试验标准，但在采集的数据中有一个明显的图像（图 5.3-17）。此图像是由随时间变动的四组重复读数组成。原先将自动补偿设定在四段上的。确定的补偿值设定的太高了，需要进行调整。就该重复图像，与机床卖方联系和依据研究对工具和机床控制（热调整等）进行了调整。零件再次运转的结果示于图 5.3-18。再次看到，随着时间有轻微浮动。对自动补偿再一次调整后，生产过程就能够很稳定地进行了。

事例 3　生产能力研究——现有外圆（OD）磨床生产能力的研究

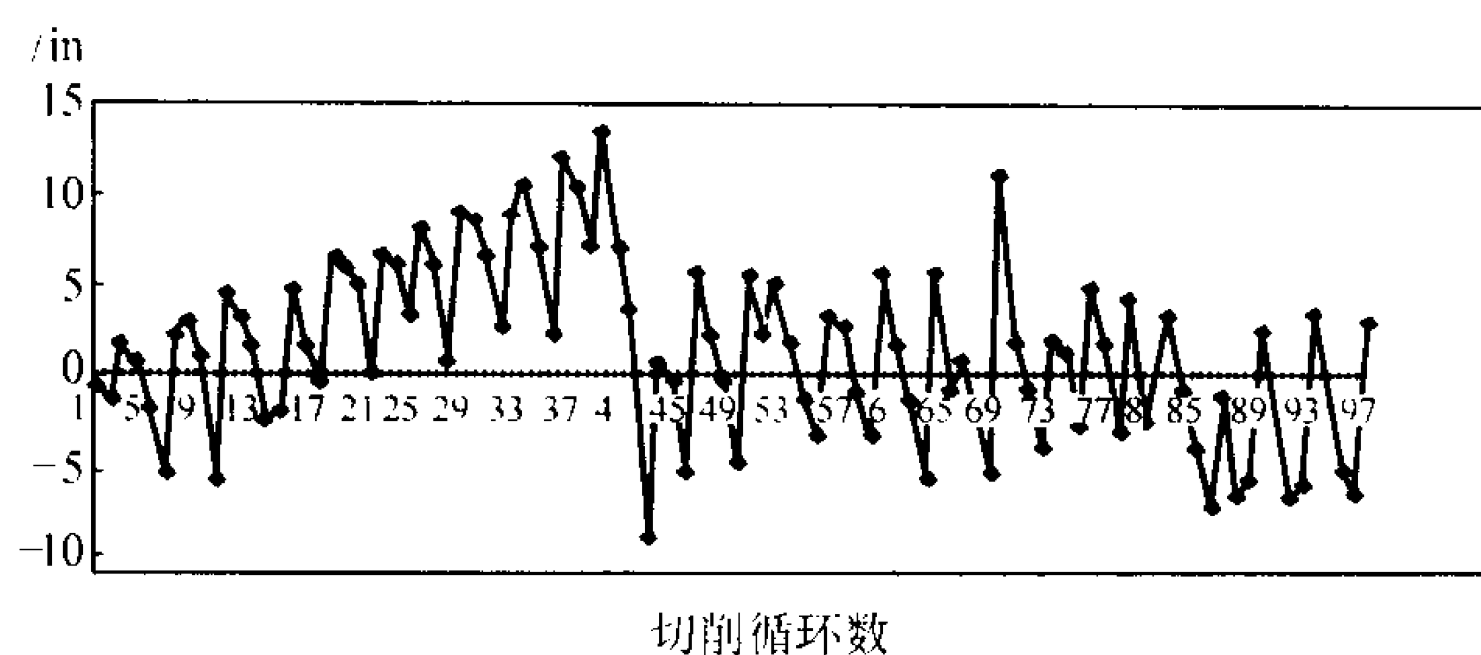


图 5.3-17　新的 CNC 加工中心调整试验时运转状况的变化

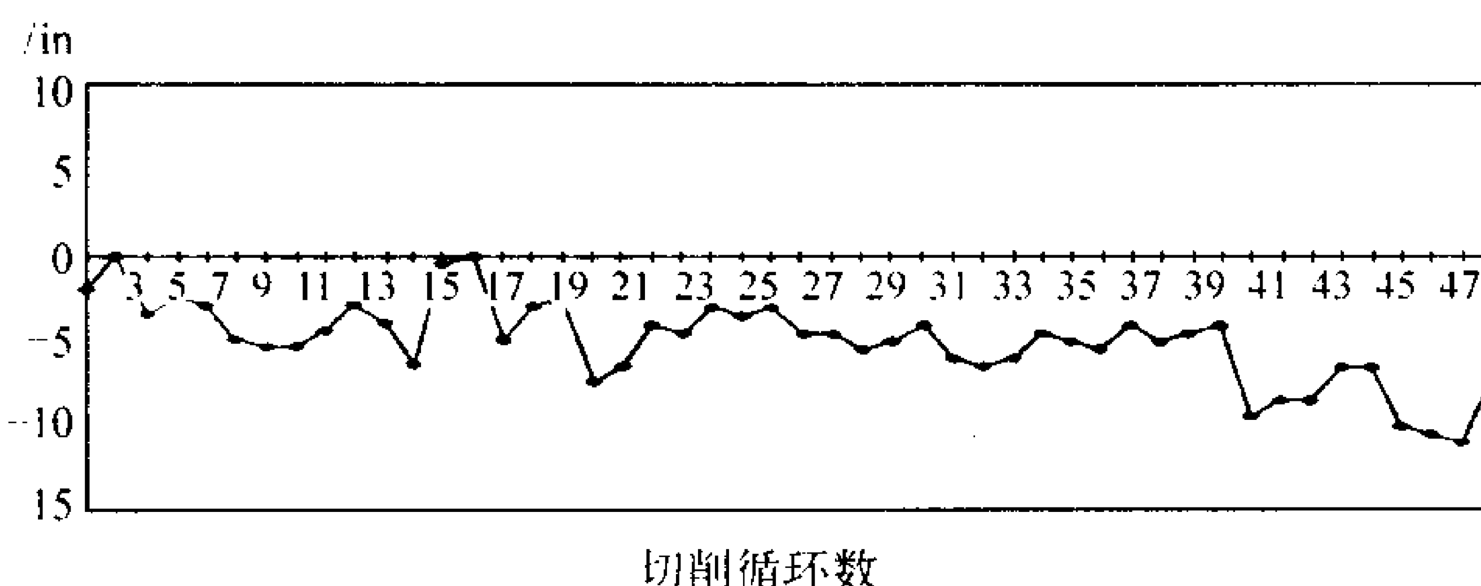
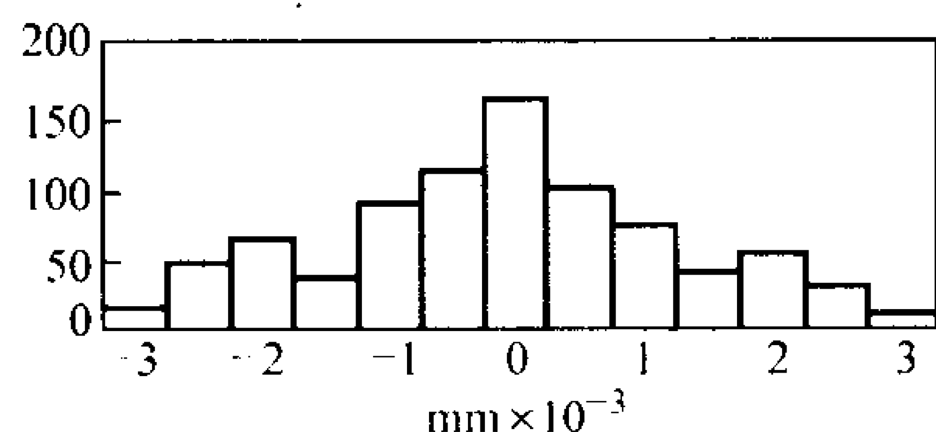
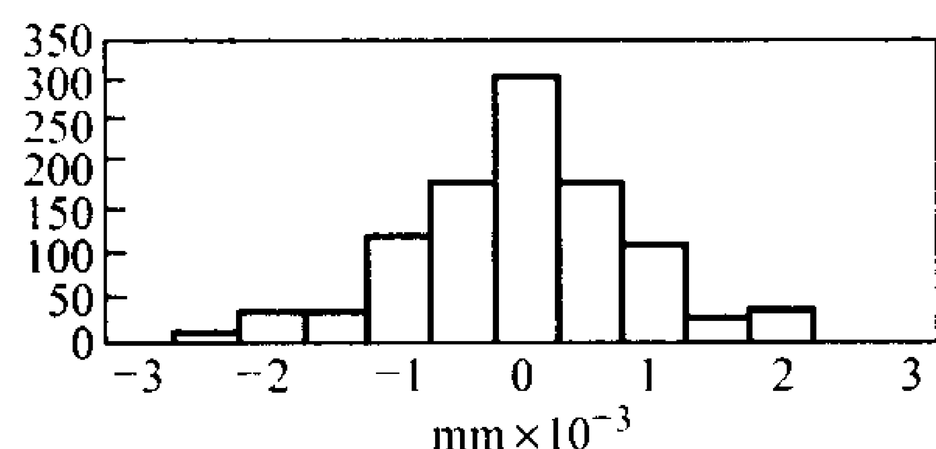


图 5.3-18　对工具和机床控制进行热调整与调整后的运转状况变化

设定外圆（OD）磨床上现行工艺磨外圆时公差带为 0.012 7 mm，磨削工艺是稳定的，但生产能力勉强（图 5.3-19a）。每一切削周期后，都对产品进行了测量并作成了图表。分析了加工过程的漂移以确定砂轮磨耗并设定了补偿量（定时）。使用实时数据采集，达到了主要趋势位于 0.000 127 mm 之内（图 5.3-19b）。通过用这种方法改进生产过程，显著改善了质量（图 5.3-20）。



(a) 生产过程改进之前



(b) 生产过程改进之后

图 5.3-19　关于外圆磨床的公差直方图

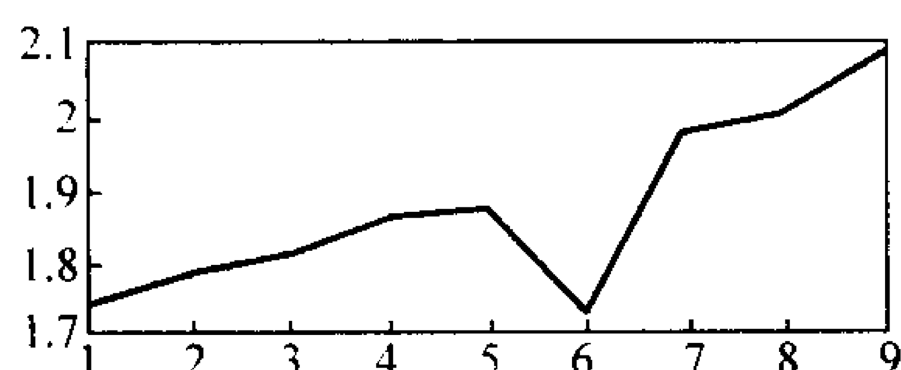


图 5.3-20　改进后磨削加工的生产过程质量指数（C_{PK}）

2.4　总结

粉末冶金零件的制造意味着集中工艺和创新。当产品的公差和/或产品的特征不能用传统的粉末冶金工艺（压制 - 烧结）达到时，就需要采用后续加工。这些加工可能包括二次压制、热处理、切削加工、磨削等。质量要求使整个制造过程都要进行控制。尽管生产过程中的工艺技术不同，但质量控制和检验方法是一样的。

一个好的质量规划的过程包括：

1）在供需双方之间进行初步讨论（了解产品和零件的形状、配合及功能）；

2）全面了解质量要求（即特性分级、质量指数要求等）；

3）使用工程技术工具（诸如 FMEAs）来设计制造过程；

4）控制规划，其中包括计量方法、控制方法、检验频率及职责。

这些工具和方法的协调应用可将任一制造过程的危险与失效方式减低至最小。生产过程控制方法也用于对生产过程的不断改进。

3　粉末冶金零件的试验与评定

为了对产品进行验收和生产过程控制，在生产期间要分几个阶段对生产的粉末冶金零件进行检验测试与评定，其中包括各种试验：

1）尺寸变化评定；

2）密度测量；

3）硬度测试；

4）力学性能测试；

5）裂纹检查；

6）金相学。

金相学问题在第 4 章“粉末冶金材料金相学”一节中讨论，本节仅扼要介绍前五项。

3.1　尺寸评定

粉末冶金烧结零件尺寸精度的测量方法和铸锻材料相同，是专门制定的。可是粉末冶金材料的其它测试方法，如对烧结零件表面粗糙度的测定，采用斧刃型探针是为了减少孔隙度的影响。圆锥形探针趋向于增大孔隙度的影响，从而夸大了测量的粗糙度。孔隙度不影响零件的机械配合。

在制造烧结零件的生产过程中，每一道工序都必须调节尺寸的变化。引起尺寸变化的原因有：

1）冷压时，从模具中脱出发生的弹性后效；

2）脱脂、预烧结及烧结过程中的胀大或收缩；

3）冷复压或精整从模具中脱出时的弹性后效；

4）热锻或热复压从模具中脱出时的热收缩；

5）冷压或热压时模具的磨损；

6）后续切削加工时的加工公差及相关刀具磨损；

7）退火处理时的扭曲变形；

8）渗碳、渗氮或中性硬化过程中的胀大或收缩；

9）回火过程中的收缩；

10）水蒸气黑化时的长大。

零件生产者必须熟悉所用材料与设备产生的尺寸变化量，以便能够制造出适应这些变化的模具与生产出尺寸精确的零件。对于粉末冶金零件的工业生产，了解与控制这些因素是最重要的。兹对这些因素讨论如下。

（1）成形时的收缩

金属粉末的屈服点不同，压坯的弹性模量不同。因此，即使模具是理想刚性的，脱出的压坯的尺寸也会比模腔的尺寸大。这个量的变化还取决于成形压力和粉末特性。另外，膨胀是不一致或各向异性的，除非是真圆的圆柱体。阴模也具有一些可塑性，拼模在使用过程中会发生轻微扭曲，导致生坯尺寸进一步发生变化。因此，生坯尺寸取决于模具的设计和结构。

（2）烧结时尺寸的变化

压制的元素粉末压坯在烧结时通常会发生收缩。压坯在烧结前，尺寸比阴模尺寸大，但烧结后，由于收缩最终尺寸比阴模尺寸小。纯铁（F－0000）的这种现象如图 5.3-21 所示，拉伸试棒的长度尺寸 89.61 mm 根据美国金属粉末工业联合会（MPIF）标准 10。预合金化粉末在烧结过程中通常

会收缩（如图5.3-22中AISI4680钢的曲线所示）。在铁粉中加入石墨并不能抑制生坯的尺寸收缩，但却使其对阴模尺寸产生额外的回弹。因此，这种材料在开始烧结时的尺寸比阴模尺寸约大5%（见图5.3-22）。

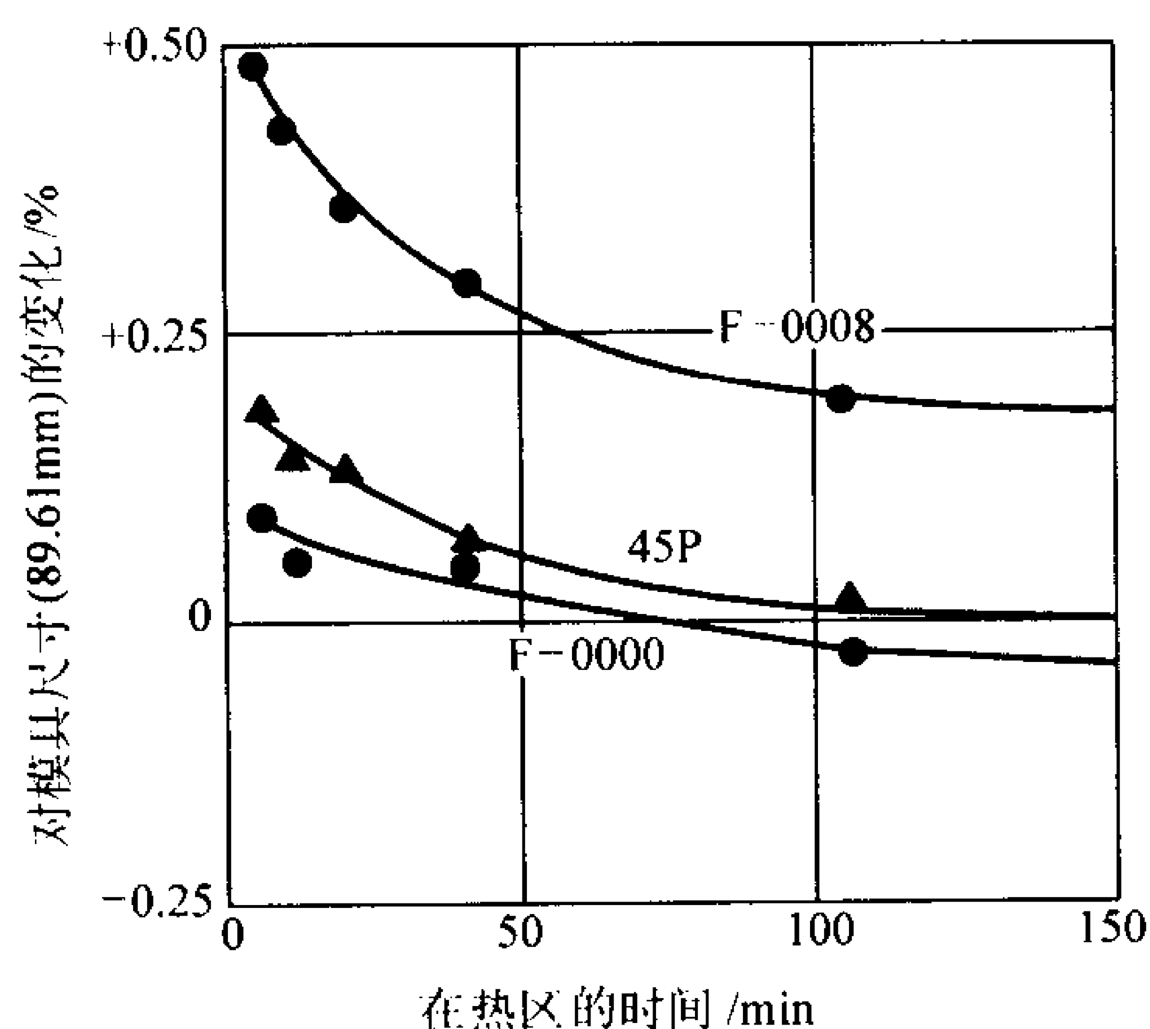


图5.3-21　F-0000、F-0008及45P铁在烧结时的尺寸变化

在分解氨气氛中，于1 120℃下烧结的生坯密度：6.8 g/cm³。45P：在雾化铁粉中加入0.45%P，磷是以铁母合金状加入；F-0000：纯雾化铁粉；F-0008：在雾化铁粉中，加入0.9%石墨

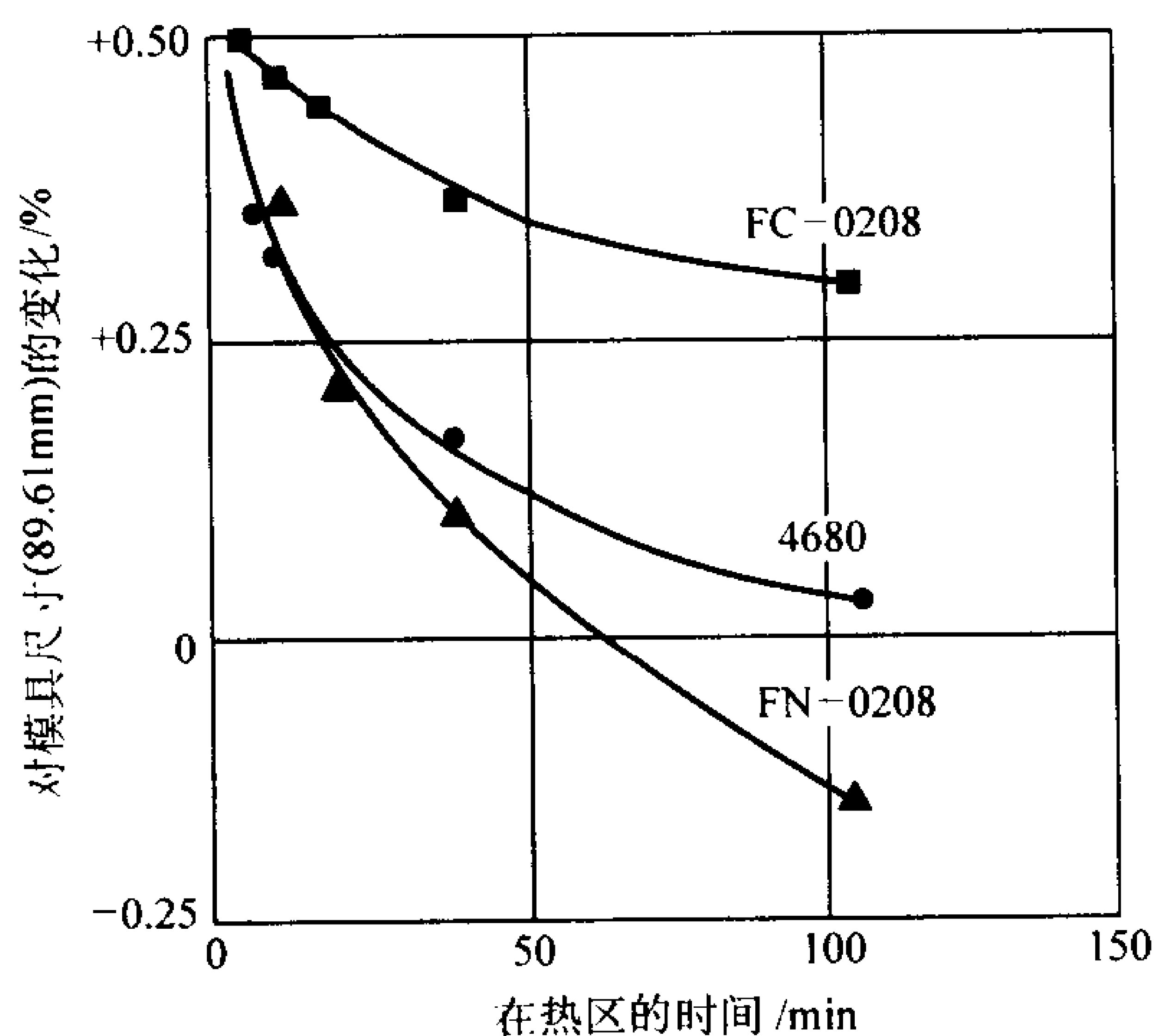


图5.3-22　FC-0208、4680及FN-0208铁在烧结时的尺寸变化

在分解氨气氛中，于1 120℃下烧结的生坯密度：6.8 g/cm³。FC-0208：加入2%Cu、0.97%石墨的海绵铁粉；4680：加入0.9%石墨的预合金化AISI4600钢粉；FN-0208：加入2%Ni、0.9%石墨的雾化铁粉。

像羰基镍粉之类的元素粉可加速Fe粉混合物的收缩（见图5.3-22中FN-0208）。在铁粉混合物中，铜趋向于导致胀大，铁粉颗粒的密度越高（表面积越小），由于添加铜粉，其尺寸胀大的越多。碳在铜扩散之前溶解于铁中，可抑制胀大（见图5.3-23与图5.3-24）。铜-锡预混合粉末的胀大情况如图5.3-25所示。

所示青铜预混合粉的胀大与密度密切相关，密度接近7.0 g/cm³时胀大较大，而在6.0 g/cm³附近胀大要小得多。烧结过程中尺寸变化的数据很复杂，因为平行于压制方向和垂直于压制方向的尺寸变化不同。

(3) 退火时尺寸的变化

退火时产生的尺寸变化与预烧结或应力弛豫时产生的尺寸变化类似，压坯在继续收缩。密度较低的压坯收缩最大。

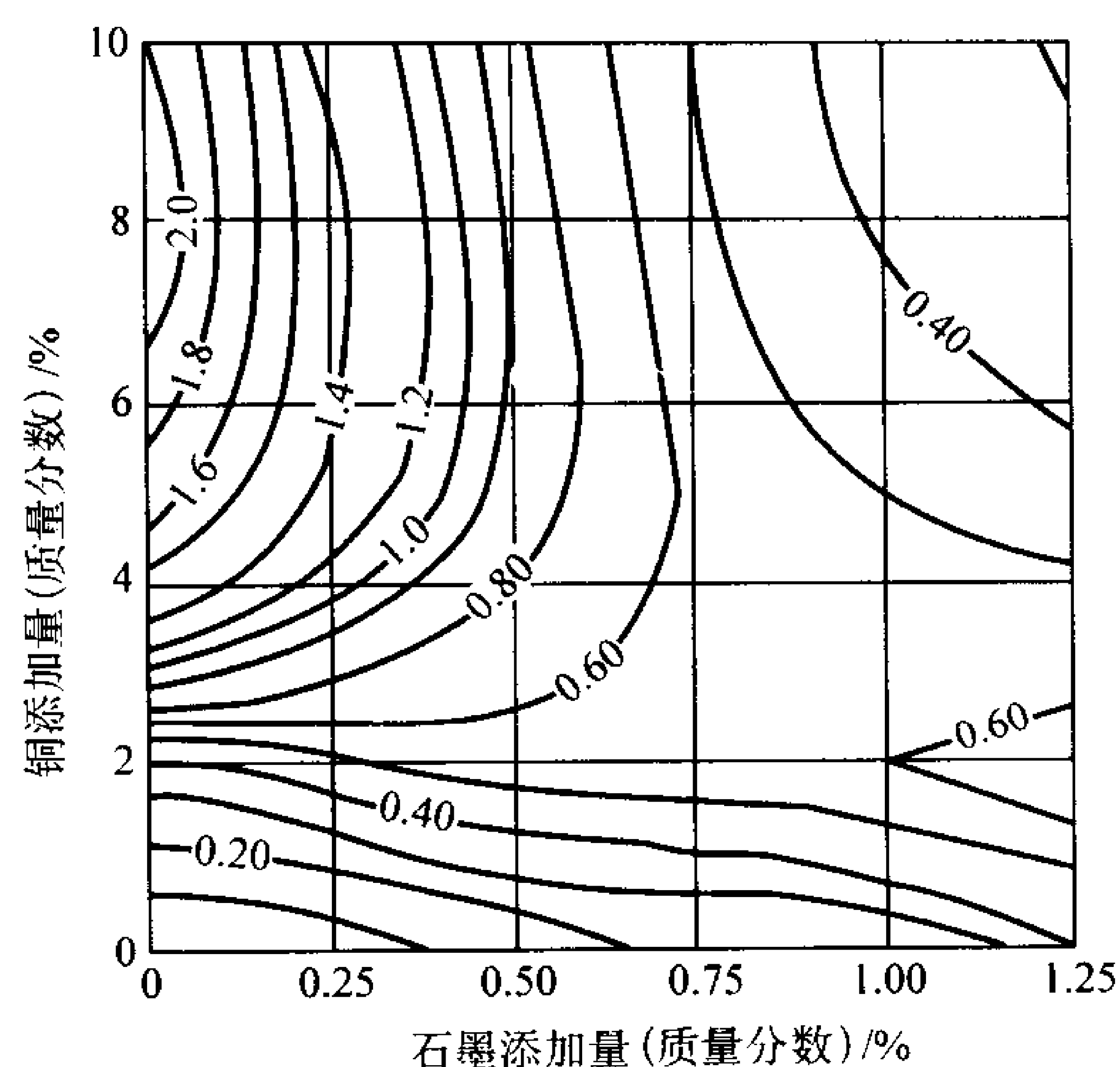


图5.3-23　MH100铁粉在烧结时的尺寸变化

图中数值表示对阴模尺寸变化的百分数。MH100铁在分解氨气氛中，于1 120℃下烧结了30 min，生坯密度：6.4 g/cm³

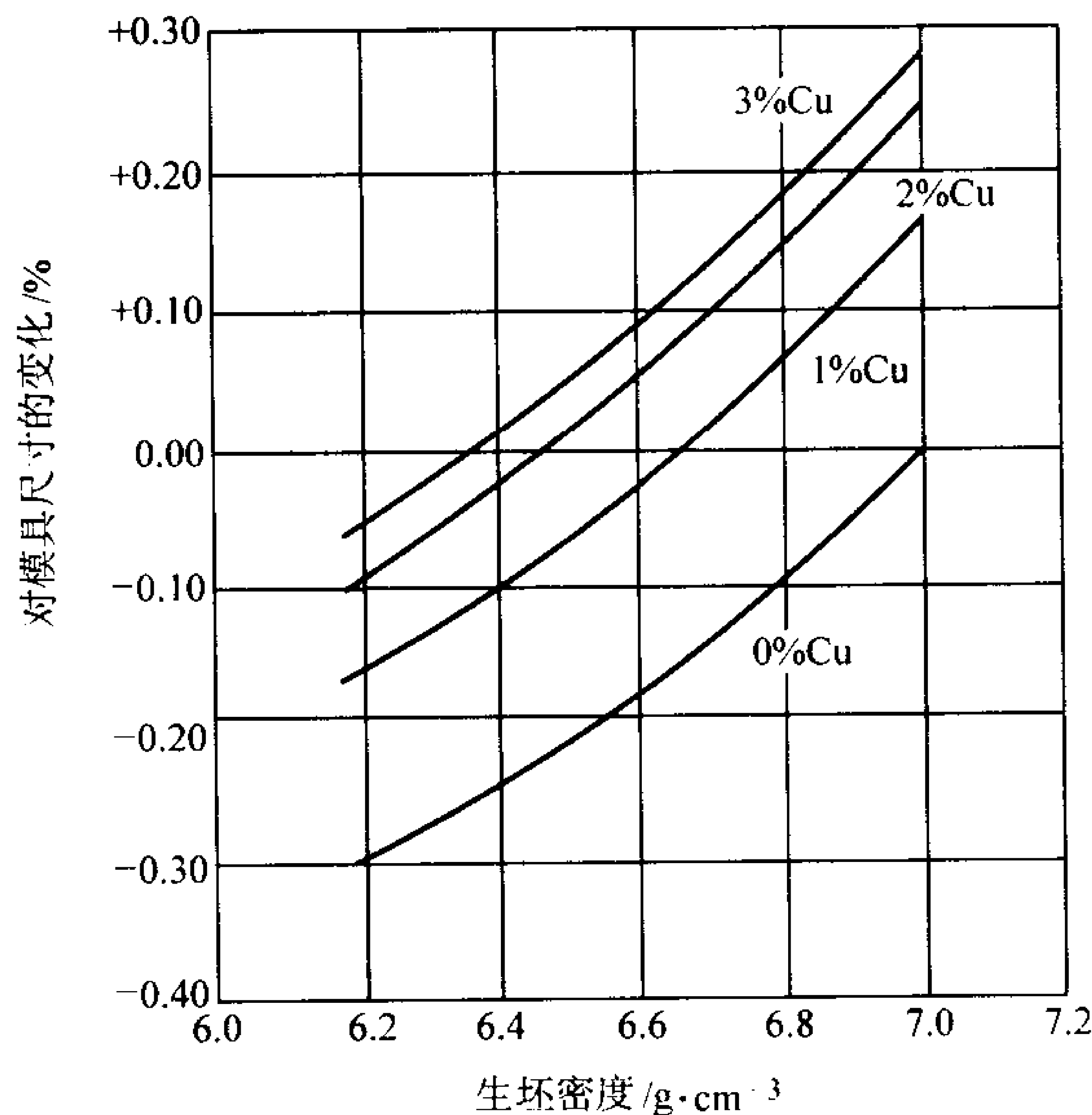


图5.3-24　ATOMET 28铁在烧结时的尺寸变化

在ATOMET 28铁粉中加入0.9%石墨，0.75%硬脂酸锌，铜含量如图所示。生坯密度范围6.2～7.0 g/cm³。在分解氨气氛中，于1 120℃下烧结30 min

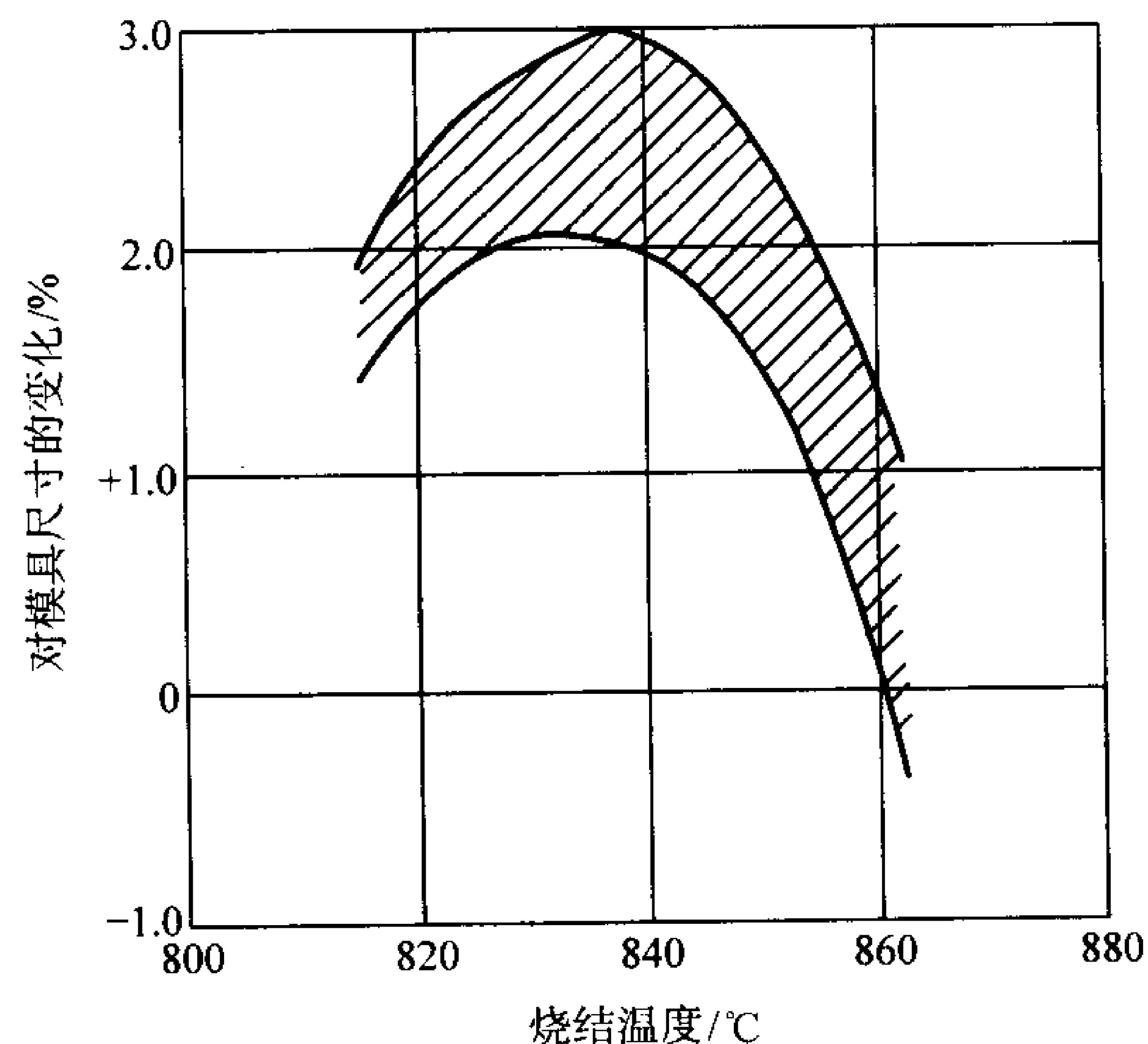


图5.3-25　90-10青铜烧结时尺寸的变化

PMB18预混合青铜粉，于氢气中，在不同温度下烧结15 min。生坯密度：6.3 g/cm³

经压制、烧结及复压到高密度的纯铜压坯，在氢气氛中退火时，含有的气体可能引起胀大或气泡。氢可扩散到与表面隔离的孔隙中。如果氢遇上残留的氧，会形成水蒸气，并产生膨胀和胀大。残存的硫或润滑剂的存在也会产生这种现象。因此，纯铜压坯开始烧结时，和在孔隙仍然为开孔时，应尽可能除去杂质。

(4) 热处理过程中尺寸的变化

在钢进行渗碳和渗氮处理时，在溶解碳和氮的区域吸收的碳和氮会造成胀大。淬火时，形成马氏体的区域会胀大，因此，如果小零件硬化处理到全部为马氏体，那么整个零件（内径及外径）都会向外膨胀。许多烧结钢制品具有适中的淬硬性，所以只有邻接表面的外部 3.2 mm 形成马氏体并产生膨胀。

中等或大型零件（截面 > 9.5 mm）淬火时，内部仍然是铁素体和细小珠光体，它们既不收缩也不胀大；而外表面的区域向外膨胀，内表面向里收缩。这种现象在表面硬化的铸锻零件也是明显的。因此，准确预测热处理过程中的尺寸变化是困难的。

(5) 水蒸气发黑

烧结的零件经常要在 540 ~ 595℃的水蒸气中处理 1 ~ 4 个小时，以用硬的黑色铁氧化物覆层填充孔隙并在表面生成一层覆层，这层覆层厚度均匀，类似于电镀层，约厚 0.002 5 ~ 0.005 0 mm。黑化的量可以用硬度测试和破坏性试验来控制；氧化物层过厚会减低冲击韧度。氧化层的厚度也可以用金相学上的抛光方法测量。

(6) 尺寸控制

表 5.3-7 示粉末冶金材料的典型尺寸公差，分别给出了烧结件、精整件、热处理件的公差。关于内外径间的同轴度，总的千分表读数 ≤0.075 mm 是允许的。孔间距离可大到 0.075 mm + 0.013 mm/mm。现在成形的齿轮能达到美国齿轮制造商协会（AGMA）标准 7 级，这主要受到孔对节径的同轴度的限制。若将齿轮固定在节圆上镗孔时，同轴度能达到 AGMA10 或 11 级。

表 5.3-7 粉末冶金零件的典型尺寸公差（长度除外） mm

材料	状态		
	烧结态	精整态	热处理态
黄铜	±0.089	±0.013	—
青铜	±0.089	±0.013	—
铝	±0.051	±0.013	±0.013
铁	±0.025	±0.013	—
铜 - 铁合金	±0.038	±0.025	±0.038
镍 - 铁合金	±0.038	±0.025	±0.038
不锈钢	±0.025	±0.013	—

注：≤12.7 mm 的尺寸，长度公差：±0.102 mm，切削加工或磨加工除外

其他生产工艺，诸如粉末冶金热煅、注射成形、高温烧结，产生的偏差都比表 5.3-7 中所示者大。粉末冶金锻件和高温烧结件的尺寸公差分别示于表 5.3-8 和表 5.3-9。虽然注射成形零件的线收缩率达 12% ~ 15%，但其公差范围仍为 0.075 ~ 0.10 mm。

(7) 进厂粉末尺寸变化的评定

表 5.3-8 粉末冶金锻造零件的公差 mm

参数	名义尺寸	公差
外径	50.8	0.13
外径	50.8	0.25
内径	38.1	0.20
厚度	25.4	0.38
花键	25.4	0.23
外径	95.25	0.25
内径	63.5	0.25
同轴度	95.25	0.10
圆度	95.25	0.10
厚度	15.8	0.25
外径	50.8 ~ 76.2	0.13
外径	25.4 ~ 50.8	0.10
外径	76.2	0.38
外径	50.8	0.13
外径	203	0.51
厚度	25.4	0.25 ~ 0.634

表 5.3-9 高温烧结态零件的尺寸公差 mm

材料	名义尺寸	公差
复合材料	25.4	0.05①
3Si - Fe	19.0	±0.08
4600	76.2	0.38
M - 2	70.3	0.61
低合金钢	22.2	0.08
Stellite 合金	25.4	0.03②

① 圆度；② 烧结体内径对心轴尺寸。

为保证烧结件的尺寸变化均一，对于各批新混合的粉末或原料粉，都要与内部的标准批量对照校核。于固定的密度和压力下，由标准的与试验的粉末批次压制成形 31.8 mm × 12.7 mm × 6.4 mm 的抗弯试棒，这二组试棒同时在实验室和生产的炉子中烧结。将长度 31.8 mm 的尺寸变化对照 ASTM 标准 B 610 进行核对。

虽然，由标准粉末制作的烧结试棒的尺寸变化可能和以前的试验不同，但可与进厂粉末制作的试验试棒的尺寸变化相比较以表明粉末特性的差异。试验批与标准批的尺寸变化都必须符合规定的范围（试棒长度的 ±0.1%）。也可用这些试棒来评定烧结件的强度与硬度。

3.2 密度测量

密度是质量与体积之比。对于给定的材料，烧结的程度、热处理和密度决定其力学性能与物理性能。例如，密度较高的烧结钢，其抗拉强度、伸长率、抗冲击值也都较高。压制的生坯，其密度也影响在烧结过程中发生的胀大或收缩。由于生坯密度不均匀，零件的胀大或收缩也不均匀，如像一薄壁青铜轴承在距二端等距离处有一低密度区。这导致在轴承长度中间的直径明显小于两端。为了严格控制尺寸，必须进行复压或精整。

如果能从实际零件上切取立方体或正圆柱体，则能测定线性尺寸，很容易计算出体积。根据零件的重量，就很容易

计算出密度。这样得出的结果，在理想条件下，和标准值相差为 0.04 g/cm³（5%）。除烧结的零件能直接成形为容易测量的形状以外（如长、高、宽分别为 31.8 mm × 12.7 mm × 6.4 mm 的抗弯试棒），这种测量线性尺寸的方法并不常用。

一般测量密度的方法都是根据阿基米德原理，即液体的流体静力产生的浮力与零件的体积成正比。这种测量方法在 ASTM B 328，MPIF 试验方法 42 及 ISO 2738 已经标准化。当将一物体浸入液体中时，液体便会对它施加一个向上的浮力，浮力等于物体的体积与液体密度的乘积。将一物体分别在空气中与悬浮在水中称量时，质量之差等于物体体积乘以水的密度。水的密度以近似1 g/cm³ 计算时，则

$$V = W_{空气} - W_{水}$$

式中，V 为体积，cm³；$W_{空气}$ 为在空气中的质量，g；$W_{水}$ 为物体悬浮在水中称量的质量，比实际质量小，因悬挂丝位于水中部分产生浮力，g；则密度为（以 g/cm³ 为单位）：

$$密度 = W_{空气} / (W_{空气} - W_{水})$$

对于含润滑剂 0.75%的未烧结的生坯，孔隙是密封的，水不会渗入生坯内部。对于这种零件生坯，用上述方法测定密度是可行的。这种方法同样适用于孔隙与表面不连通的材料（材料密度接近于理论密度者）。对于大部分相对密度在 70%与 95%之间的烧结材料，在水中称量时，水趋向于渗入到孔隙中。这会将水的浮力减小到最小（即液体施加的浮力作用于较小的体积），结果使计算得出的体积偏小。

这种偏小的体积会使测得的密度值偏高。水渗入到孔隙中，通常会伴随着从零件中冒出空气泡。若零件在水中测量后，擦去零件表面的水后再在空气中称量，就可得出有多少水渗入了孔隙中。尽管这不是一种标准方法，但体积可能近似等于从水中取出零件后在空气中的质量减去在水中称量的质量。

为了防止水渗入，三种标准测试方法都要求用油充填零件中的孔隙。在空气中称量后，再在真空下或浸在热油中进行浸油处理。油可防止水进入孔隙。所以，零件的体积是在孔隙中含有油的状态下，在空气中的质量减去含油零件悬浮在水中称量的质量。但应注意的是，所选的油必须不溶于水及加有润湿剂的水，同时选择的油必须具有优异的乳化分解性。

不管试样的密度如何，如假设水的密度为 0.997 g/cm³ 时，ISO 方法的精度为 ±0.25%。Moyer 评述过关于密度测试的精确方法的文献，并设计出一种方法，根据试样的孔隙度，其精度可达到小数点后 2 位或 3 位。基本测量仪器如图 5.3-26 所示。精密密度测量要求包括：

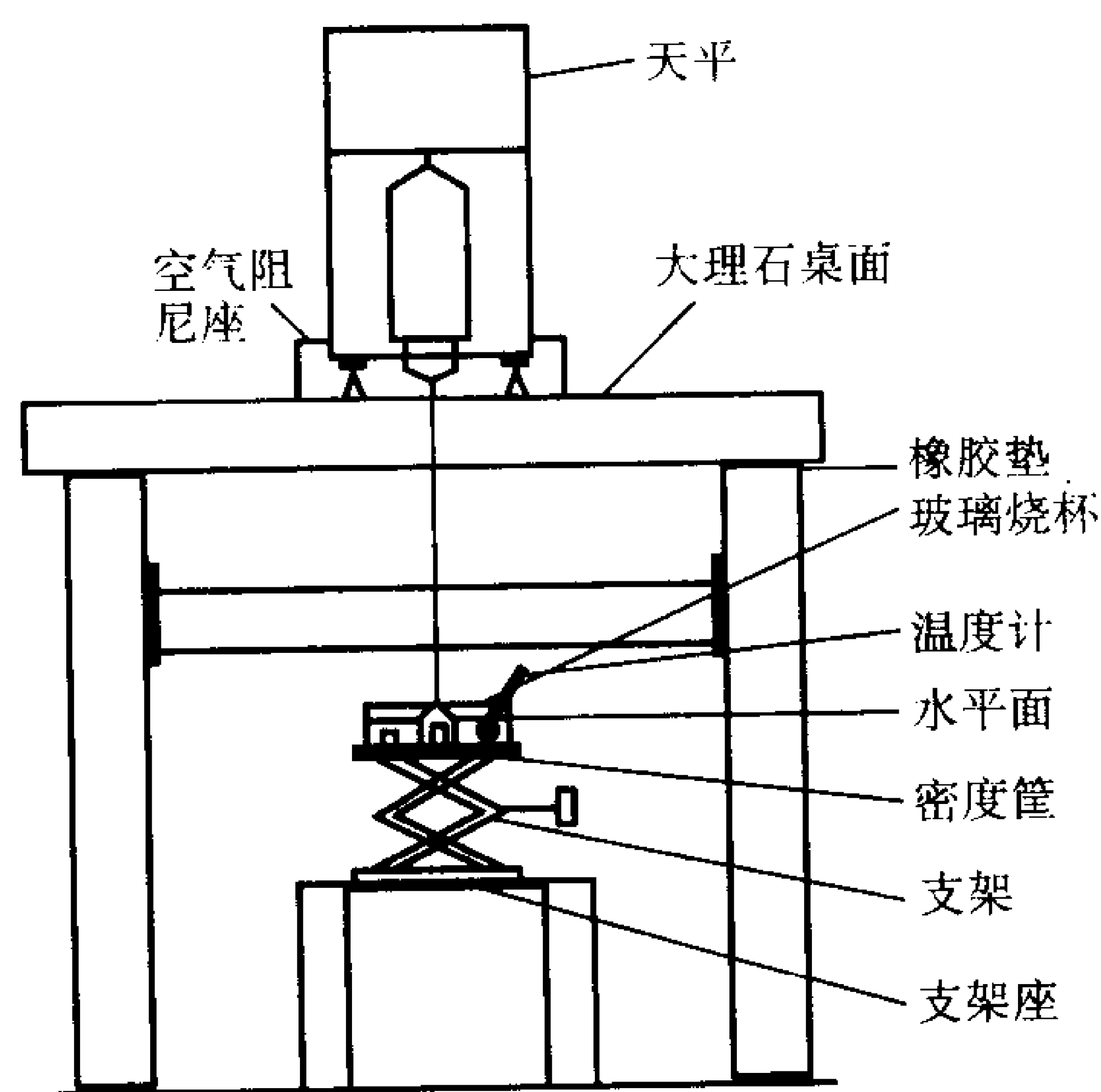


图 5.3-26　密度测量仪器示意图

1）称量天平的精度达到须接近 0.000 1 g；

2）无振动，环境不通风；

3）用校验已知精确密度（精确到小数点后 4 位）的物质的密度的方法来测量浸渍液体（水）的密度；

4）通过抵消烧结零件的热膨胀，将所有密度转换为 20℃时的密度；

5）使液面保持在悬挂线的固定高度处；

6）仔细清刷掉被测物体上的所有气泡。

Moyer 报道，对重 17 g、密度范围为 5.12 ~ 7.85 g/cm³ 的零件用上述方法，分别测试的标准偏差为 0.013 0 ~ 0.000 5 g/cm³。

为测定复杂形状零件从一点到另一点的密度变化，所用试样必须比 17 g 小很多。鉴于测量小试样误差较高，故推荐最小试样为 2 g。表 5.3-10 列出了由于称量误差而引起的密度误差，如果所有的试样称量都有误差，则会使密度误差最大化。一个 1 g 的试样，在精度为 0.01 g 的天平上称量时（ASTM B 328），平均密度约为 6.5 g/cm³ ± 1.05 g/cm³。

表 5.3-10　试样尺寸和称量误差对密度测量值的影响

天平精确度（称量误差）/g	重量如下的试样(6.50 g/cm³)的密度范围/g·cm⁻³		
	0.1 g	1.0 g	10.0 g
0.01	0	± 1.045 9	± 0.092 2
0.001	± 1.045 9	± 0.092 2	± 0.009 1
0.000 1	± 0.092 2	± 0.009 1	± 0.000 9

金相学评定密度是利用孔隙占有的面积分数进行的，因为此面积的数值与孔隙度的体积相等，从而就可得出烧结材料的密度。这不是一种标准化的方法，结果的精确性取决于金相学上能否准确确定孔隙度的面积分数。由于过度抛光或抛光不足，孔隙度的数值经常被放大或缩小。对烧结铁基材料的合适方法是：

1）用索格利特萃取或在空气或其它气氛中加热到 315℃，除去孔隙中的油与切削液；

2）用环氧树脂含浸孔隙，通常不会填满所有孔隙，但需要抛光；

3）把试样镶在环氧树脂、酚醛塑料或其他合适的介质中；

4）用 600 目的 SiC 砂纸湿磨；

5）用 2%的硝酸甲醇溶液腐蚀 1 min，以打开被涂抹的孔隙。

6）对于不大于 12.7 mm × 12.7 mm 的试样，在直径为 20 cm 的盘上，转速为 250 rpm 的条件下，手的压力由轻到重，用 1 μm 的氧化铝在 struers 毡布或等效的长绒布上抛光。这可打开孔隙并使之清楚显示出来。

7）用涂有 1 μm 金刚石颗粒的 struersM01 抛光布，手压由轻到重，抛光 3 min，使孔隙恢复到实际面积分数，每个试样的金刚石研磨膏用量为 20 mm。

8）在直径为 20 cm 的抛光圆盘上，于转速 125 rpm 下，使用涂有 0.05 μm 氧化铝颗粒的长绒布，于轻压下最终抛光 30 ~ 60 s，适于使用自动抛光机；

9）清洗、干燥并在显微镜下放大 200 倍观察未腐蚀的试样。

一个简单的人工估计孔隙面积分数的方法是，使用在放大 200 倍的条件下，对试样拍摄的 100 mm × 120 mm 的照片。在透明的乙烯膜上绘制 13 × 17 的细黑线方格网，网格间距为6.4 mm，这样网格上有 221 个交叉点。把这张网格图罩在照片上，如果交点刚好落在孔隙上则加 1，落在孔隙边缘则加 1/2，最后计算有效交点的总数，那么面积分数就可以用

下式算出：

$$Ap=(221-Np)/221$$

式中，Ap 为孔隙的面积分数；Np 为覆盖在孔隙上的有效网格交点的个数。

对一般铁基材料，其理论密度为 7.87 g/cm³，估计实际密度为

$$\rho=(1-Ap)\times 7.87\ g/cm^3$$

实验室中这种方法可精确到 ±0.1 g/cm³ 左右。随着电视显示设备应用到金相学上与定量金相学的运用，已经能够快速测定孔隙的面积分数。不过，在这种方法中金相试样的准备非常重要。

3.3 表观硬度和显微硬度

与铸锻材料零件相比，多孔性材料在硬度测试方面变化范围较大。压头刚好压入孔隙或孔隙群处时通常就会产生这种效果。因此，测定硬度时，除了要舍去任一个明显高和低的读数外，至少还要取5个一致的读数。然后取这5个读数的平均值。

鉴于大部分发布的数据都是标准的硬度值，因此供需双方必须商定特定值或最小值。双方还必须商定在零件上测试硬度的区域。5个或更多一致读数的平均值必须符合标准硬度，而不是任一单个读数。推荐的准确测量用的标尺如表5.3-11所示。

表 5.3-11 常用硬度标尺

材料	烧结件的硬度标尺	热处理件的硬度标尺
铁	HRH，HRB	HRB，HRC
铁－碳合金	HRB	HRB，HRC
铁－镍－碳合金	HRB	HRC
预合金化钢	HRB	HRC
青铜	HRH	—
黄铜	HRH	—

与铸锻材料不同，硬度高并不意味着抗拉强度高。如前面已经讨论过的，在烧结的铁－碳材料中含15%～30%细珠光体时，能提高其抗拉强度。鉴于粉末冶金钢的淬透性低，因此硬度应根据经实际使用证明适用的零件来规定。

尽管尚未得到广泛使用，但HRB标尺与硬质合金球压头相结合可用来测试和控制淬硬的零件。使用HRB直径1.58 mm的球，数据分散性最小，使用范围可高达120 HRB。

多孔性材料的显微硬度最好用努氏硬度计或金刚石角锥形硬度压头，在负载为100 g或更大的条件下测定。雾化铁粉颗粒的孔隙度极小；适宜于用努氏压头测定。它的压痕很浅，仅偶尔受到压入未发现的孔隙的影响。必须小心制备试样表面（见本章“粉末冶金材料金相学”）。金刚石角锥压头非常适合于铁制品，因为铁制品内部含有许多细小孔隙。鉴于压入深度较深，因此金刚石压头角锥经常碰到隐藏的孔隙。在MPIF标准37中涉及了表面渗碳层深度的显微硬度测定与测量。

检验回火的钢制品时，建议先用2%的硝酸甲醇溶液轻微浸蚀6 s。在1 000倍显微镜下观察到的细珠光体呈未被溶解的黑色，马氏体呈浅色而细小的或不明显的片状或针状（见图5.3-27)。这种浸蚀程度可提高测定的金刚石压痕的清晰度与对比度。随后的较深的浸蚀可清楚地显示出针状马氏体与任何残留的奥氏体或碳化物，建议随后的浸蚀用4%的苦味醇液浸渍15 s。

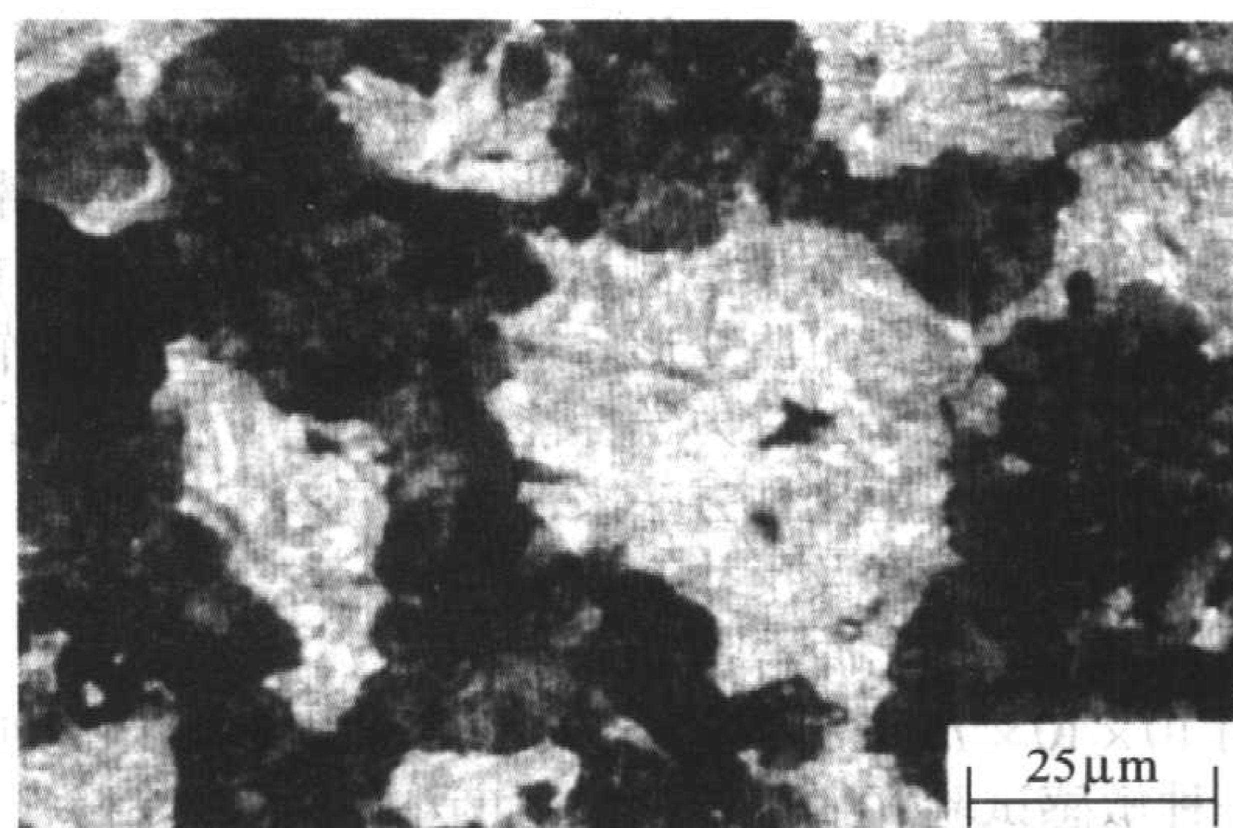


图 5.3-27 淬硬与回火的 Fe－0.8C 合金的照片
亮区为马氏体（60HRC），暗区为细珠光体。
4%苦味酸酒精溶液浸蚀

对于烧结钢制品的显微硬度测定，必须小心选择测试的显微组成和确定硬化层。例如，在经渗碳与淬火处理的含0.3%C的镍钢试样中，在心部可看到马氏体、细珠光体、铁素体及富镍区。富镍区可忽略不计。表面层差不多全是马氏体和一些细珠光体。如果将HRC 50定义为表面层深度的界限，则低于HRC 50的细珠光体群的存在好像表明硬度读数取自表面层以下，可将表面层定义为按面积马氏体小于50%处或硬度低于等同HRC 50处。比较起来，测定无孔隙铸锻材料的硬度时，压出的压痕需要使用较大的负载，其显微组织的平均值与精确定位测定的HRC 50相等。而在粉末冶金钢中，得到的结果是孔隙与其它相的平均值。

如用500 g的洛氏硬度换算表，当转换为HRC时，使用轻负载（<100 g）会产生误差。一种方法是通过从几个洛氏硬度标准块上切下薄片，一片片进行校准，其硬度范围为HRC 20～60，并用金相学方法镶在工作面上。将这些标准块小心抛光，使可直接对HRC和压痕长度之间进行标定。当将这种标定制成图表时，可取一个未知的试样，测定在100 g负载下测定的硬度压痕的长度（线性单位），将线性单位转换成HRC的值即可。

3.4 力学性能测试

（1）拉伸试验

MPIF标准10描述了拉伸试验的试样。拉伸试样包括扁平的不经切削加工的试棒或切削加工的圆形试棒。不经切削加工的扁平试棒倾向于夹紧滑动，或在标距区内断裂。

为使测试有意义，证明试棒没有微观分层很重要。因此，对它要仔细进行金相学评定。高质量的试棒是用高生坯强度粉末以固紧的阴模（890 kN额定压力）和阴模出口有较大梢度，及可能的话在上模冲保压下（脱模）成形的。415～1 380 MPa的高成形压力会增强微观分层的形成。

对于所有试棒，都需要确定烧结或硬化中实际上都没有引起渗碳和脱碳。如果试棒是经过热处理的，则在试验报告中应注明表面和内部的微观组织，因为多种粉末冶金钢的淬硬性低。

对于经过热处理的材料，未经切削加工的扁平试棒夹持时趋向于滑动。用切削加工的试棒测定的数据较准确。与模压的试棒相比，切削加工的试棒的表观抗拉强度增加≤50%。即使是切削加工的试棒，一些经过热处理的材料，其伸长率都很小，在永久变形达到0.2%之前就已失效。

（2）横向断裂强度

横向断裂强度试验是用31.8 mm×12.7 mm×6.4 mm的试棒，以简支梁的形式进行的。理论上，这种试验只对完全脆性的材料才有效，并且测量的是外部纤维的断裂强度。对于多种烧结钢来说，可认为其横向断裂强度等于极限抗拉强

度的2倍，但这只是个近似值。

横向断裂强度测试对于比较和评定材料强度非常有用，即使是在断裂前试棒就已产生弯曲。最好选用这些试棒，因为其成形和烧结非常方便。测试速度也比使用拉伸试棒快。热处理时，试棒不会扭曲变形。这种测试方法主要用作质量控制的工具，以确保保持力学性能的最小值。在粉末冶金零件生产过程中，常用这种方法来评定进厂粉末的性能，诸如压缩性、烧结体强度及尺寸变化。

(3) 无凹口夏比冲击强度

用10×10×76 mm的成形试棒进行冲击试验。无凹口试棒是一种敏感试验，适用于冲击强度小于14 J的材料。试棒撞击一般是对着成形时与阴模接触的表面。

(4) 验收试验

证明烧结零件强度的最常用的方法是使零件受力失效的力学试验。用鉴定试样或首批产品来确定期望的强度值，并将这些数据纳入零件的设计规范中。

测试齿轮时，要去掉几个齿，将齿轮装在夹具中，按预定的方案，对零件留下的齿加载。记录齿断裂时的载荷，为使测试结果有意义，破坏试验必须模仿工作时使用的载荷。

也常用落重或冲击试验来评估材料。落重试验不仅用来评估材料取舍，还用这种试验来研究在可接受的水平之上和在报废值之下的影响。当零件没有破坏时，就可将加载一次一次地增加到材料破坏。因此，如果载荷 P 未能使零件破坏，对于下一次冲击就可使用 $1.05P$。

3.5 裂纹探测

可用各种方法进行裂纹探测，诸如力学测试法、金相法、颗粒过滤或磁粉检测法等。有希望用于粉末冶金的无损检测方法还有电阻率测试、涡流和磁桥测试、磁粉探伤、超声波测试、X射线照片、气体渗透性测试、γ射线密度测定。这些测试方法的使用范围及优、缺点见表5.3-12。

表5.3-12　由Ancorsteel 1000B粉末、与0.75%碳、0.75%Acrawax C制备的烧结态FN－0208合金试样的特性

烧结时间 /min	最终密度 /g·cm^{-3}	超声波速度 /mm·μs^{-1}	屈服强度 /MPa	抗拉强度 /MPa
5	6.26	3.95	145	180
15	6.27	3.98	140	180
30	6.27	4.06	155	210
30	6.29	—	—	—
30	6.45①	4.42	—	275
45	6.48	4.35	185	265
5	6.76	4.56	200	310
15	6.74	4.63	210	305
30	6.74	4.69	220	330
30	6.77	—	—	—
—	6.81①	4.88	235	380
30	6.75	4.69	220	315
45	6.89	4.83	230	365

①　二次压制。

当零件生产者开始采用较高的压制压力力求达到高密度、高性能的粉末冶金钢时，在压制与脱模时零件生坯的缺陷就多起来。粉末冶金零件压制成形时，适当的调整压机是防止产生裂纹的关键。带凸缘的零件中直径虽有所变化，但毂和凸缘的密度应该近似相等。密度不等就会导致粉末从一个零件台面移动到下一个台面，从而产生剪切裂纹。这种裂纹产生在毂和边缘相连处的表面和且压制方向成45℃。调整压机时，应使毂和凸缘的密度尽量相等。应该采用高生坯强度粉末，和零件脱模时使压机在零件顶部保持小的反向压力。

(1) 力学验收测试

对烧结零件的试样进行破坏性试验，以确定可疑裂纹的存在问题—例如，将毂与凸缘撑开，这时除产生剪切效应外，还要在裂纹处产生一些拉伸作用。这样，一些解释不清的读数的出现就表明有初始裂纹存在。

(2) 金相学

可用低倍双目显微镜来探测零件直径变化处的裂纹。金相学是一种比较耗时的方法。在与压制平行的方向从零件上切取试样。将试样镶好并仔细抛光至开孔和裂纹暴露出来时，细小裂纹就容易看出了（如图5.3-28所示）。

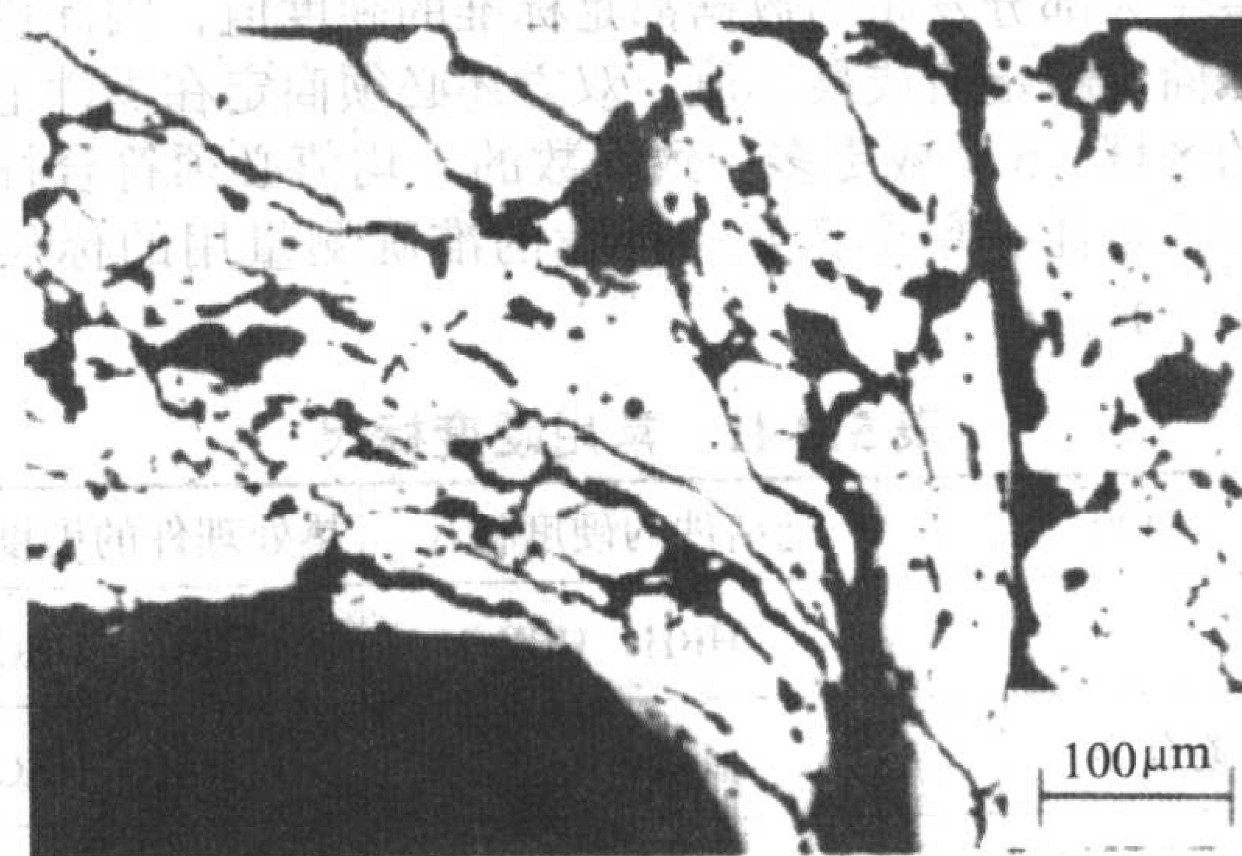


图5.3-28　在水平法兰与垂直毂接合处的裂纹和未连接颗粒是在压制过程中产生的剪切造成的

(3) 液体渗透剂探测裂纹

用液体渗透剂探测时，在零件表面涂一层有色的或发荧光的渗透液体，这种液体将充满裂纹与孔隙。然后，洗去表面的液体，裂纹中就会残留下渗透剂。再在表面涂一层显色粉末，起吸收纸的作用。渗透剂离开裂纹和被裂纹附近的显色剂吸收掉。通过颜色对比或用紫外线照射下的荧光，就可以观察到裂纹迹象。大部分烧结零件表面是多孔性的，在所有区域都吸收和释放出相当多的渗透剂，所以不可能在孔隙度的背景下分辨出裂纹。

在工场设置的染料渗透剂设备通常只用于检查工具与机器零件的裂纹。这种染料不能择优存留于粉末冶金零件的裂纹中，因为孔隙的半径和裂纹的半径差不多相同。然而，它却可用于零件生坯，因为零件生坯的表面通过金属粉末对阴模壁的涂抹和通过在表面形成一薄层干粉润滑剂，从而是密封的和液体不能穿透的。横穿表面的裂纹可能在这一层上形成可被着色渗透剂探测到的缝隙。

(4) 过滤颗粒探测裂纹

过滤颗粒探测裂纹法是一种有专有权的方法，这种方法是：把被测试样浸入含发荧光颗粒的悬浮液中，当流体进入时，将颗粒过滤出来和聚集在裂纹表面附近。在不可见光下，裂纹清晰可见。在用这种一步探测裂纹的方法检查预烧结的硬质合金坯料中的裂纹。

对于具有开孔孔隙的未烧结的零件生坯，这个方法也可应用。但密度不能太高，而过多的润滑剂会堵塞孔隙。这种方法可成功地应用于预烧结的多孔性的硬质合金坯料，这表明它也适用于具有液体能进入的开孔孔隙的粉末冶金烧结零

件。小的裂纹荧光明亮，而大裂纹与周围的发荧光的表面相比较暗。

（5）磁粉探测裂纹

已磁化的零件，当磁场穿过裂纹时，磁场会发生突变。当干或湿的磁性粉末通过零件时，零件表面的任何漏磁场都会吸附住铁颗粒。用肉眼或用发荧光颗粒上的不可见光都能看到聚集在裂缝上的这些颗粒。

也可用这种方法探测表面附近的一些裂纹。然而，未烧结的零件生坯的接合没有达到能够承载磁通量的程度，因此不能使用这种方法。粉末冶金生产商和汽车制造商将磁粉检测法成功地应用于检验中等密度的烧结汽车零件已经很多年了。通过使用数字图像法有可能实现检测过程的自动化。

（6）直流电阻率试验

导体内的电场会产生电流，它会受裂纹和孔隙等结构不规则性的影响。图5.3-29所示电路是用来测量在两探针电极之间的局部电流场中的电压降的情况。这种方法也已经用于检查实验室试样中籽晶的缺陷。它也已成功地应用于烧结钢零件的生产。

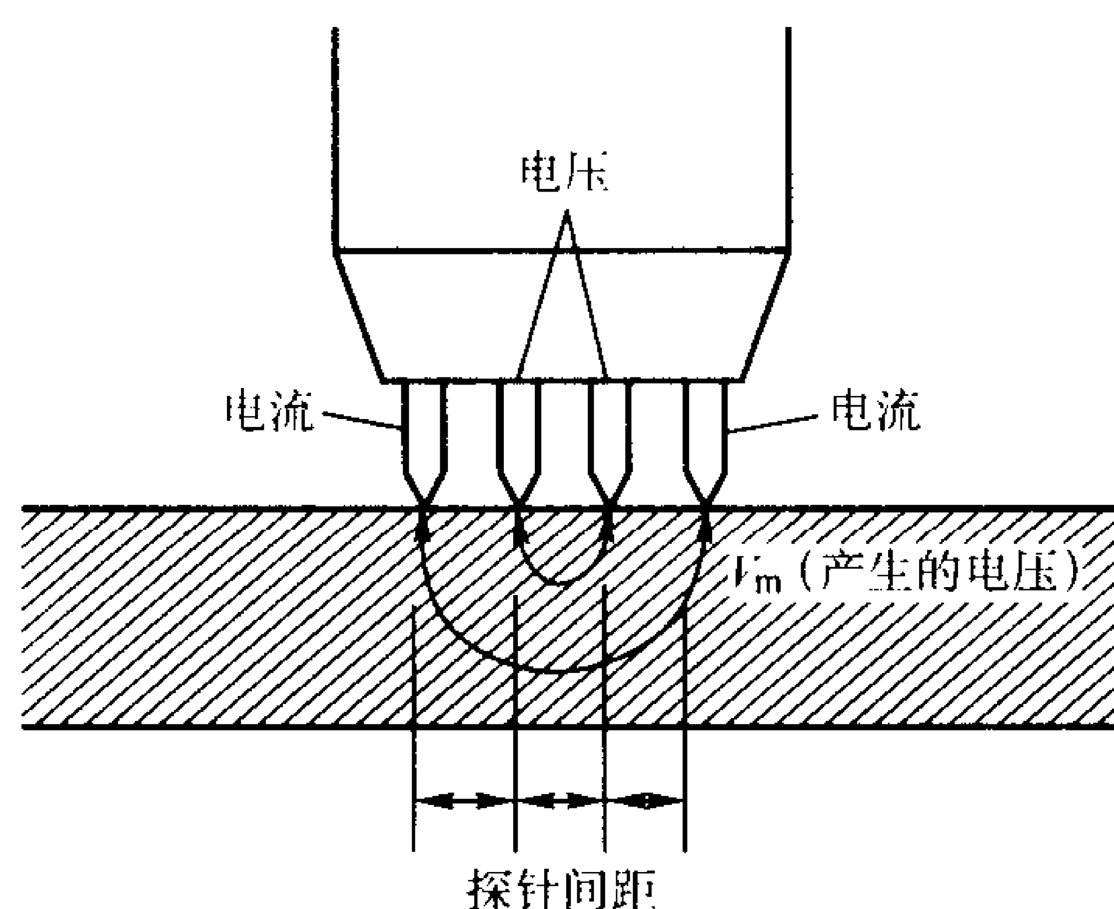


图5.3-29 用于电阻率测试的4点探针示意图（外部的探针是电流导线，内部的探针是电压导线）

直流电阻率测试可用于任何导电材料，而不只局限于铁磁材料。尽管还需要深入研究，但对未烧结的和烧结的粉末冶金零件的无损检测来说，电阻率测量可能是一项有前景的技术。除了检测零件生坯的裂纹和零件与零件间的密度变化外，研究表明，还可以检测出由于在烧结过程中贫碳恢复发生的电阻率变化。电阻率测试近来还用于筛选没有完全转变为马氏体的热处理零件。另外一项研究得出了相对密度/传导率的关系，认为可用电阻率测试快速检查局部密度的变化。和使用超声波一样，也可用电阻率检查将多孔性钢的弹性模量与韧性进行分类。

（7）生坯的孔隙压力断裂试验

一种新奇的试验可用来检测生坯脱模时产生的裂纹。在零件的一个角或某一部位周围形成压力密封（凭经验判断在这些地方很可能产生裂纹）。用图5.3-30所示之类的夹具，使该部位的压力增至3.5 MPa。如果有裂纹存在，裂纹中的气体压力足够使裂纹在零件中沿其他途径扩展。可将这类方法归类于验收测试而不是无损检测。

可用这种测试对烧结零件进行无损检测。在减小的压力下，可测量加压区域的气体渗透性，透气性高就表明有裂纹或低密度区存在，如图5.3-31所示。

3.6 超声波检验

固体的许多特性可以根据声波在其中传播的性状来确定。将超声波信号投射到试样的一个表面上并按一定的衰减速率进行传播。衰减的速率决定于材料的密度、弹性模量及连续性。

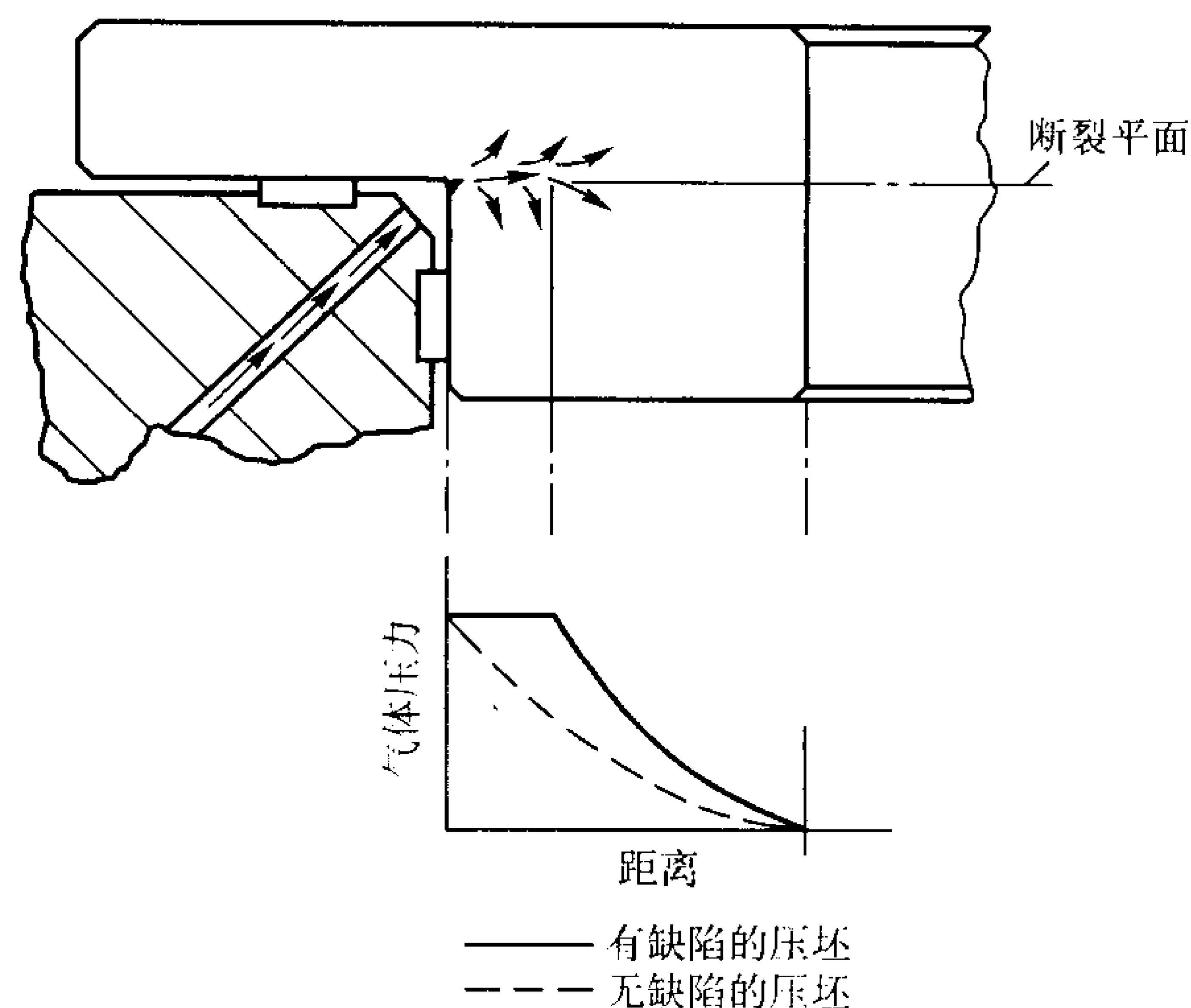


图5.3-30 在零件生坯上进行的孔隙压力断裂测试图

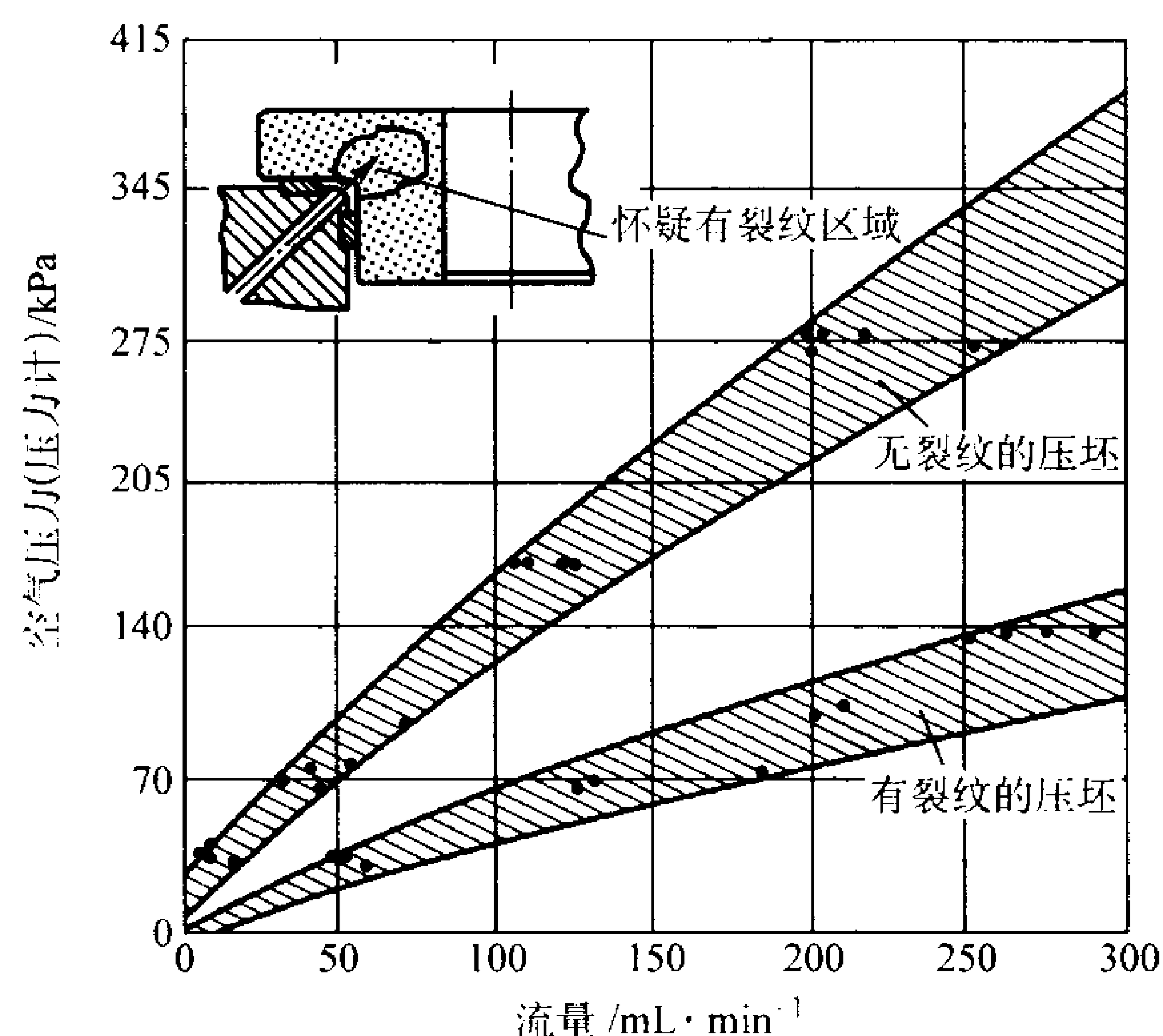


图5.3-31 利用气体渗透技术进行有缺陷压坯检验的示意图

1）生坯 入射信号的极端衰减问题，似乎阻碍了用超声波技术测定生坯的特性。假如，1～20 MHz的信号在8 mm厚的添加有0.2%石墨的雾化铁粉压坯中传播，信号的衰减使之不能进行后壁的反射波测量。发现密度影响传送强度，相对密度为95%的试样使之在整个测试频率范围内可进行某种程度传播，而相对密度为87%的试样却完全抑制入射信号。还表明，零件生坯中的超声波速度是高度各向异性的，并且试验的再现性很差。

2）烧结的零件 在烧结的零件中，声波的速度及其谐振频率与密度、屈服强度及抗拉强度有关。用粉末冶金碳素钢试样进行了一系列试验，发现和在粉末冶金零件生产中快速检查烧结程度的很相近。另外一项工作论证了多孔性零件中声速和抗拉强度间的关系（图5.3-32）。资料也证实了粉末锻件具有同样类型的关系。

发现烧结的零件可传送超声波，并在压制方向波速最高。图5.3-33表示烧结试件超声波传播速度的各向异性。另外还发现在椭圆形试样的长轴和短轴方向的音速不一样，这些结果表明在不同的粉末批量和试样组之间是可再现的，速度的各向异性随着密度的增高而减小，密度大于6.85 g/cm³时即将消失。

试棒中的超声波速度和极限抗拉强度或拉伸屈服强度间的关系如图5.3-34所示，图中所示为烧结态0.65%C的碳钢的这种关系。表5.3-12给出了导致不同拉伸特性和超声波速

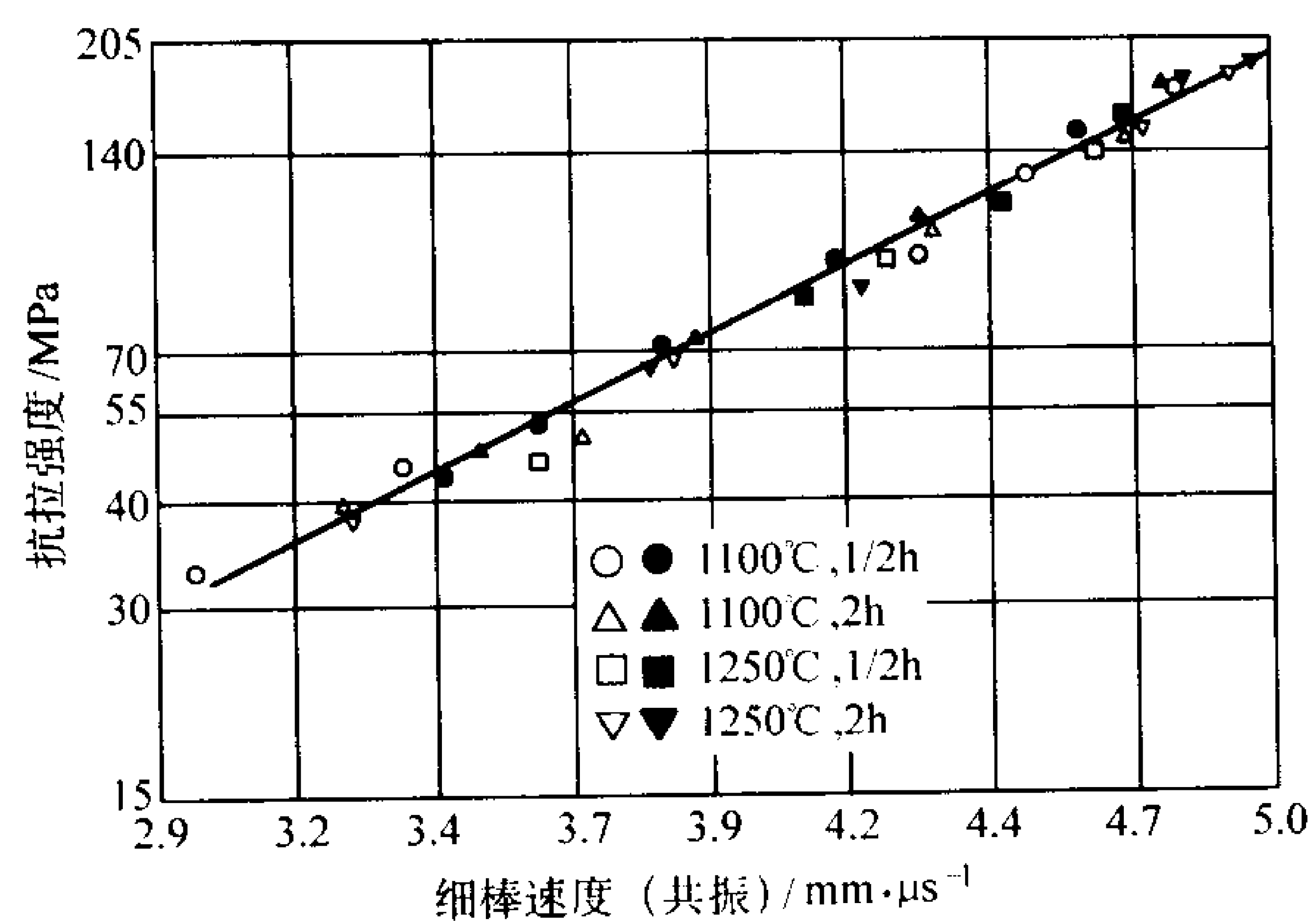


图 5.3-32 烧结钢的超声波速度和抗拉强度的关系图

空心符号：氢中退火铁粉；实心符号：未退火铁粉

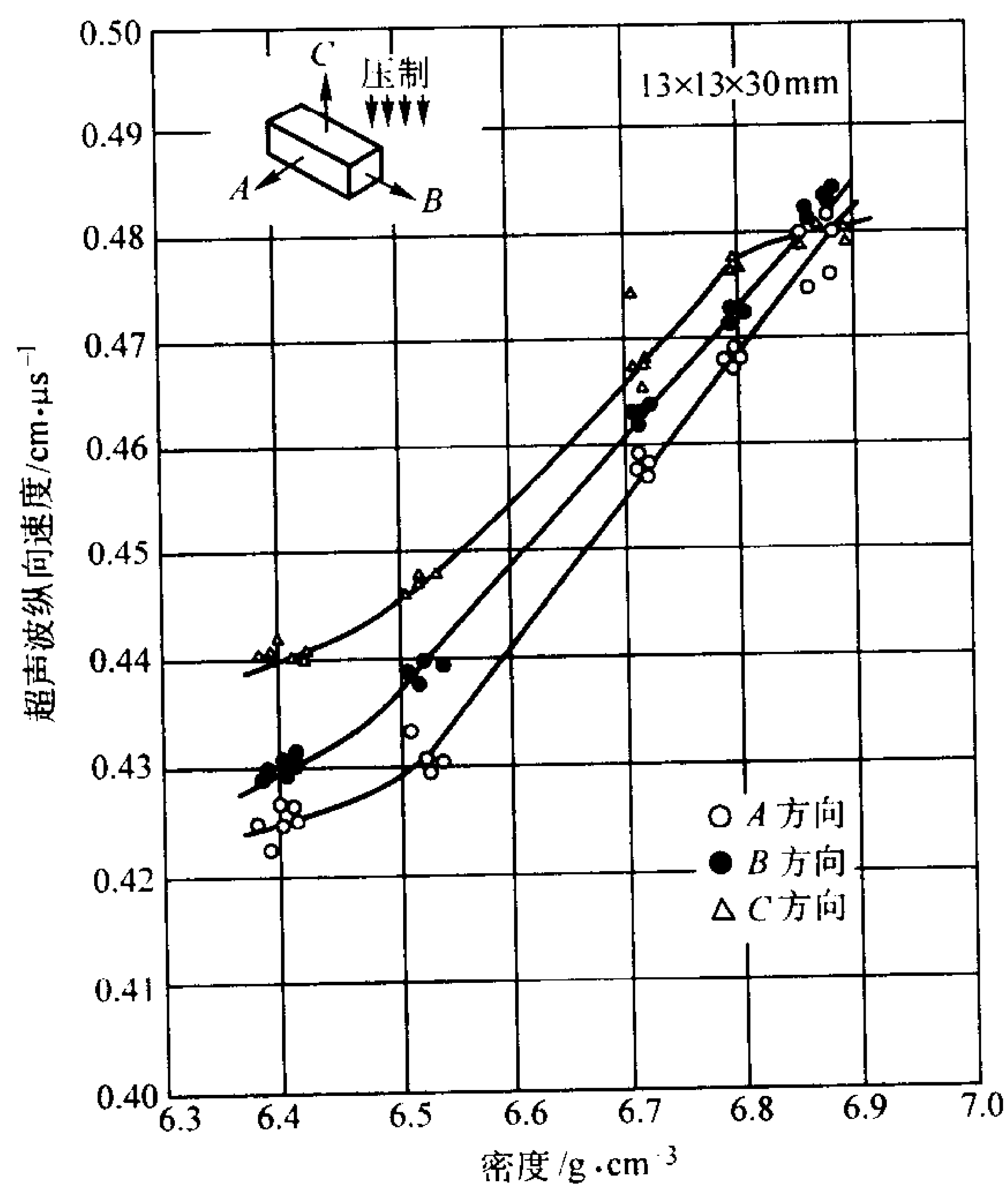


图 5.3-33 烧结体的横向断裂强度棒中的超声波速度的各向异性图

度的烧结时间与密度。对一具体零件使用类似数据，很容易测定超声波速度，从而确定烧结状态或力学性能。这种方法能否检测裂纹和其他缺陷，还要再看一看。

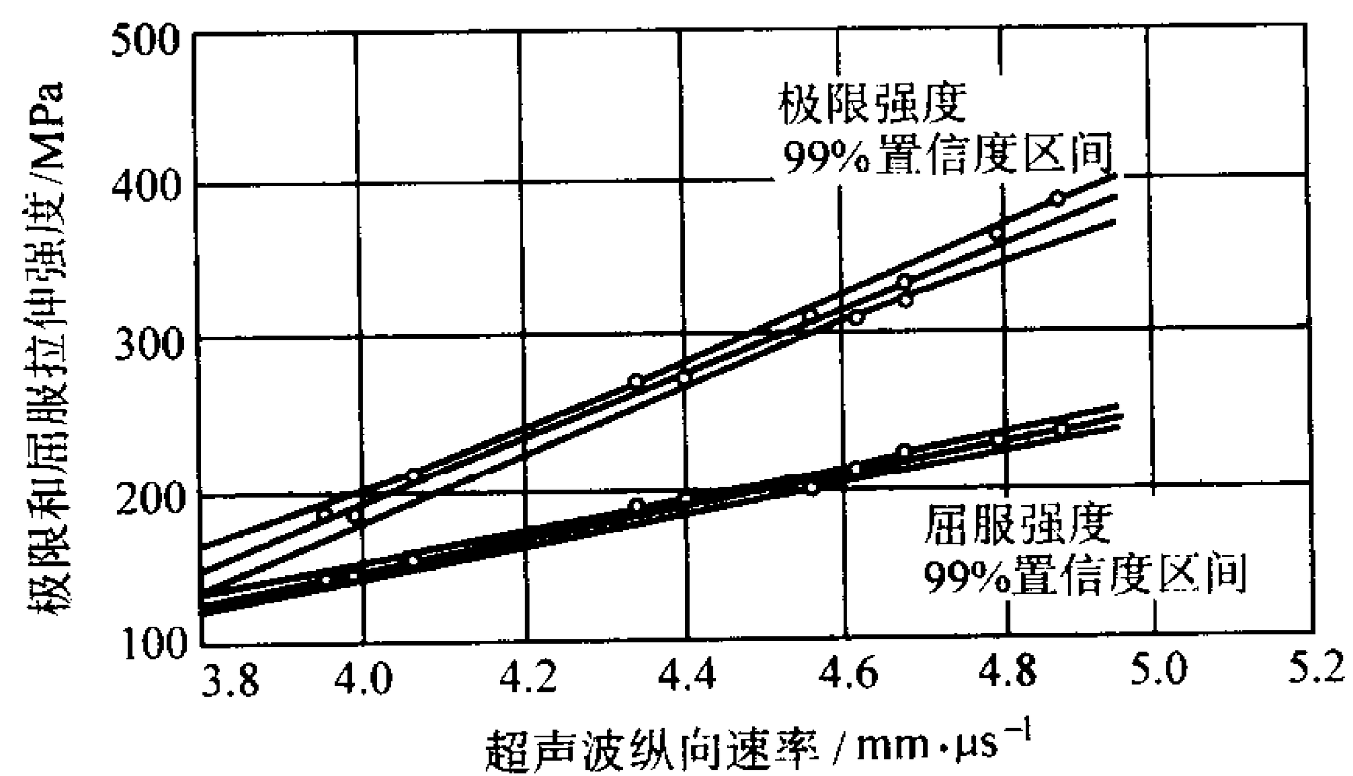


图 5.3-34 超声波速度和海绵钢 1000B 的强度的关系图

编写：贾成厂（北京科技大学）

第4章　粉末冶金材料金相学

粉末冶金材料学的内容非常丰富，所以有必要提供不是针对具体材料的“金相与显微组织”的相关技术与信息。粉末冶金材料与锻造金属的主要差异在于孔隙的数量。烧结材料一般具有50%以下的孔隙度，这一特点不仅影响着力学性能，还反映在金相制备和显微组织中。观察显微组织时，了解试样的制备方法与步骤是非常重要的。正确的金相制备在分析烧结材料的显微组织结构中很重要，因为孔隙形状与数量在判断烧结材料的强度与其它性能中同等重要。

大多数烧结试样金相样品制备过程中，孔隙在切片研磨以及粗抛光中被涂抹。适当的抛光会打开被涂抹的孔隙，显示出它们的本来形状和面积百分比。普通金属材料所使用的常规金相方法一般没有考虑孔隙，不能完全满足粉末冶金材料的需要。必须用图像分析来确定孔隙数量，从而简易地进行局部密度测量。适当地制备试样，能够使孔隙的面积百分率与孔隙的体积百分率相等。而这些又必须与实际测得的密度相一致：$V_d=(P_d-M_d)/P_d$。这里 V_P 是孔隙的体积百分率；P_d 是理论密度，M_d 是根据 ASTM B 328 测得的密度。

如果试样的相对密度是80%，那么20%的面积会出现孔隙。冷压和烧结工件通常是内部密度稍微大一些，因为颗粒间的摩擦会导致压力损失。但是，于大约370℃下在模具中通过粉末冶金锻造而成的工件具有冷硬表面，其密度比热锻件低，内部较软。

在冷压坯的烧结过程中，原始粉末颗粒边界消失，产生孔隙，这些孔隙会长大。在压制态零件中，粉末颗粒界面呈灰色细线。烧结进程可以使这些边界消失。初始粉末颗粒边界类似于伸长的圆盘状，孔隙具有非常尖的角。这些是产生极高应力集中的部分。初始粉末颗粒边界之间实际上没有连接。正确的试样制备要求根据细的、灰色的边界来辨别残留的原始粉末颗粒边界，这些边界经常会出现在粉末颗粒边缘和研磨及抛光时涂抹的孔隙之间。所以，制备不当的具有涂抹孔隙的试样往往会被判定为欠烧结。在进行显微硬度测试时，孔隙可能导致不正确的测量结果。粉末冶金材料的显微硬度试验的信息见本章“粉末冶金零件的试验与评定”。

镶装的烧结零件中的开孔孔隙可能会存留水（湿气）。在浸蚀过程中，这些水可能渗出，从而造成生锈。水也腐蚀某些烧结材料。水可能蒸发，然后在显微镜的物镜上凝结，形成雾状图像。浸蚀剂会引起类似的问题。开孔孔隙还可能存留磨料，使试样表面产生划痕。用环氧树脂密封这些孔隙可以缓解这些问题，但需要相应的技术。

粉末冶金材料中可看出的许多重要的组织是由孔隙和组成合金的元素粉末混合物所构成。这些混合物并非都能形成均匀的、扩散良好的组织。但这种不均匀性并不一定有害，如在有些镍钢和扩散合金化钢中可能会有好处，因为较柔软的富镍相能够增加冲击强度，减小韧性对抗拉强度的影响。因此，辨认何种场合非均匀性组织有利很重要。孔隙能够使增碳和氮化气体渗透到烧结钢零件内部，导致在碳钢上的难以确定的渗碳层和300系不锈钢氮化。粉末冶金钢通常锰含量较低。当低合金钢是由镍与碳的元素混合粉制备时，淬透性比完全致密的低合金钢要低。而在由锻造或者金属注射成形制成的完全致密的预合金钢中，不存在淬透性的问题。

1　试样准备

通过对试样作照片记录，对于金相研究是很有用的。这可借助手持的偏振相机方便地进行，例如 Mqcro 5 SLR，它会在0.2～3X范围内成像。或者使用一台数码相机。

1）试样磨片　通常有必要从零件表面检查到内部，这样便要制作从顶面到底面的切片（在纵向）试样。试样表面易因下列因素而改变。如：①烧结气氛，如钢会脱碳；②在熔渗时为纯铜封闭或滚磨时封闭；③钢的元素混合粉引起的低的淬透性。各处密度也可能不同。在烧结过程中，零件底端与顶端周围的气氛不同，内部比外表面更多地受到烧结气氛保护。熔渗的零件有某些产品在熔渗剂进入处会发生腐蚀或粘附铜合金。

模具设计或者压机调节不当都会引起零件在不同台面处产生裂纹及分层，例如在毂和凸缘之间，低密度区域通常位于凸缘下面。如果一个零件的某些区域过度压制，或者若没有正确的出口锥度，则在脱模时可能产生显微裂纹。这些显微裂纹通常与模冲端面平行（垂直于压力方向），这在纵截面中很容易看出。在表面渗碳的齿轮中，表现齿的平面图的截面也能表明渗层的深度及齿是否全部淬透硬化。因此，粉末冶金零件中潜在的缺陷会影响切片平面的选择。

因为在打开粉末冶金零件上的涂抹的孔隙时存在困难，所以推荐使用较小的切片。一个容易抛光的试样尺寸小于12 mm×12 mm。较软的磨轮能够控制截取时的过度发热，这对精确的切割很有必要。复合材料磨轮是由橡胶粘结的氧化铝构成。轮的厚度为0.4 mm，用低压力快速切割。低速金刚石磨轮非常精密，不会损坏试样，但是要求长的切片时间。如果零件太大，可在磨轮四周的90°处用钳子开四个小缺口。但这会少许减低磨轮的强度，所以应该在防护较好的保护罩中进行。也需要用足够的水流正确地冲击磨轮和零件之间的界面。循环水中应加入防锈剂。

切割环形零件时，磨轮平行零件的轴线从外径向内径切割时，当其穿过内径时，磨轮可能被卡住。这在含有残余应力的热处理零件中经常发生，并会导致磨轮断裂。磨轮沿着零件的轴线移动来切割零件，可同时切割内径二边。一般说来，最好将镶装的试样切片夹紧在考钳上。这种切片毛边很小，不用进一步手工研磨就可以镶装。

2）清除液体和清洗　热处理或切削加工存留的油和来自切割轮的水与防锈剂，都必须在试样镶装之前从其孔隙中除去。污染的另外的一些来源是用于复压的精整润滑剂和零件滚磨去毛边时添加的防锈剂。可通过加热，将一些液体除去。

若试样不能加热，可用图5.4-1示的冷凝分离器或Soxhlet萃取器进行清洗。冷凝分离器包括一个烧瓶，一个虹吸镶样杯及装在烧瓶顶部的冷凝蛇形管。将一种溶剂，例如甲苯装于烧瓶中，将要清洗的试样装在虹吸镶样杯中。多个试样时，必须首先在试样上编号，以便以后识别。

冷却水管线与冷凝蛇形管相连接。将烧瓶加热至溶剂的沸腾温度。溶剂蒸发，当蒸气与冷的蛇形管接触时，热的冷凝液体滴入虹吸镶样杯中与零件上。当虹吸镶样杯中的溶剂达到输出管上部转弯处时，溶剂与溶解的油就返回到沸腾的烧瓶中。通过再循环，使干净的溶剂流过试样。油与杂质就存留在烧瓶中，定期排出。

虹吸有6个循环，总共大约需要1 h，通常能保证除去油脂。这种方法在 ASTM B 328 与 ISO 2738 中都有描述。

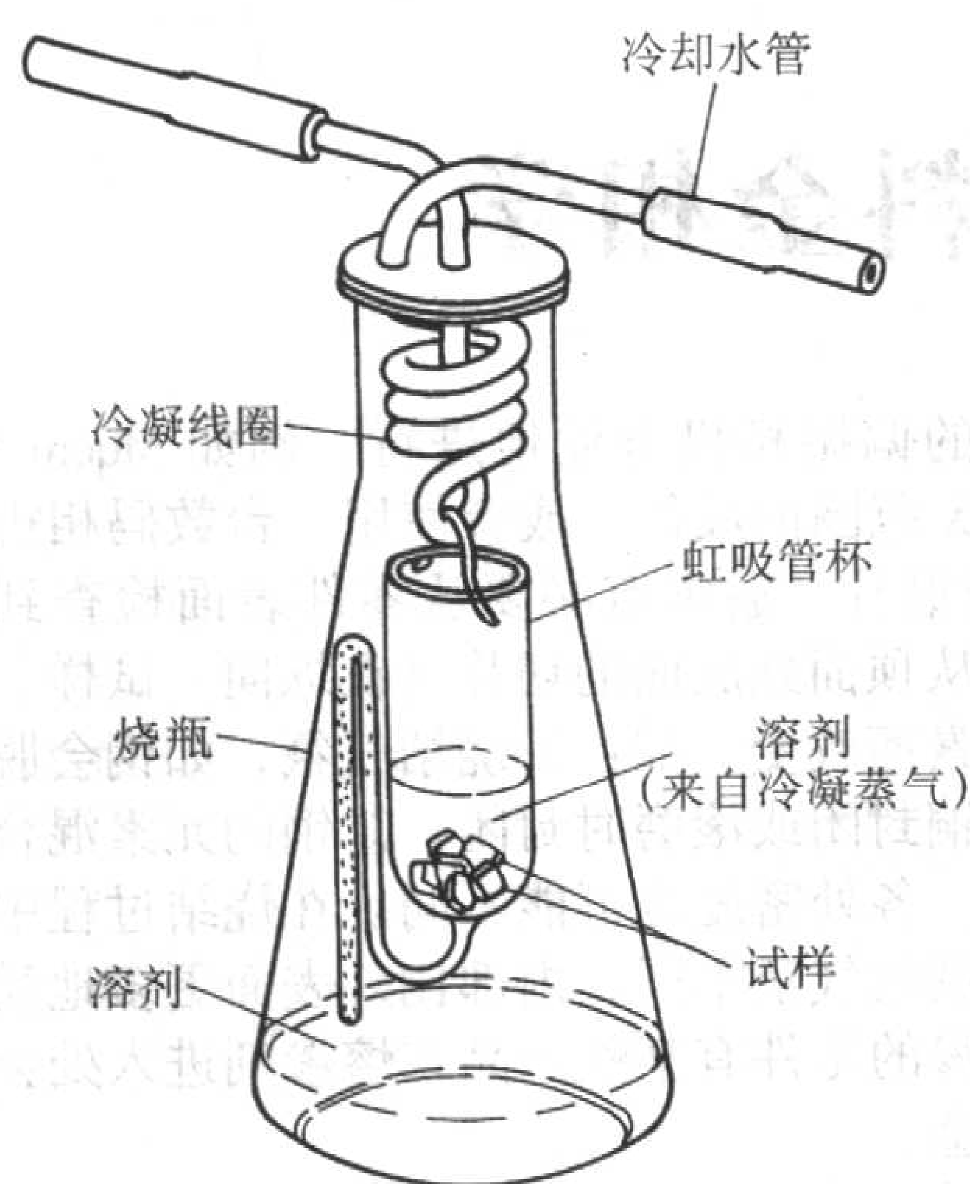


图 5.4-1　冷凝分离器用于清洗粉末冶金试样，以除去孔隙中的污染物

3）压制的试样的镶装　镶装多个试样时，可将封闭孔隙，特别是对于充填孔隙与镶装试样，环氧树脂比石蜡与酚醛树脂好。一种简便的镶装容器是内径为 32 mm，长为 25 mm 的铜管或铝管。可将它们置于一小块平玻璃板上。为防止树脂从管边缘流出，可在管子下垫一张单面胶粘贴纸。在管子内部与玻璃板上涂一层离型剂。一种简便替代装置是由低碳钢切削加工的二件组合杯（图 5.4-2）。钢底座可在试验室中根据需要磨平，可用烧结或热处理除去底座上的多余的环氧树脂。用新的镶装杯制成的镶样边缘清晰，便于观察镶样时核对位置或取向。

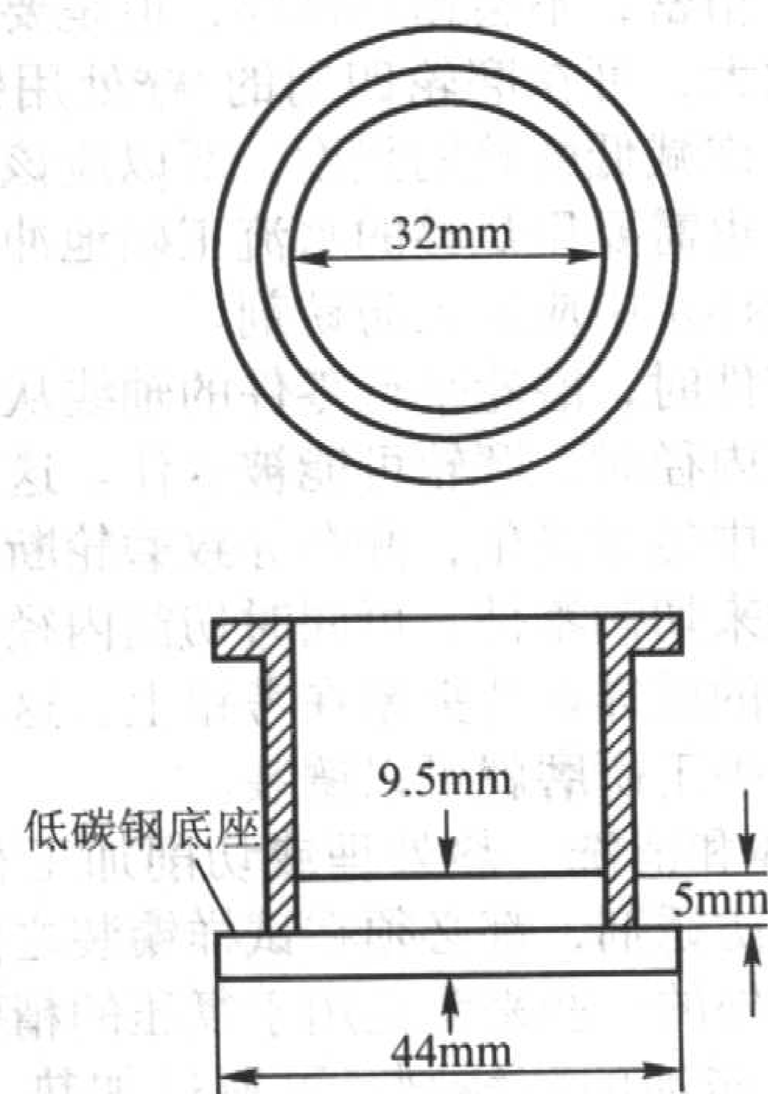


图 5.4-2　镶装粉末冶金试样用的切削加工的二件组合杯

当同一镶样中镶嵌有几个试样时，每个试样都必须能够识别，以便以后参考。对试样采用不对称排列或镶装一醒目的物体，如一小的，弯曲的纸夹，作为精确的参照。使用环氧树脂可在一个镶样中镶嵌几个小试样。

环氧树脂与硬化剂应选用低蒸气压的，任何一种新树脂都必须在真空室中进行试验，并注意产生气泡的压力。例如，一些环氧树脂不得在低于 1 kPa 的压力下使用，否则会限制可排除空气的数量和可充填孔隙的体积。为了混合与搅拌树脂与硬化剂，可将环氧树脂在随意处理的杯子中进行。环氧树脂应选用低黏度的。快速硬化虽方便，但不得妨碍充满孔隙。许多树脂在 50℃下固化 1.5～2.0 h。

4）环氧树脂浸渍　一种方法是，将环氧树脂小心地倒入镶装杯中的试样上使环氧树脂浸过试样约 6 mm 深，在充填杯中的总深度为 14～18 mm。将镶装杯置于一容器中并将容器置于真空室内，用来收集少量溢出的环氧树脂。将真空室内的空气排到树脂容许的最低压力。应使试样冒气泡约 10 min。然后，回复空气的压力，并对试样浸渍 15 min。最后，将试样固化一个晚上，或在 50℃下加速固化 1.5～2.0 h。

用环氧树脂浸渍的另外一种方法是，在排出空气期间，将试样悬挂在环氧树脂浴之上，使空气从孔隙中迅速排出，而不必使环氧树脂中产生气泡。这和在烧结含油轴承中用油充填孔隙的技术相似。

大多数镶样都表明外壳有影响，树脂主要从未切削加工的表面渗入。对着试样杯底面的表面几乎经常是切削加工过的。因此，大多数镶样都表明表面的孔隙中明显充填有环氧树脂，但内部的孔隙很少充满的。这种作用在开始抛光时，用肉眼就可明显看出，因为外部的棱边呈现较多孔隙（如像橘子皮），而内部较像镜面一样。

5）保存棱边　用在环氧树脂中加入轻的或暗色的 -60 目氧化铝（Al_2O_3）可保存棱边（图 5.4-3）。可将一些陶瓷粉与树脂相混合，浇注在试样周围形成 1.6 mm 厚的层。镶样的其余部分用浇注在混合物顶部的透明的树脂来成形。

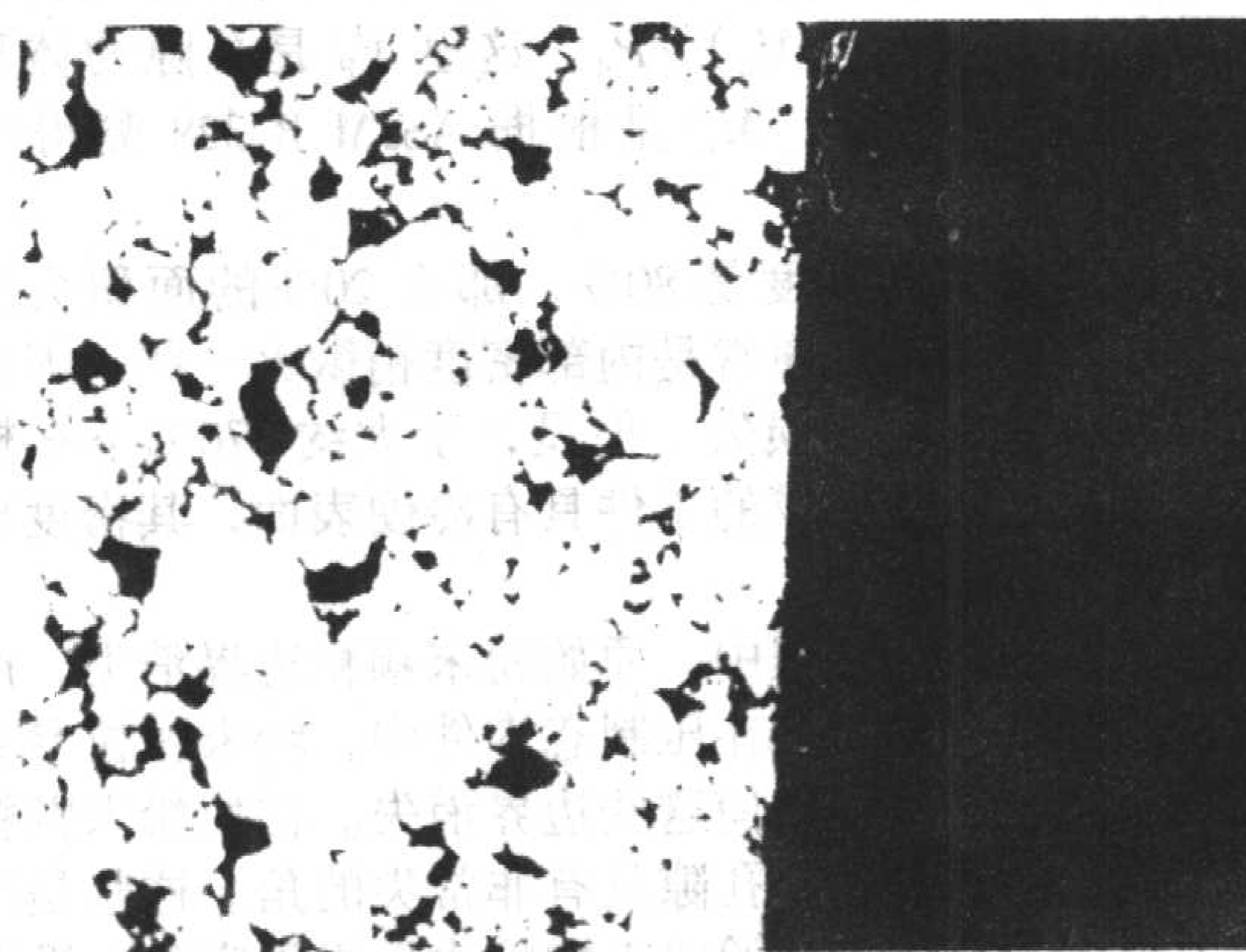


图 5.4-3　在环氧树脂中添加黑色 Al_2O_3 颗粒作为增强剂，以保存棱边的技术。并非所有孔隙都已被打开，这表明添加 Al_2O_3 需要延长抛光时间。Fe-0.8C 试样于 550 MPa 下压制，在 1 120℃下，于分解 NH_3 中烧结 30 min 的密度为 7.0 g/cm^3。2%硝酸甲醇液溶液。95×

另外一种方法是，将松散的 Al_2O_3 在试样杯中的试样周围撒上厚度为 1.6 mm 的一层，和在顶部浇注一层透明的树脂。抽真空排气时，树脂流到 Al_2O_3 颗粒之间。这种陶瓷增强环氧树脂，会使抛光时试样棱边很小的圆化。鉴于氧化物可大大减慢研磨与抛光的速率，对下面推荐的研磨与抛光的时间必须进行调整。

6）试样鉴别　使用一些环氧树脂，特别是在空气中固化时，形成一软的、模糊的表面，这不便于划片鉴定试样。试样镶样的背面应该用 600 号砂纸研磨，然后用 1 μm Al_2O_3 在中号绒布上抛光 1 min。这可形成为清晰鉴别进行划片的平直表面。若需要由镶样侧面观察环氧树脂内的试样，则必须像上述的那样抛光，或用一新的塑料镶装杯。

也可将充填以石蜡的试样镶装于热固性酚醛树脂或透明液体的冷镶树脂中。

7）未压制金属粉末的镶装　这需要专门的作业，其中包括用环氧树脂和真空浸渍。将依据 ASTM 标准 B 215 适当取样的少量粉末置于试样杯中心用环氧树脂固定。小堆粉末试样直径约为 13 mm，中心处深度约 3 mm。在粉末堆周围浇注环氧树脂，同时不要扰动或使粉末试样偏析。杯中树脂充满到深度为 12～18 mm。将试样于 20 kPa 下抽真空 10 min，

然后返回大气压力。固化可在室温下进行，温度较高时可加快固化。

另外一种方法是，将金属粉末与少量的环氧树脂相混合，然后，浇注于杯底部。这应该是一层厚的糊状混合物，其稠粘性将防止金属颗粒下落与偏析，并可在 200 倍显微照片中显示几个颗粒。若怀疑产生偏析时，可在硬化后，将试样在垂直方向切片。可将切片再次进行镶装，注意粉末堆顶部与底部间的任何偏析。当试图根据镶嵌金属粉末颗粒的显微照片来测定粒度分布时，这一点很重要。

8）石蜡浸渍　这是替代环氧树脂浸渍的一种方法。在除去孔隙中的流体之后，不得使磨料、水及腐蚀剂进入孔隙中。可用石蜡浸渍在酚醛树脂中镶装的试样。将试样在 175℃下，于熔化的合成石蜡中浸渍 2～4 h。冷却和除去表面的石蜡后，试样就可以手工研磨或镶装于酚酚树脂中了。

最理想的是，在真空炉中于推荐的温度下进行石蜡浸渍。真空使截留于孔隙中的空气通过气泡上升，从熔化的石蜡中排出。将浸渍于熔化石蜡中的试样的系统回复到大气压力，使空气压力对熔化的石蜡作用 30 min，强制石蜡进入孔隙中。随后，使试样冷却和除去多余的石蜡。

2　自动研磨与抛光

自动研磨机使用 220、500 及 1 200 目湿磨 SiC 砂纸，对每个试样施 30 N 力，磨轮直径 300 mm，转数 125 rpm，试样相对旋转，可制造出平直试样。在砂纸上研磨时间不长于 30 s，可同时研磨 6 个 3 mm 的镶样。在抛光前，超声波清洗约5 min。用于清洗粉末冶金试样的超声波清洗机由一电源和一小箱组成，其中装有含有少量表面活化剂，诸如液体皂的水浴。表面活化剂提供水浴和溶剂（如乙醇）烧杯（悬浮在水浴中）间的耦合能量。水浴和烧杯一起在超声波箱内占有的空间至顶部的距离约为 25 mm（为了保护超声波清洗机可能装有的加热元件）。将试样置于烧杯内，端面向下放置在棉垫或纸巾上。动力源在室温的水浴中产生高频波。波冲击烧杯，同时强制酒精进入试样的孔隙中，除去杂质。试样置于酒精浴中，所以，清洗不久酒精液就变成了被污染的溶液。碎屑聚集在棉垫中或纸巾上，溶液必须周期性地更换。除了逐次更换为较细的介质时，将抛光的砂粒除去外，超声波的作用可能还有助于将研磨时涂抹的孔隙打开。

粗抛光是在 300 mm 磨轮上于 125 rpm 进行，在涂有 3 μm 金刚石抛光膏的短毛绒布上，于 30 N 力下抛光 10 min。精抛光是在 125 r/min 于 1 N 力下，在长毛绒布上，用 0.05 μm Al_2O_3 抛光 1～2 min，直到镶样无划痕和一直到边缘是平直的。倘若孔隙已为环氧树脂很好的充满，则可观测出孔隙的实际面积分数与形状。但若内部的孔隙没有很好填满，则必须重复进行上述程序，即重复几次轻微腐蚀（在 2%硝酸甲醇液中浸泡 15 s）和用 0.05 μm 氧化铝再抛光 1～2 min。为了查明孔隙是否仍然被涂抹，于约 1 000 倍下检验镶样，观察孔隙边缘的细的灰色边界，例如，图 5.2-43。

3　手工研磨与抛光

1）研磨　粗磨必须为以后的研磨与抛光制备一平面表面。优先选用的程序是，使用水冷的与润滑的研磨轮，使用 240、400 及 600 目的 SiC 砂纸研磨。将砂纸固定在旋转的研磨盘上，这可利用在砂纸下的一薄层水产生的真空来固定。另外的方法是，可用粘附将砂纸固定住或用特别平直的磁体将砂纸含铁的薄的背面吸附住。可在置于玻璃板上面的水砂纸上进行同样的研磨。当使用研磨轮时，将试样固定在研磨轮的固定位置，从而使所有划痕都位于同一方向，这需要均匀的适中的压力。更换砂纸时，要将试样旋转 90°，注意将以前的划痕研磨掉。不推荐用一张 SiC 砂纸研磨 2 个或 3 个试样镶样，因为这会导致试样表面不平直。在 200 mm 抛光盘上，于 125～250 rpm，用中等压力和 240～600 目的磨料研磨时，一种砂纸约需要研磨 30 s。为保存边棱，使用 Al_2O_3（图 5.4-3）时，镶样表面硬时需要较长的研磨与抛光时间。

将镶样四周研磨 - 30°倒角很重要。这可使镶样平滑地在抛光布上进行研磨，防止锐利的棱边划伤抛光布。不能采用倒角时，将延长在长绒布上抛光的时间。

2）抛光　研磨之后，试样一直到棱边都是平直的，同时孔隙几乎全部被涂抹（图 5.4-4）。镶装的树脂比金属试样软得多，随后的抛光一般来说是将试样边缘倒圆。为了保存棱边，采用以陶瓷材料镶嵌，或镶装之前采用在试样表面镀覆之类的常规工艺都可防止这种边缘倒圆。抛光必须打开所有的孔隙，显出实际的孔隙度的面积分数，消除划痕与干扰的金属及使边缘最小化。孔隙中有环氧树脂或石蜡存在有利于打开涂抹的孔隙，但不能消除涂抹孔隙的问题。

抛光时，磨料首先打开最靠近试样边缘的孔隙，影响到比内部密度低的表面（图 5.4-5～图 5.4-7）。对于铁基材料，显示孔隙的最快的方法是使边缘轻微倒圆，但只适合于常规作业。这些步骤如下：

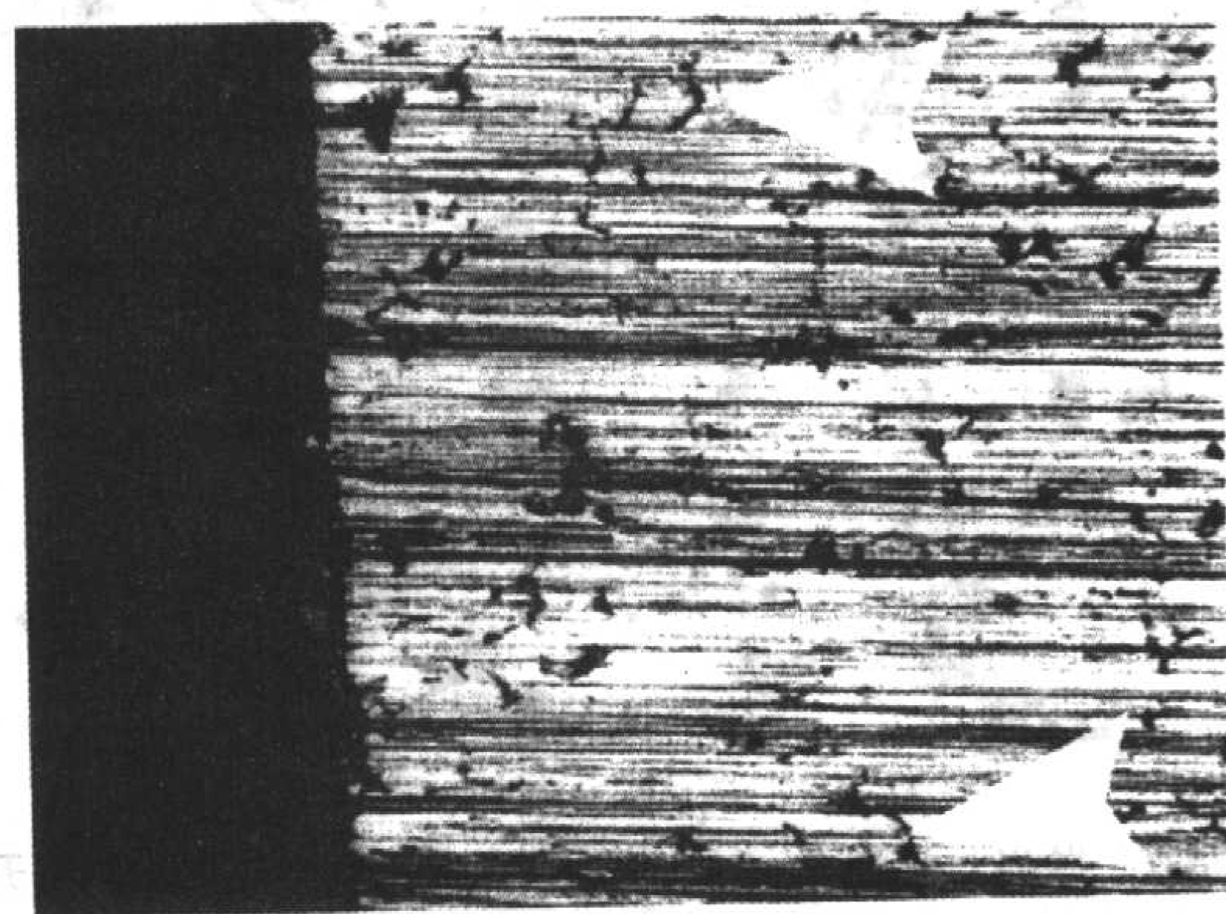


图 5.4-4　压制与烧结的 Fe－0.8C 合金（6.8 g/cm³）。**用 600# 砂纸研磨，显微照片示试样孔隙的封闭与平直度**（左边示表面）。**箭头示封闭孔隙的边缘。95×**

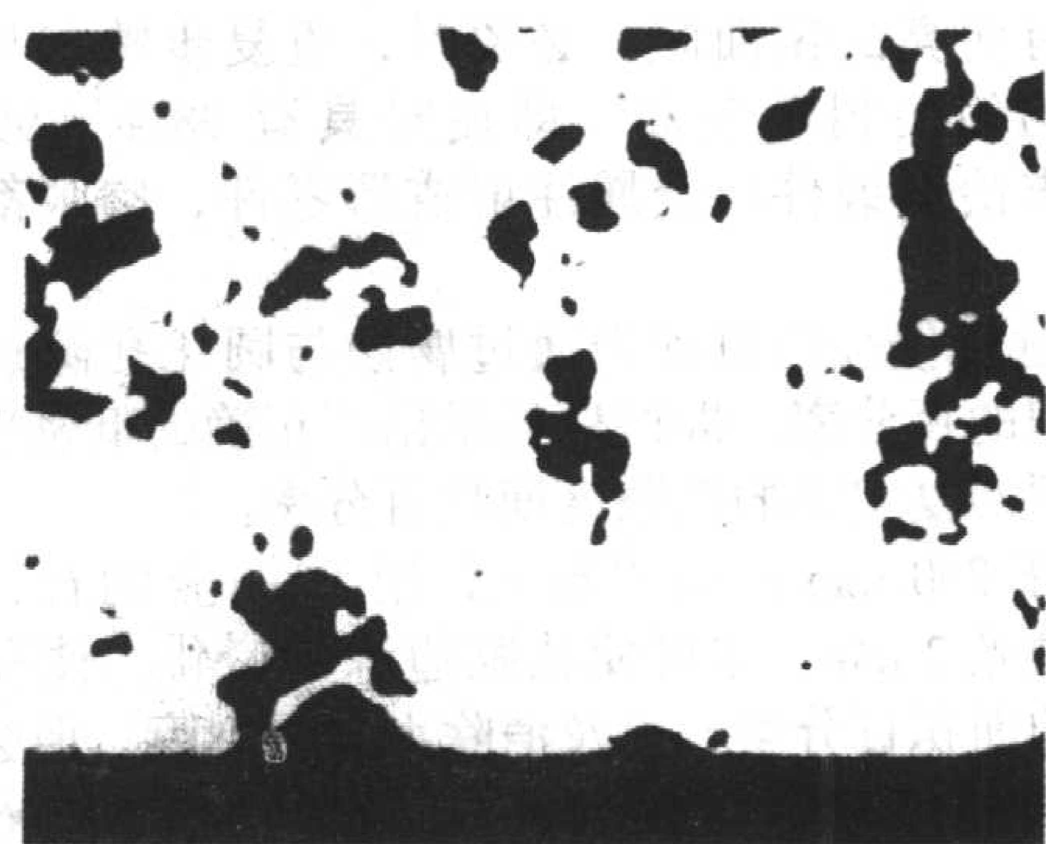


图 5.4-5　抛光对压制－烧结的 Fe－0.8C 合金中的孔隙打开的影响。试样经仔细抛光，表明邻接试样边缘的区域中的所有孔隙都已打开。与图 5.4-6 比较（试样中心部）。**180×**

① 用浸泡在 2%硝酸甲醇液溶液中腐蚀 2 min。对于除低合金钢以外的材料，采用通用的试剂。在抛光之前腐蚀开始打开孔隙，但没有扩大孔隙尺寸。

② 在长绒毡布上，以中等手压力，用 1 μm Al_2O_3，粗抛光 2 min。在直径 200 mm 的抛光盘上，以 250 rpm 对抛光盘反向转动试样，以防止彗尾产生。长绒布与相当粗的 Al_2O_3 可以很快地打开孔隙。

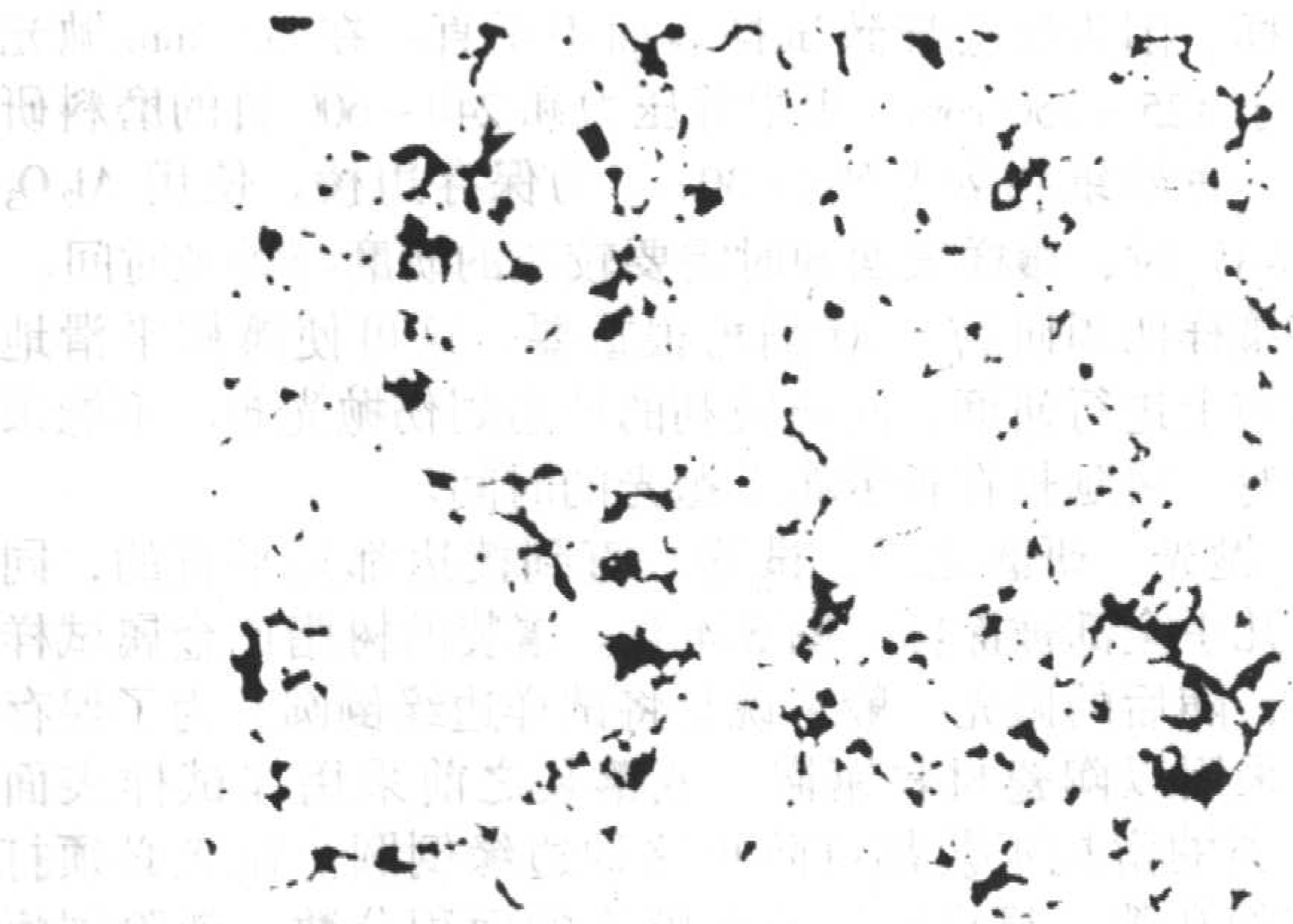


图 5.4-6 抛光对压制与烧结的 Fe-0.8C 合金中的孔隙打开的影响。和图 5.4-5 同样试样的内部。在抛光 2 min 后，有许多涂抹的孔隙。和图 5.4-5 比较孔隙的数量。这张显微照片表明，试样的内部与边缘相比，抛光进行的多么慢。180×

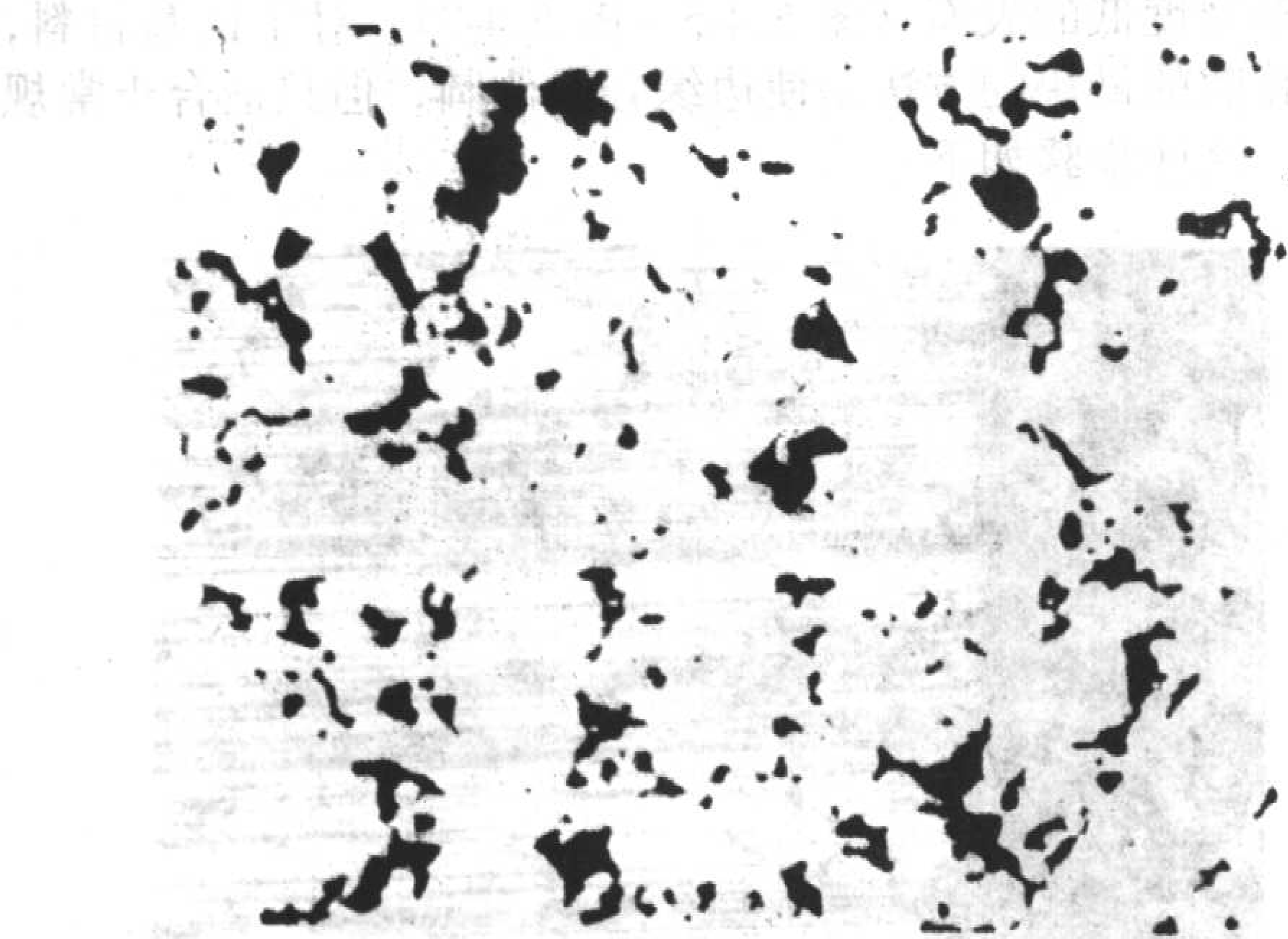


图 5.4-7 抛光对压制与烧结的 Fe-0.8C 合金中的孔隙打开的影响。零件中心部的较多孔隙是用再次抛光的形式打开的（仍然有一些涂抹的孔隙）。**好像密度比实际密度 6.8 g/cm³ 高。180×**

③ 重复步骤①与②一次或二次。这个作业一般说来能打开所有孔隙。用肉眼看时，试样表面呈均匀的桔皮状外观，没有明亮的镜面区。必要时，重复步骤①与②，一直到呈现均匀的粗糙表面。即使对具有 98%～99%理论密度的粉末冶金锻件与金属注射成形零件，肉眼都能看出孔隙度。

④ 这种侵蚀性粗抛光通过腐蚀与圆化孔隙边缘扩大了孔隙面积的百分率，即试样显示出不正确的低密度状态。精抛光必须回复实际的孔隙度面积百分率。

⑤ 于 250 rpm 在短绒布上，用 1 μm 金刚石，采用中等手压力抛光 2 min。这可使孔隙边缘尖锐化，使孔隙回复到其实际的面积百分率，以及消除大部分划痕，但会使试样边缘轻微圆化。推荐每抛光 2 min 使用重约 0.06 g 的，长 19 mm 的一条金刚石抛光膏。对于金刚石抛光膏，使用酒精基溶剂或稀释剂，从而可用水冲洗掉。油质的稀释剂将穿透残留的孔隙和从试样中渗出。

⑥ 用 0.05 μm 的松散的 Al_2O_3 在长绒布上精抛光 30 s。在 125 rpm 下，用手轻压或在自动抛光机上对试样施加重量 100 g。这可除去大部分铁基材料上的细划痕。这时，可以回复表面孔隙度的实际面积百分率。另外一种方法是，用 1 μm Al_2O_3 在 200 mm 抛光盘上，于 250 rpm 下，在人造革或短绒布上，手抛光 10 min；然后用 0.05 μm Al_2O_3，在 125 rpm 下，于同样的抛光布上手轻轻抛光 2 min。

为制备边缘不倒圆的表面，必须排除使用 1 μm Al_2O_3 和长绒布抛光。代之以，在 2%硝酸甲醇液中腐蚀后，将步骤 5 重复几次。要打开大试样上的所有孔隙，特别是软的和未烧结的试样，可能需要重复 5 次以上。在每次重复时，应在抛光盘上补充金刚石。但是，鉴于 1 μm 金刚石抛光膏不会很快地消除腐蚀的效果，不应重复进行 2 min 腐蚀。

对新开发的粉末冶金材料需要改进抛光的程序，以显示实际的孔隙度的面积百分率。可使用已知密度的标准来开发这种方法。其它现代的自动抛光方法可打开所有孔隙，但首先应试验制备已知密度的试样，然后测定孔隙的面积百分率。测定的孔隙的面积百分率应该和根据已知密度计算的值相符合。

可用努氏硬度压头印痕作为基准来测定材料的除去速率（图 5.4-8）。首先，在试样上的一已知位置作出一长约 100 μm 的标记。可用轻压力洛氏压头以负荷 15 kgf（注：1 kgf = 9.806 65 N）在试样内部作出一原始的基准点。然后，在距表面压头印痕约 0.4 mm 处和在某一对印痕已知的方位作出努氏硬度压痕。根据光学照片或用测定显微硬度试验计的行程来测定努氏硬度印痕。在抛光某一固定时间，如 1～2 min 后，对努氏硬度印痕重新定位和重新测定。垂直试样表面除去的材料是努氏硬度印痕的对角线的长度除以 30.51（对于标准压头）。对于 25 mm×25 mm 试样，在直径 200 mm 的抛光盘上，在人造革或短绒布上以 250 r/min，用 1 μm Al_2O_3，在中等手压力下抛光时，除去材料速率为 0.4 μm/min。较小的试样，如抛光 12 mm×6 mm 的试样时，除去材料的速率为1.45 μm/min。

诸如纯铁或铜之类的软材料，在按照上述的步骤⑥用 0.05 μm Al_2O_3 抛光后，仍然会有一些细的划痕。一个解决办法是使用将背面粘附在平直玻璃板上或平直工作台台面上的新的长绒布。按照 1 份粉末对 4 份蒸馏水的体积比率，将松散的 0.05 μm 的 Al_2O_3 粉加入长绒布上，试样用手轻压，在磨料浆中往返进行约 50 次直线性抛光。这将消除以前抛光遗留下的细小划痕；剩余的划痕将在抛光的方向平行排列，和它们的来源相同。这种轻度的精抛光不会产生彗尾或使孔隙呈坡口。

钛合金需要在直径 200 mm 的抛光盘上，以 250 rpm 在毡布上用 1 μm Al_2O_3，以中等手压力粗抛光 4 min。这可打开孔隙和使孔隙略微增大。可采用自动抛光机，于 30 N 压力下，在 DAC 布上用 3 μm 金刚石抛光 10 min。精抛光是在 microcloth 上，以 125 rpm 用胶体氧化硅在 1 N 压力下抛光1 min。



图 5.4-8 用努氏硬度压头压痕（100 gf）**作为基准测定压痕的长度与深度的变化，来表明除去表面材料的速率。还显示了这种未腐蚀的，压制与烧结的 Fe-0.8C 合金**（6.8 g/cm³）**中周围的黑色孔隙。295×**

4　金属粉末颗粒

将粉末按照上述镶装于环氧树脂中，使粉末呈平面表面以适于精研磨。通常，开始可以使用在旋转盘上的或固定于硬纸板上的 600 号 SiC 砂纸进行研磨。研磨约 30 s 就足够检测颗粒之用将试样进行冲洗，然后，在直径 200 mm 的抛光盘上，以 250 rpm 在短绒布（MOL）上用 1 μm 的金刚石用手抛光 2 min。使用一种酒精基的水溶性润滑剂，以使试样易于水中清洗。

对粉末不得过分抛光，否则会将粉末颗粒间的环氧树脂抛光掉，以及使颗粒边缘圆化。精抛光应该在直径 200 mm 的抛光盘上，于 125 rpm，在长绒 microcloth 上，用松散的 0.05 μm 的 Al_2O_3，手轻压抛光 30 s。精抛光时，延长抛光时间或采用重的手压都会使颗粒边缘圆化。

鉴于某些颗粒可能具有的内部孔隙被涂抹，重要的是应在 500× 或 1 000× 下检验未腐蚀的一些颗粒，其细的灰色的线就是涂抹的孔隙的边缘（图 5.4-9）。若发现这种未打开的孔隙时，则必须再次腐蚀 15 s 和用 1 μm 金刚石抛光。腐蚀镶装粉末除去足够多的表面材料，以使颗粒低于环氧树脂的表面，从而为对其重新抛光提供一个机会。重新抛光应经常进行，这是在长绒布上用 1 μm 金刚石随后用0.05 μm Al_2O_3 抛光 30 s。

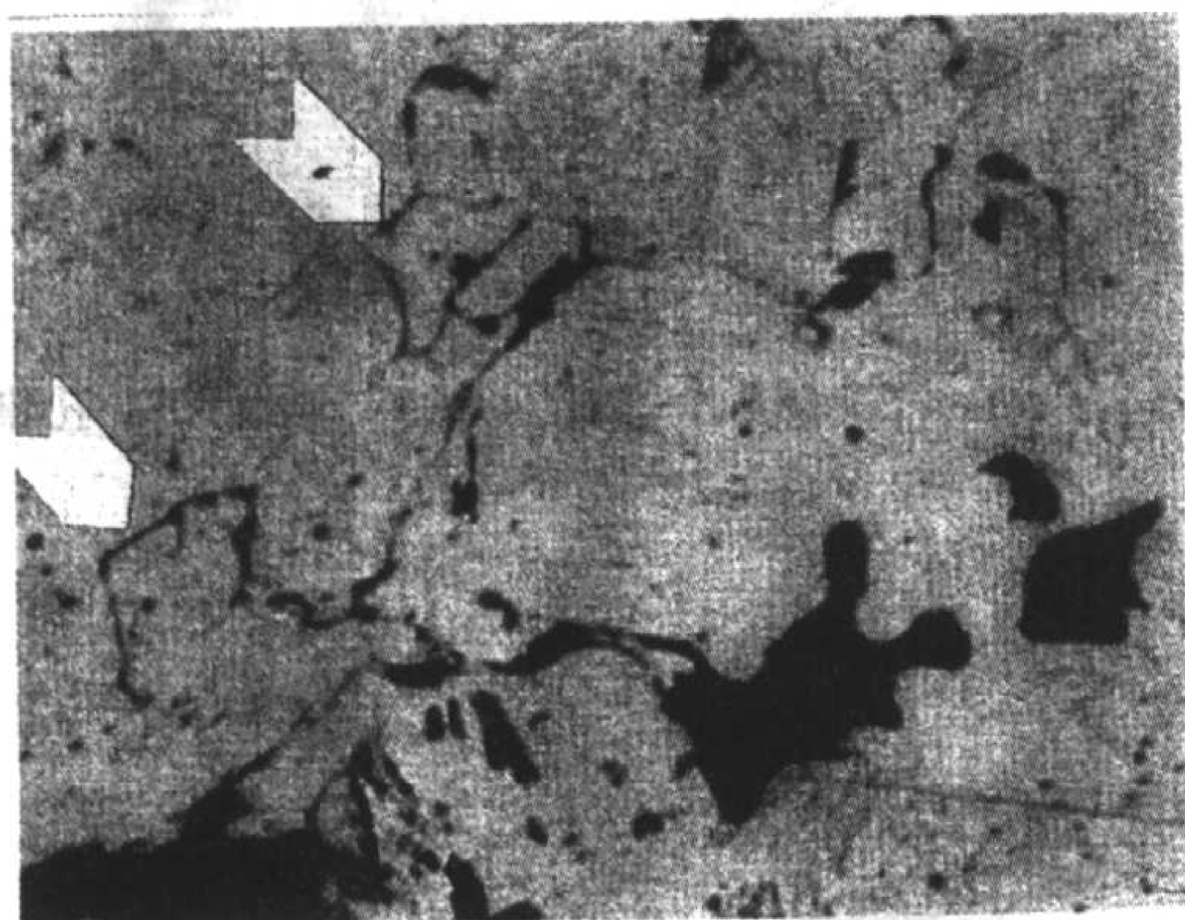


图 5.4-9　涂抹孔隙的边缘（见箭头）表明抛光处于中间阶段。材料是压制与烧结的 Fe－2%Cu－0.8%C，6.8 g/cm³。观察这些特征需要放大到 500～1 000 倍。必须用抛光与腐蚀将这些涂抹的孔隙的边缘除去，才能看出欠烧结的原始颗粒边界的特征。未腐蚀。960×。参见图 5.4-27～图 5.4-29

铝粉与铝合金必须用 1 μm 的金刚石抛光，不得用 Al_2O_3，因为 Al_2O_3 会与铝粉会发生反应。精抛光最好用胶体氧化硅在 microcloth 上抛光 30～60 s。像钨之类的硬粉末可在用 1 μm 金刚石抛光的状态下进行检验。像纯铜之类很软的材料的精抛光，可用固定的长绒布像上述的对全尺寸试样一样进行抛光。上面提到的胶体 SiO_2 也很适用于抛光纯铜。对纯铁粉，为了除去细划痕，可能需要精抛光 2 或 3 个 30 s，并在 2%硝酸甲醇液中轻微腐蚀 15 s。该作业也能打开具有细小孔隙度的海绵铁中的孔隙度。

5　宏观检验

烧结材料一般不进行宏观检验。对锻造或铸锭基的材料中的锻造流线、氧化物偏聚及桁条都进行过广泛研究。在粉末冶金材料中通常没有发现这些特征，但宏观检验仍有某些其他用处。

在切割热处理的粉末冶金钢时，必须当心不要使试样过热、局部回火与再次淬硬。在研磨与抛光时为有助于打开孔隙而进行的腐蚀，将显示出过热造成的任何宏观的深暗色条纹，见图 5.4-10 与图 5.4-11。

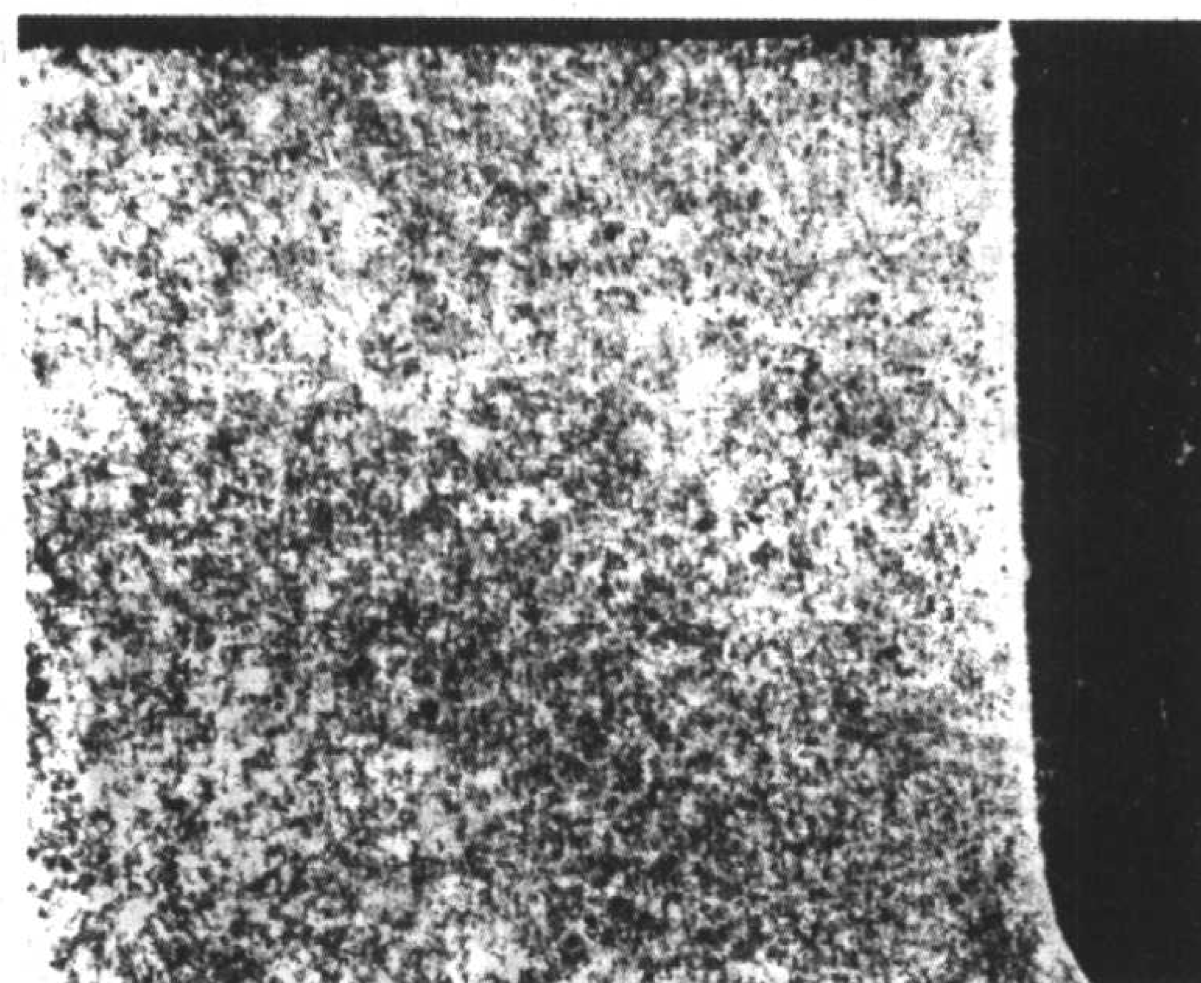


图 5.4-10　采用冷却剂切割的铁基粉末冶金试样。无过热迹象。硝酸甲醇液。12×

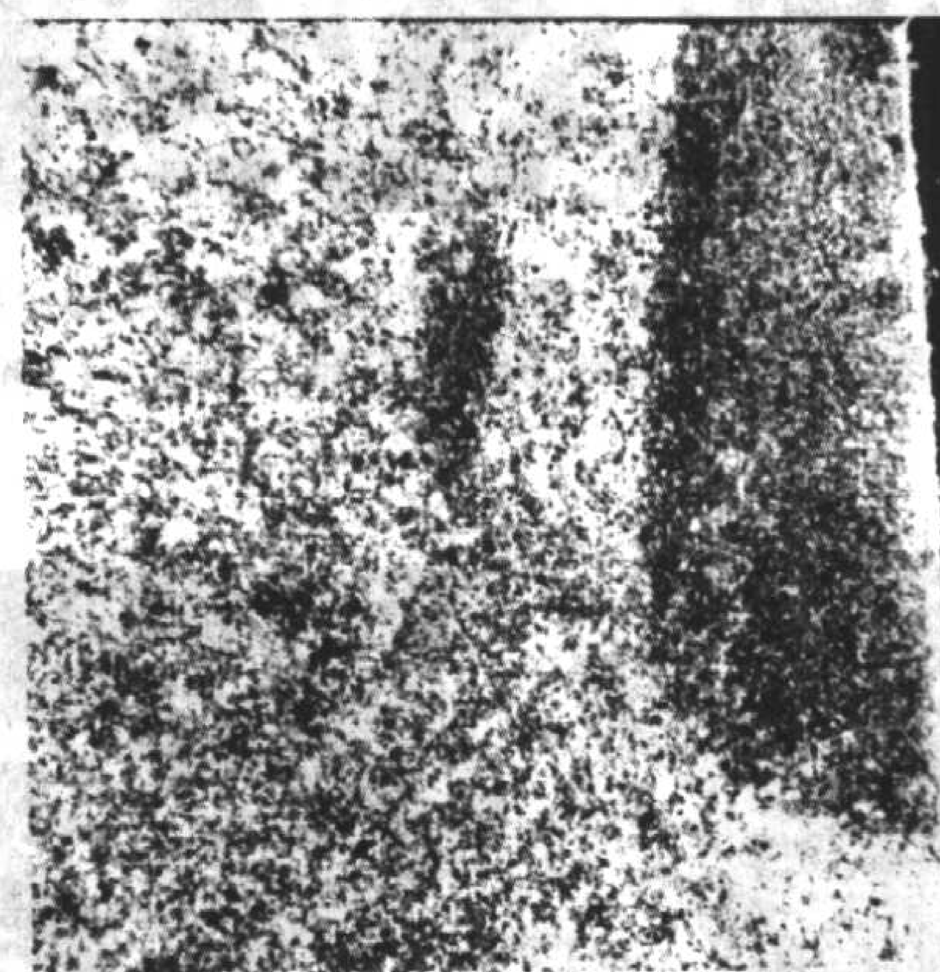


图 5.4-11　不用冷却剂切割的铁基粉末冶金试样。有过热迹象（试样右边的深暗色区）。硝酸甲醇液。12×

倘若用 600 号 SiC 砂纸研磨的试样可能有脱碳或增碳表面层时，在钢上使用 2%硝酸醇液进行同样的中等腐蚀，可通过比心部色浅或色暗的表面显示出来。这种效果是用肉眼可看出的。

用 1 μm Al_2O_3 人工抛光时，在邻接镶装介质的试样外部边缘附近形成类似桔皮的多孔性层。这种多孔性层在以后抛光时向内伸展，一直伸展到整个横截面呈现肉眼可见的均匀的多孔性状态。倘若表面的某些区域明亮或呈镜面，则几乎可以肯定有的孔隙抛光时没有打开（图 5.4-6 与图 5.4-9）。抛光后，可以看出环氧树脂通过试样侧表面穿透的深度，因为孔隙中充满环氧树脂的区域呈现桔皮状外观。具有未充填孔隙的区域暂时是涂抹的与明亮的。精抛光后，孔隙导致的表面凹凸不平大大减小，但零件中的密度变化却肉眼可见。

由元素混合粉生产的镍钢，用硝酸甲醇液腐蚀后显示出像反光的火花一样的富 Ni 区。对于未烧结的（生压坯）或烧结的，未加工好的零件中的裂纹或添加于铁中的铜，可放大到 25 倍检验。热处理零件的断裂表面在平行于外表面的不同区域表现出不同程度的变色。这些暗色区或许是油淬火时油浸渍所致，而颜色是淬火或回火时油在原位的部分分解造成的。

6　扫描电子显微镜（SEM）

SEM 对于检验金属粉末试样断裂表面、压制与烧结状态的试样表面，以及用于光学显微镜的抛光状态的切片，可能

都是一种有用的工具。其代表性显微照片图5.4-12～图5.4-24示铁粉、预合金钢粉及不锈钢粉的扫描电镜照片。图5.4-25与图5.4-26示固结时与模冲或阴模接触的零件的平滑的外表面。图5.4-26示与阴模接触的零件侧面的未烧结的图象。已将粉末压制到紧密接触，颗粒间的边界清晰可见。使邻接的粉末颗粒实现连结的烧结在附带的光学显微照片（图5.4-27～图5.4-31）中进行了跟踪，这些照片显示了扩散合金化钢中的颗粒边界的消失和孔隙的圆化。

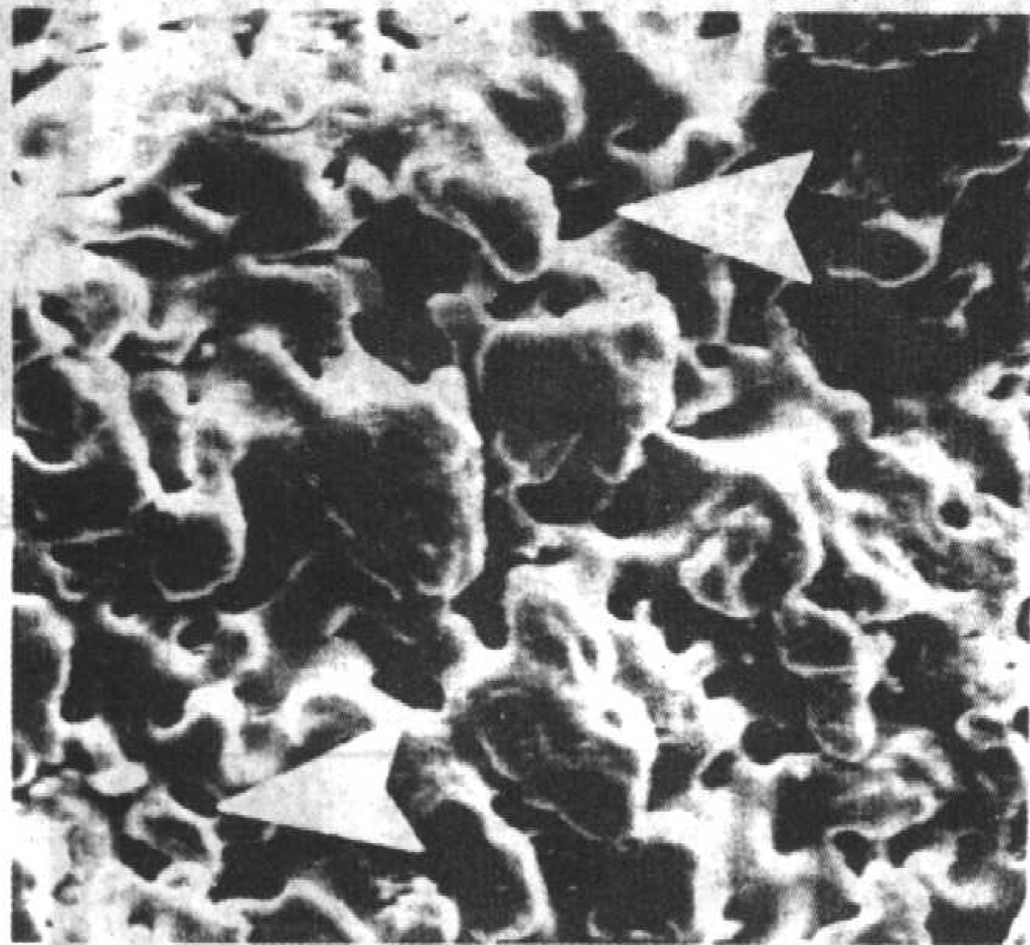


图5.4-12　Pyron 100，氢还原的海绵铁粉。单个颗粒，箭头表示孔隙连通到海绵体内部。SEM　1 000×

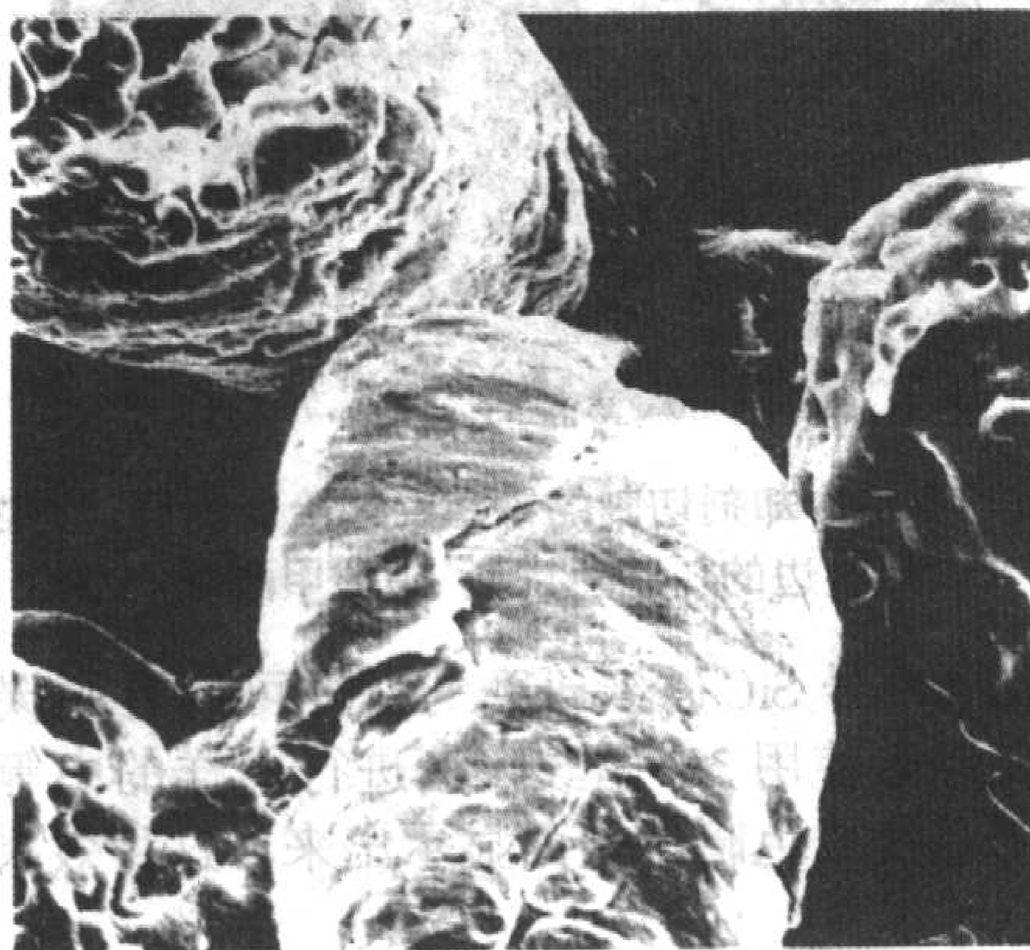


图5.4-13　Pyron D63，氢还原的海绵铁粉，具有高的松装密度。SEM　750×

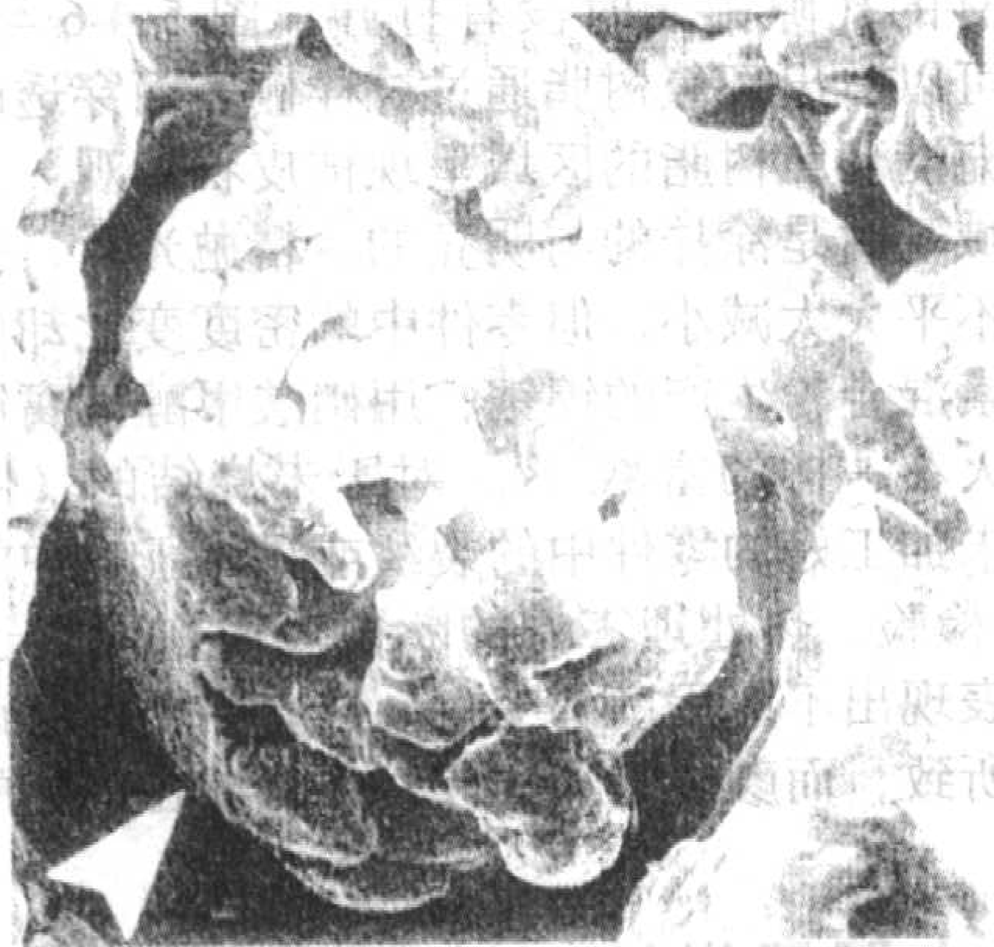


图5.4-14　MH－100，碳还原铁矿的铁粉。箭头示一个具有粗大内部孔隙的颗粒。SEM　750×

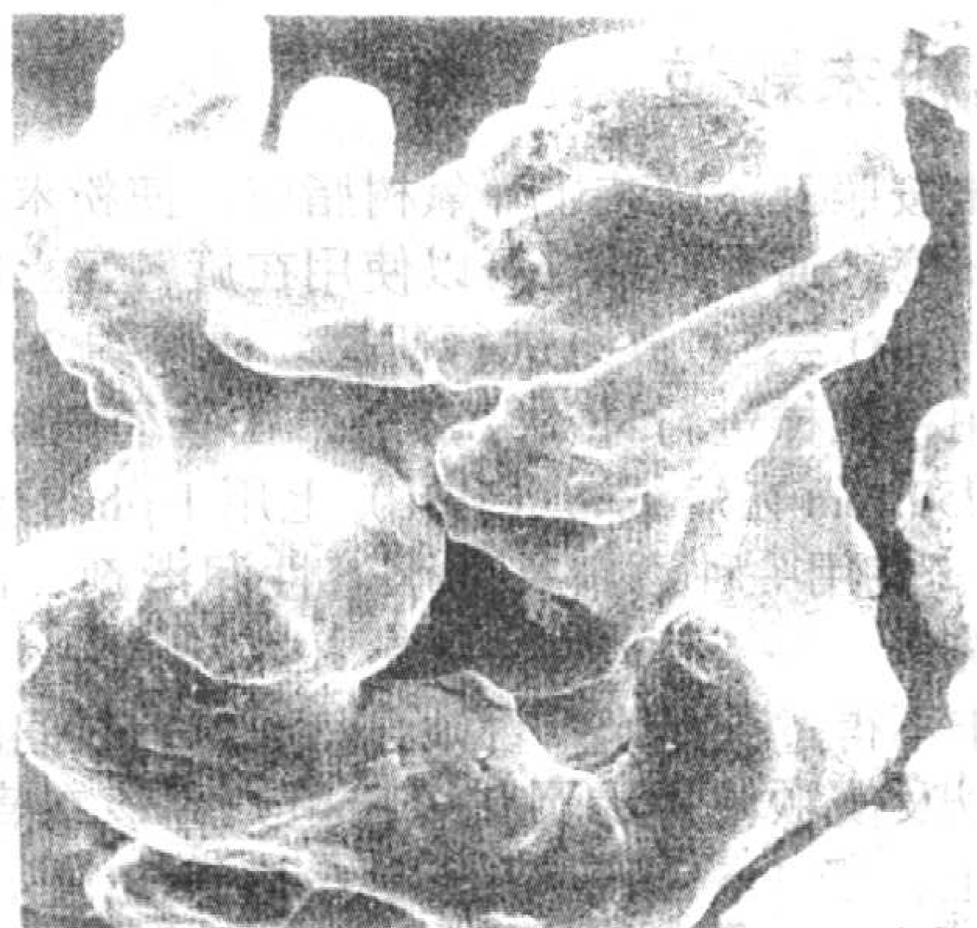


图5.4-15　Ancomet 101，碳还原铁矿的铁粉。示一单个颗粒，具有粗大与广延的孔隙　SEM　750×

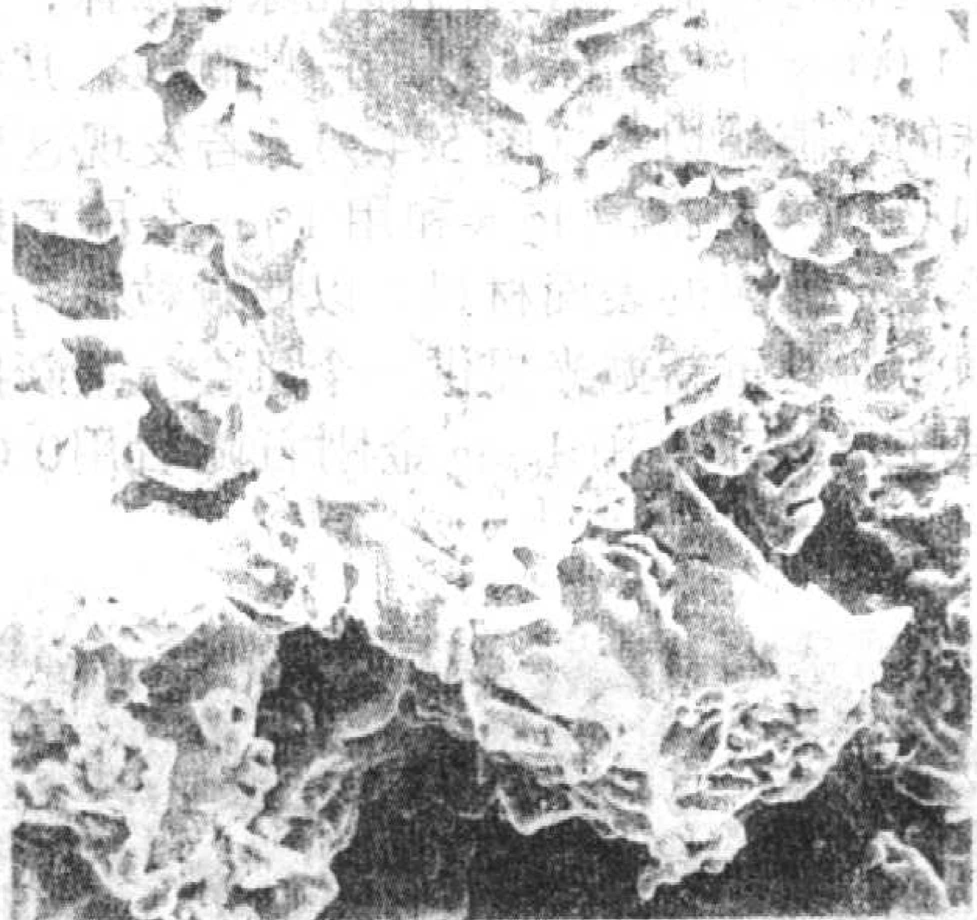


图5.4-16　ATOMET 28铁粉。箭头示海绵体区的孔隙。SEM。750×



图5.4-17　MP35HD铁粉。箭头示海绵体区的孔隙度。SEM。750×



图5.4-18　水雾化铁粉。箭头示用这种铁粉具有相当好的表面不规则性或粗糙度。SEM。190×

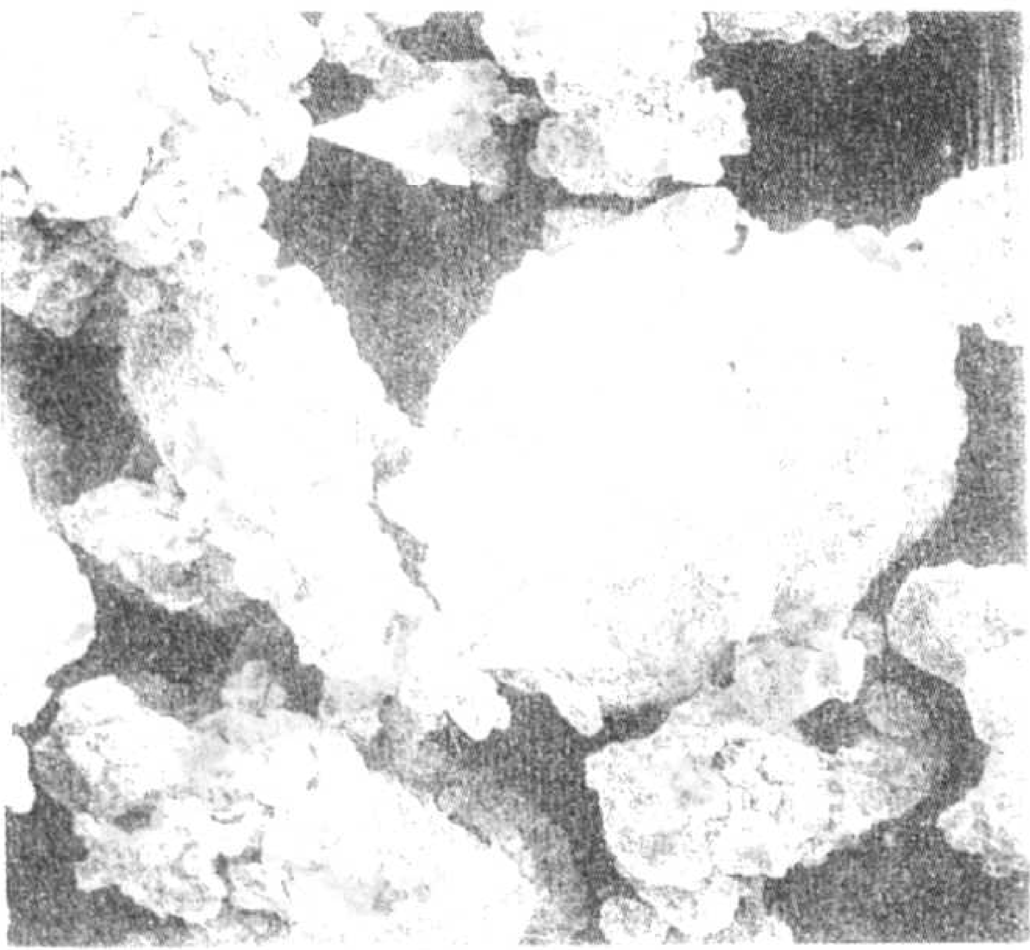


图 5.4-19　Ancorsteel 1000，水雾化铁粉，经退火。箭头示团聚在大颗粒上的小颗粒。SEM。190×



图 5.4-20　Ancorsteel 1000B，水雾化铁粉，经二次退火。SEM。190×

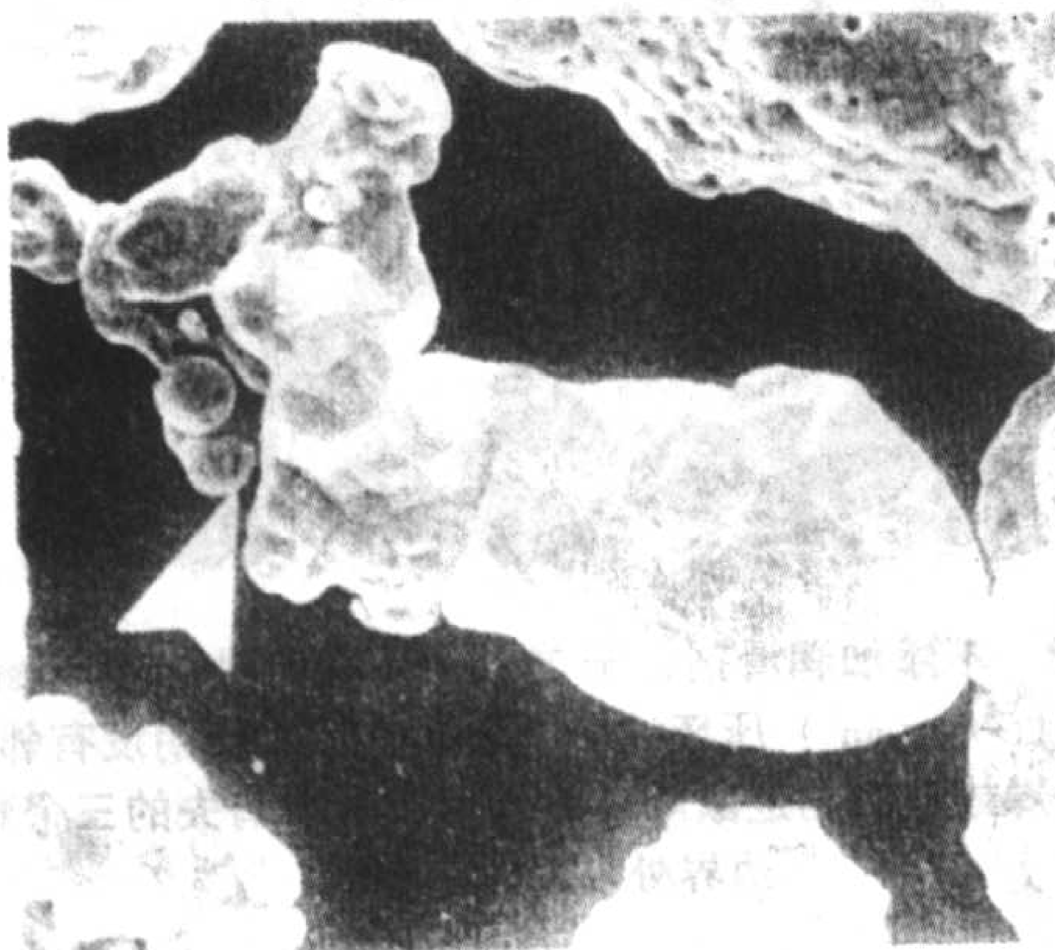


图 5.4-21　Ancorsteel 4600V，水雾化预合金化钢粉，退火。注意通过小颗粒团聚一些颗粒增大了表面面积与不规则性（见箭头）。SEM。750×

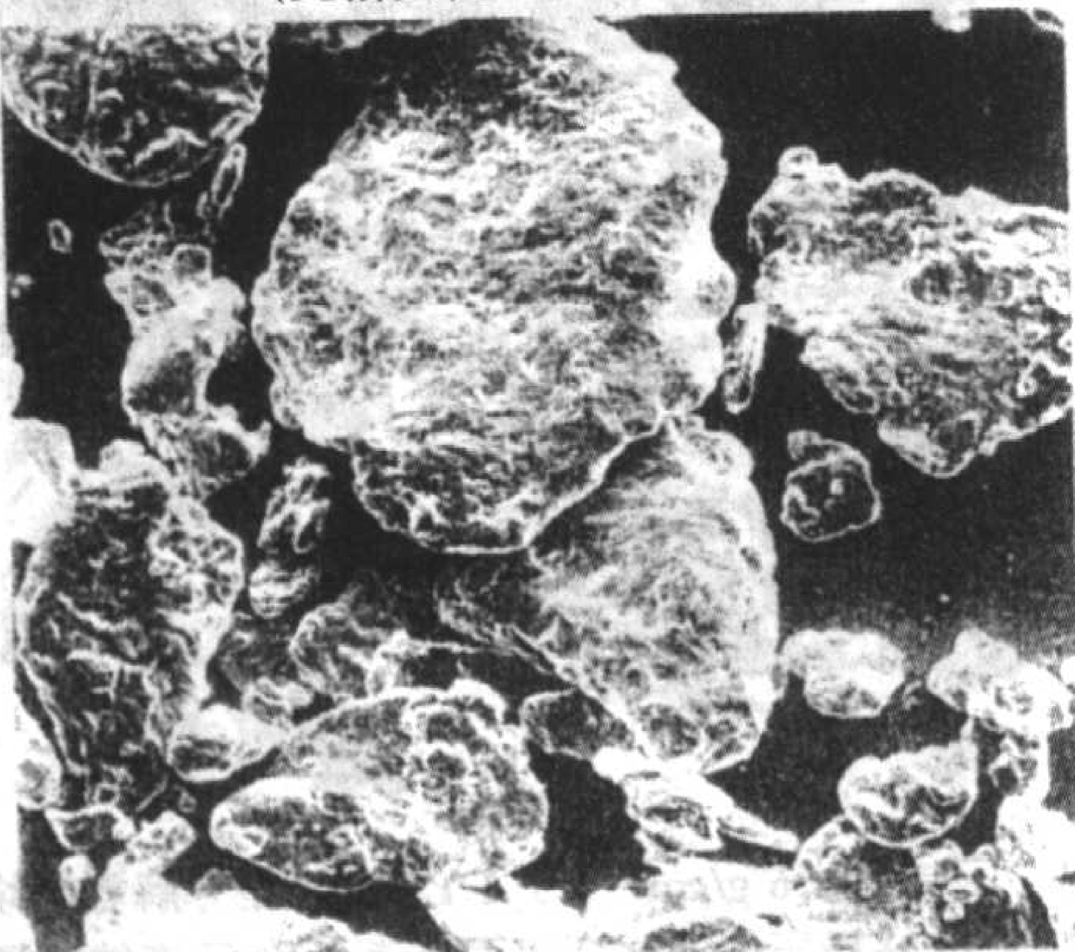


图 5.4-22　SCM A 283 电解铁粉。可见这种铁粉的片状特性。SEM。190×。

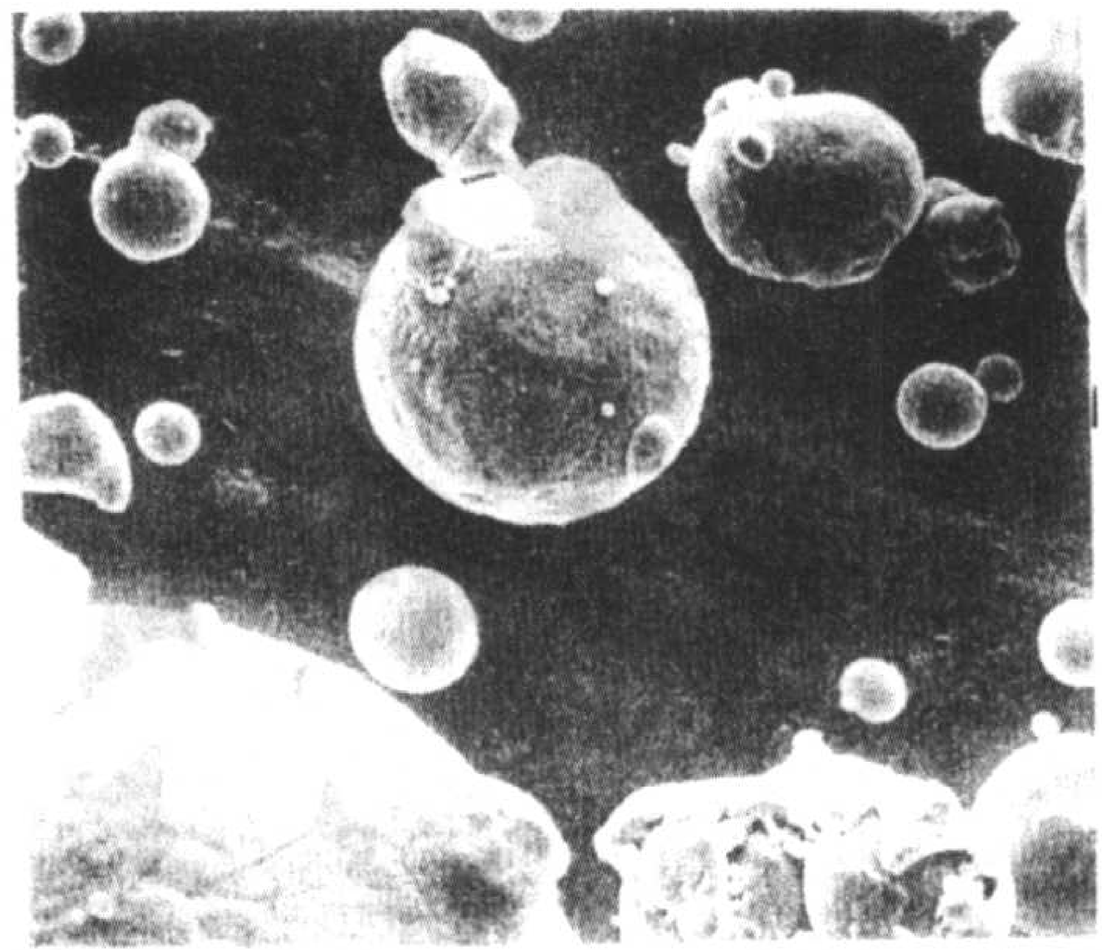


图 5.4-23　气雾化 316 型不锈钢粉。可见粘附的卫星颗粒。SEM。750×

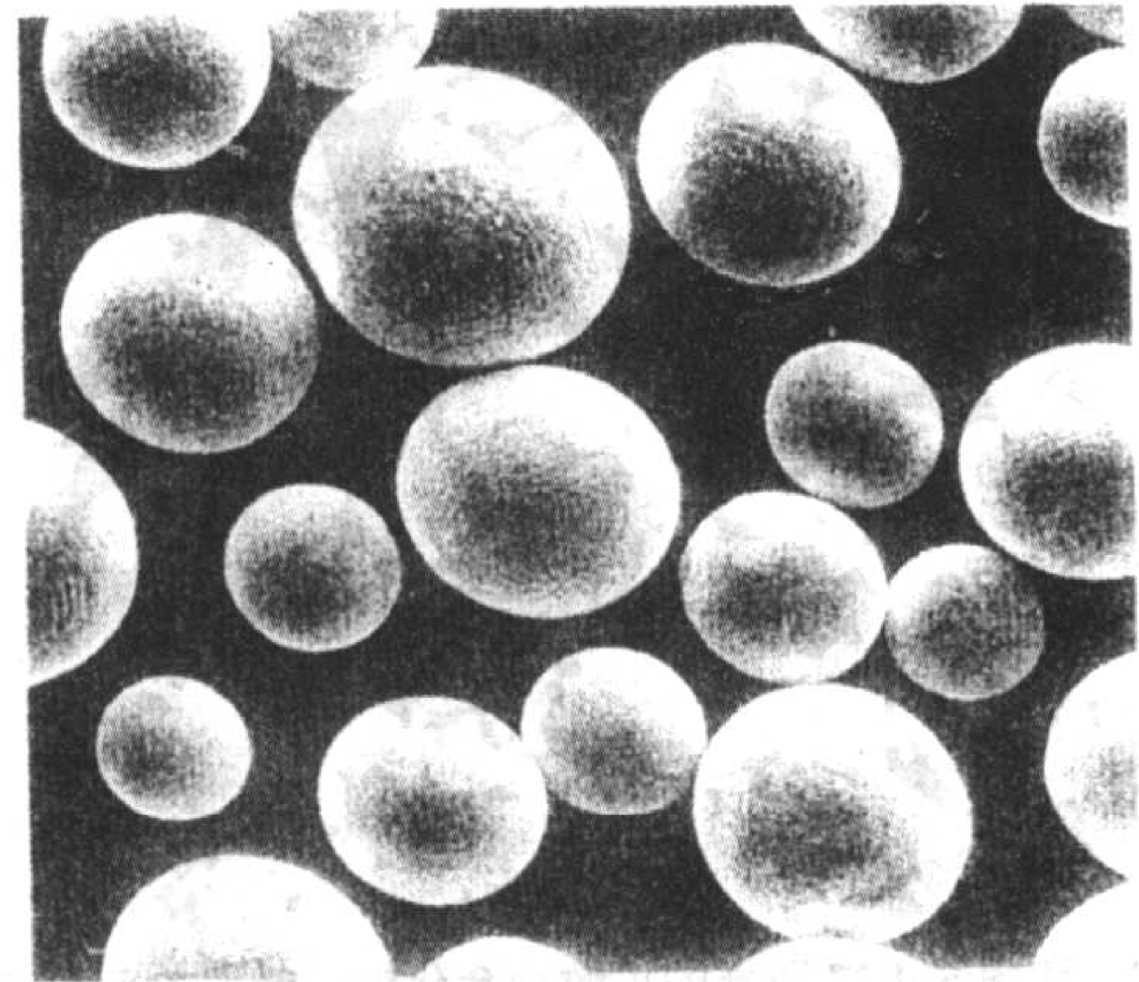


图 5.4-24　旋转电极法生产的 316 型不锈钢粉。近乎完美的球形没有粘附卫星颗粒。SEM。190×

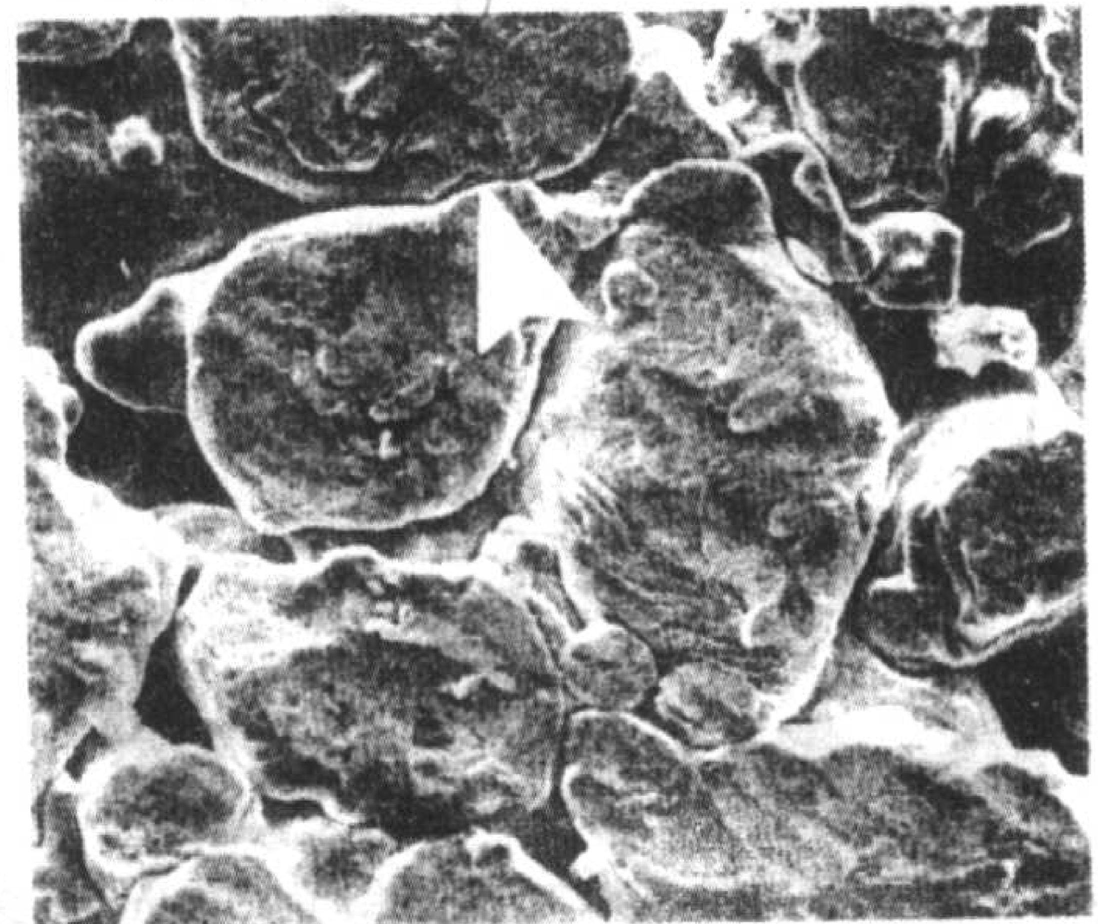


图 5.4-25　Ancorsteel 1000 未烧结的铁粉。于 275 MPa 下与上模冲接触的零件表面。箭头示适当烧结时将消失的颗粒边界。SEM。750×

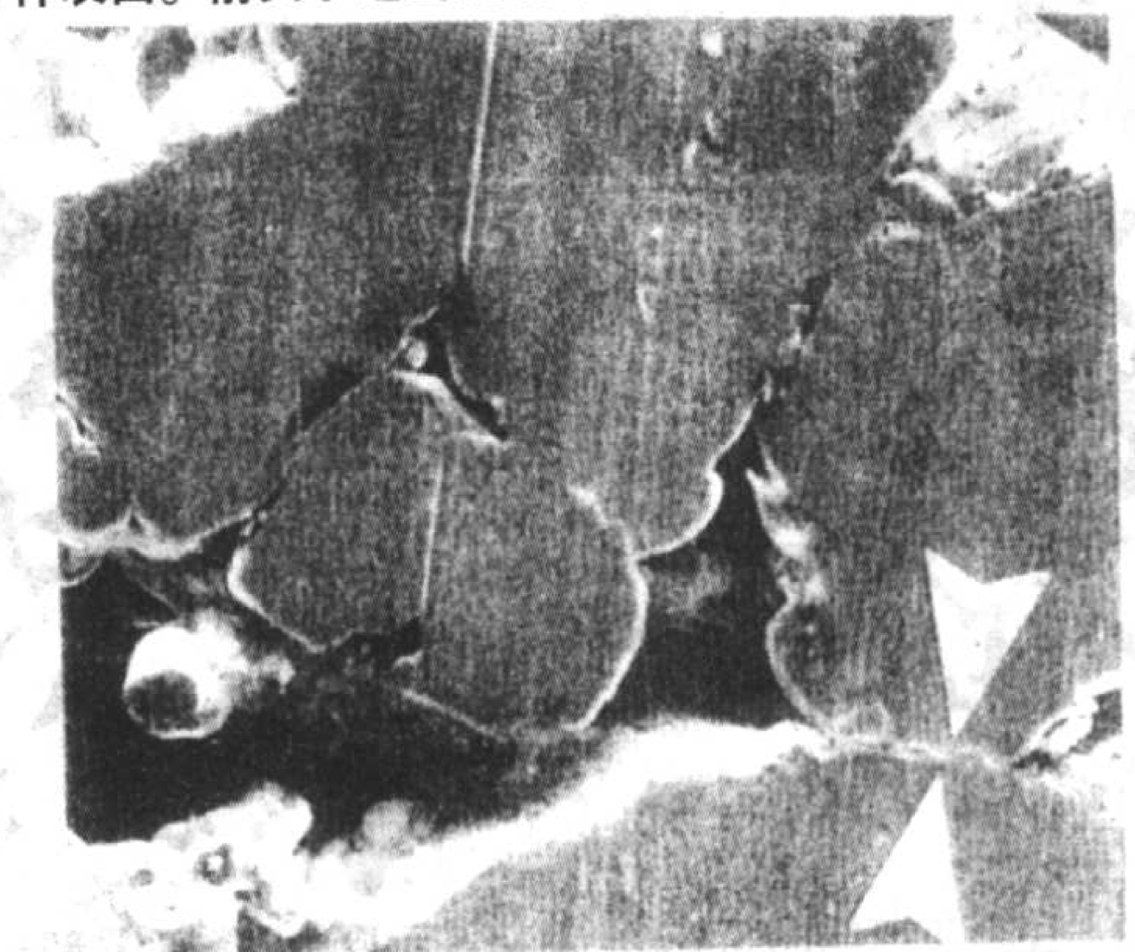


图 5.4-26　同图 5.4-25，但所示的是与阴模壁接触的表面图象。箭头示烧结时必须清除的颗粒间的边界。SEM。750×

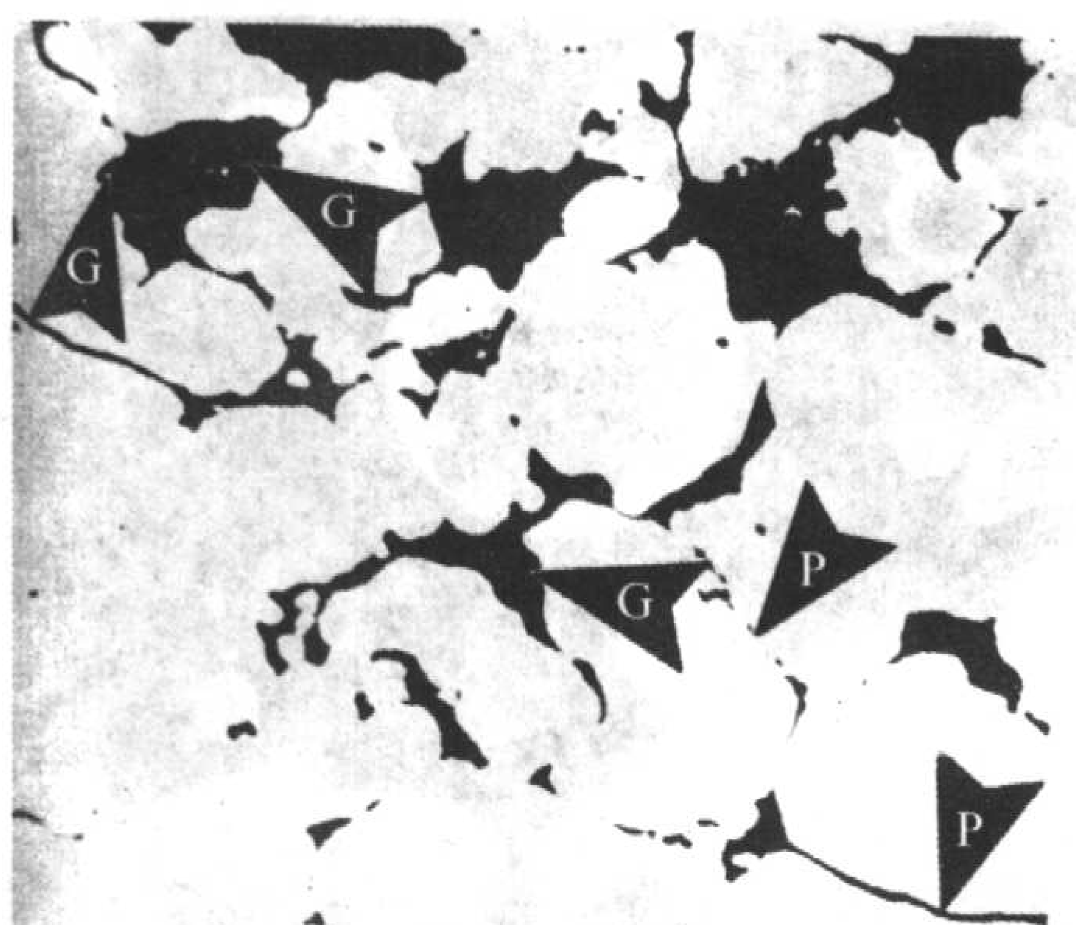


图 5.4-27　Distaloy 4600A（6.7 g/cm³），于 480 MPa 下压制，在 1 120℃，于分解氨中欠烧结 5 min。箭头 P：颗粒界；箭头 G：未扩散，孔隙中的灰色片状石墨。抛光状态。645×

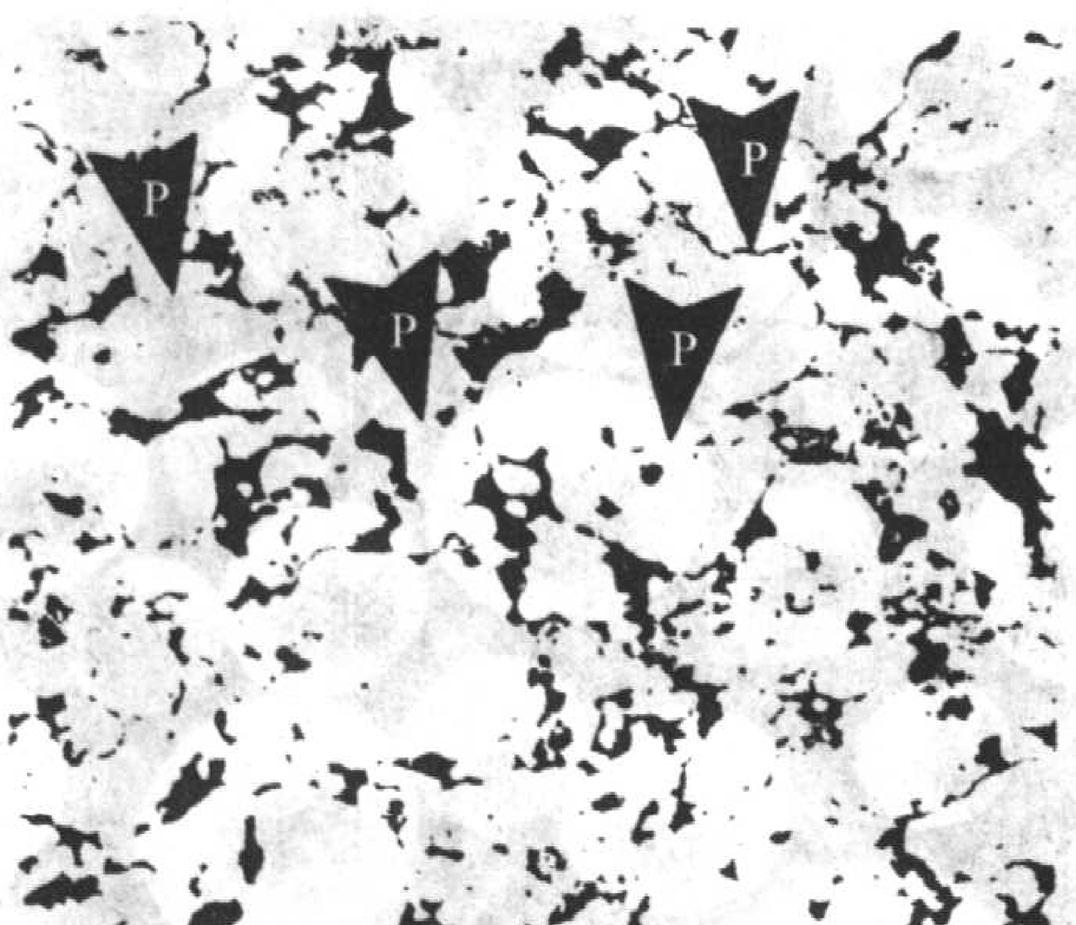


图 5.4-28　和图 5.4-27 同样的扩散合金化钢。箭头 P 示许多原始颗粒界。烧结较长时间可消除这些低强度边界。抛光状态。120×

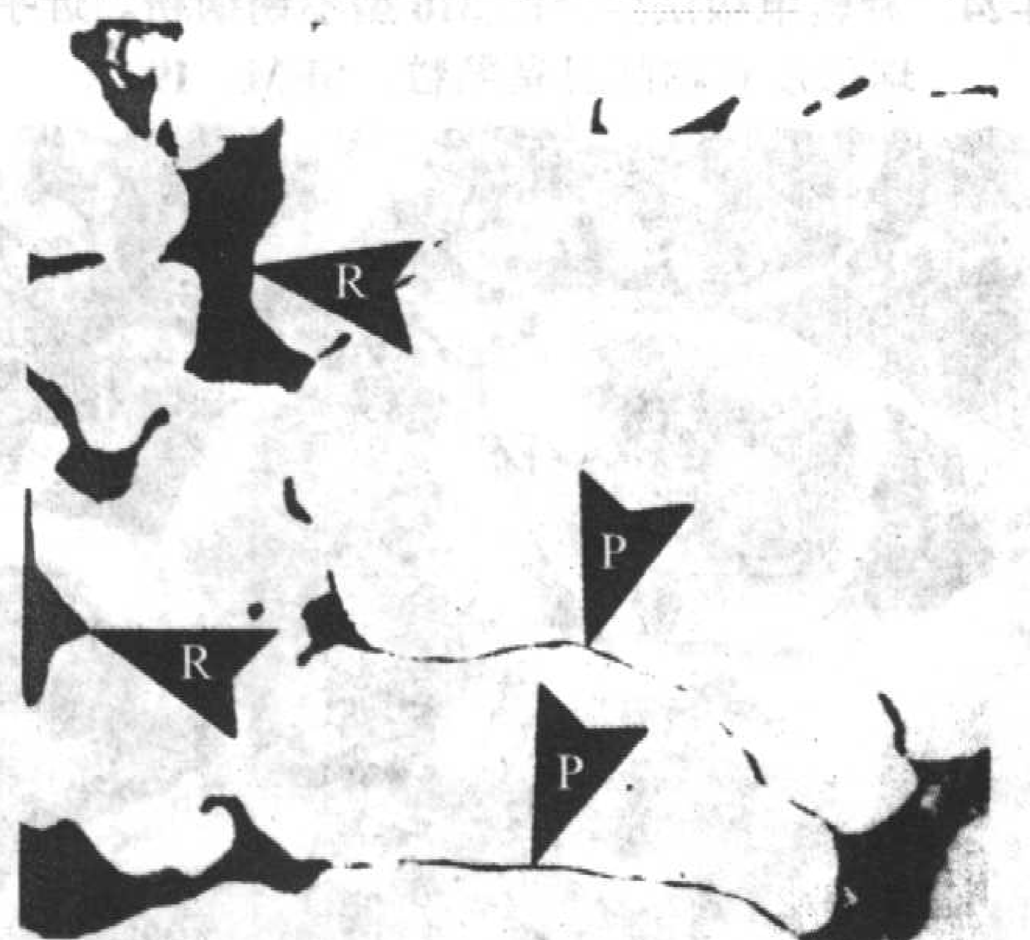


图 5.4-29　生产工艺同图 5.4-27，但烧结了 15 min。箭头 P 示存留的原始颗粒界；箭头 R 示圆化的孔隙（与图 5.4-27 比较）。抛光状态。645×

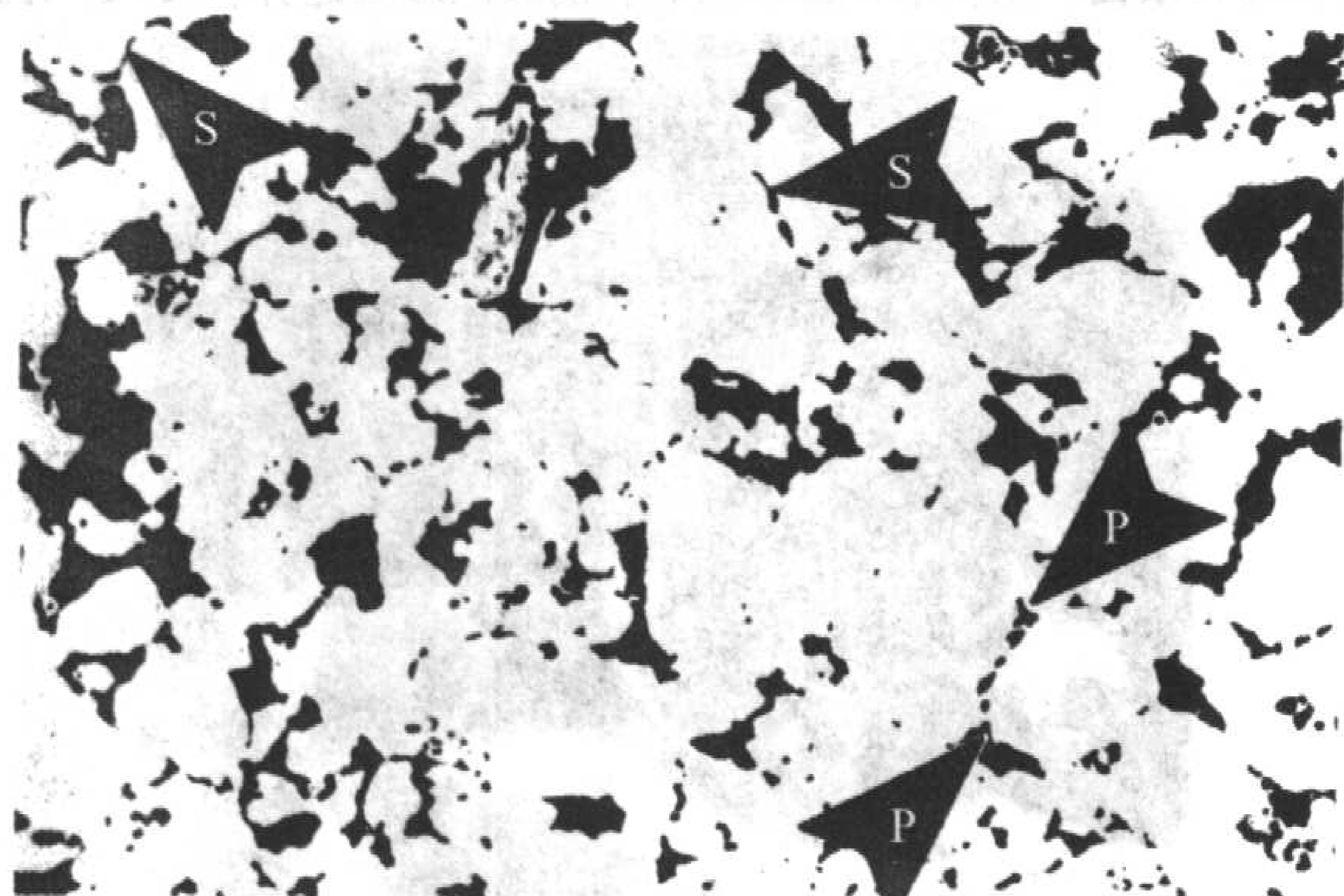


图 5.4-30　生产工艺同图 5.4-29。箭头 S 示原始颗粒边界部分，比图 5.4-28 数量少且短。箭头 P 示一排孔隙，表明原始颗粒如何分解成了小孔隙平面，这些小孔隙由于扩散或聚合或消失。抛光状态。180×

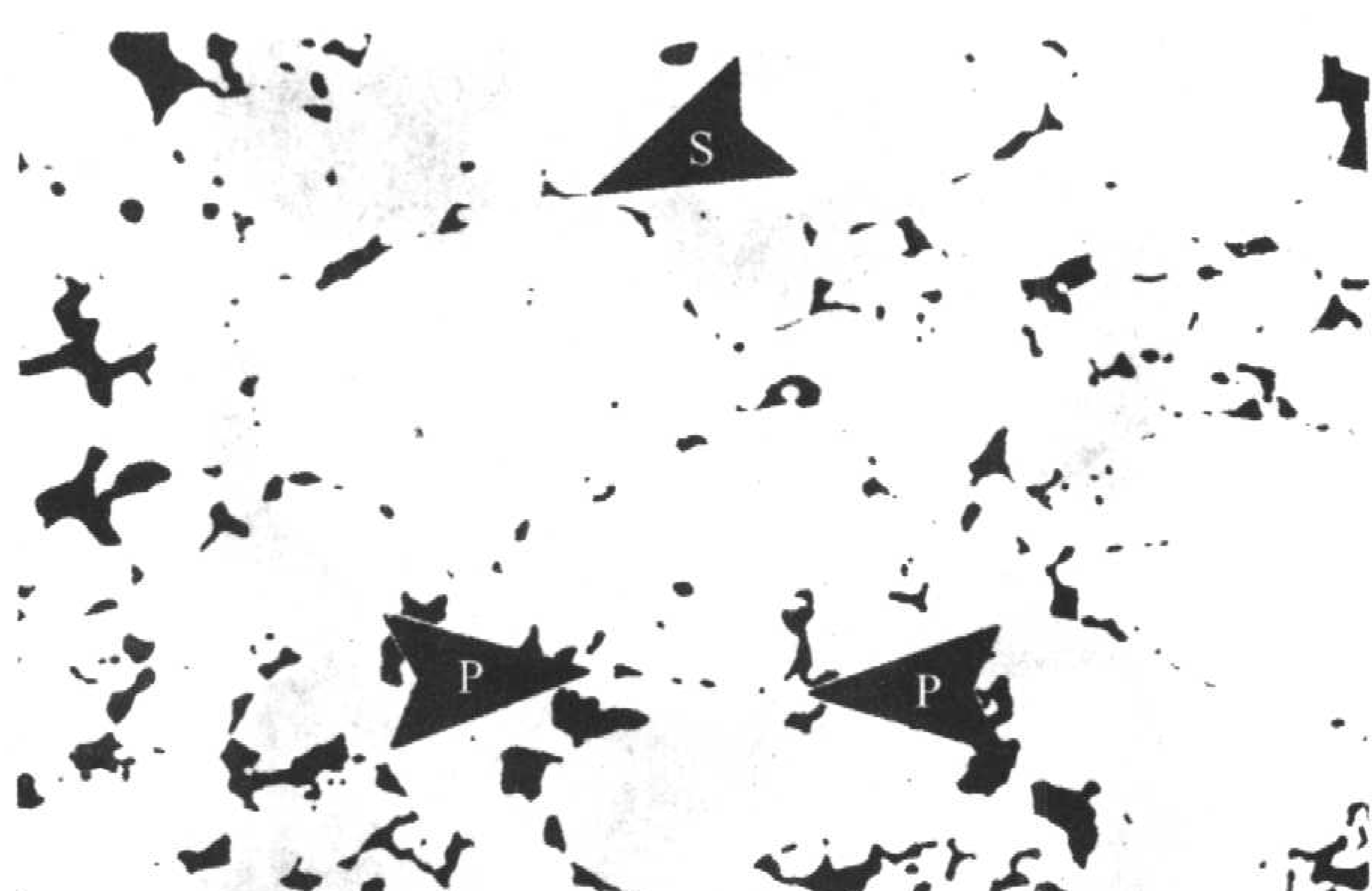


图 5.4-31　生产工艺同图 5.4-27，但烧结约 37 min，比一般烧结时间长。组织表明仍有一些原始颗粒界部分（箭头 S）。箭头 P 示一排孔隙，于其处的原始颗粒界消失。抛光状态。180×

金属颗粒间连结的发展也可通过检验它们的断裂表面来考察。当连结发展时，断裂在连结撕裂处呈现锥碗或韧窝断裂区。在未与邻接颗粒连结处，在韧性锥碗间的区域都是原始颗粒的平滑表面。随着烧结的进展，韧性撕裂区的数量和面积百分率增大。图 5.4-32～图 5.4-38 的扫描电镜显微照片很好地表明了这一点。用电子束冲击试样原子产生的 X－射线的能谱可以分析确定断裂表面存在哪些元素。由于特殊元

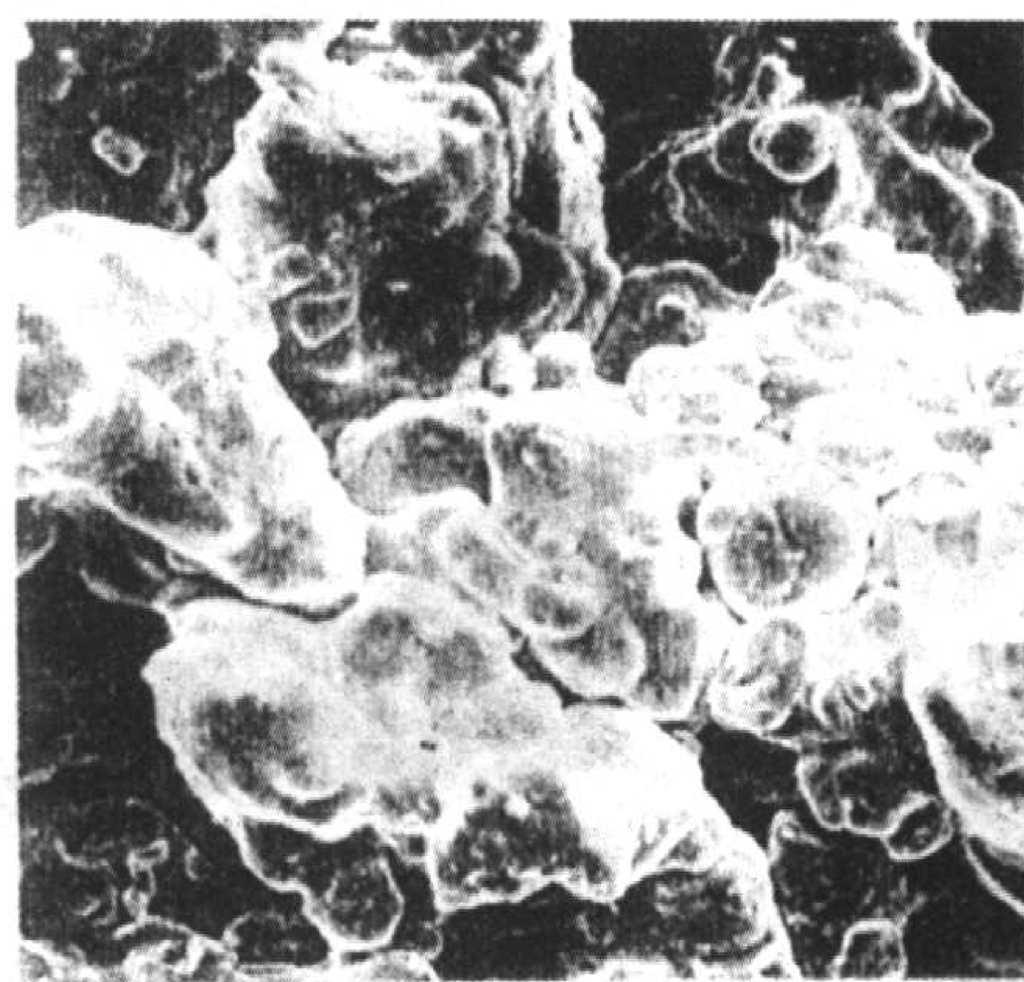


图 5.4-32　不添加润滑剂，于 275 MPa 下压制的 Ancorsteel 1000 铁粉（6.4 g/cm³）压坯的断裂表面。结构表明没有邻接颗粒冷焊或连结的迹象。箭头示烧结时将消失的三个颗粒边界处。SEM。750×

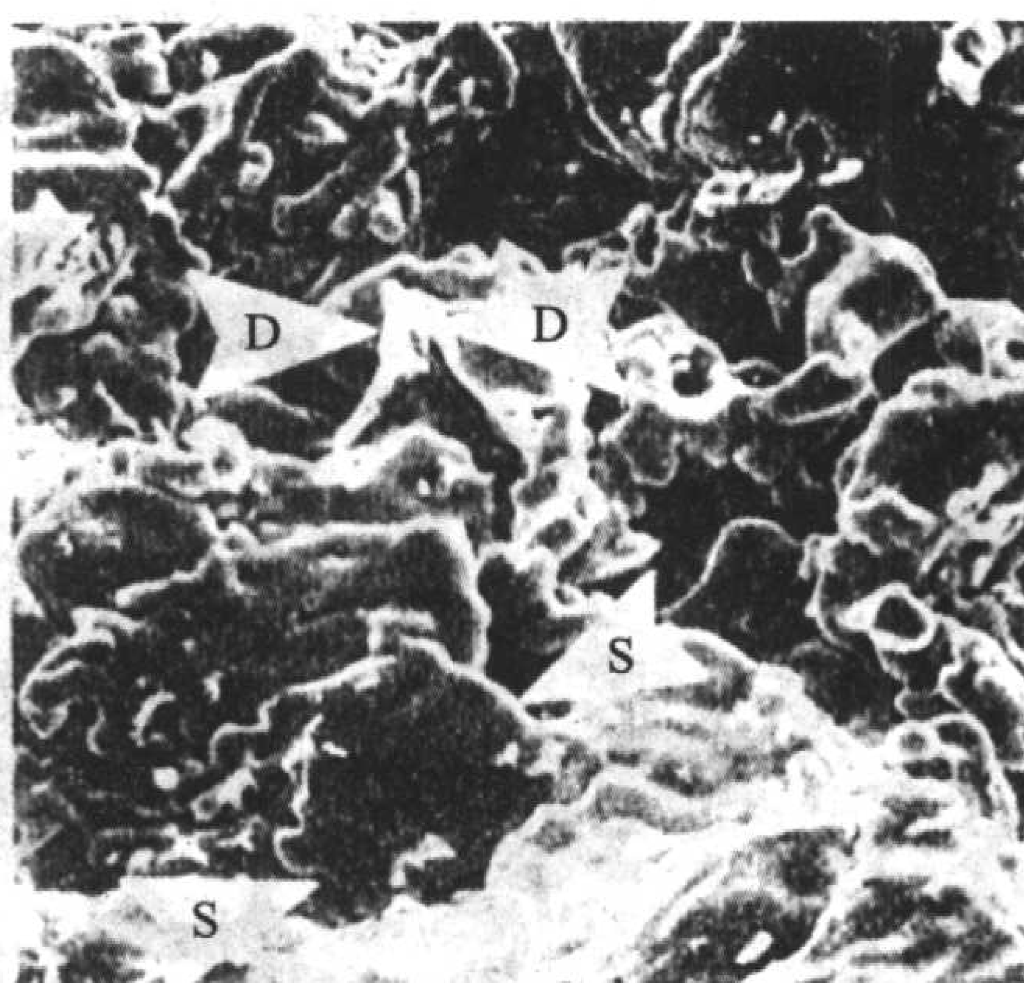


图 5.4-33　压制到 6.6 g/cm³ 和于 1 120℃，在分解氨中烧结 3 min 的 ATOMET 28 铁粉压坯的断裂表面。箭头 D 示连结断裂处。箭头 S 示一颗粒的平滑、圆化表面，这个颗粒没有和位于其上的邻接颗粒相连结。SEM。750×

素的波长特性，可对断裂表面进行扫描，并可记录下元素的强度或浓度和部位间的关系。这种浓度以点的集合表现在X－射线图上。从图像可知道元素分布是否均一还是有点偏聚，这对于监控铜或镍在钢中的溶解，及检验锰或硅的氧化物是有用的。

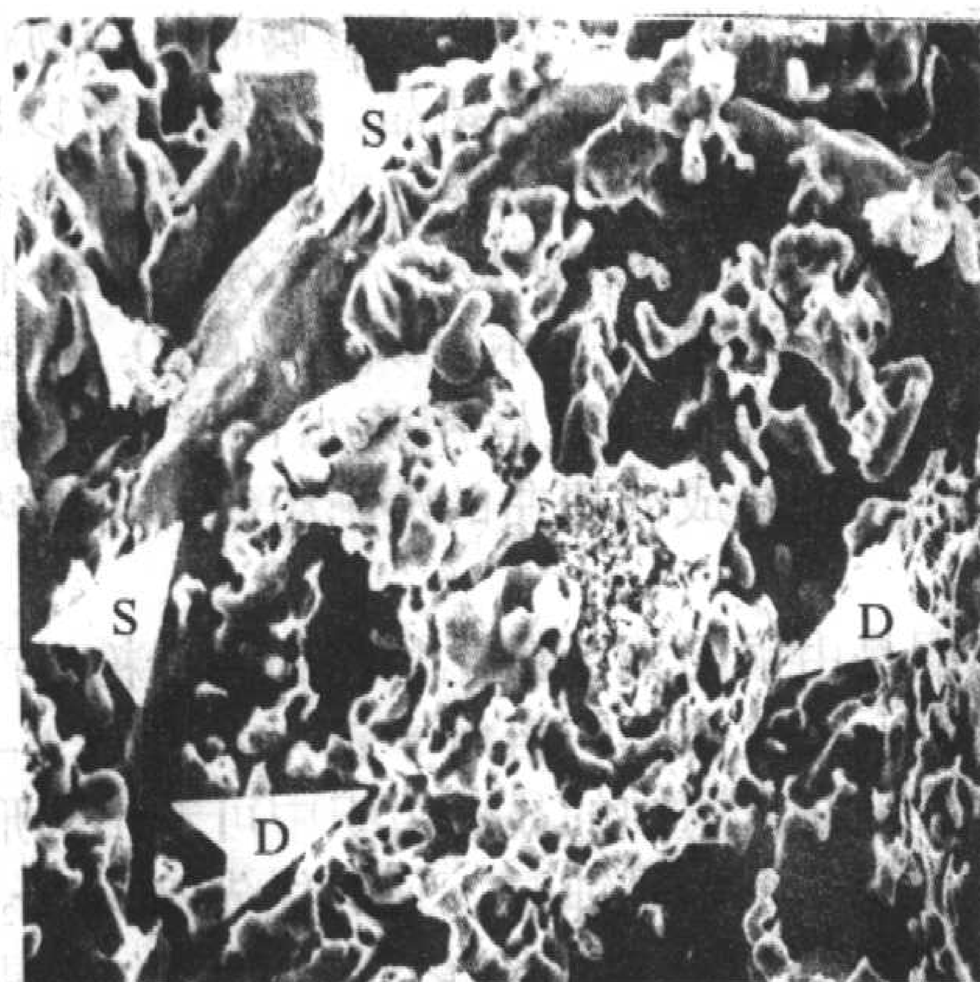


图5.4-34 生产工艺同图5.4-33，但于1 120℃烧结约1～3 min。箭头D示韧性的锥碗断口，由颗粒从位于其上的邻接颗粒上撕掉时产生。箭头S示没有烧结在任何邻接颗粒上的颗粒的平滑表面 SEM 750×

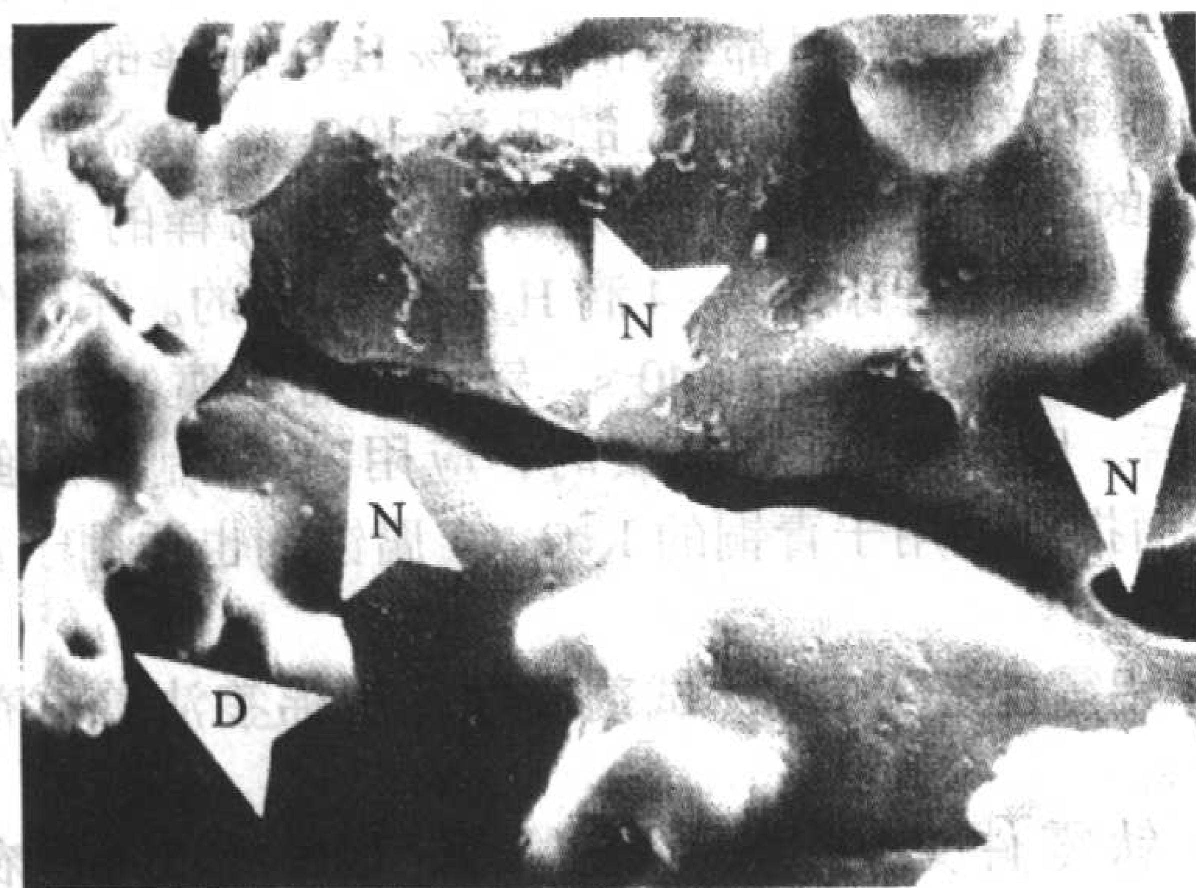


图5.4-35 生产工艺同图5.4-34，但于1 120℃烧结10 min。箭头D示在这个颗粒和位于其上的连接处产生韧性锥碗断口。箭头N示二个邻颗粒间形成的烧结颈。当烧结进行时这些颈（固体区）处替代了颗粒界。SEM 2 850×。

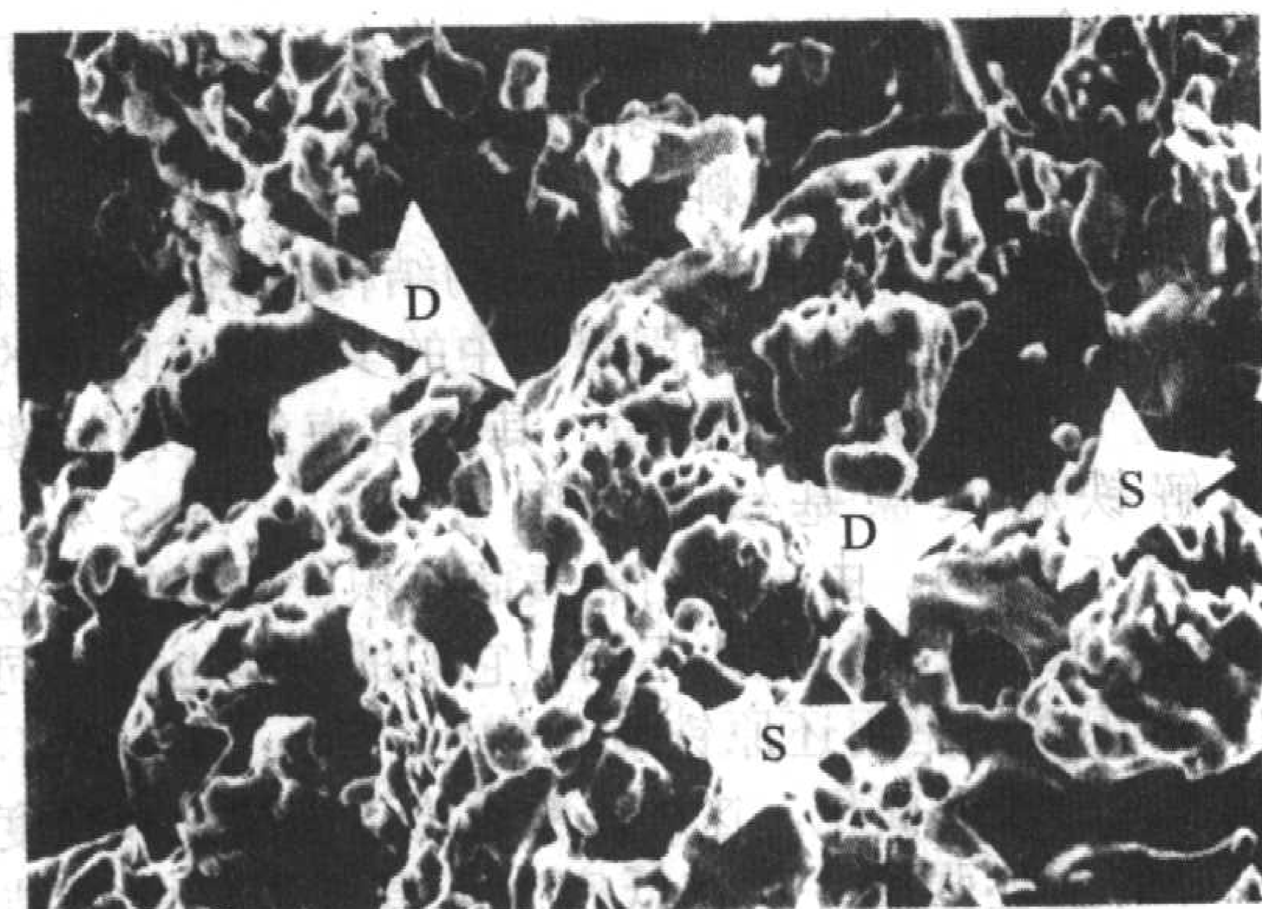


图5.4-36 生产工艺同图5.4-33，但在1 120℃烧结20 min。箭头D示当材料从邻接的颗粒上撕下时形成韧性的锥碗凹陷断口。箭头S示未产生邻接颗粒连结处的平滑表面。SEM 750×

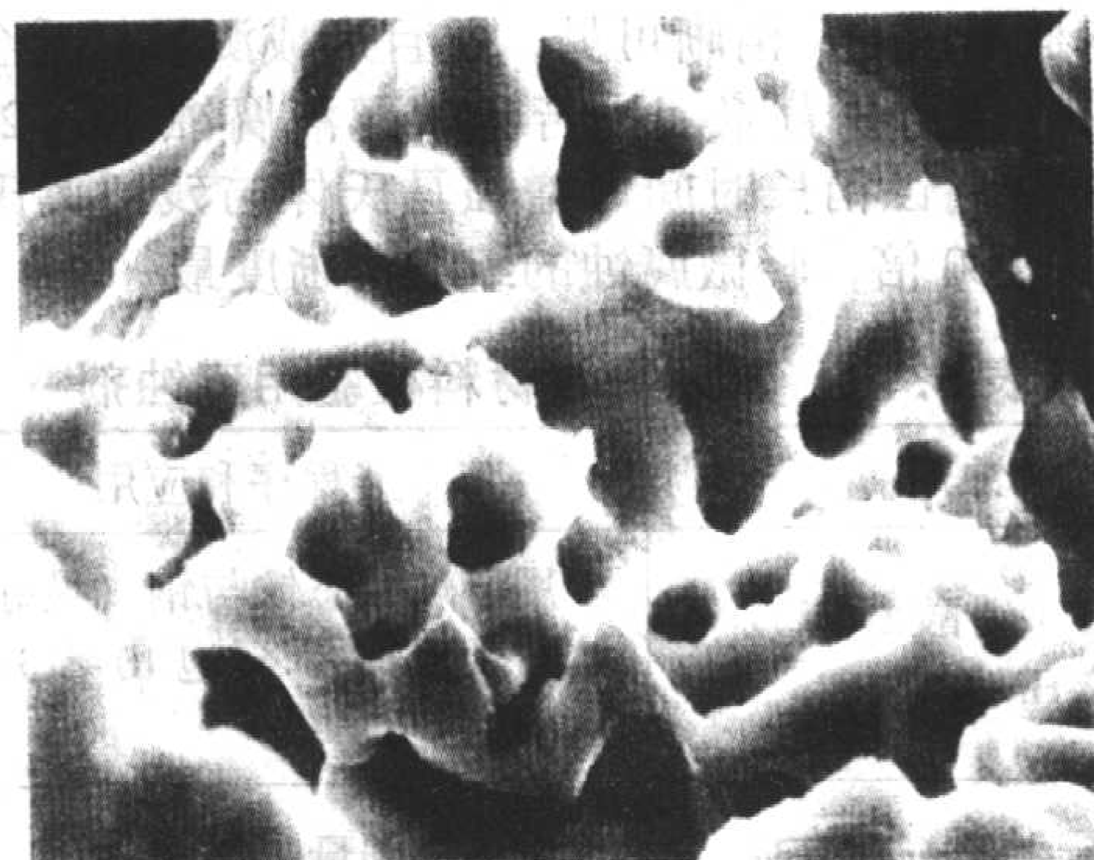


图5.4-37 材料与生产工艺同图5.4-36但放大倍数较大。大部分视野表明，当材料撕下时产生韧性的锥碗断口 SEM 2 850×

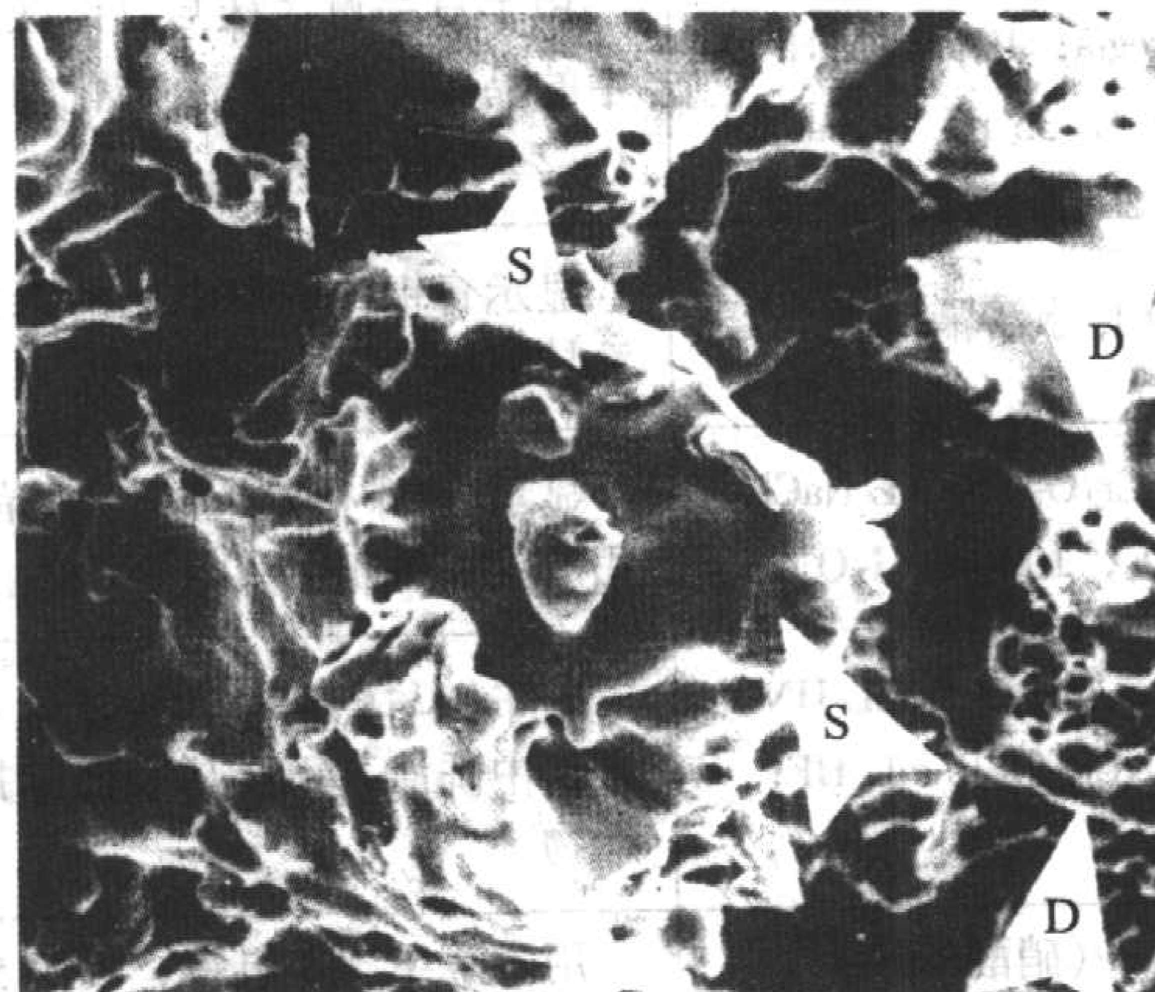


图5.4-38 生产工艺同图5.4-33，但在1 120℃烧结40 min。拉断的韧性连结处（箭头D）约占断裂面积的50%。其余50%为未产生连结的颗粒的平滑表面（箭头S） SEM 750×

7 微观检验

表5.4-1示一般用于烧结金属金相检验用的侵蚀剂。如上所述，用1 μm的Al_2O_3粗抛光之前与粗抛光时涂抹的孔隙以侵蚀剂打开。可是，一旦完成了精抛光，在未腐蚀状态下检验烧结零件就很重要！这可显示存在的原始颗粒边界的数量与分布（图5.4-27～图5.4-29）。腐蚀时可显示晶界，但容易将其和颗粒边界相混淆，颗粒边界也是呈细的灰色或黑色线状。在不存在迷惑的腐蚀特征下，比较容易观察裂纹、密度变化、氧化物薄膜或颗粒，以及孔隙的形状或圆化。

1）对于烧结铁与烧结低碳钢，最好选用2%硝酸甲醇液，以显示铁素体晶界。用浸泡腐蚀10～15 s。将试样在流水中冲洗，在甲醇中漂洗（任选），然后在冷空气流中干燥或擦干。倘若有任何开孔孔隙存在，采用温热空气可能使存留在孔隙中的水或甲醇以后蒸发进入显微镜的镜头中。对于含中－高碳的钢或对于热处理的组织，浓苦味酸醇液（Picral）很适合。其可增强烧结态组织中共析体中碳化物薄层片晶的对比。

苦味酸醇液可使热处理材料中的马氏体针与残余奥氏体呈现清晰对比。2%硝酸醇液（Nital）也适用于这些组织，同时不会沾污手与工作服。用硝酸醇液腐蚀热处理的试样，应该在硝酸醇液中浸泡6～8 s（涂抹会产生纹理），先在流水、后于酒精中冲洗，然后吹干。这未充分腐蚀马氏体，但增强了细珠光体（一种暗色的，未分解的，球状组成物）和浅色马氏体的对比。这是检验显微硬度的一个最佳条件，因

为马氏体是浅色的，清晰可见，并且形成测量努氏金刚石压痕长度的一个良好背景。用苦味酸醇液腐蚀 15～20 s 或用2%硝酸醇液腐蚀稍长时间可增强马氏体与残留奥氏体的对比。放大 1 000 倍，轻微腐蚀的组织清晰度最好。

表 5.4-1 粉末冶金材料检验用腐蚀剂

腐蚀剂	程序和应用
2% Nital（硝酸醇液）：甲醇 + 2%浓 HNO_3	用于烧结态铁与钢（最好是铁素体与低碳钢）：浸泡 10～15 s；热处理的钢：6～7 s
浓 Picral（苦味醇液）：将苦味酸加入甲醇中；一些未溶解的晶体存留在容器底部	用于含碳量较高的材料，以产生与碳化物、珠光体、其他共析产物、马氏体及残余奥氏体很好的对比：用浸泡腐蚀 15～20 s
Glyceregia：10 mL 浓 HNO_3，15 mL HCl，35 mL Glycerol①	用于显示奥氏体与马氏体不锈钢中的晶界，孪晶界及碳化物；浸泡 1～2 min 或涂抹
4% $FeCl_3$ 水溶液	显示青铜中的富铜区的红色；用涂抹腐蚀 10～20 s
2 g $K_2Cr_2O_7$，4 mL NaCl，8 mL H_2SO_4，100 mL H_2O	显示青铜中的晶界与小晶粒簇；用涂抹腐蚀 10～20 s
Keller 试剂：2.5 mL HNO_3，1.5 mL HCl，1.0 mL HF，95 mL H_2O	用于铝与铝合金；浸泡 8～15 s，在水中洗涤，不要从表面除掉腐蚀产物
5% Nital（硝酸醇液）	用于烧结态工具钢；浸泡 5 min
5 mL 浓 HNO_3，10 mL 48% HF，85 mL H_2O	用于钛与钛合金，浸泡 5 s
5 mL NH_4OH，3 滴 H_2O_2，5 mL H_2O	用于黄铜，涂抹 20 s，制作的新鲜溶液每次用 20 min
450 mL H_2O，25 mL H_2SO_4，25 mL HNO_3，25 g 氧化铬，4 g NH_4Cl	用于在上面的 $K_2Cr_2O_7$ 中腐蚀不清晰的青铜：仅只在使用前，将几 mL 这种腐蚀剂与等量的 3% H_2O_2 相混合及涂抹 10 s

① 混合这种溶液时，为了排烟气和防护手与眼睛，要使用通风柜

2）烧结不锈钢最好在保护罩与通风的条件下，于 Glyceregia 中腐蚀。鉴于这是一种强酸混合物，要注意保护眼睛与手。用 Glyceregia 浸渍时，试样表面要向上；将 1 mm 的几分之一的液体滴在被腐蚀的金属顶部。新制备的腐蚀剂的作用相当慢和可能需要 1～2 min。也可用轻轻涂抹，将腐蚀剂涂抹在试样表面。Glyceregia 随着时间而分解，可能变成橙黄色，并释放出一氧化氮（空气）。当腐蚀剂的颜色变暗，转为橙色或褐色时，变得较活性和不易判断，但用冷藏可延长贮存寿命。尽管如此，Glyceregia 在报废之前很少可使用 2 h 以上。为避免产生无用的腐蚀产物，用 1 μm 金刚石和 0.05 μm Al_2O_3，重新抛光时，应进行补充腐蚀。

在烧结很好的不锈钢中，中等尺寸的晶粒、退火的孪晶及沉淀碳化物的无晶界都清晰可见。当有碳化物存在时，晶界不规则与平直，而是不规则的，较宽的及腐蚀迅速。延长腐蚀时间会形成腐蚀坑，可能会和孔隙相混淆。烧结不锈钢是根据沉淀碳化物和原始颗粒边界消除的程度来判定的。一些新级别的高温烧结的不锈钢都具有很圆化的孔隙，它们甚至是彼此孤立的。这么高的烧结程度在低合金钢中是很少见的。

3）铜与青铜材料都是用表 5.4-1 中的 4% 氯化铁（$FeCl_3$）溶液或重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）溶液腐蚀的。对于青铜要优先选用 $K_2Cr_2O_7$。在烧结青铜时，元素锡熔化，形成一系列金属间化合物，然后在约 785～845℃下全部溶解在铜中。烧结很好的结果是，青铜具有中等尺寸的晶粒，无游离锡或蓝－灰色铜－锡金属间化合物。在烧结的早期阶段和在最终烧结不充分的条件下，都会有金属间化合物存在。

在烧结进行时，铜进行再结晶，当锡扩散以形成 α－青铜时晶粒长大。有许多淡红色铜区或大面积百分率的细晶粒富铜区或 α－青铜存在就表明烧结不充分。烧结不充分的材料最难腐蚀并最难清晰地显示组织。$K_2Cr_2O_7$ 腐蚀剂经常用涂抹腐蚀 15 s。然后，将试样用流水冲洗，继续涂抹几秒钟。为得到无研磨造成的扭曲的清晰组织，可能需要抛光与腐蚀几次。

一些青铜是由铜与铜－锡化合物的混合粉生产的。烧结时，灰色的铜－锡化合物应溶解于铜中和形成 α－青铜。若烧结不充分，则在未腐蚀的显微组织中可看出圆形的灰色铜－锡颗粒。有趣的是，腐蚀时，它们优先被 $K_2Cr_2O_7$ 试剂腐蚀，在腐蚀的组织中已看不到它们。因此，容易忽视了它们。其它青铜都不能用 $K_2Cr_2O_7$ 试剂进行均匀腐蚀，推荐用表 5.4-1 中最后一种腐蚀剂来显示它们的晶界。

青铜中可能含有高达 4% 的游离石墨。为了抛光与观察，环氧树脂有助于固定石墨片。在长绒布上，用 1 μm 金刚石和 0.05 μm Al_2O_3 轻轻的最终抛光，通常可以保存石墨。

4）黄铜与锌白铜都是用以 50% H_2O 稀释的氢氧化铵（NH_4OH）和在腐蚀时加入的几滴 10%～30% 的双氧水（H_2O_2）的混合液腐蚀的。这是将约 5 mL 稀释的 NH_4OH 溶液置于表玻璃上并添加 3～4 滴 H_2O_2 来配制的。用棉签沾着混合液涂抹黄铜试样 20～40 s。锌白铜需要腐蚀 1～2 min。30 min 后，腐蚀剂分解，需要时，应用 H_2O_2 制备新鲜混合液。上面提到的用于青铜的 $K_2Cr_2O_7$ 腐蚀剂也适用于黄铜与锌白铜。

5）铝零件是用 Keller 试剂腐蚀，用棉签沾着试剂涂抹 15～30 s。

6）钛零件是用 10% 浓氢氟酸（HF），5 mL 浓硝酸（HNO_3）及 85 mL H_2O 浸泡 15 s 进行腐蚀。

7）工具钢是用 5%硝酸醇液（将 5% 浓 HNO_3 加入乙醇中）进行腐蚀。烧结态材料应涂抹 5 min。退火态材料可腐蚀20 s 以内。

8 粉末冶金材料的显微组织

粉末冶金材料有许多合金系统。将在下面的几节中讨论其中许多系统的主要相和提到的化合物。

（1）铁基粉末冶金材料

纯铁或含碳量很低的钢是通用的结构材料和轴承材料。显微组织主要是铁素体和与固溶体中的少量碳成比例的适量的珠光体。一般使用几种铁粉，其中有海绵铁粉、雾化铁粉、电解铁粉及羰基铁粉（图 5.4-12～图 5.4-22，图 5.4-39～图 5.4-52）。由于它们的表面面积、残留的合金化程度、内部孔隙度及颗粒大小不同，它们的性能也很不同。

1）海绵铁粉是用还原铁氧化物生产的，具有很不规则的形状和大的表面面积。这种铁粉较难以压缩到高密度，但具有很好的生坯强度，和在低密度下具有极好的烧结体强度。依据铁氧化物还原的温度与时间，颗粒内的孔隙具有不同的尺寸。轧钢铁鳞的低温氢还原得到的是孔隙细小的海绵铁粉，铁精矿的长时间碳还原得到的是孔隙粗大的海绵铁粉。这些粉末的特点是颗粒内含有中等水平的未还原的氧化物（图 5.4-39～图 5.4-43，图 5.4-47～图 5.4-49，及图 5.4-50）。

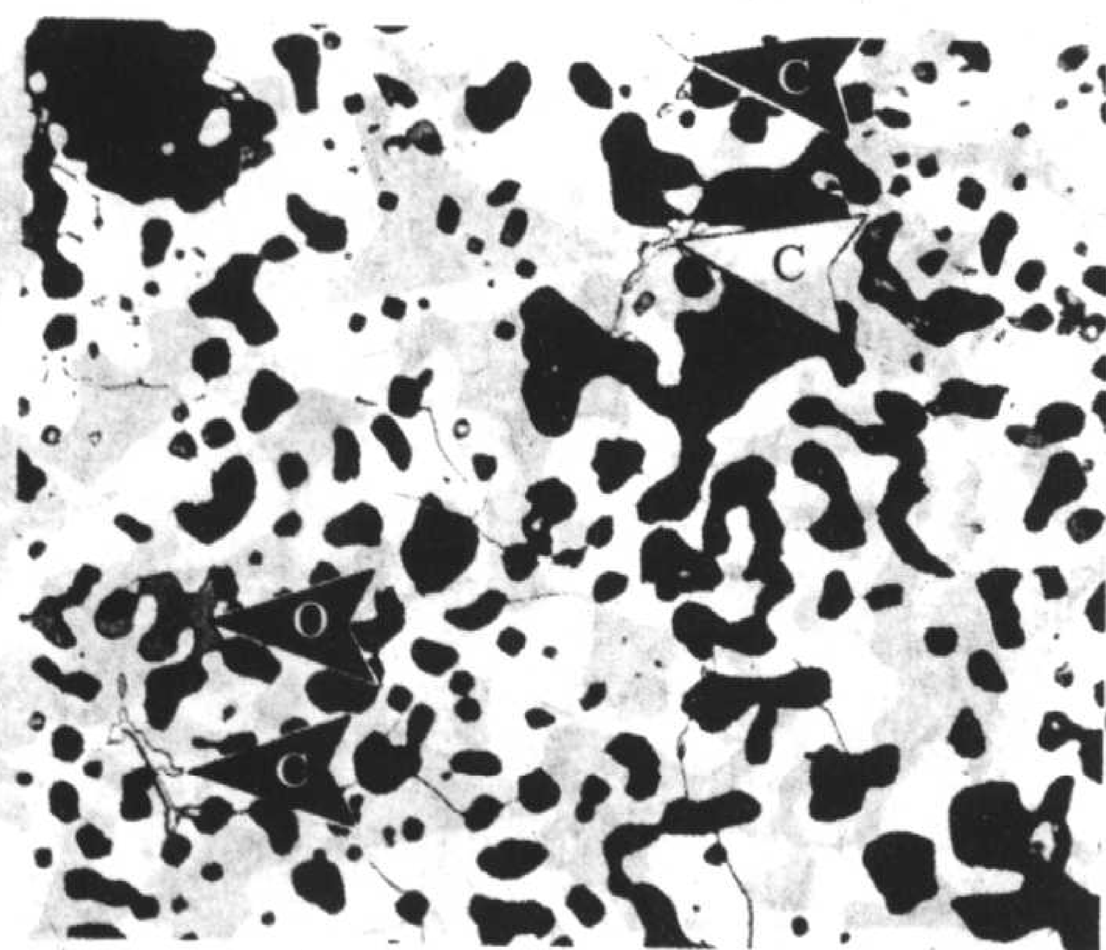


图 5.4-39 于 480 MPa 下压制和于 1 120℃，在分解氨中烧结 30 min 的 Pyron D63 海绵铁粉压坯（6.2 g/cm³）。主要为铁素体晶界。箭头 O 示小的，灰色的，未还原的氧化物颗粒；箭头 C 示一些孤立的碳化物片 2%硝酸醇液 645×



图 5.4-40 生产工艺同图 5.4-39，但未腐蚀。箭头 S 示一具有小的、内部有孔隙的海绵铁颗粒。箭头 P 示粉末颗粒间的大得多的孔隙。很少有原始颗粒界存在 抛光状态 180×

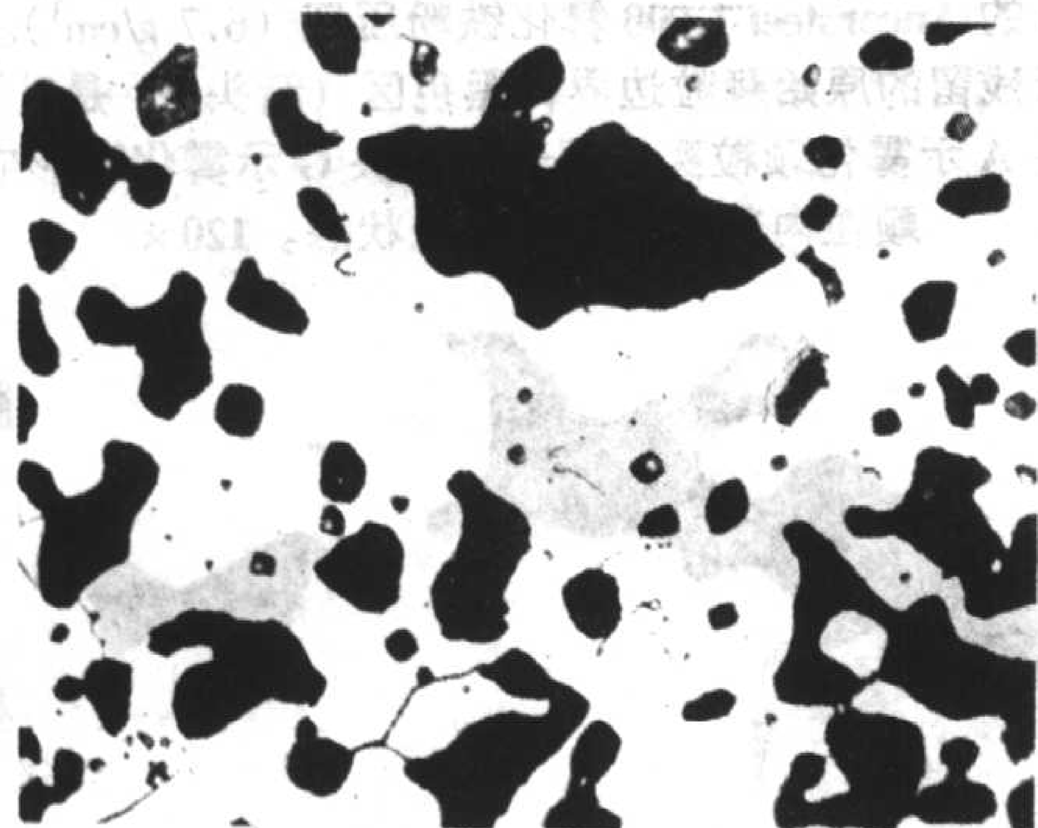


图 5.4-41 于 480 MPa 下压制，于 1 120℃下，在分解 NH_3 中烧结 30 min 的，Pyron 100 海绵铁粉压坯。一般烧结，无残留的颗粒边界。黑色区是孔隙 2%硝酸醇液 960×



图 5.4-42 生产工艺同图 5.4-41，但密度较高（6.4 g/cm³）。箭头 S 示具有小的内部孔隙的海绵铁颗粒。箭头 P 示颗粒间的较大孔隙抛光状态 180×



图 5.4-43 于 480 MPa 下压制，于 1 120℃下在分解 NH_3 中烧结 30 min 的 MH－100 海绵铁粉压坯（6.4 g/cm³）。箭头 S 示不同颗粒中的大小不同的孔隙。较大的孔隙（箭头 P）是原始颗粒间的孔隙 抛光状态 180×



图 5.4-44 生产工艺同图 5.4-43，但放大倍数较大。箭头 E 示共析体（珠光体），这表示化合碳含量＜0.05%。箭头 P 示孔隙。组织主要是铁素体 2%硝酸醇液 960×



图 5.4-45 于 410～480 MPa 下压制，在 1 120℃下于分解氨中烧结 30 min 的 MP 85 铁粉压坯（6.6 g/cm³）。箭头 S 示粉末颗粒内部具有孔隙的海绵体区。箭头 P 示颗粒间的孔隙 抛光状态 180×



图 5.4-46 生产工艺同图 5.4-45。组织主要是铁素体。箭头 E 示共析体（珠光体）群，其表明化合碳含量＜0.05%。箭头 S 示海绵铁颗粒的孔隙，箭头 P 示颗粒间的孔隙 2%硝酸醇液，15 s 645×

2）雾化铁粉容易压缩，当密度低于 6.6 g/cm³ 时，海绵铁粉具有较高的烧结体强度。因此，通常雾化铁粉用于生产密度 6.6～7.2 g/cm³ 的压制－烧结材料（铁的无孔隙密度为 7.87 g/cm³）。

3）电解铁粉的高生坯强度、高压缩性、不规则颗粒形状及高纯度，使之适合于许多用途，诸如软磁零件和食品的增铁剂。可是，鉴于其生产成本高，当今用量有限（2.00～4.25 美元/磅对雾化铁粉的 0.40 美元/磅）。



图 5.4-47 410～480 MPa 压制，1 120℃下于分解 NH_3 中烧结 30 min 的 ATOMET 28 铁粉压坯（6.7 g/cm³）。箭头 S 示海绵体区；箭头 P 示颗粒间孔隙。抛光状态。100×

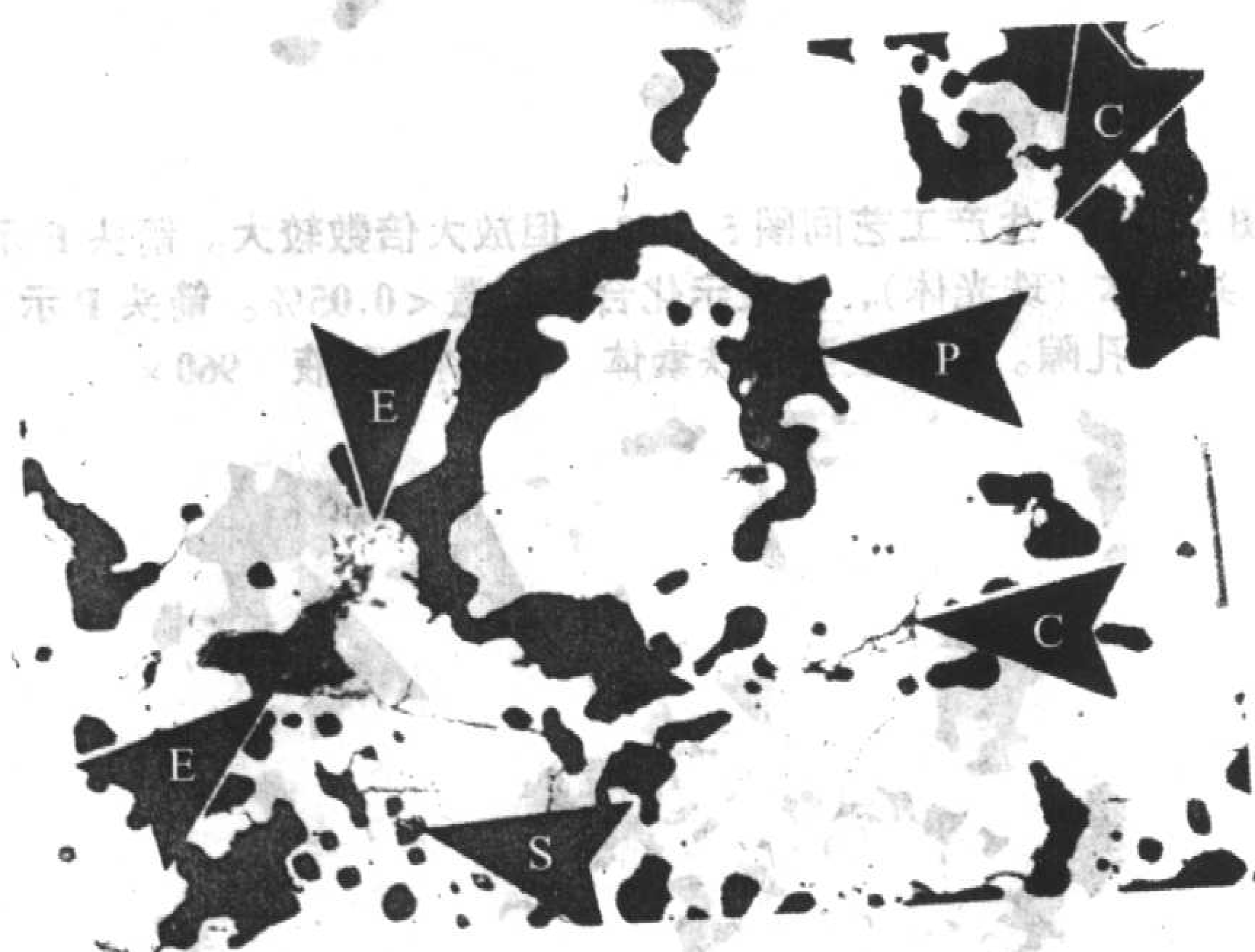


图 5.4-48 生产工艺同图 5.4-47。组织主要是铁素体。E 示共析体（珠光体）；箭头 C 示孤立的碳化物或分离出的共析体。箭头 P 示颗粒间孔隙；箭头 S 示海绵铁颗粒内的孔隙。2%硝酸醇液。545×



图 5.4-49 海绵铁粉与雾化低合金钢粉的混合粉，410～480 MPa 下压制（6.4 g/cm³），在 1 120℃分解氨中烧结 30 min，箭头 A 示具有气体孔隙度的雾化颗粒；箭头 S 示具有内部孔隙的颗粒；箭头 P 示颗粒间的孔隙。抛光状态。100×

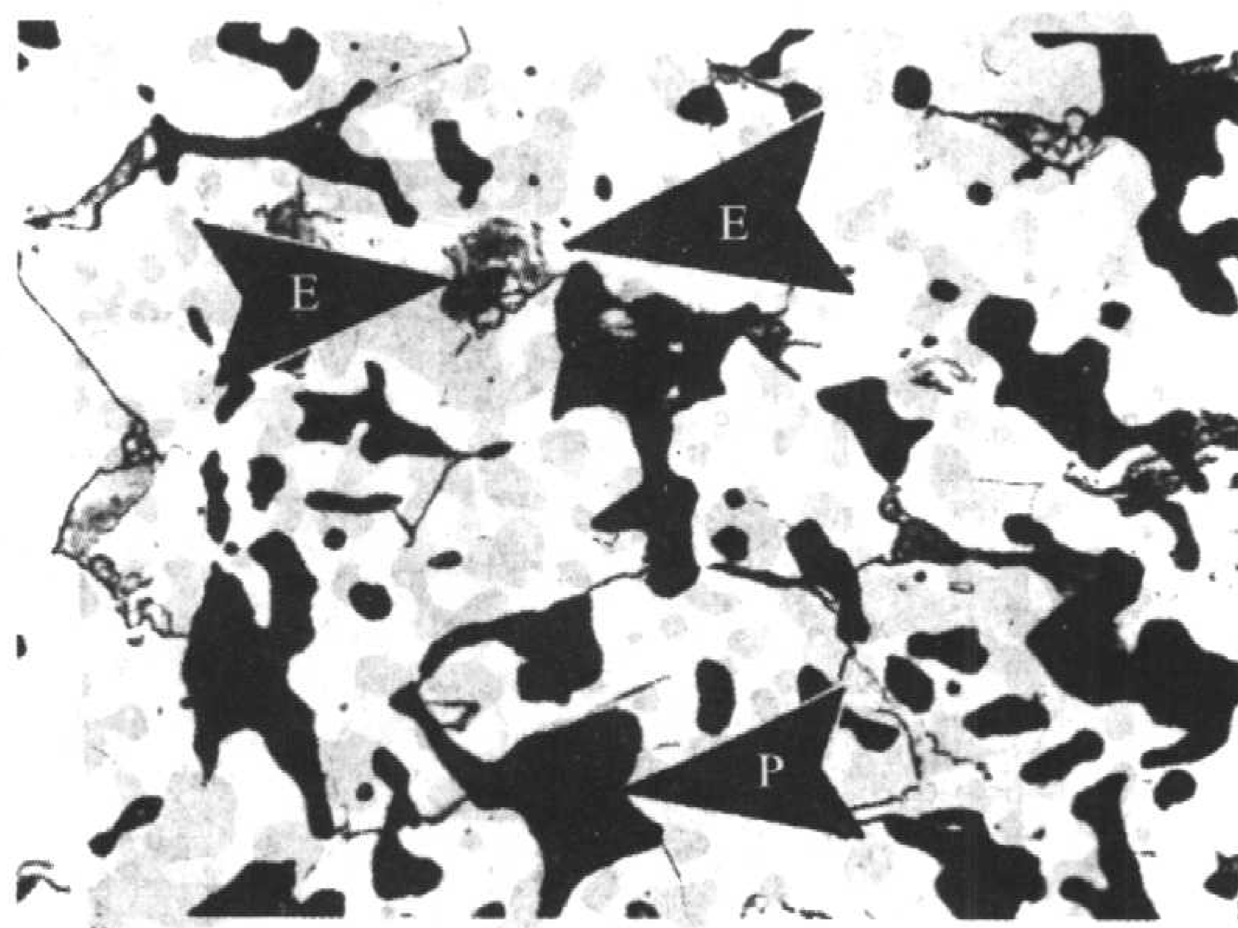


图 5.4-50 Ancormet 100 海绵铁粉，生产工艺同图 5.4-49，压坯密度 6.8 g/cm³。箭头 E 示共析体（珠光体）。所示区域的密度低于试样的平均密度。箭头 P 示颗粒间孔隙。2%硝酸醇液。960×



图 5.4-51 410～480 MPa 下压制，1 120℃分解氨中烧结 30 min 的 Ancorsteel 1 000 雾化铁粉压坯（6.7 g/cm³）。箭头 S 示残留的原始颗粒边界；黑色区（箭头 P）是孔隙；箭头 A 示雾化颗粒实体部分；箭头 G 示雾化时形成的颗粒内部的孔隙。抛光状态。120×

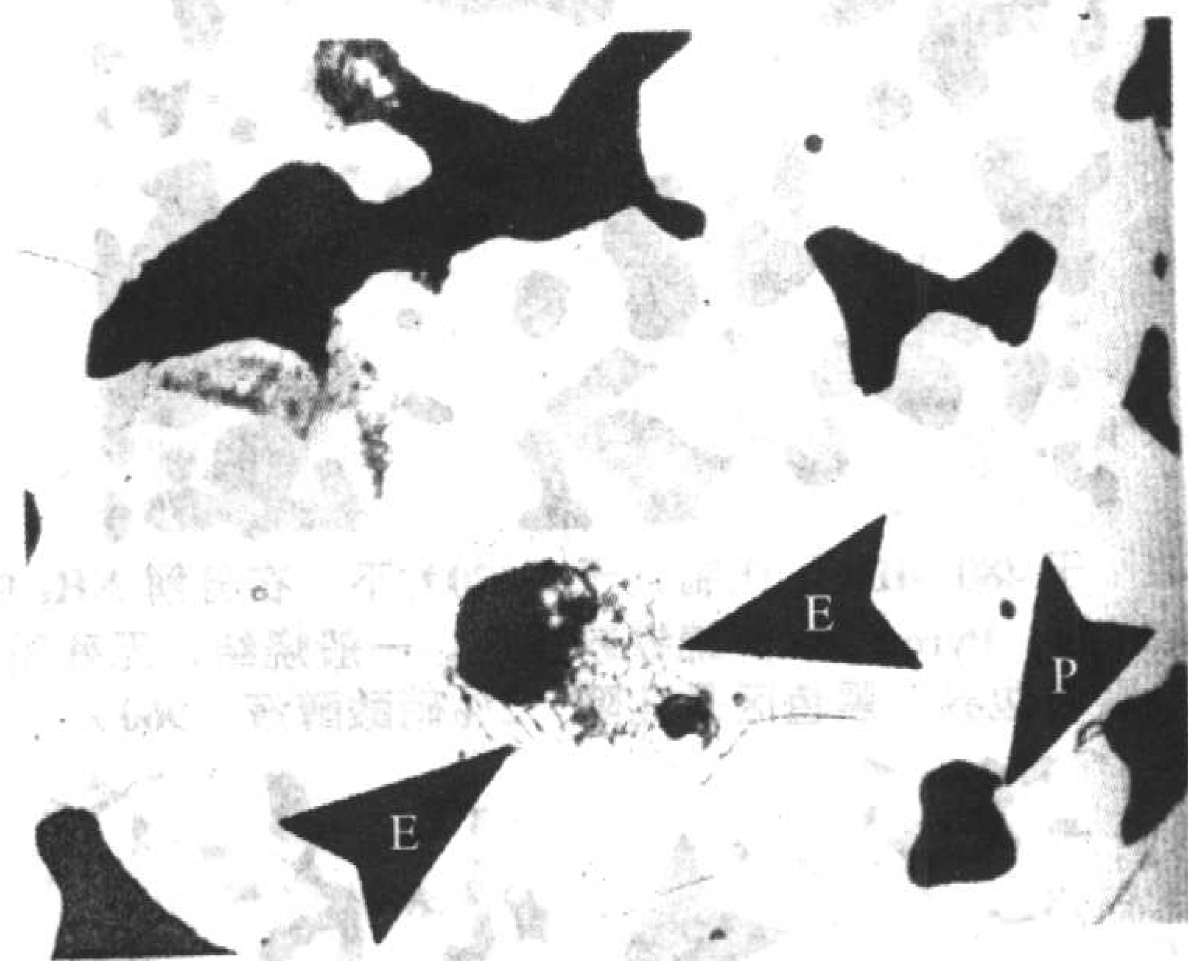


图 5.4-52 同图 5.4-51，但腐蚀过。组织主要是 α 铁（铁素体）。黑色区域是孔隙（箭头 P）。箭头 E 示共析体（珠光体）。大于 500 倍的显微照片并不总是表示代表性的孔隙的面积分数，不能用于估计密度。放大倍数为 180～200× 的未经腐蚀的组织的显微照片最适合这种用途。2%硝酸醇液。960×

4）羰基铁粉颗粒大小为 2～5 μm，经常用于金属注射成形的粉末冶金零件。这种铁粉的大的表面面积和细小的粒度使材料烧结时收缩大，并可烧结到接近全密度。得到的组织为铁素体和小的圆化的、孤立的孔隙。

5）铁－石墨混合粉烧结时，碳迅速扩散到铁中，形成含高达 0.8%C 的钢。随着用杠杆定理计算的含碳量的增大，

钢的珠光体的数量增多。这些材料的化合碳含量约为0.8%乘以珠光体的面积百分率。这个面积百分率不包括与孔隙相关的面积。对于具有过共析体碳含量（一般>0.8%）的材料，碳化铁网络出现在晶界上，会减低冲击韧性、抗拉强度及伸长率。不要将这种碳化物网络和分离的共析体碳化物薄片晶相混淆，后者偶而会出现在含碳量低于0.3%的亚共析钢中的晶界上。这种现象在铸锭钢中也看到过。烧结铁轴承中的石墨或处于固溶体中或呈片状游离石墨。化合碳含量是依据杠杆定理判定的，这在铁－石墨轴承材料的质量控制中是很重要的。粉末冶金铁－碳合金的组织示于图5.4-53～图5.4-57。

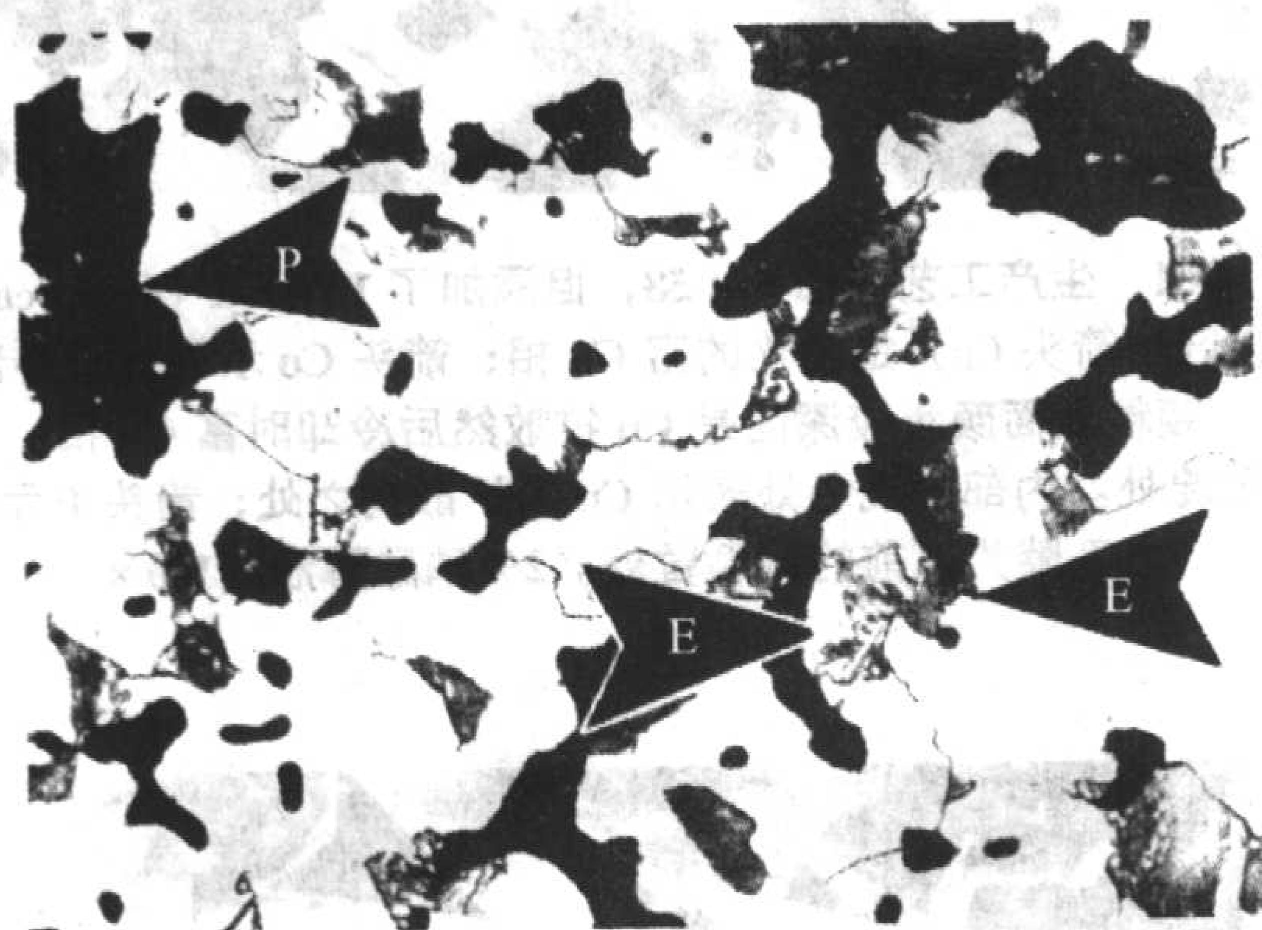


图5.4-53　在雾化铁粉中添加0.3%石墨，以形成0.1%～0.2%化合碳。于410～480 MPa下压制，在1 120℃下于分解NH_3中烧结30 min（6.7 g/cm³）。白色区域为铁素体；箭头E示共析体（珠光体）群；箭头P示孔隙　2%硝酸醇液　545×

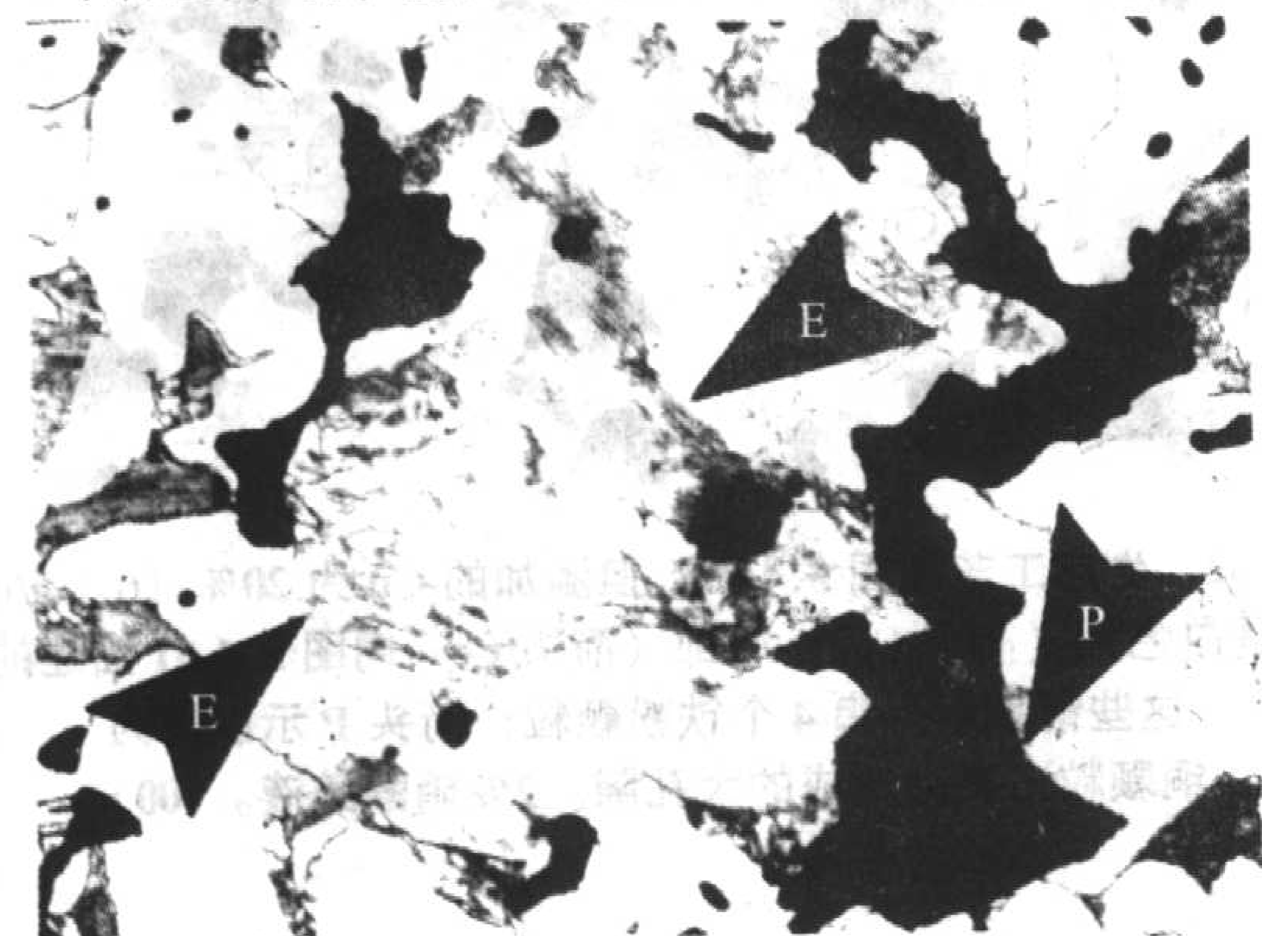


图5.4-54　在雾化铁粉中添加0.4%～0.5%C的烧结钢（6.7 g/cm³）。生产工艺见图5.2-87。屈服强度不低于138 MPa。箭头E示共析体（珠光体）；白色背景为铁素体晶粒；黑色区域（箭头P）为孔隙　2%硝酸醇液　545×

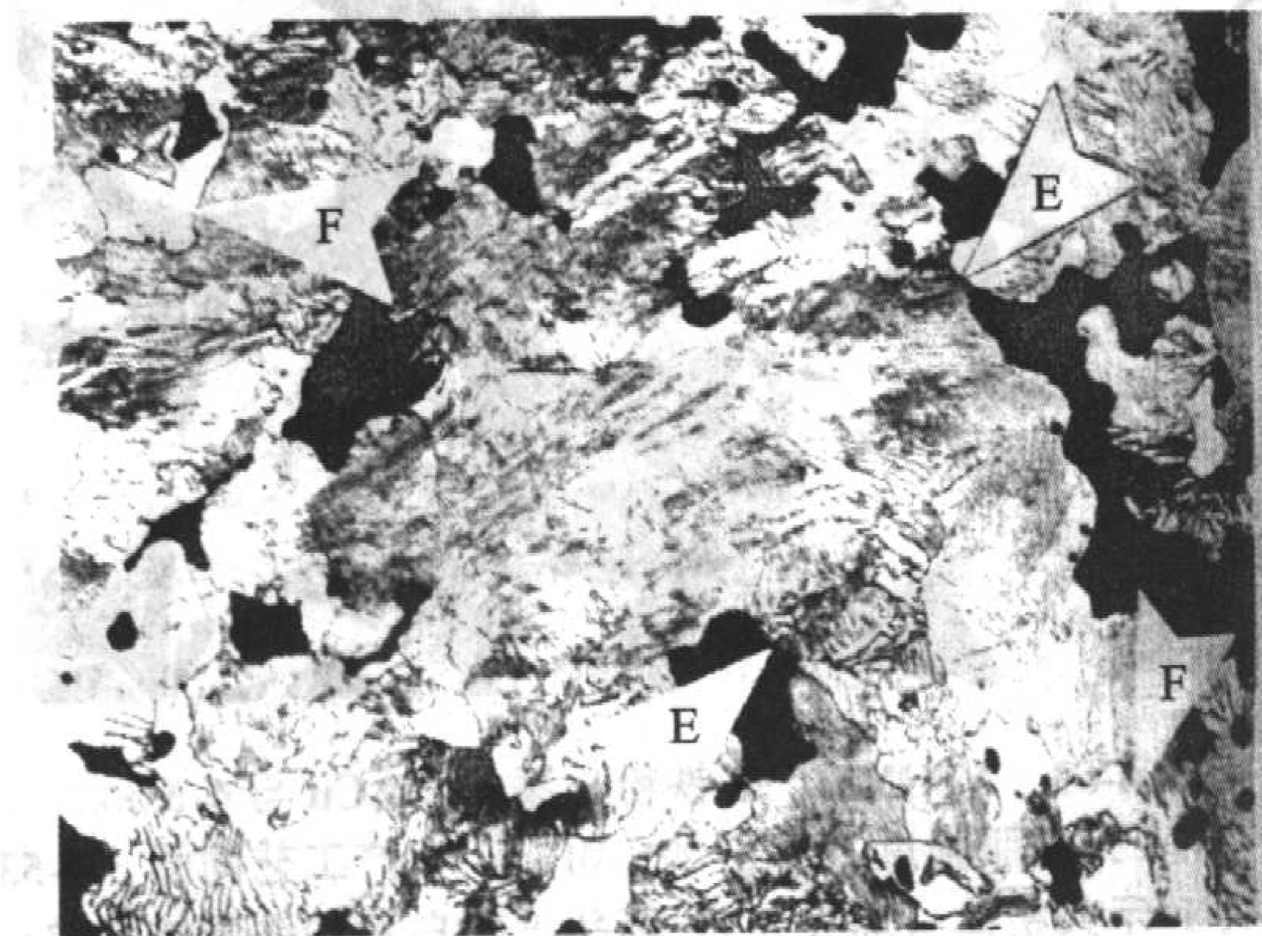


图5.4-55　在雾化铁粉中含0.8%C（6.7 g/cm³）的烧结钢。生产工艺同图5.4-53。屈服强度不低于207 MPa。组织主要为铁素体；箭头E示共析体（珠光体）；箭头F示少量的先共析铁素体晶粒。2%硝酸醇液。365×



图5.4-56　雾化铁粉含1.0%化合碳（6.7 g/cm³）的烧结钢。生产工艺同图5.4-53。屈服强度不低于207 MPa。组织主要是珠光体。箭头E示共析体（珠光体）；箭头F示少量的先共析铁素体晶粒。2%硝酸醇液。310×

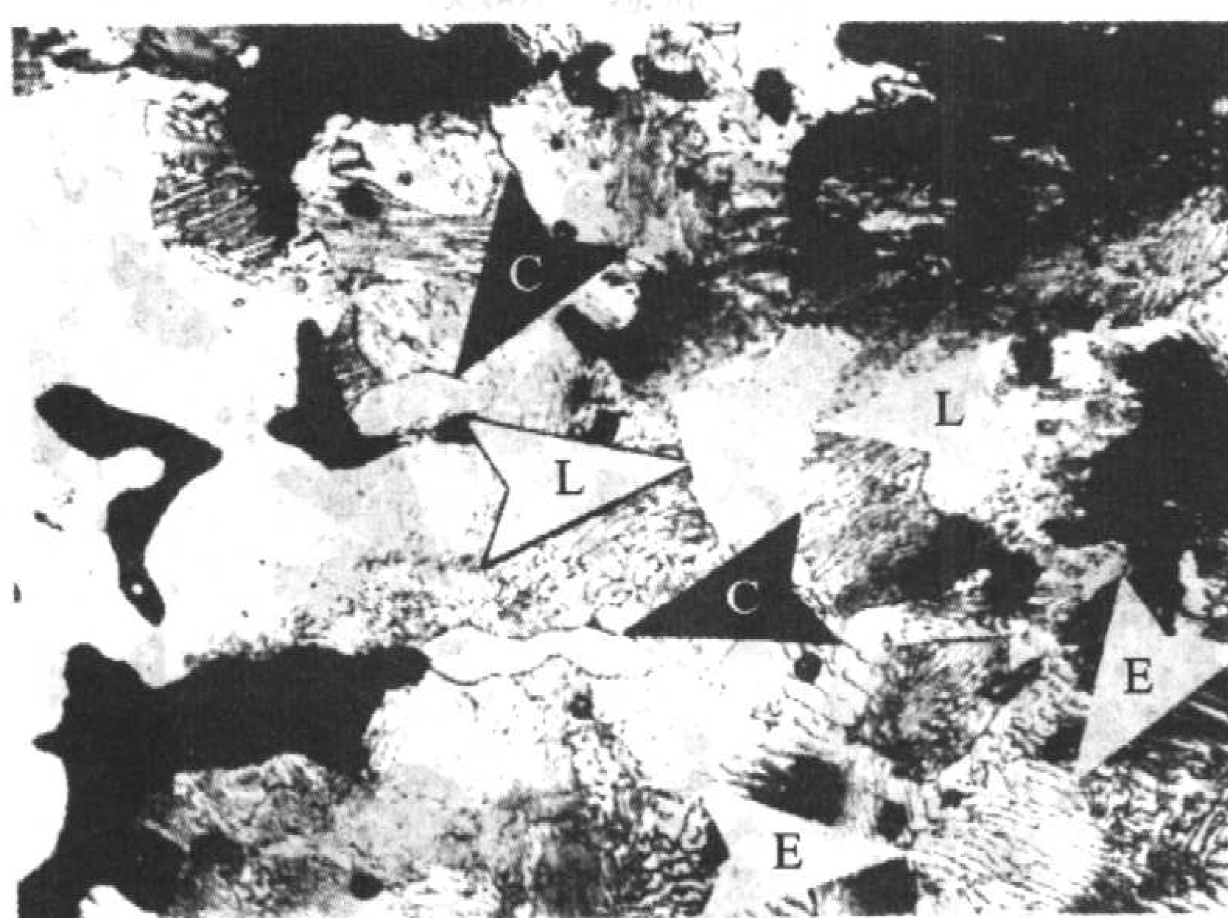


图5.4-57　雾化铁粉中添加1.3%石墨粉，以生成1.1%～1.2%化合碳（6.7 g/cm³）。生产工艺见图5.4-53。组织主要是共析体（珠光体），其如箭头E所示；一些珠光体腐蚀的很轻（箭头L）；箭头C示由添加的过量石墨生成的大块碳化物。2%硝酸醇液。310×

6）铁－铜合金　铜常常添加于铁中，这是因为铜熔化和迅速溶解，可大大增高铁的强度。当铜熔化时，由于毛细作用被吸进可利用的最小孔隙和毛细管中。在雾化铁粉中，铜在压制成紧密接触的颗粒之间流动。然后在这些接触点处溶解在铁中。铜活化接触颗粒的烧结，导致颗粒边界的迅速消失和烧结颈的显著增长。

铜在铁颗粒间流动时，可能使铁颗粒分离，从而使零件在1～2 min内胀大。铜随后的溶解和在接触点处局部的晶格胀大导致了以后的胀大。在一个烧结不充分的，添加2%Cu的零件中，一些残余的铜仍然可看出以细线形式存在于二个铁颗粒之间。使用海绵铁粉时，铜可能流入颗粒内的细小孔隙中，从而不会产生同样大的颗粒分离。大的表面面积也有助于迅速烧结。想用这二种作用来说明，为什么海绵铁粉与铜的混合粉的胀大量没有烧结雾化铁粉为基的Fe－Cu混合粉时那么大。

在一般的铁－铜合金的烧结中（在1 105～1 120℃下烧结20～30 min），至少2%Cu消失在溶于铁内。添加5%或更多铜时，一些游离铜往往以富铜固溶体和铁的状态存在。依据冷却速率，富铜相沉淀在铁上，反之亦然。沉淀在铁上的富铜相，使铁素体变黑；缓慢冷却时，黑色加深。这种效果仅局限于铁颗粒的外部，因为在一般烧结条件下，熔化的铜不会很快扩散到颗粒中心。苦味酸酒精腐蚀有助于使铜沉淀区着色，以便于辨认。粉末冶金铁－铜合金的组织示于图5.4-58～图5.4-62。

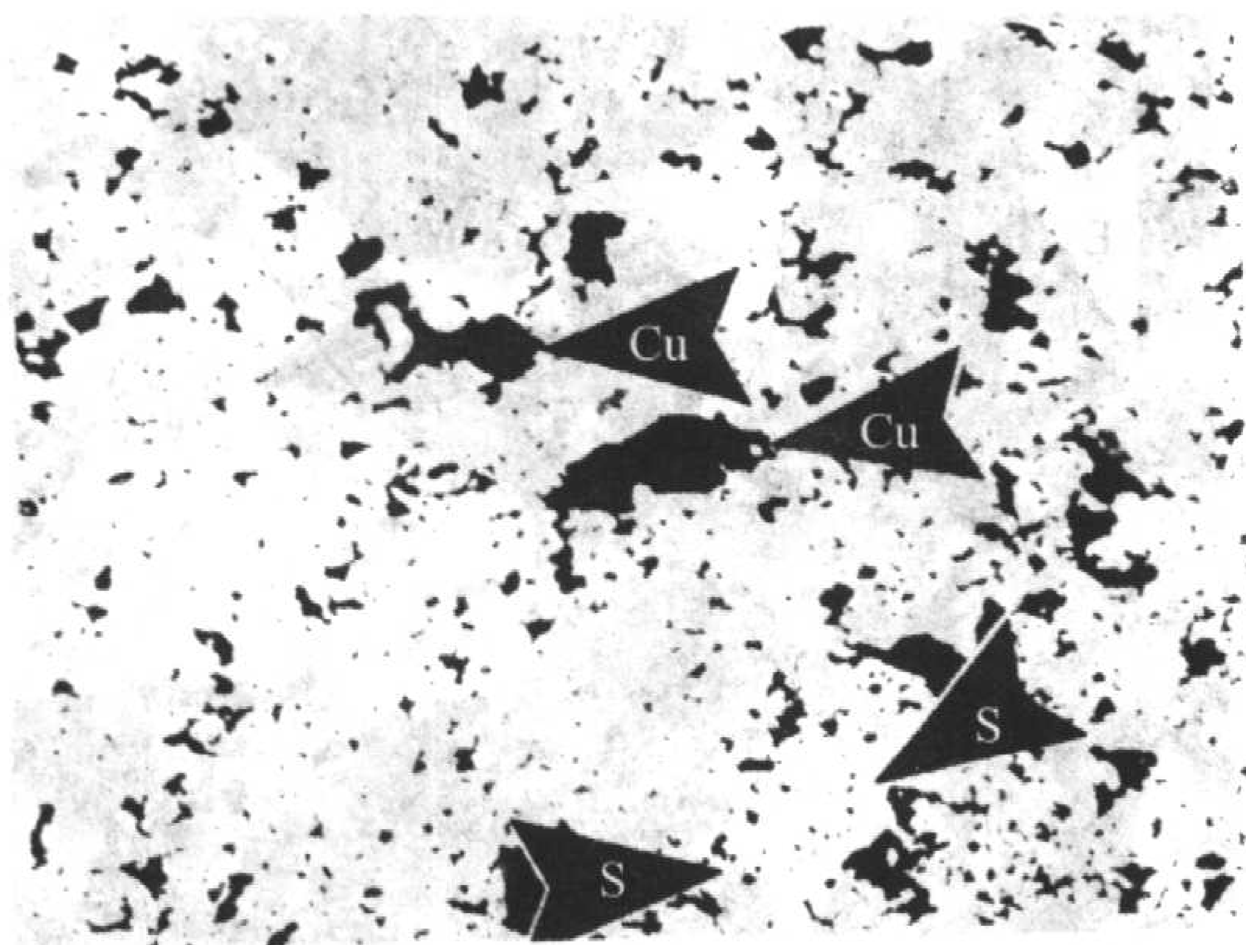


图 5.4-58　Pyron 100 海绵铁粉中添加有 2%Cu（6.3 g/cm³），生产工艺同图 5.4-53。屈服强度不低于 124 MPa。箭头 Cu 示之孔隙为原来铜颗粒处，系铜熔化与扩散到铁中后形成；箭头 S 示一海绵体区，为原来铁粉颗粒内部的孔隙。抛光状态。100×

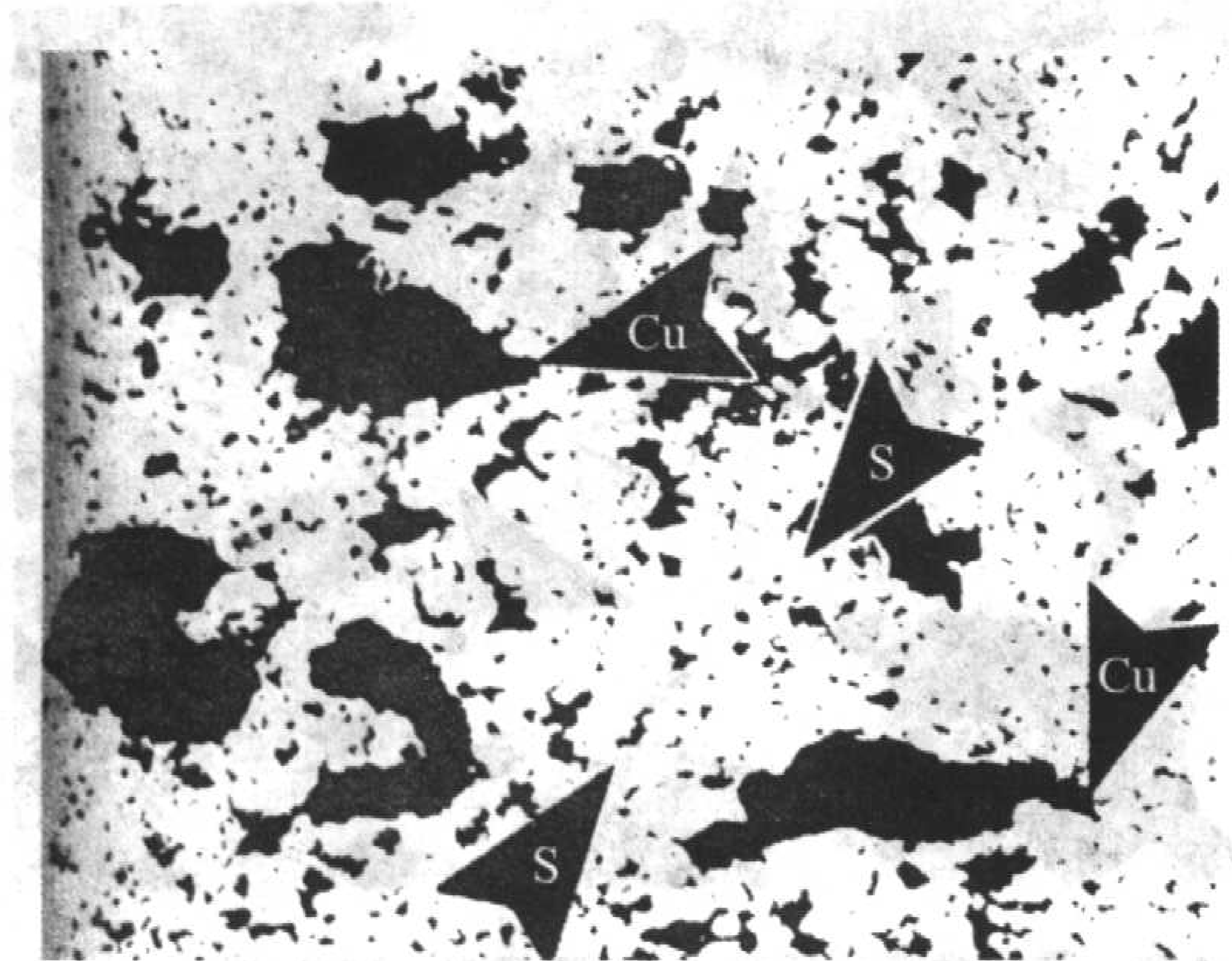


图 5.4-59　生产工艺同图 5.4-58，添加 7%Cu（6.7 g/cm³，屈服强度不低于 138 MPa）。箭头 S 示海绵铁内部的孔隙。箭头 Cu 示之孔隙是 Cu 熔化前占有处，Cu 也可充满其它处、较小的孔隙与扩散到铁中。抛光状态。310×

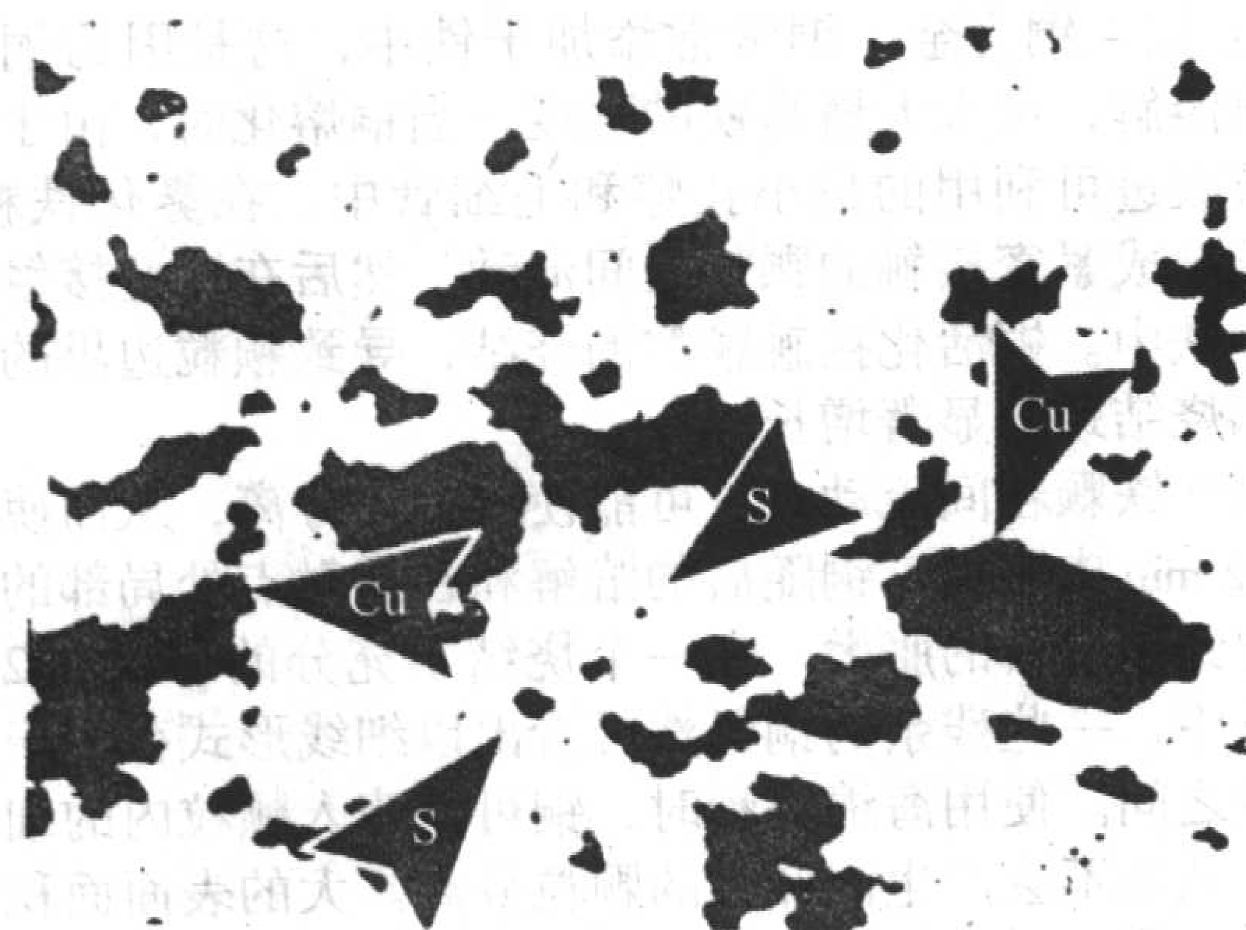


图 5.4-60　生产工艺同图 5.4-58，但添加了 20%Cu（6.3 g/cm³）。箭头 Cu 示以前 Cu 颗粒占有处形成粗大孔隙；箭头 S 示原来铁粉颗粒中可能存在的存留下来的一些颗粒；粗大孔隙有利于轴承中油流动。抛光状态。100×

7）铁－铜－碳合金　最通用的中等强度的烧结合金是含碳量为 0.5%～0.8% 和含 Cu 量为 2%～5% 的 Fe－Cu－C 合金（图 5.4-63～图 5.4-66）。它兼具上述的铁－碳合金与铁－铜合金的特性。碳迅速溶解于铁中（在 1 040℃下，大约是5 min）并趋向于防止烧结胀大，低碳－铁－铜合金的胀大一般为零。可根据杠杆定理来估计化合碳含量，尽管这种三元合金的共析体的含碳量可能低到 0.75%。

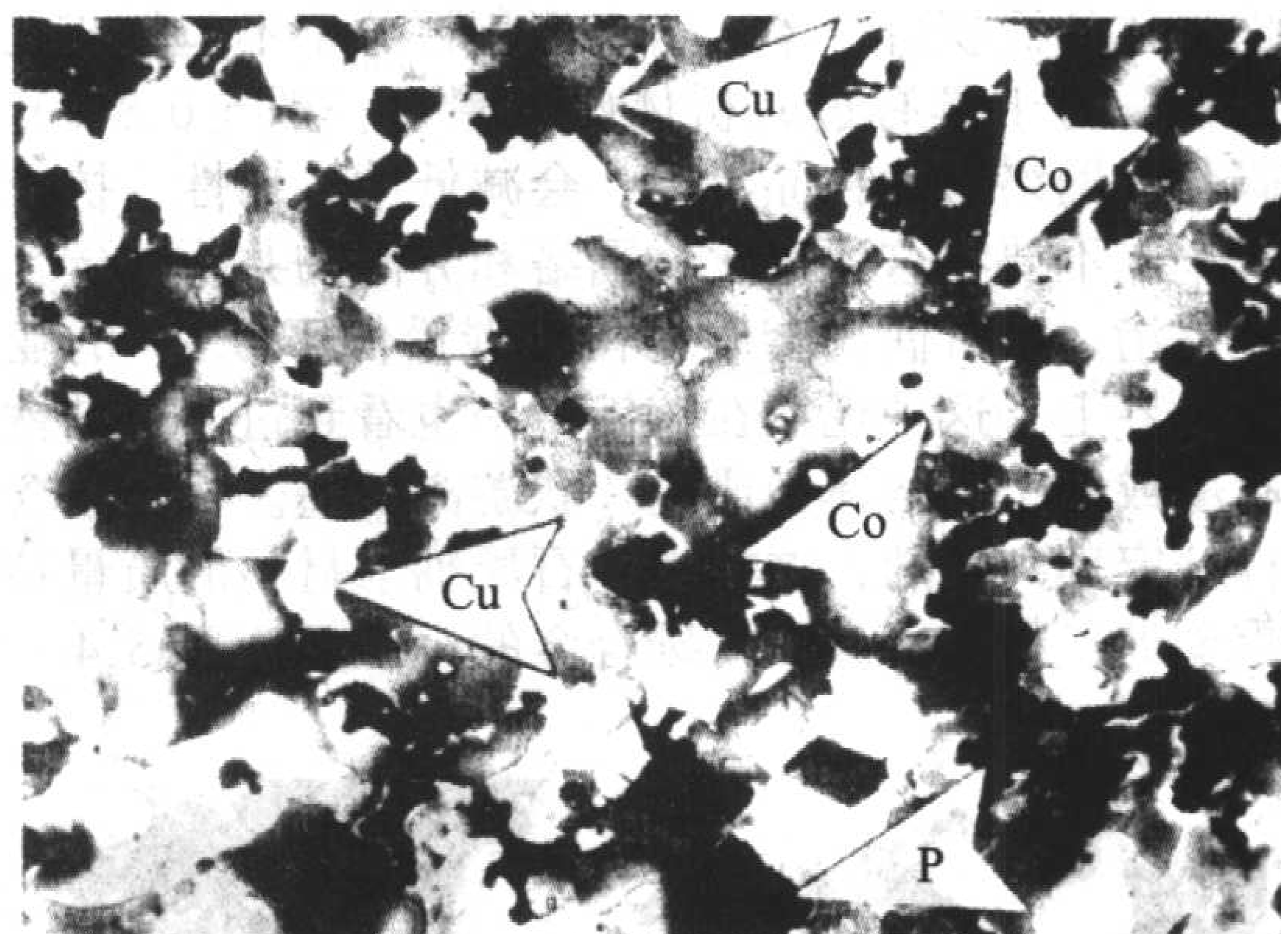


图 5.4-61　生产工艺同图 5.4-58，但添加了 10%Cu（6.3 g/cm³）。白色区（箭头 Cu）是熔化的富 Cu 相；箭头 Co 示铁颗粒心部；颗粒表面颜色较深区是 Cu 扩散然后冷却时富 Cu 相沉淀处。内部的浅色处表示 Cu 未扩散到之处；箭头 P 示之孔隙为以前的铜颗粒处。2%硝酸醇液。100×

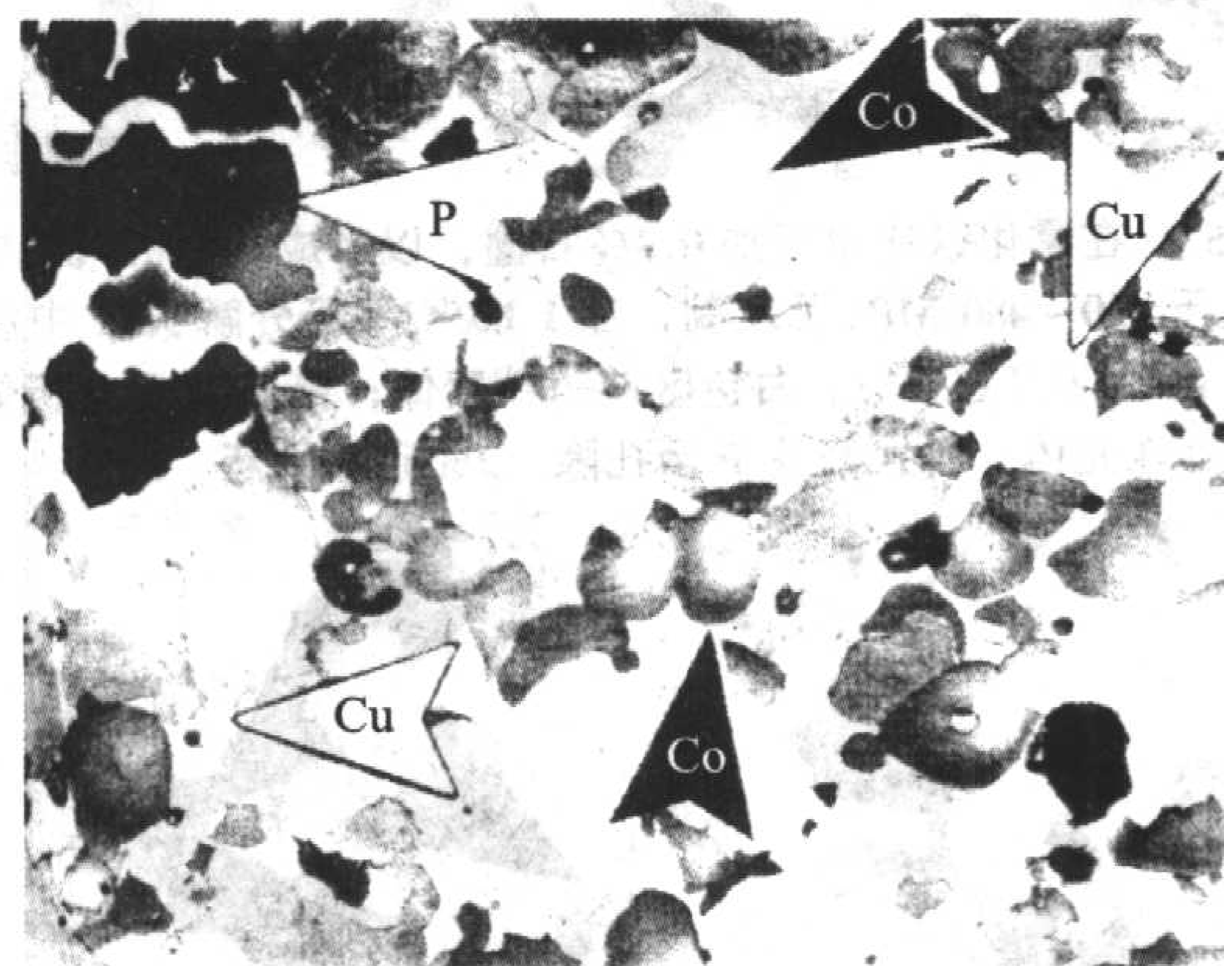


图 5.4-62　生产工艺同图 5.4-61，但添加的 Cu 为 20%（6.7 g/cm³）。铜是白色相（箭头 Cu）；心部（箭头 Co）同图 5.4-61 描述的；这些箭头示一串 4 个铁粉颗粒；箭头 P 示以前为铜颗粒占有处形成的大孔隙。2%硝酸醇液。100×

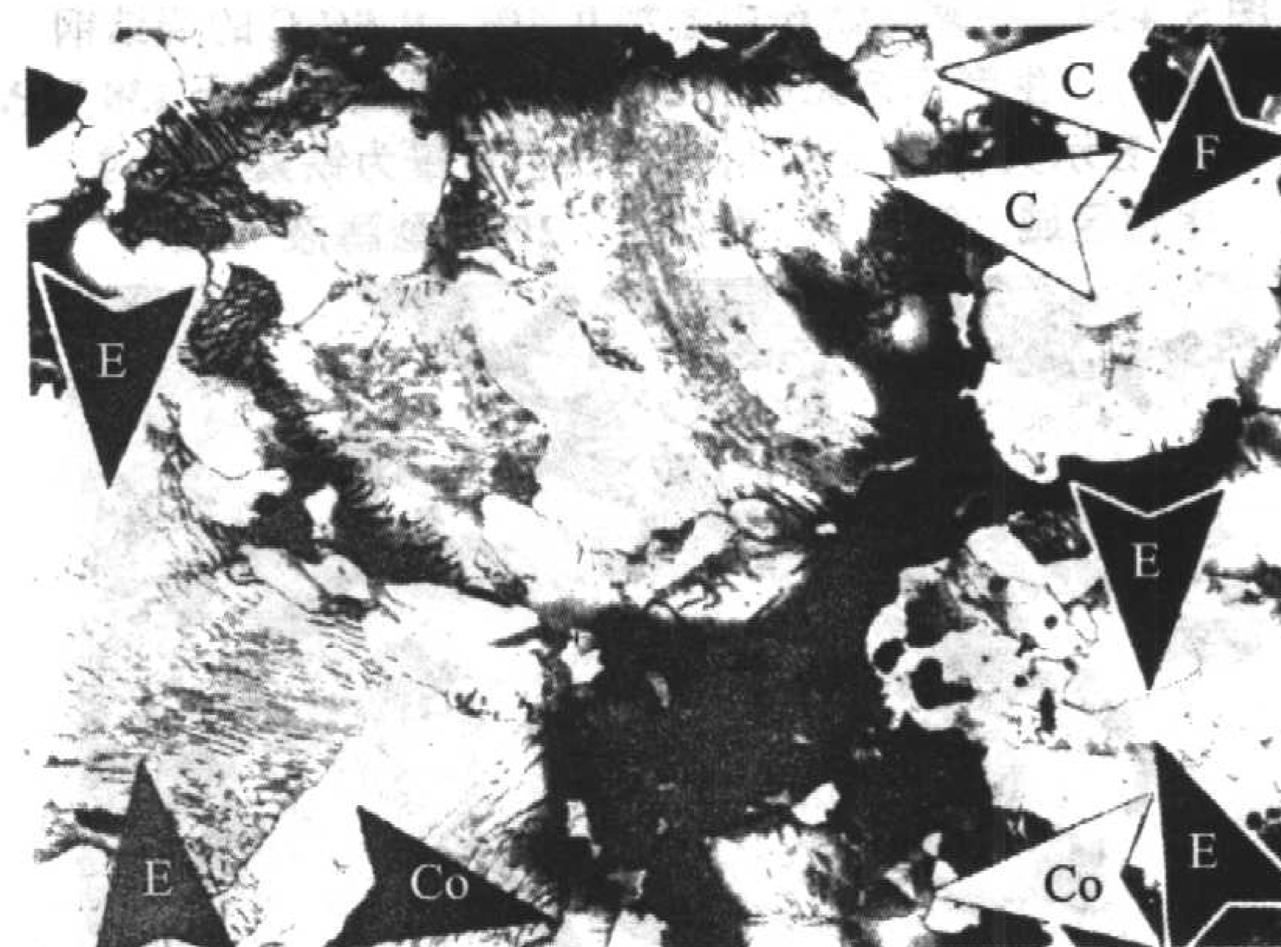


图 5.4-63　ATOMET 28 铁粉，添加 2%Cu 与 0.5%C（6.7 g/cm³，屈服强度不低于 275 MPa）。生产工艺同图 5.4-53。箭头 E 示共析体（珠光体）；箭头 F 示白色的铁素体晶粒；箭头 C 示呈独立的 Fe_3C 片状的孤立的或分离的共析体；箭头 Co 示由于铜溶于铁颗粒外部形成的晶内偏析。2%硝酸醇液。310×

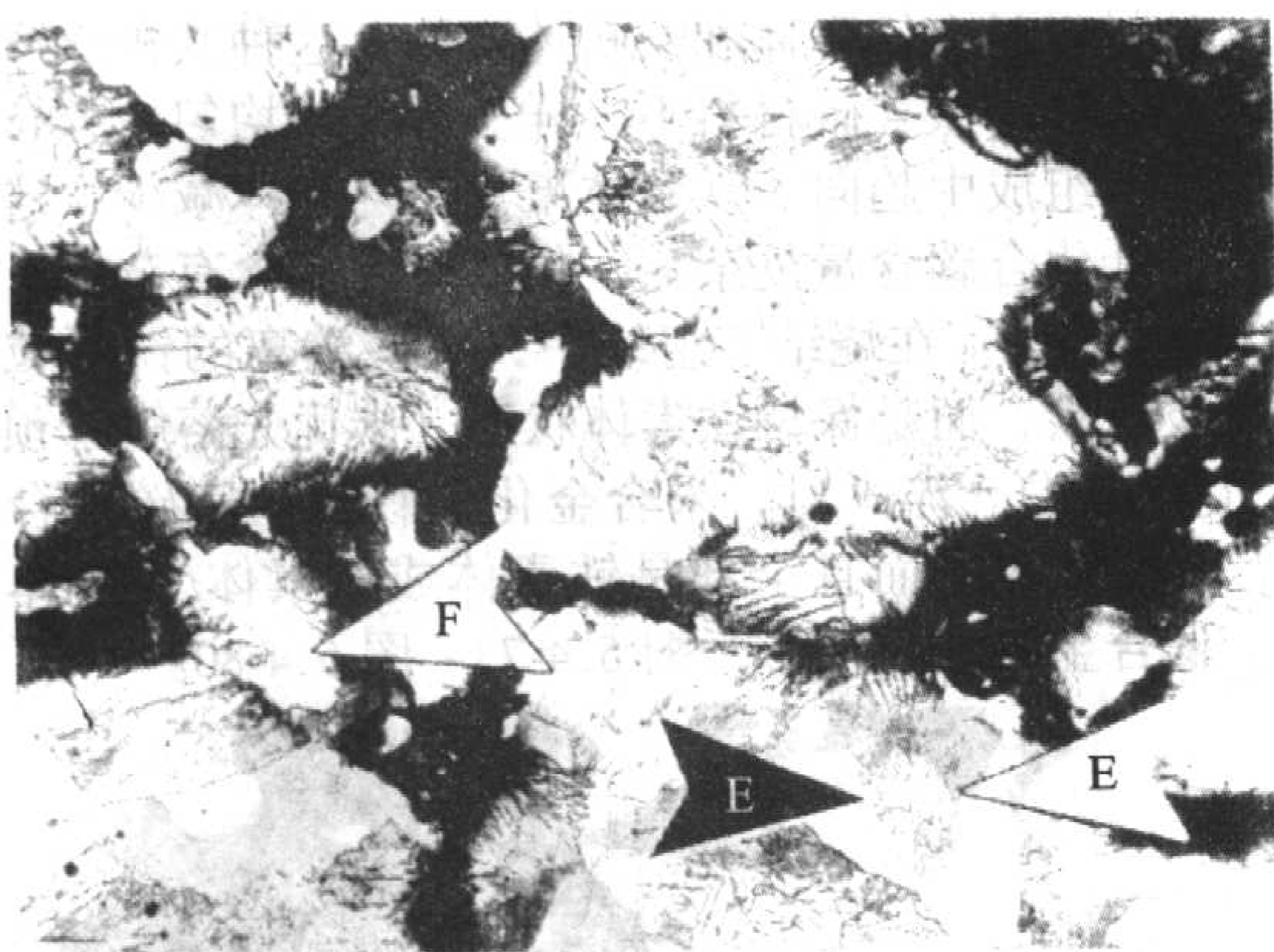


图5.4-64 ATOMET 28铁粉与2%Cu和0.8%C（6.7 g/cm³）。生产工艺同图5.4-53。大部分是共析体（箭头E）与少量的白色铁素体（箭头F）；由于铜在铁中的晶内偏析得到明暗相间的结果。在图5.4-66与图5.4-67中可以看到增加铜含量对材料性能与组织的影响。2%硝酸醇液。310×

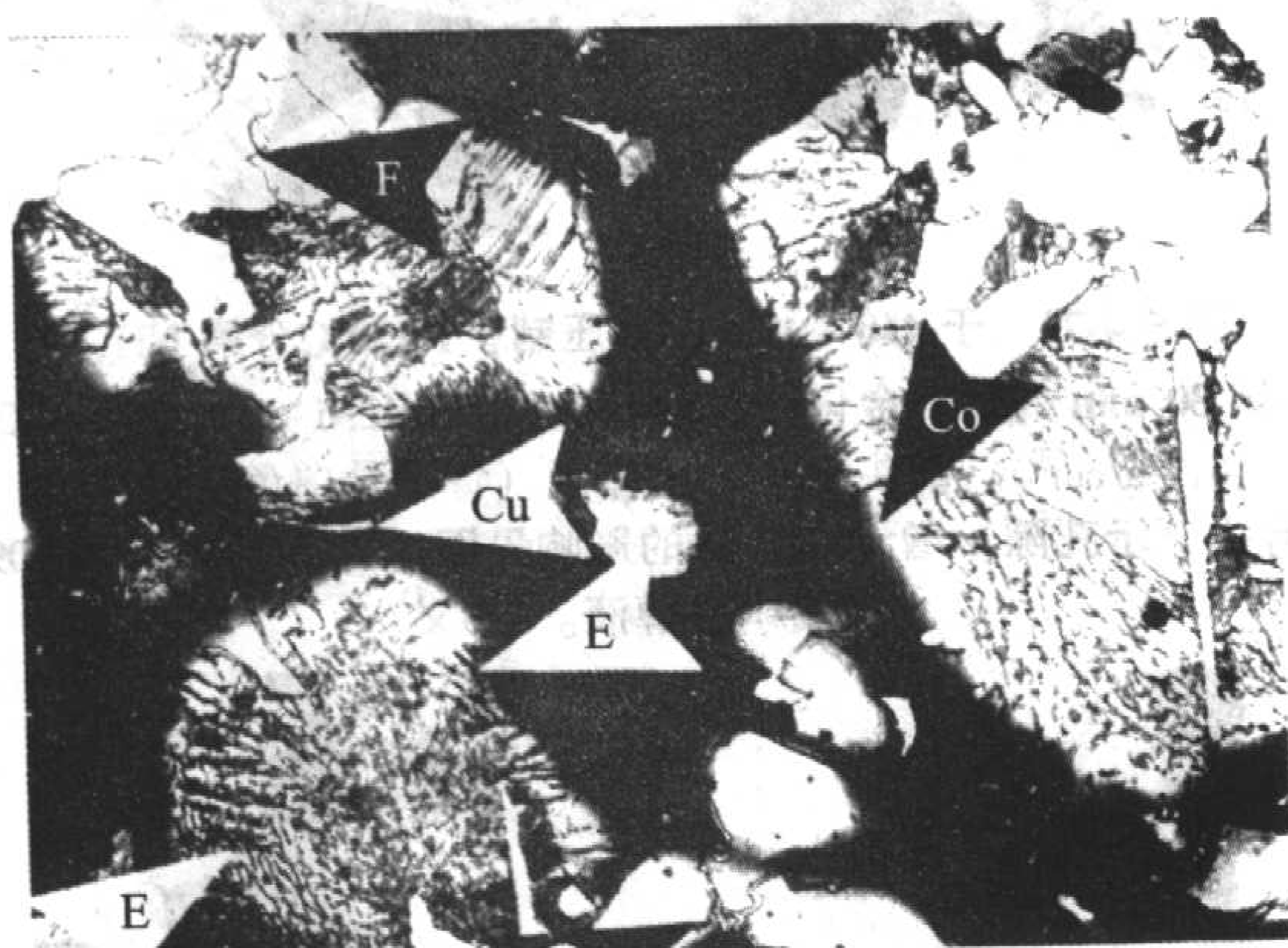


图5.4-65 生产工艺同图5.4-63，但是含有5%Cu与0.5%C（6.7 g/cm³，屈服强度不低于344 MPa）。一些残余的富铜相呈薄的、浅色条状（箭头Cu）；箭头Co示铜扩散到铁中时产生的晶内偏析带；箭头E示共析体（珠光体）；箭头F示铁素体晶粒。2%硝酸醇液。330×

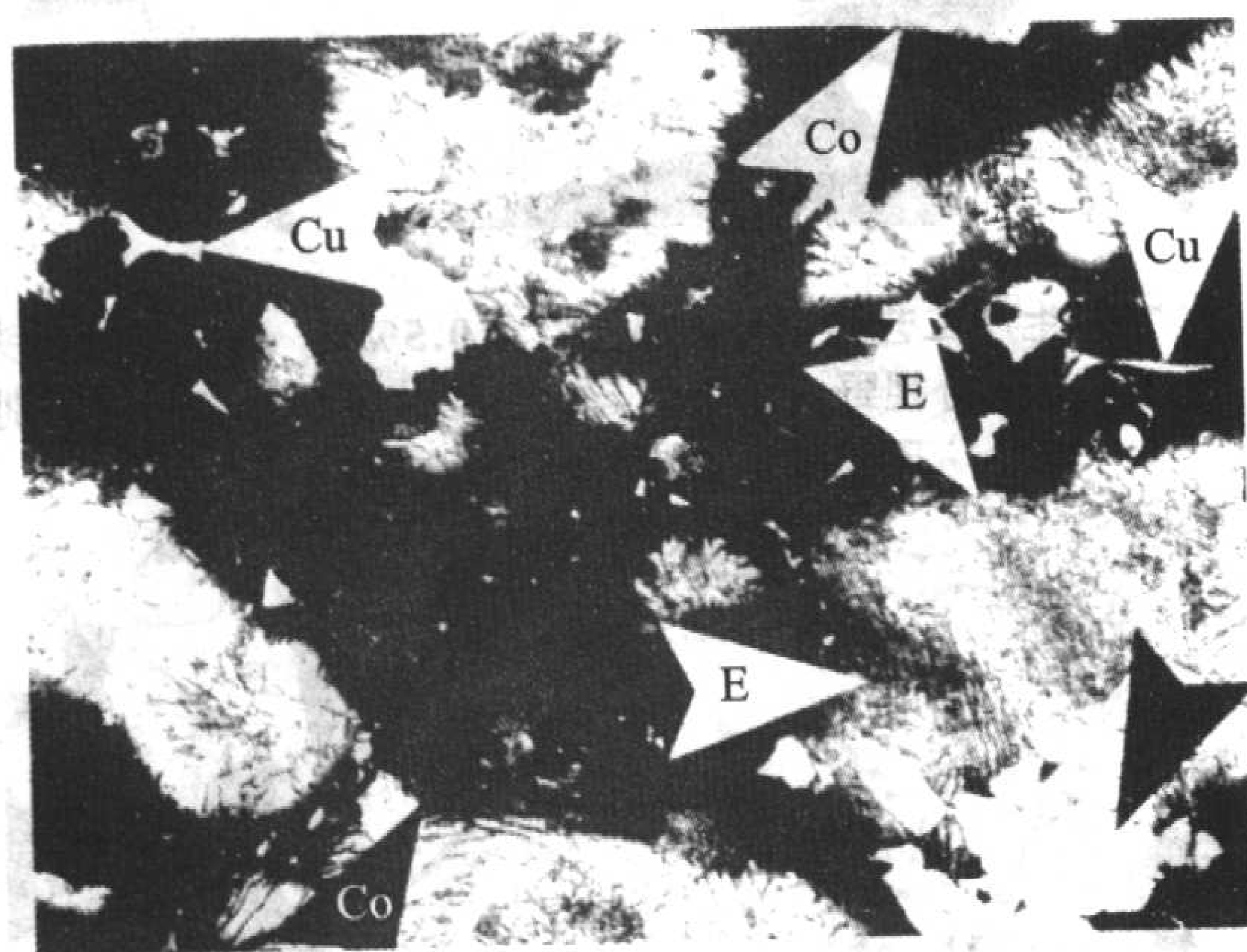


图5.4-66 生产工艺同图5.4-63，但含Cu量为5%和0.8%C（6.8 g/cm³，屈服强度不低于413 MPa）。箭头Cu示熔化的富铜相的鱼形区；箭头E示共析体（珠光体）；箭头F示残留的铁素体晶粒。2%硝酸醇液。330×

8）铜熔渗钢 含10%或20%Cu的高密度铁－碳合金都是用铜合金熔渗于多孔性钢基体中制成的。烧结和熔渗时，铜合金熔化和流入与其接触的铁－碳基体中。铜趋向于首先充填基体中密度最高、毛细管最小的区域。最后，剩余的液态铜充填孔隙粗大的、密度最低的区域。组织往往显示为孤立的铁素体与珠光体和连续的铜合金相。铜的合金可能含有锰与钴之类元素，因为它们溶于铁中，可改变铁基体的合金组成。锰可增强基体的淬硬性。在基体中含有的元素状镍可进入铁与铜的溶体中，大大增强淬硬性。甚至炉子冷却时，这种材料都可能具有马氏体区。铜熔渗钢的组织示于图5.4-67～图5.4-72。

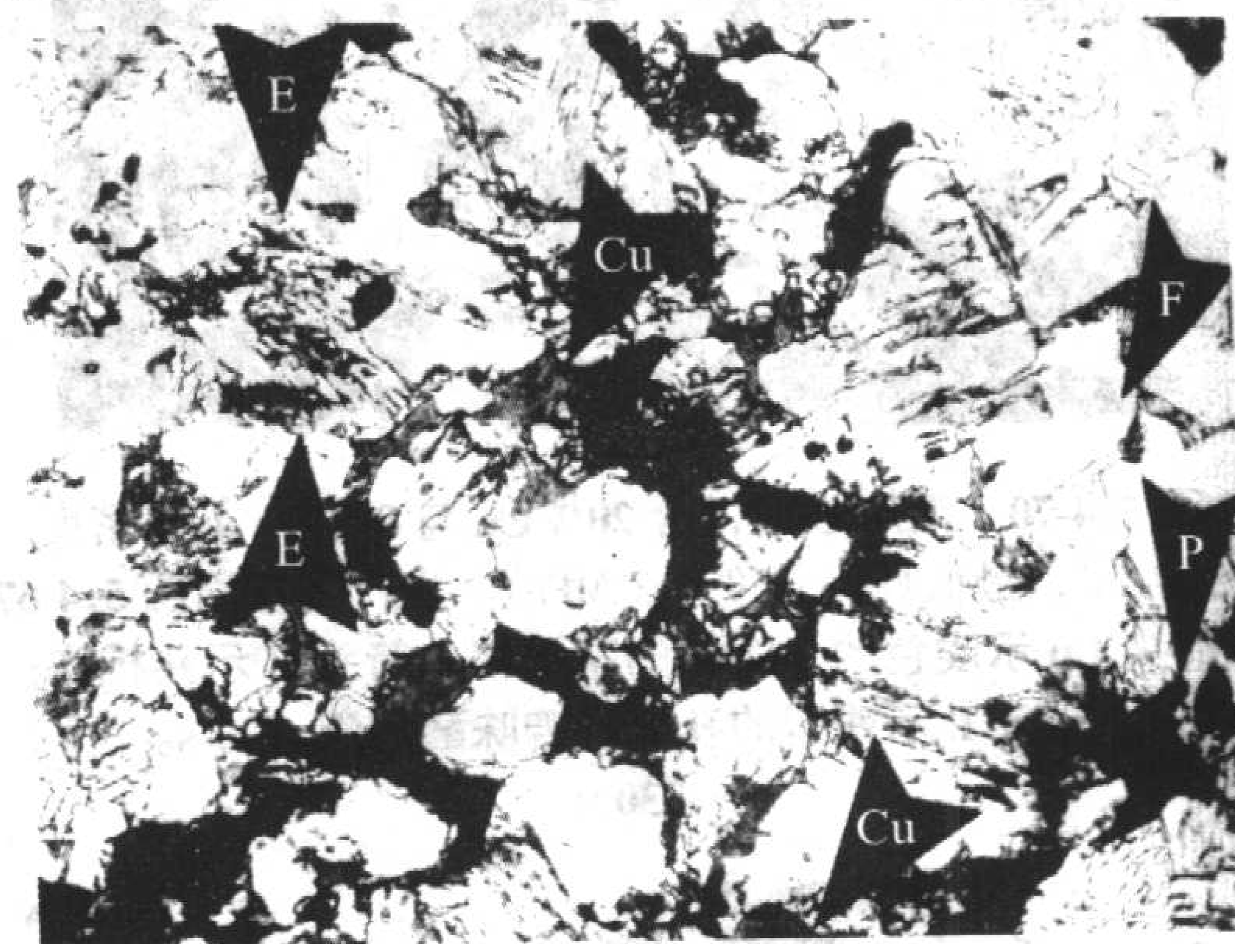


图5.4-67 铜熔渗钢，含10%Cu与0.5%C，压坯密度6.65 g/cm³，在1 120℃下，于吸热性煤气中，用铜熔渗30 min。最终密度7.3 g/cm³；最低屈服强度276 MPa。箭头Cu示铜相；箭头E示共析体（珠光体）；箭头F示白色铁素体晶粒。苦味酸醇液。330×

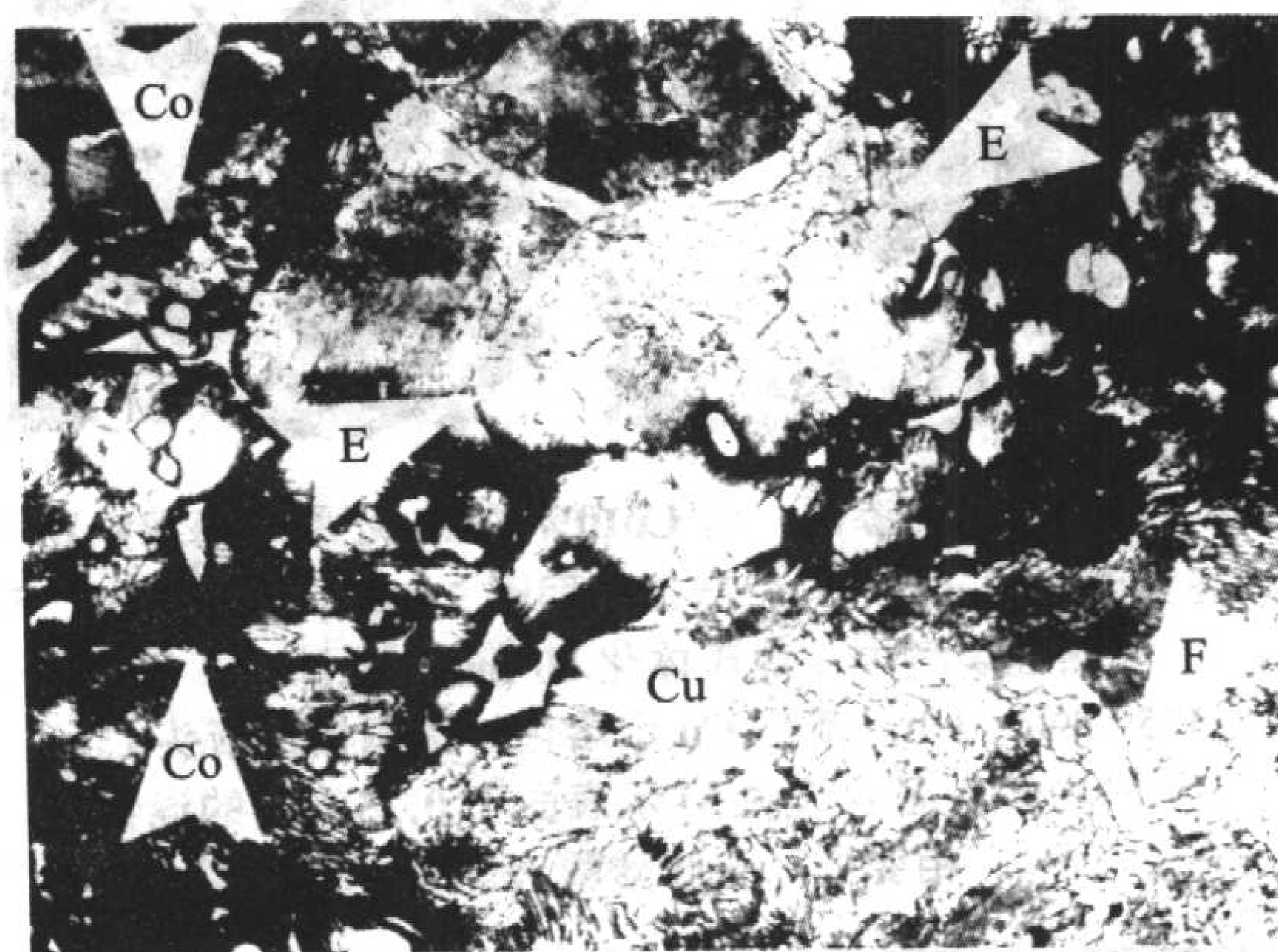


图5.4-68 铜熔渗钢，含10%Cu与0.8%C（最终密度7.3 g/cm³，最低屈服强度344 MPa）。生产工艺同图5.4-67。箭头Cu示富铜区；箭头E示共析体（珠光体）；箭头Co示铜部分扩散于铁中的晶内偏析。苦味酸醇液。330×

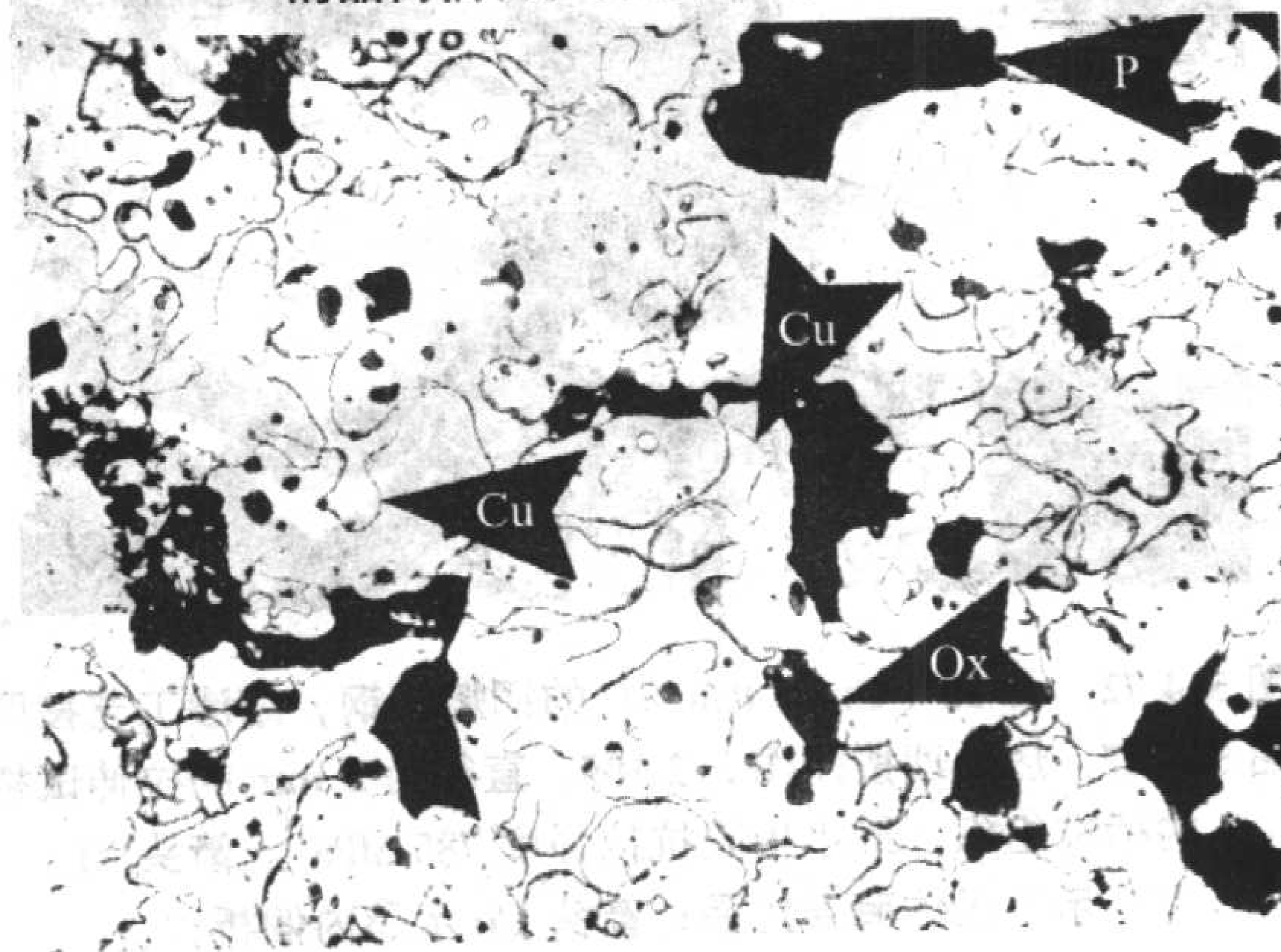


图5.4-69 用20%Cu熔渗，氢还原的海绵铁（最终密度7.3 g/cm³，最低屈服强度172 MPa）。生产工艺同图5.4-67。箭头Cu示铜相外形，以与白色的铁素体基体相对照；箭头Ox示未还原的氧化物颗粒；箭头P示残留的孔隙。2%硝酸醇液。330×

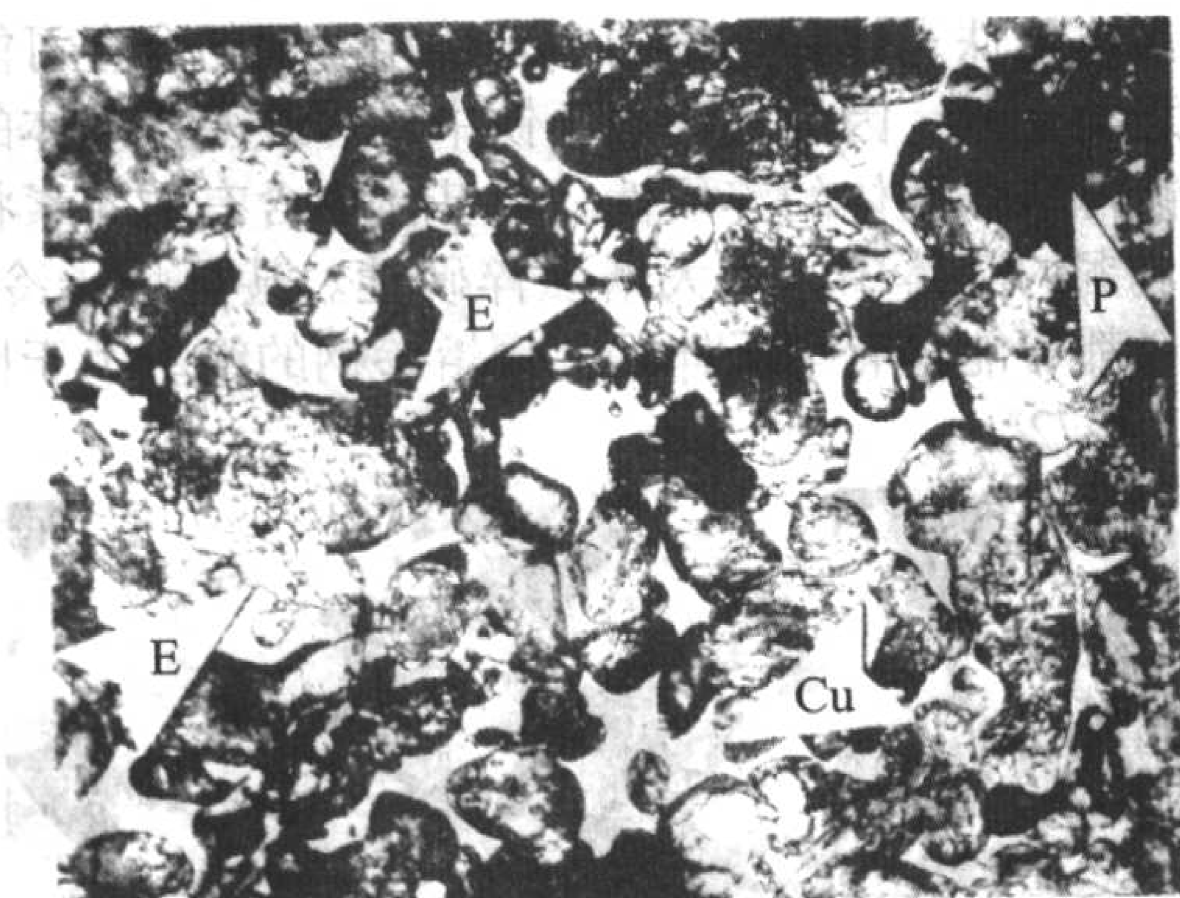


图 5.4-70 铜熔渗钢，含 20% Cu 与 0.8C（最终密度 7.3 g/cm³，最低屈服强度 413 MPa）。生产工艺同图 5.4-67。箭头 Cu 示浅色的，熔化的富铜相；箭头 E 示共析体；箭头 P 示残留的孔隙。苦味酸醇液，30 s。330×

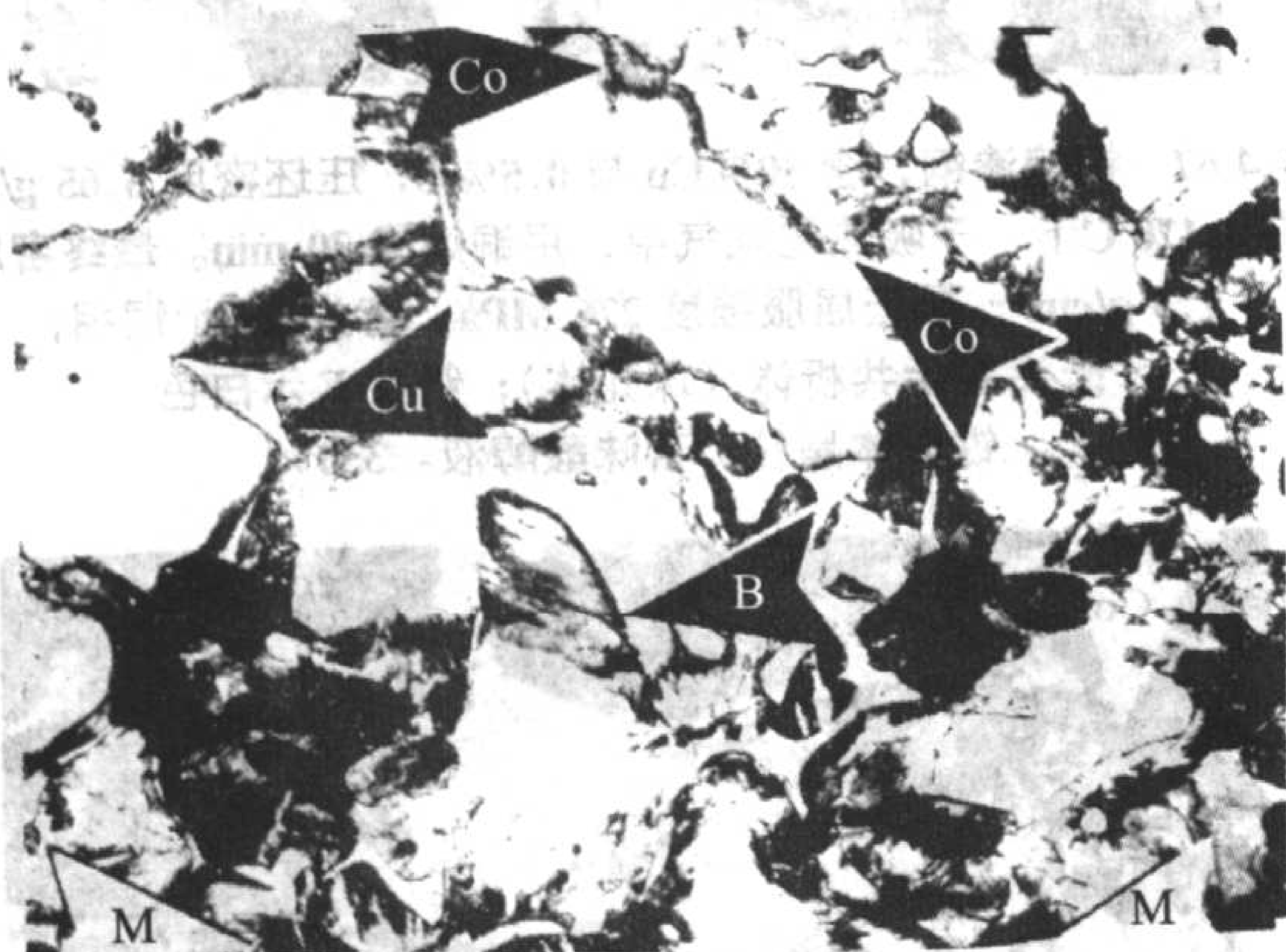


图 5.4-71 铜熔渗钢，含 Cu10% 的 H_2 还原的海绵铁粉（最终密度 7.3 g/cm³）。生产工艺同图 5.4-67，但于 845℃下，吸热性煤气中，奥氏体化 60 min，油淬火，于 175℃回火 1 h。箭头 Cu 示熔化的富铜相；箭头 Co 示晶内偏析区；箭头 M 示表面下 0.25 mm 的混合相变处。苦味酸醇液。330×

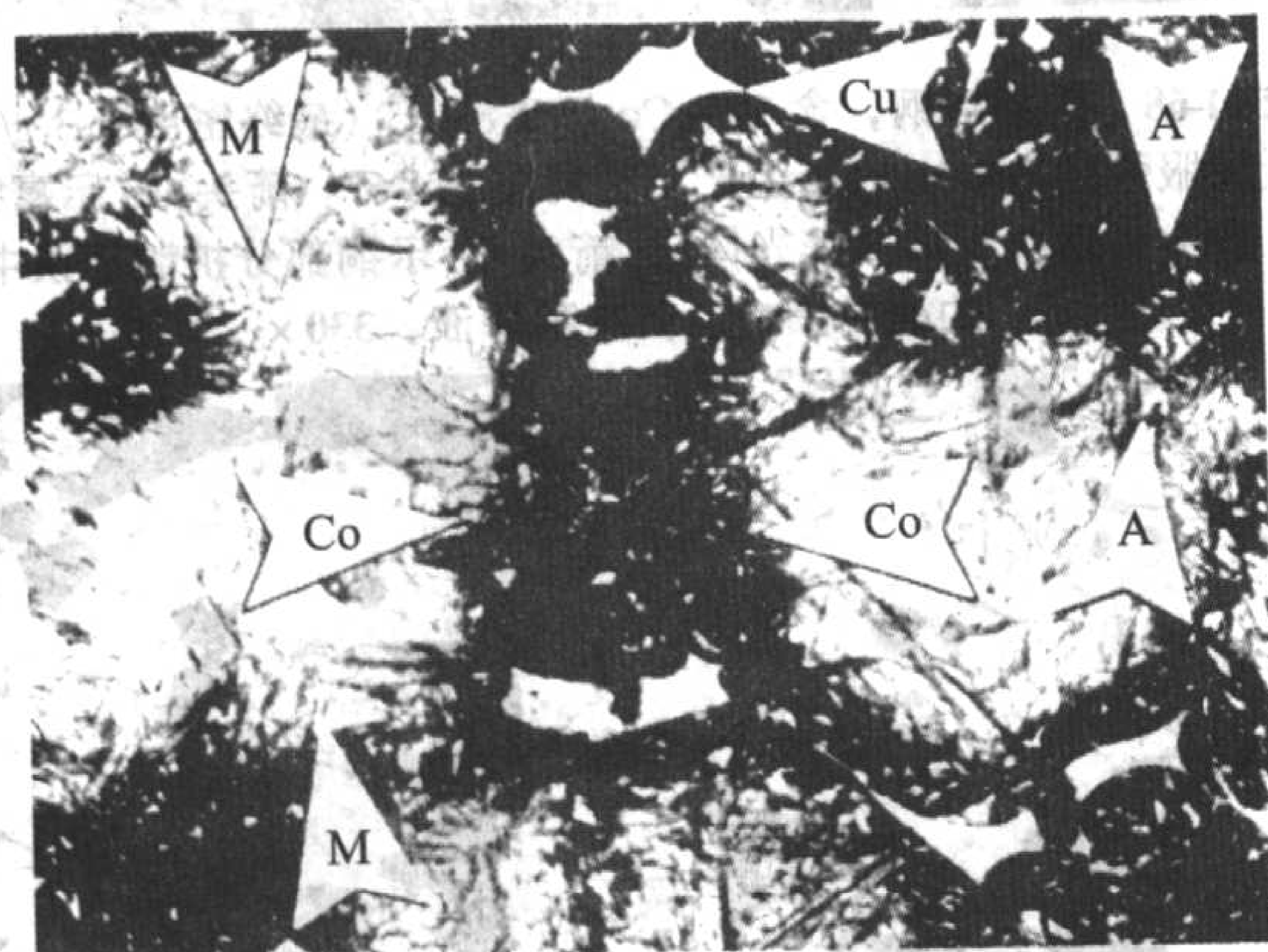


图 5.4-72 含 10% Cu 与 0.8% C 的铜熔渗钢，熔渗工艺按照图 5.4-67，热处理按照图 5.2-105。直径为 5 mm 的拉伸试棒的标准组织（最小极限抗拉强度 785 MPa）。箭头 M 示马氏体薄层片晶；箭头 Co 示晶内偏析；箭头 C 示富铜区；箭头 A 示残留奥氏体小片。苦味酸醇液。585×

9）低合金钢 4600 系列低合金钢粉都是作为低碳材料雾化的，具有好的压缩性。它们所含的合金化元素使其具有优异的淬硬性，通常都是完全淬硬使用。在烧结状态下检验时，这种材料具有铁素体和共析体产物，这种共析体产物看来好像和一般的铁－碳材料不一样。薄片较均匀地分布在整个组织中，组成中趋向于铁素体聚集与珠光体减少，这使根据金相估计化合碳含量复杂化。粉末中可能含有杂质－未合金化铁高达 5%。在烧结态组织中，这些游离的铁颗粒并不趋向于吸收碳，而是保持铁素体状态（碳优先溶解于预合金化钢粉颗粒中）。淬火时，未合金化铁颗粒由于碳与合金含量低，不会淬硬，而且全部是铁素体或铁素体/珠光体的混合物。低合金钢的组织示于图 5.4-73～图 5.4-80。

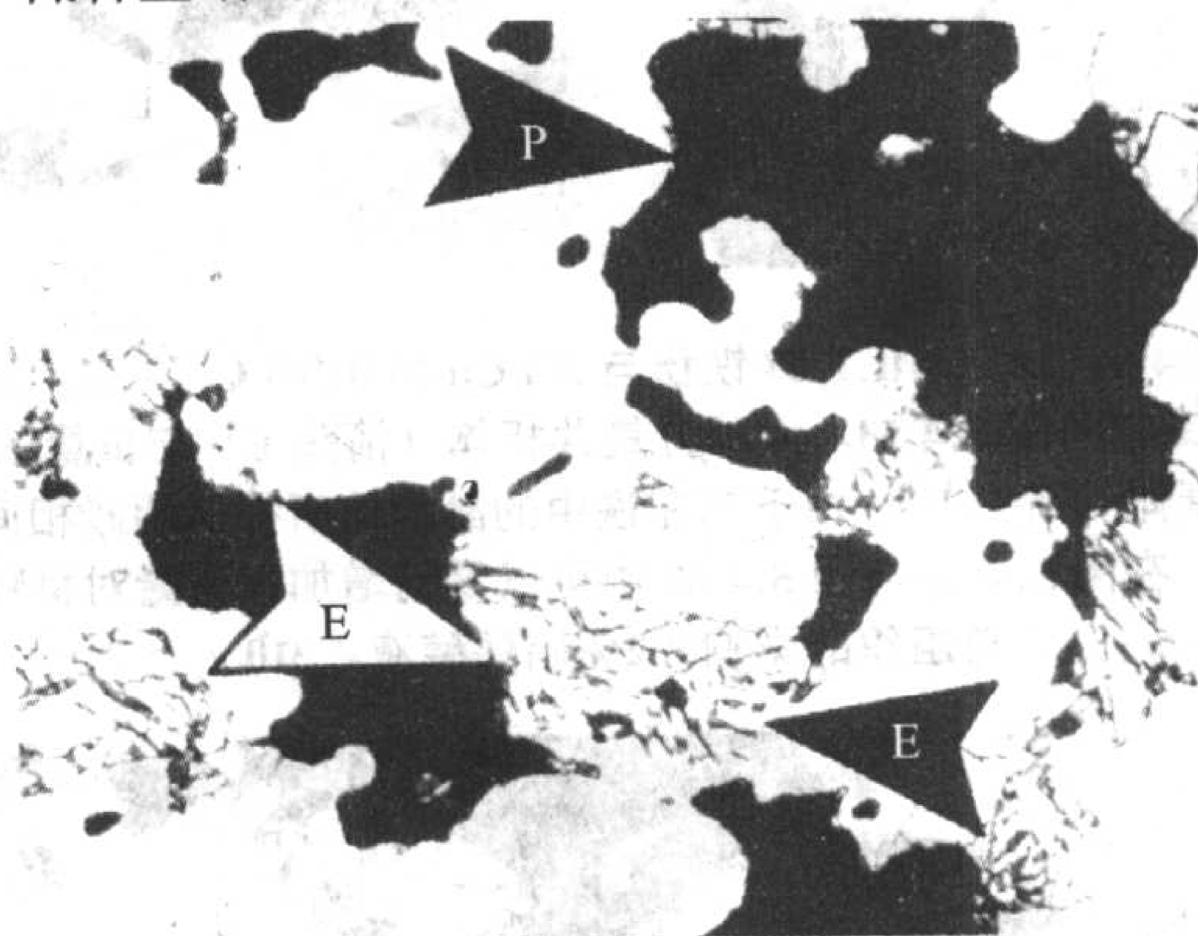


图 5.4-73 于 410～480 MPa 压制，1 120℃分解 NH_3 中烧结 30 min 的预合金化低合金钢（Fe－0.42Ni－0.62Mo－0.2C，6.7 g/cm³）。箭头 E 示共析体区（背景是白色铁素体）；箭头 P 示孔隙；增大含 C 量的影响见图 5.2-108 与图 5.2-109。2% 硝酸醇液。545×



图 5.4-74 生产工艺同图 5.4-73，但含 0.5% C。共析体（箭头 E）覆盖了大部分视野，共析体与白色先共析铁素体间的区别不清晰。2% 硝酸醇液。545×

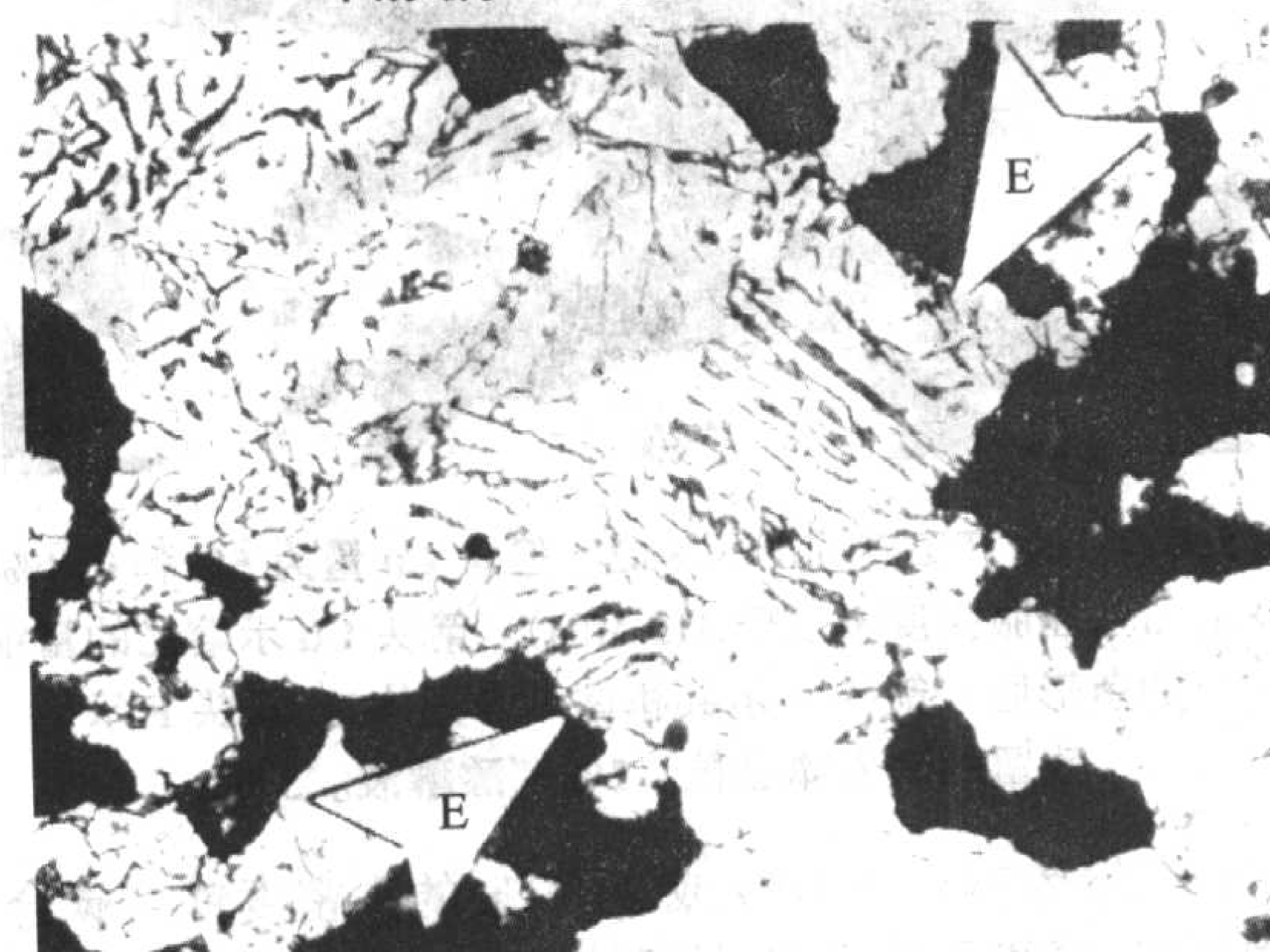


图 5.4-75 生产工艺同图 5.4-73，但含 0.8% C。箭头 E 示典型的共析体产物；黑色区是孔隙。注意共析体中碳化物薄层片晶的密度比图 5.2-108 中的高。2% 硝酸醇液。545×

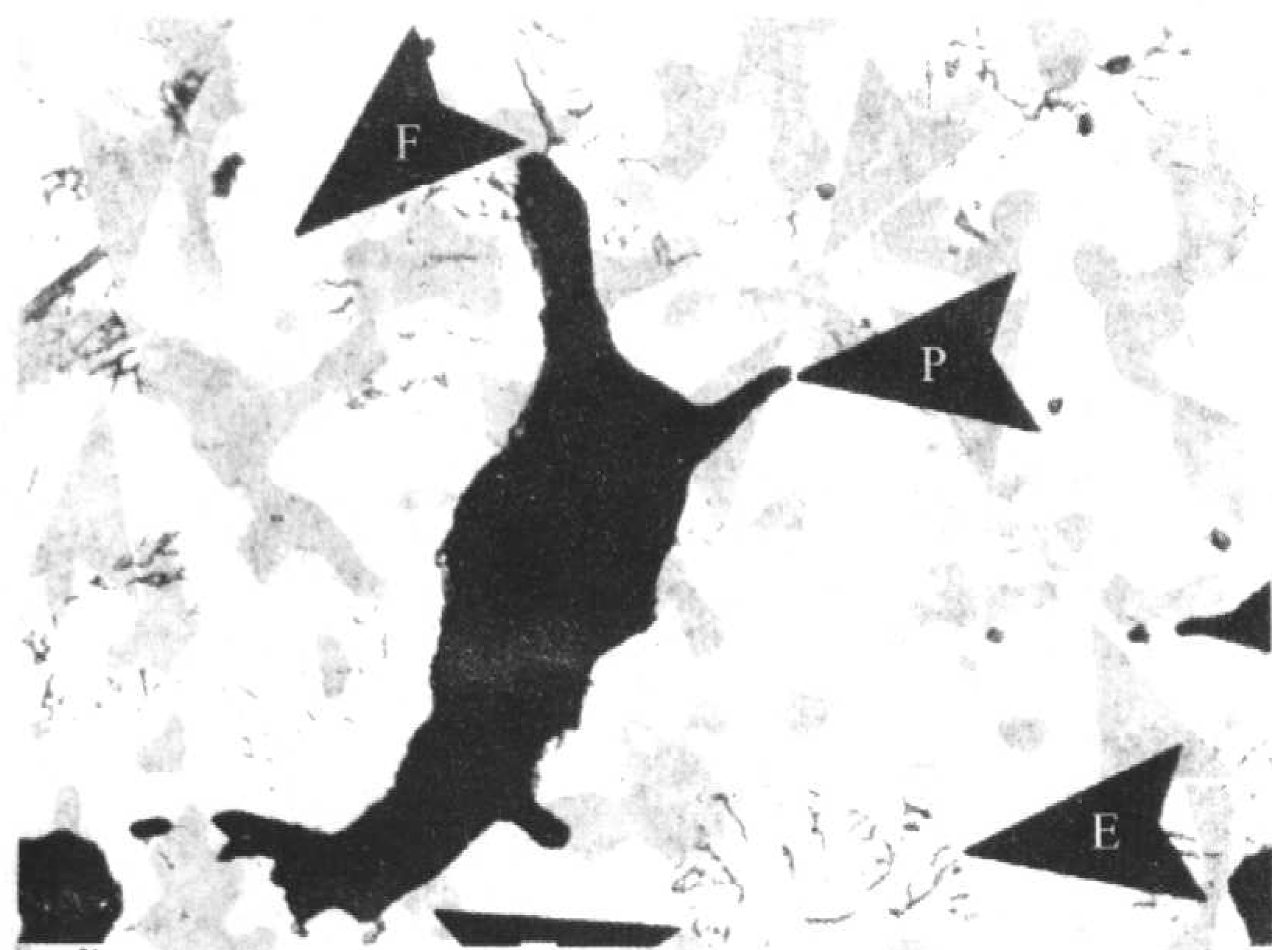


图 5.4-76 预合金化低合金钢（Fe－1.85Ni－0.60Mo－0.2C，6.7 g/cm³），生产工艺同图 5.4-73。基体是白色铁素体（箭头 F）；发现共析体呈团状（箭头 E）；箭头 P 示孔隙。共析体与铁素体的区别清楚，能够估计含碳量。2%硝酸醇液。545×。



图 5.4-77 生产工艺同图 5.4-76，含 0.5%C。箭头 E 示共晶体产物的外形。箭头 F 示可能是白色铁素体的小晶粒。2%硝酸醇液。365×。

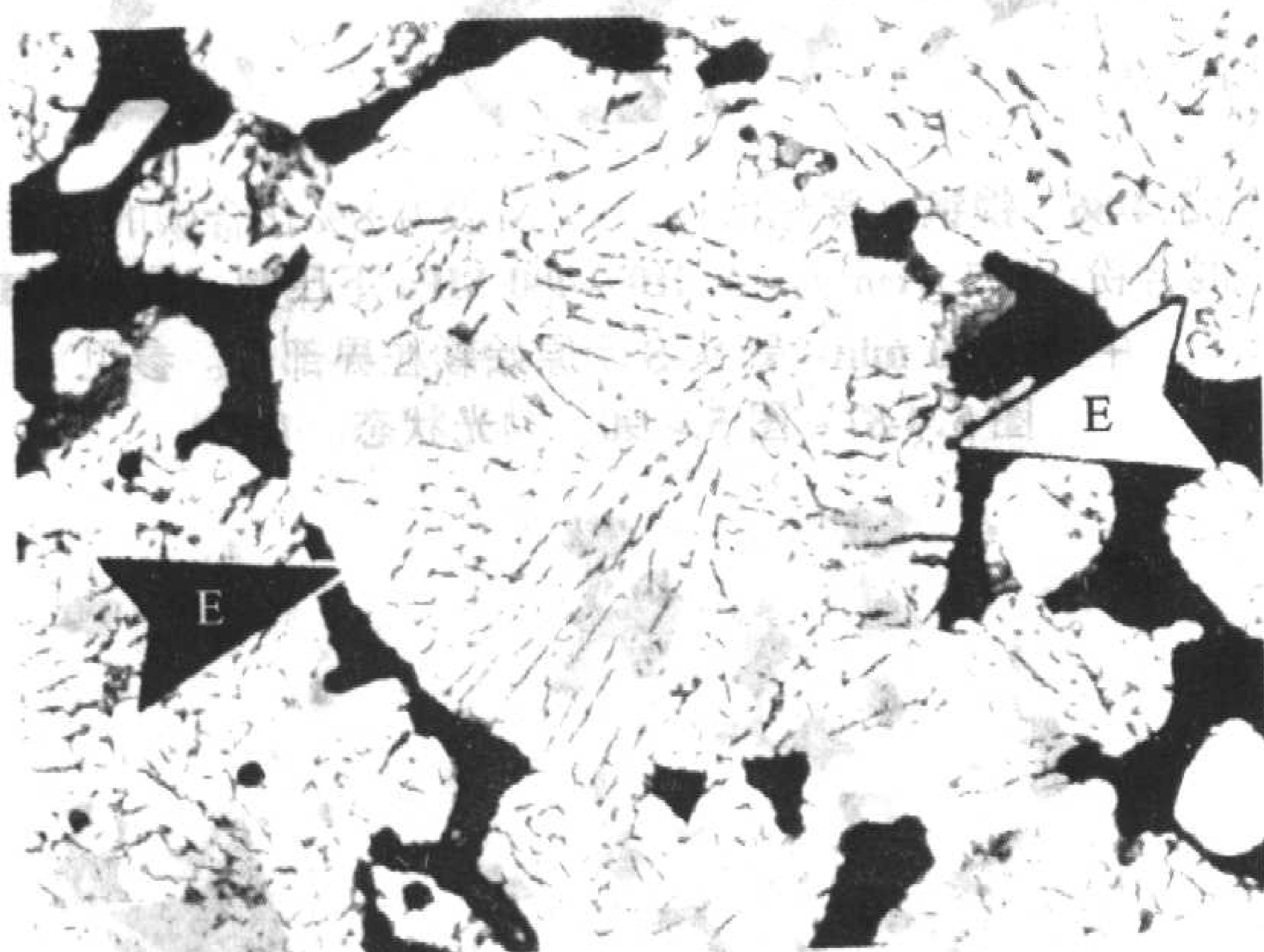


图 5.4-78 生产工艺同图 5.4-76，但化含碳含量为 0.8%。和图 5.4-77 相比，含碳量的增高改变了共析体的外观，共析体团（箭头 E）中的碳化物薄层片晶较多，间隔较小。2%硝酸醇液。545×。

10）铁－磷合金 将磷化铁（Fe_3P）加入雾化铁粉中，使磷溶解后的数量不大于 1%。磷从瞬时液相烧结反应起始，部分溶于铁中，形成具有优异软磁性能的材料。可看出合金组织是由铁素体和剩余的作为第二相的磷构成。关于磁性能，要求含碳量低和不存在珠光体。为得到最佳的韧性和强度特性，采用的混合粉含 P 量不大于 1%和含 C 量不大于 0.3%。磷通过瞬时液相还使孔隙圆化，这赋予合金以韧性和具有特色的很好烧结的外观。铁－磷合金的组织示于图 5.4-81 与图 5.4-82。



图 5.4-79 预合金化钢（Fe－1.85Ni－0.6Mo－0.5C，6.7 g/cm³），含有未合金化的游离铁素体（用箭头 FF 示其外形，含碳量为 0.3～0.4%）。是先共析铁素体（箭头 F）与标准共析体（箭头 E）的混合物。箭头 P 示孔隙。2%硝酸醇液。305×

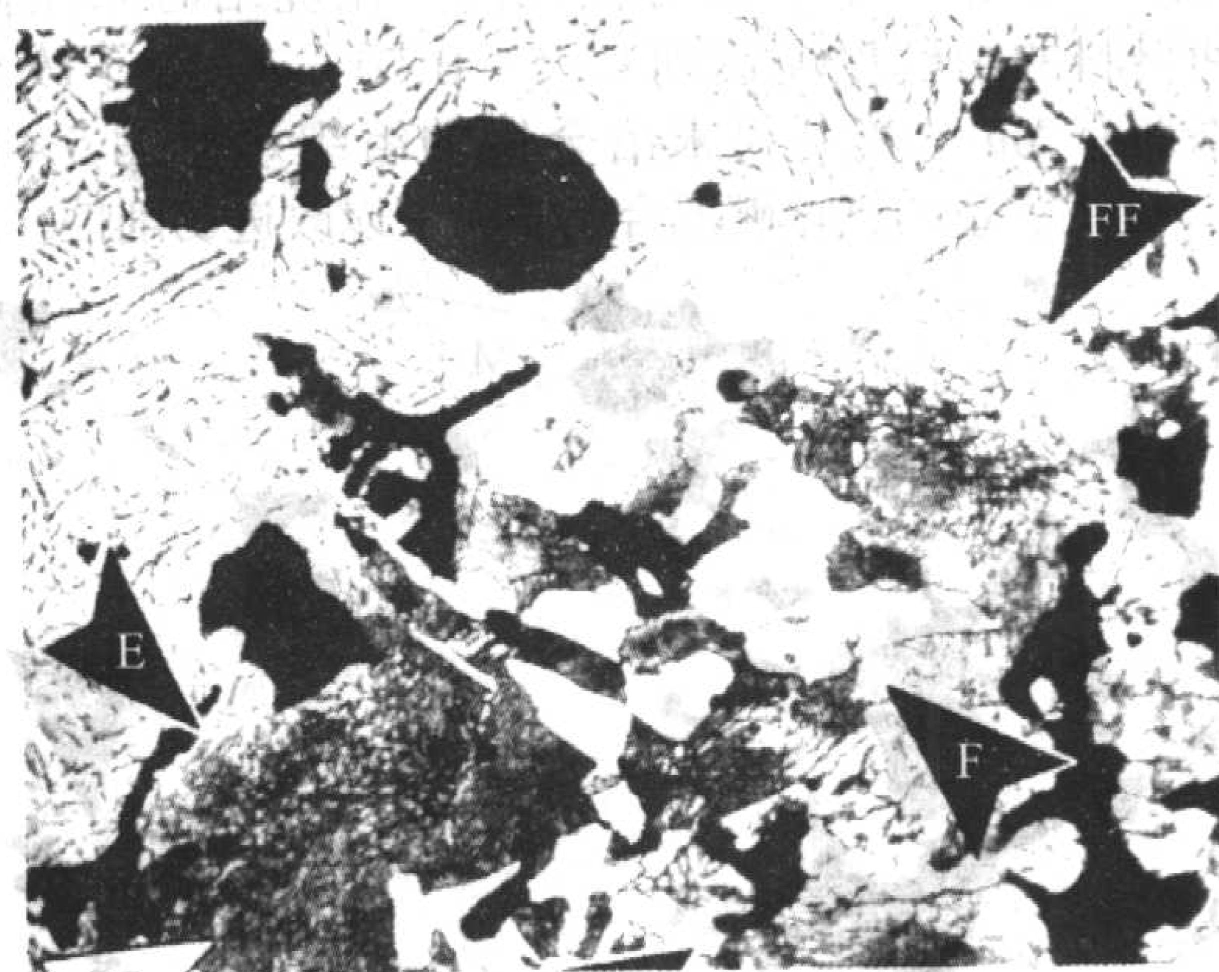


图 5.4-80 生产工艺同图 5.4-79，含有类似的未合金化铁颗粒。箭头 FF 示游离铁素体外形，根据其珠光体（箭头 E）和其白色的先共析铁素体（箭头 F）判断，游离铁素体的含碳量约为 0.06%。2%硝酸醇液。365×。

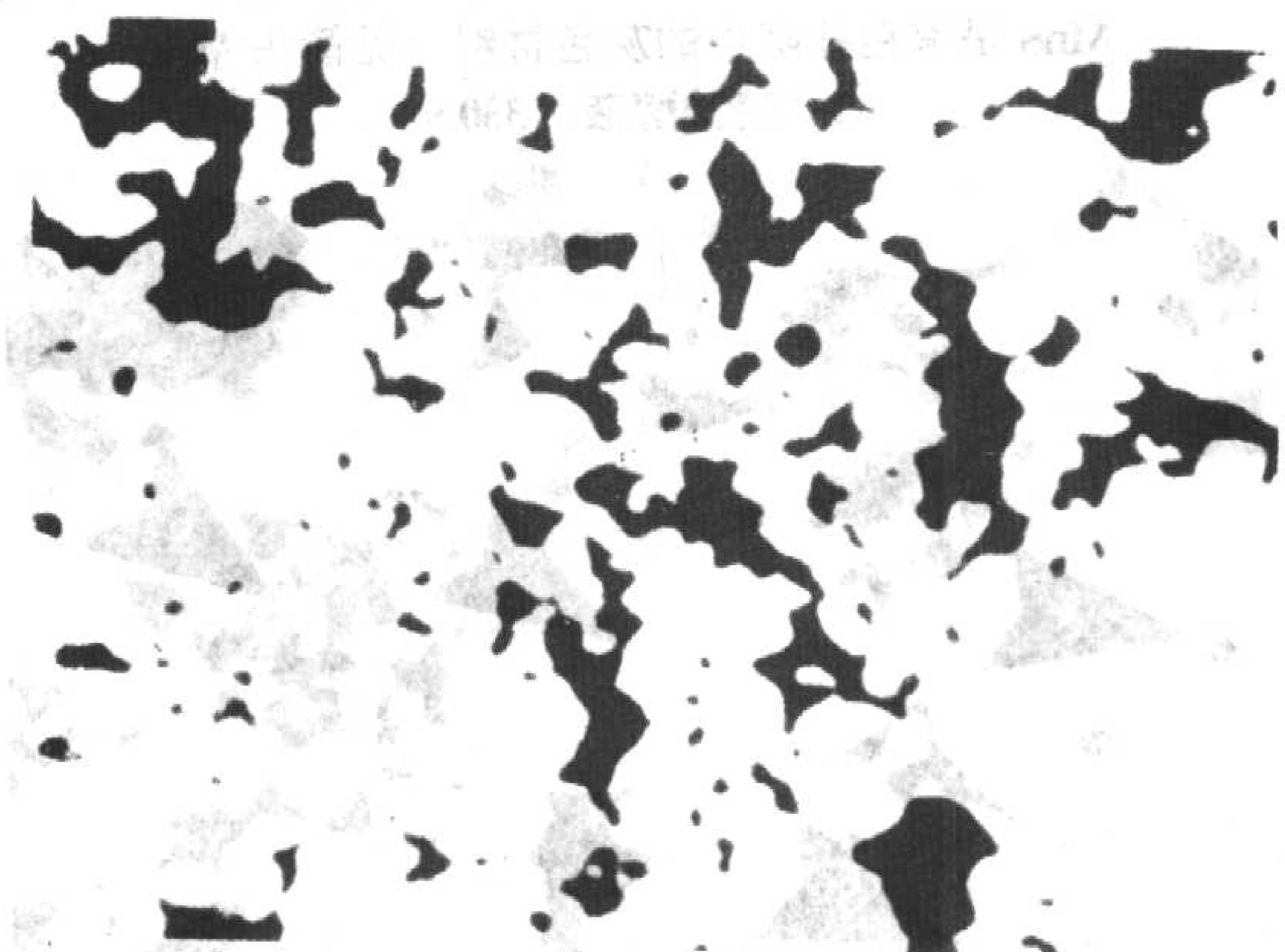


图 5.4-81 用于软磁材料（6.7 g/cm³）的铁－磷合金（在雾化铁粉中混入 Fe_3P，以生成 0.45%P）。于 410～480 MPa 下压制，1 120℃下，分解 NH_3 中烧结 30 min。烧结期间，磷形成液相，从而使孔隙圆化。抛光状态。180×。

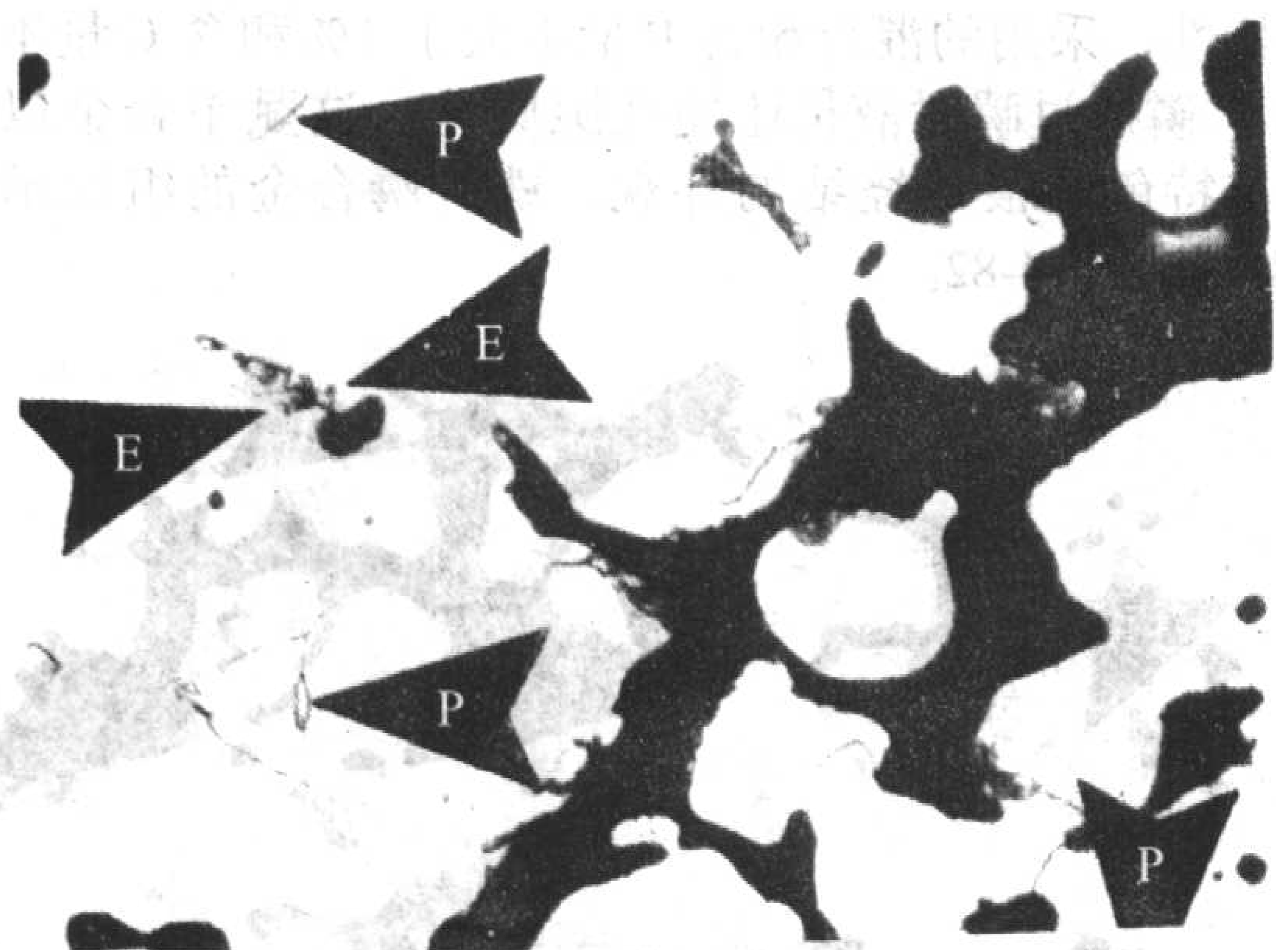


图 5.4-82 生产工艺同图 5.4-81，但已腐蚀。箭头 E 示细小的二相共析体或 Fe-C-P 共晶；箭头 F 示晶界上的孤立的富磷相；基体是所有白色的铁素体。2%硝酸醇液。545×

11）易切削钢 通过添加硫可改进烧结铁与合金的切削性。过去，曾将细的硫粉（-325 目）混合于海绵铁粉中来达到这个要求。近年来的措施是，在雾化前将硫溶于钢水中（预合金化硫）和小心控制含 Mn 量形成硫化锰（MnS）。为了改进切削性，也曾经将硫化锰粉混合于铁粉中。这些添加的 MnS 将以灰色相存在于孔隙中，或者若它是预合金化的话，将以 MnS 相存在于铁粉颗粒内。在烧结时采用高氢气氛会使材料的脱硫深度达到 0.25～0.50 mm。为了改善切削性，添加有 Mn 与硫的粉末冶金钢的组织示于图 5.4-83～图 5.4-85。也将少量的氮化硼混合于铁粉中以改进切削性。最后，

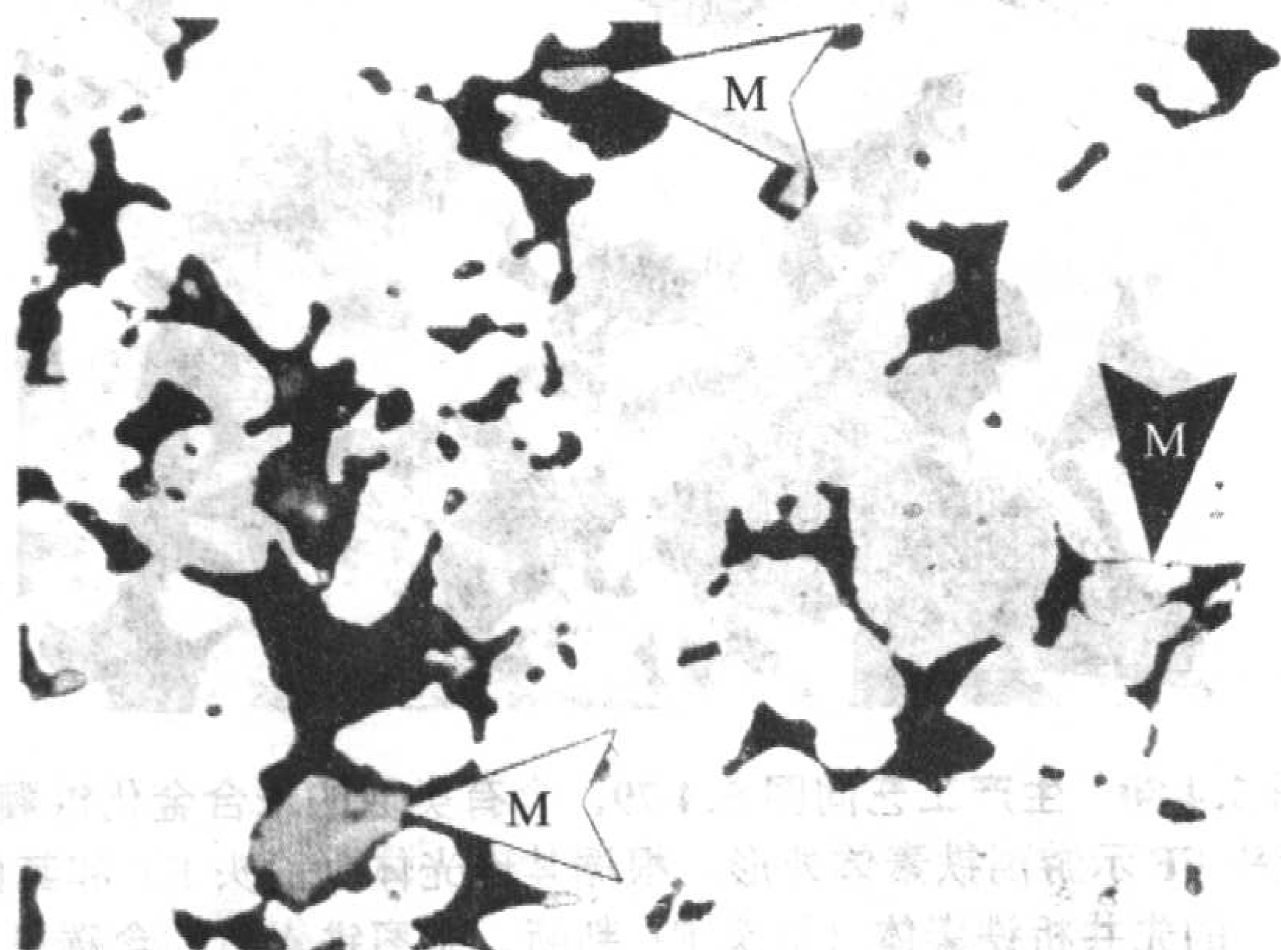


图 5.4-83 为了改善切削性，在水雾化铁粉中混入了 0.5%MnS。生产工艺同图 5.4-81（6.7 g/cm³），最小屈服强度 103 MPa。MnS 是深色孔隙中的灰色材料（见箭头 M）。2%硝酸醇液。330×

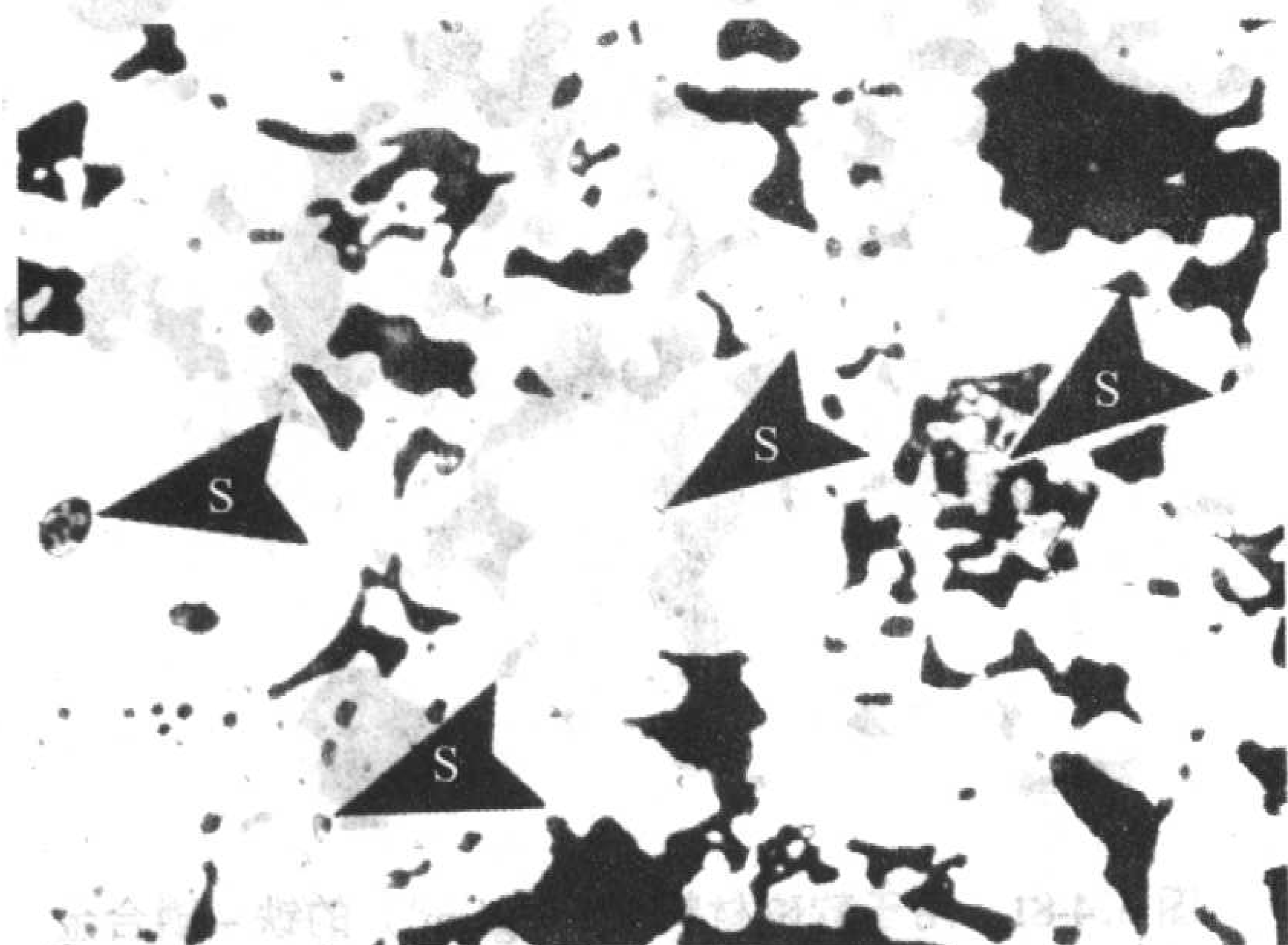


图 5.4-84 在海绵铁粉中添加 0.27%S 与 0.9%Mn，以在形成 MnS 颗粒之前进行熔化。生产工艺同图 5.4-81（6.7 g/cm³），最小屈服强度 103 MPa。箭头 S 示铁颗粒中和在海绵铁区中形成的灰色 MnS 夹杂。2%硝酸醇液。330×



图 5.4-85 碳还原的海绵铁粉中混入了 5%元素状粉末 S。生产工艺同图 5.4-81。箭头 S 示位于孔隙中的 MnS 与 FeS 的二相硫化物混合物。2%硝酸醇液。330×

对于改善切削性最有效的增强剂是在烧结材料的孔隙中含浸以塑料。

12）镍钢 这是一种最通用的高强度热处理材料。作为原料的混合粉，是在铁粉中加入 2%或 4%元素 Ni 粉，同时加入 0.4%～0.8%C 及不大于 2%Cu（任意的）。通常镍粉是很细的羰基镍粉。添加铜粉通常是为了控制烧结时的尺寸，因为烧结时镍导致收缩和铜引起胀大。铜活化烧结和促使镍溶于铁中。镍钢的组织示于图 5.4-86～图 5.4-98。



图 5.4-86 镍钢（雾化铁粉，2%Ni 及 0.8%化合碳的元素粉混合粉，6.7 g/cm³），于 410～480 MPa 下压制，分解 NH_3 中烧结 30 min。箭头 S 示原始颗粒界部分。参见图 5.4-87～图 5.4-90。抛光状态。180×



图 5.4-87 生产工艺同图 5.4-86 所示镍钢，但添加了 1%Cu。残留有很少的原始颗粒界（箭头 S）片段。很难看出铜对显微组织有任何影响。抛光状态。180×

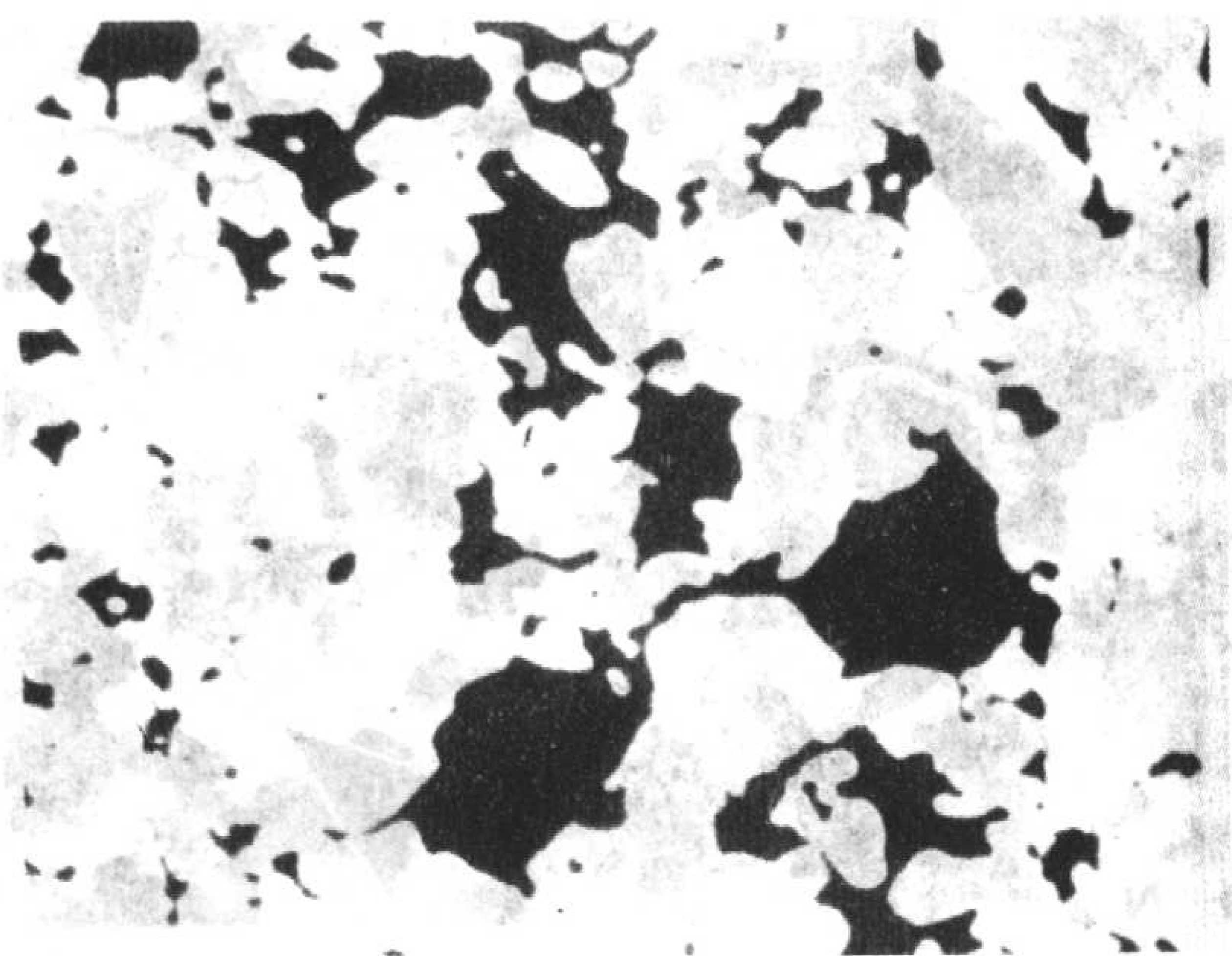


图 5.4-88 生产工艺同图 5.4-86 所示镍钢，但添加了 2%Cu。添加的铜有助于消除原始颗粒界，圆化孔隙及消除小孔隙。抛光状态。180×

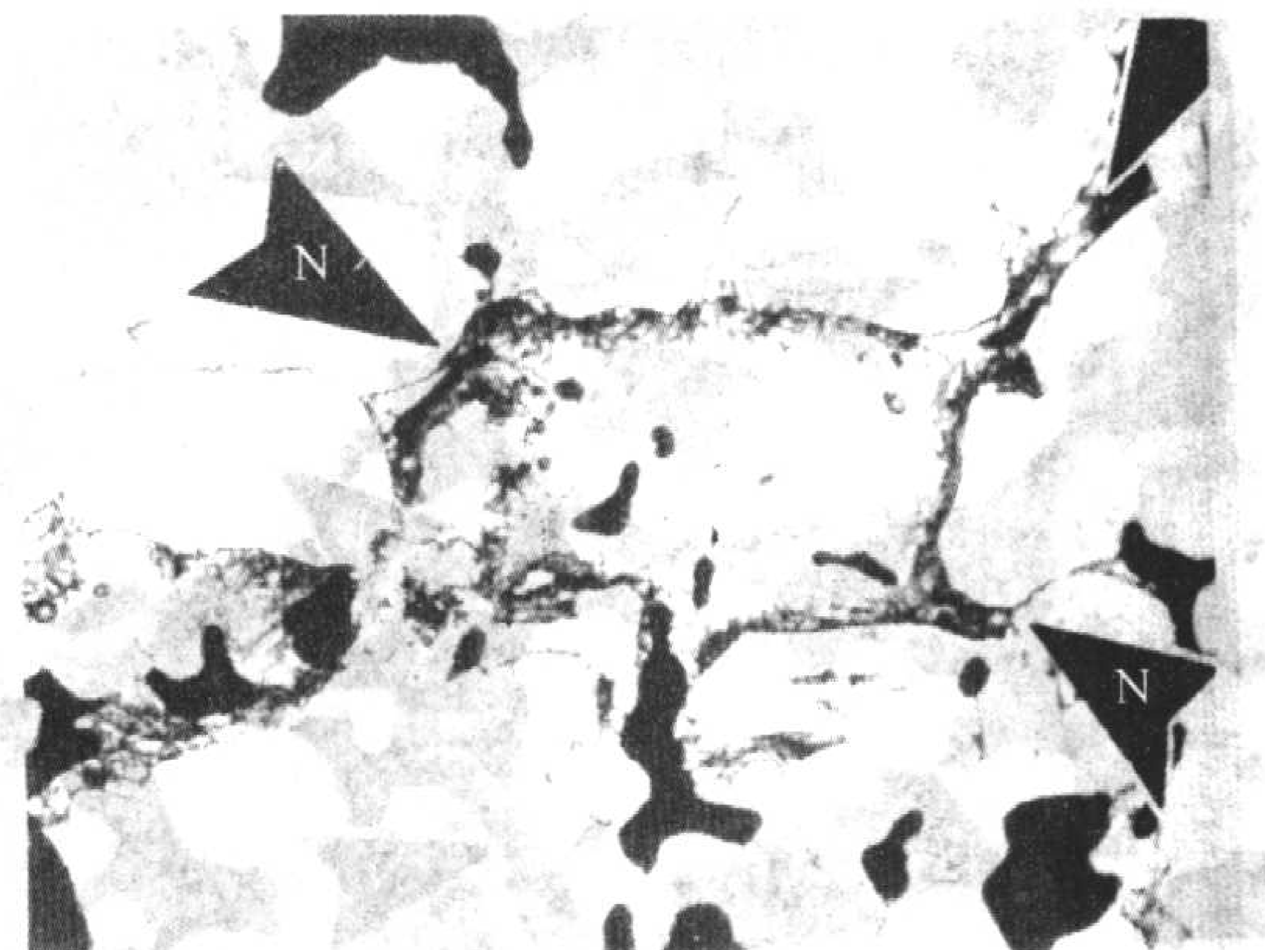


图 5.4-91 镍钢（雾化铁粉与 2%元素镍粉及 0.2%化合碳相混合的）生产工艺同图 5.2-120（6.7 g/cm³），最低屈服强度 137 MPa。箭头 N 示富 Ni 区；浅色的奥氏体中心约含 12%Ni。外部边缘的含 Ni 量较低与含碳量较高；暗色区域是孔隙。2%硝酸醇液。545×

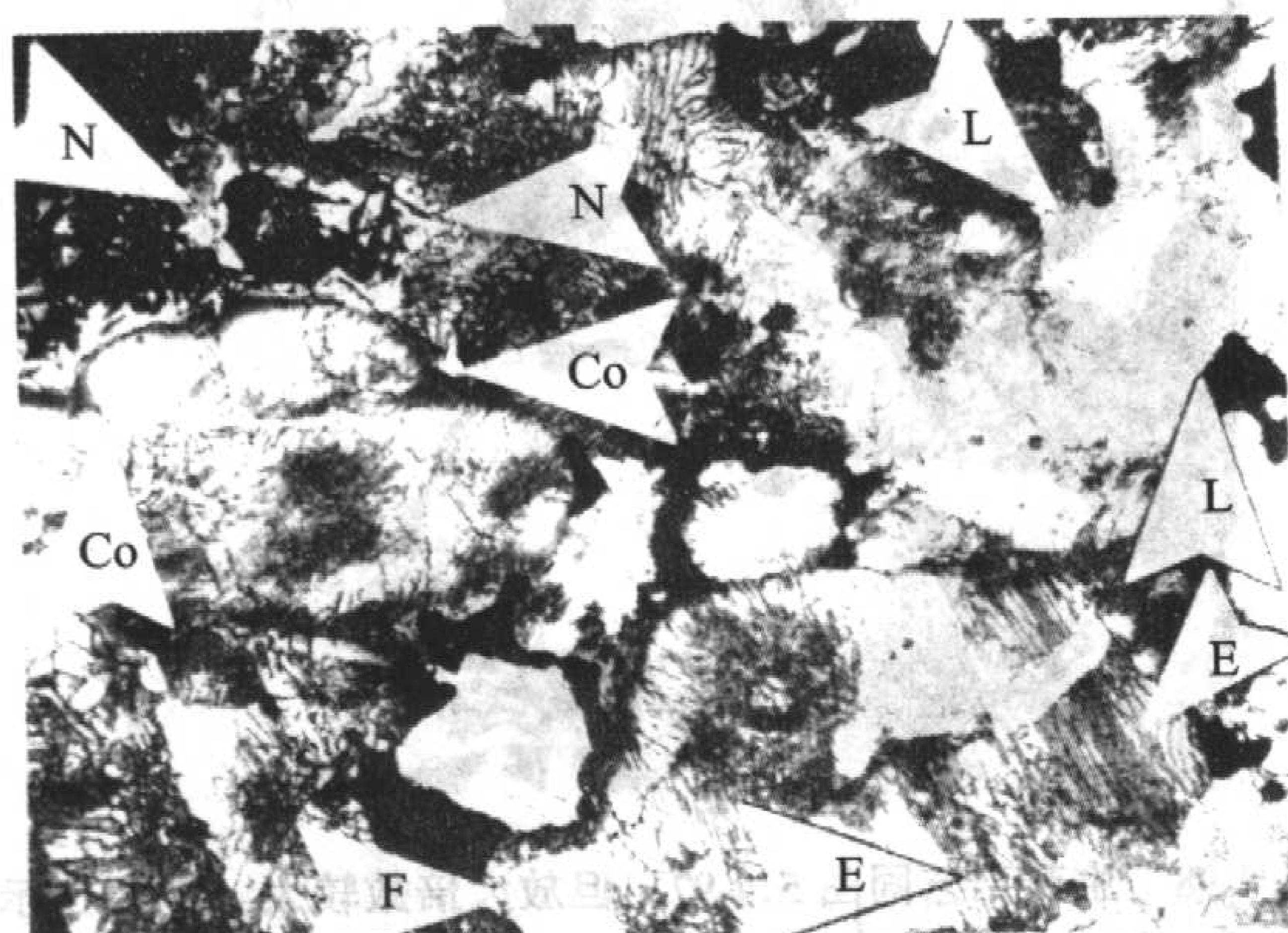


图 5.4-89 生产工艺同图 5.4-87 一样，但腐蚀过。箭头 N 示富镍区，其内部是马氏体薄层片晶。1%Cu 的作用是增强了明暗度或形成铁素体的晶内偏析（箭头 Co）。箭头 E 示共析体；箭头 L 示未腐蚀充分的共析体区。箭头 F 示白色的铁素体晶粒。2%硝酸醇液。310×

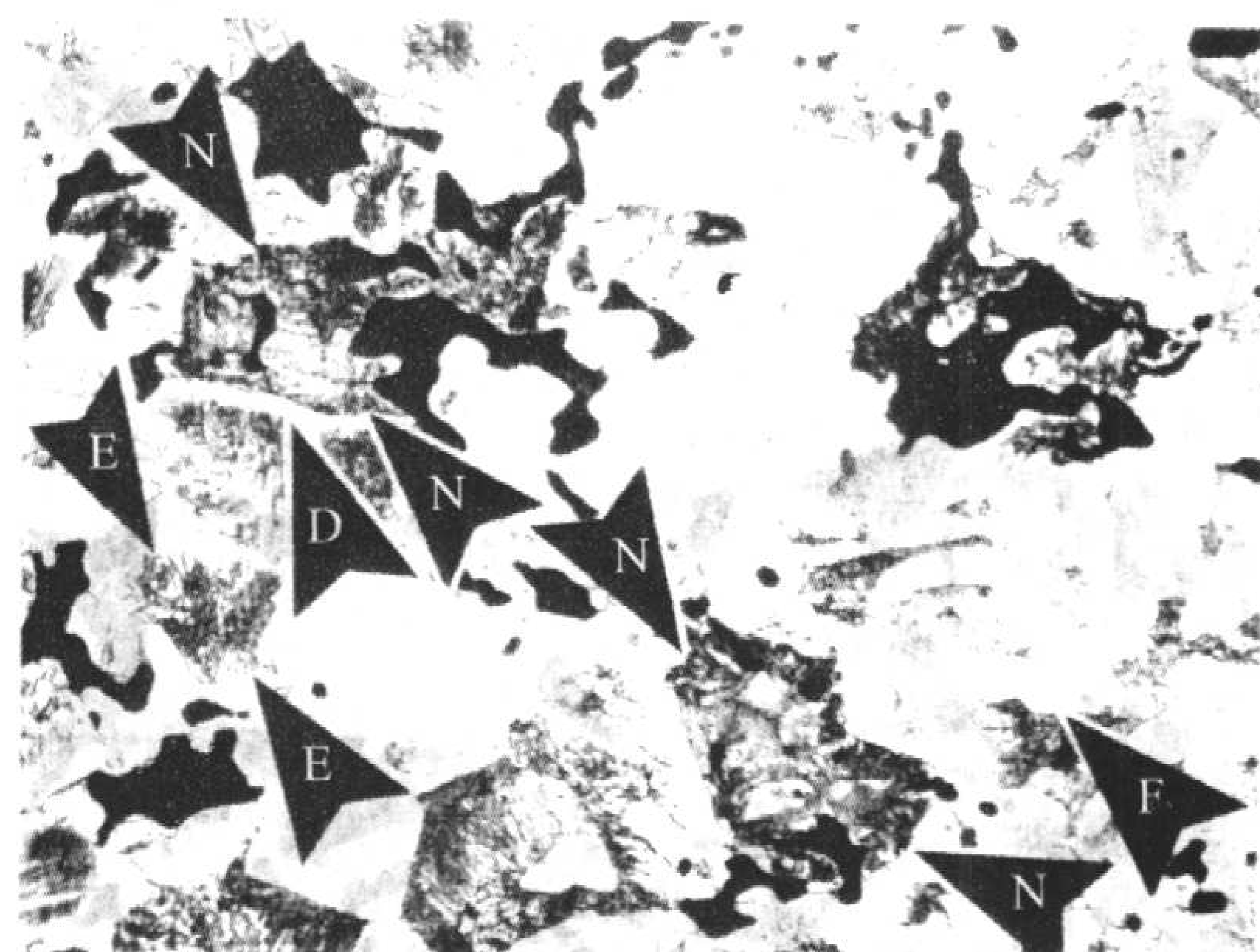


图 5.4-92 生产工艺同图 5.4-91，但含 0.5%C。箭头 N 示富 Ni 区，这些区域中的微细组织是马氏体与贝氏体；箭头 E 示共析体区；箭头 F 示白色铁素体晶粒；箭头 D 示共析体与富镍区间的白色扩散层。2%硝酸醇液。310×

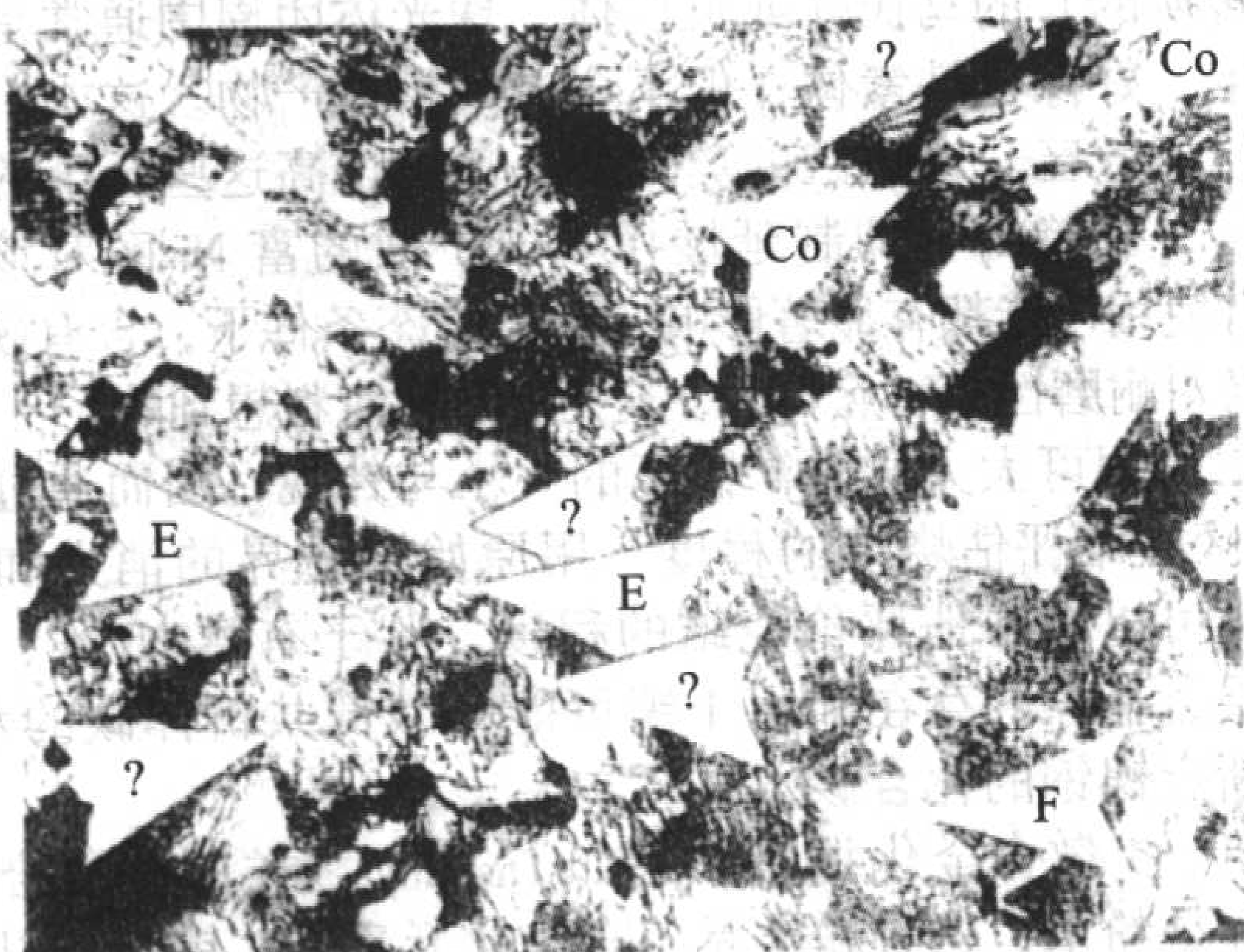


图 5.4-90 生产工艺同图 5.4-88 一样，但腐蚀过。2%Cu 使镍溶解，消除了富镍区。箭头？所示或许是镍区；这些区域由于铜在这里溶解和含有碳化物薄层片晶产生的晶内偏析而颜色变暗；另外一个晶内偏析区是箭头 Co 所示处；箭头 E 示未溶解的共析体，和箭头 F 示白色铁素体晶粒。2%硝酸醇液。310×



图 5.4-93 生产工艺同图 5.4-91，但含 0.8%C。组织几乎全部为共析体（箭头 E），含有一些富镍区（箭头 N）和孤立的铁素体（箭头 F）。组织的较高放大倍数参见图 5.4-94。2%硝酸醇液。310×



图 5.4-94 生产工艺同图 5.4-93，但放大倍数较大。箭头 N 示一富 Ni 区，沿孔隙表面穿过组织，或许在钢中形成了一个连续的三维网络，区域表面上可看出针状马氏体。箭头 E 示共析体；箭头 D 示白色的扩散层。2%硝酸醇液。550×

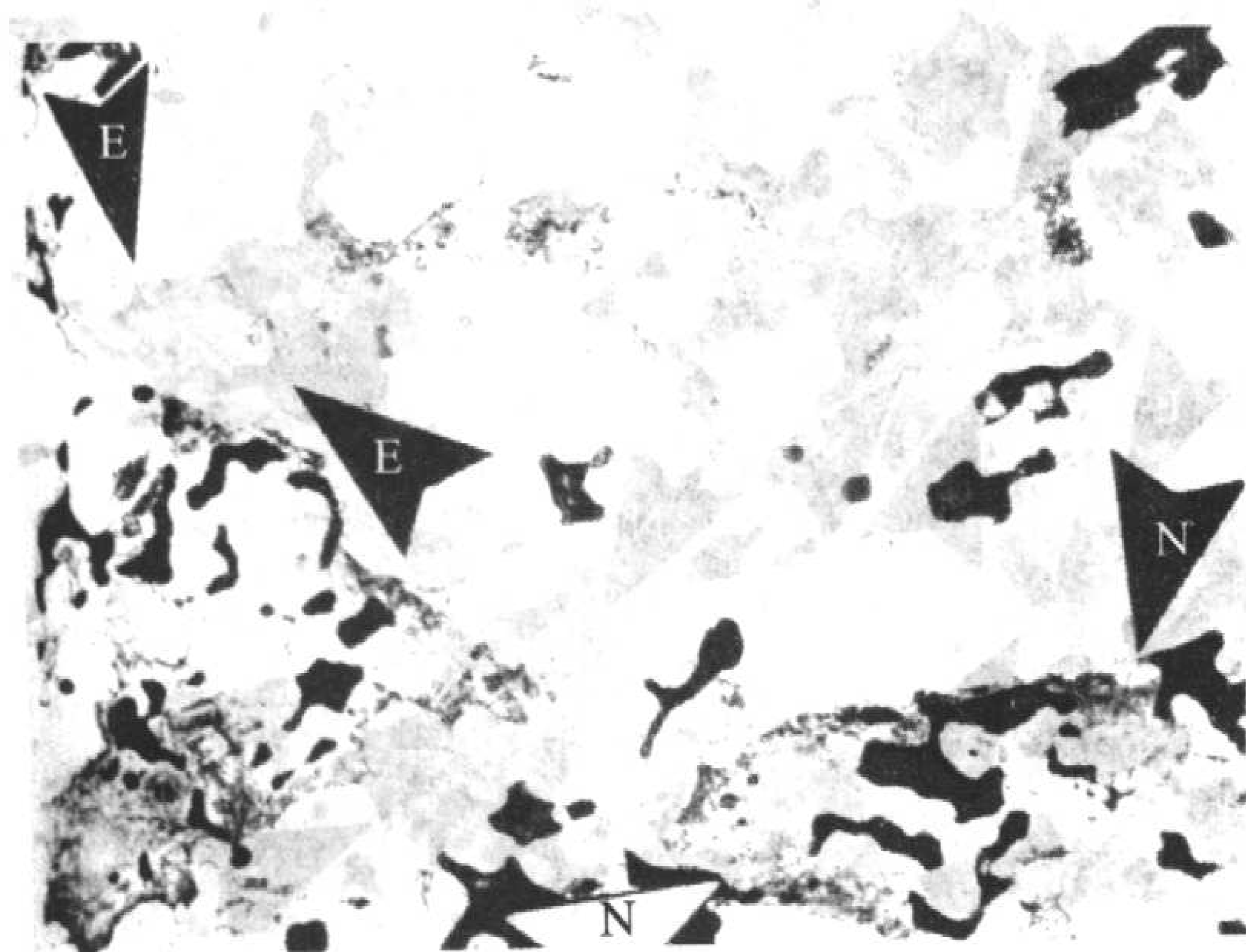


图 5.4-95 镍钢（将4%元素羰基镍粉与雾化铁粉与0.2%C相混合，6.7 g/cm³）。生产工艺同图 5.4-86。箭头 E 示一小团共析体，但大部分碳集中在富 Ni 区（箭头 N）；背景是白色的铁素体晶粒。2%硝酸醇液。330×

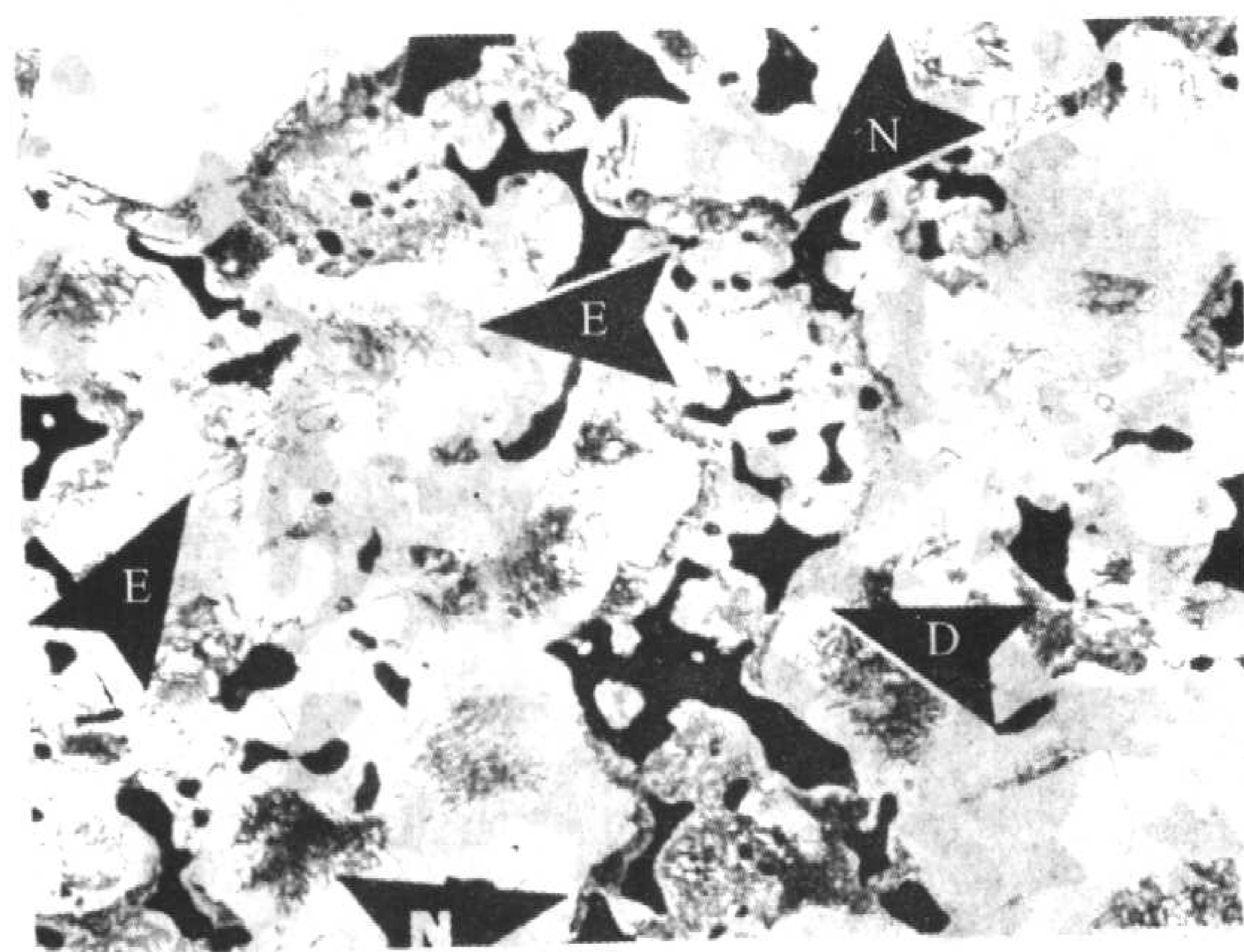


图 5.4-96 生产工艺同图 5.4-95，但含 0.5%C。烧结态零件的最低屈服强度为 207 MPa，淬火并于 260℃下回火后，极限抗拉强度不低于 723 MPa。箭头 N 示富 Ni 区；箭头 E 示共析体；箭头 D 示富 Ni 区与共析体间的白色扩散层。2%硝酸醇液。330×

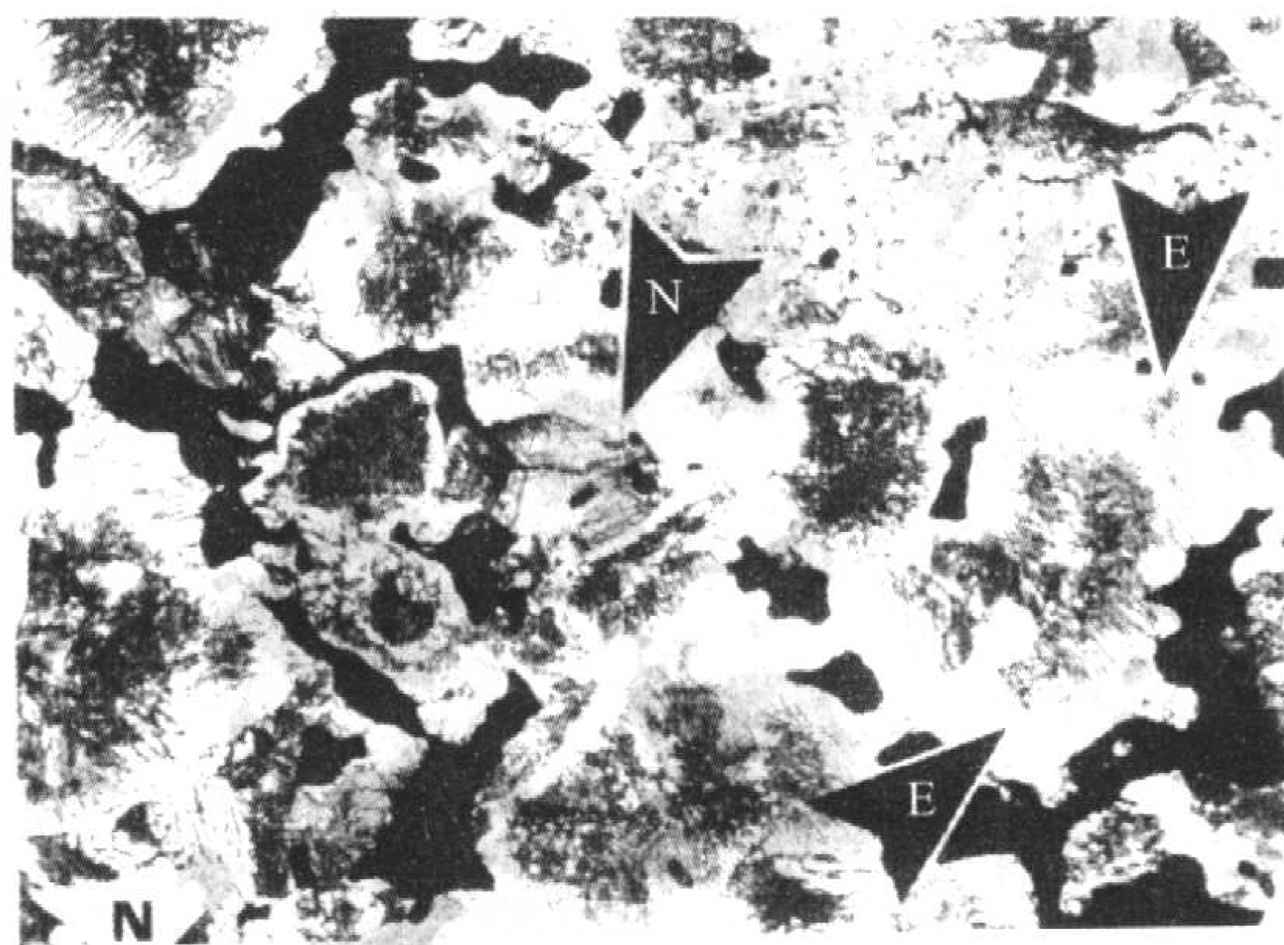


图 5.4-97 生产工艺同图 5.4-95。最低屈服强度：276 MPa。箭头 N 示富 Ni 区；箭头 E 示共析体；只有很少的铁素体。2%硝酸醇液。330×



图 5.4-98 生产工艺同图 5.4-97，但放大倍数较大。箭头 N 示富 Ni 区；在这个区域四周可看出马氏体薄层片晶（HRC40～50）（箭头 M）。这些使其在烧结状态下具有极高的耐磨性。其余的组织为共析体。2%硝酸醇液。585×

在这些组织中富镍区占 20%～50%。因为通过 Fe 向 Ni 内扩散，其内部的含 Ni 量被稀释到了 12%，所以区域扩大。富 Ni 区趋向于轻微腐蚀。它们的内部往往是未腐蚀的奥氏体，和其周边含有显微硬度为 HRC40～50（由 100 gf 的努氏硬度转换的）的马氏体或贝氏体。珠光体团周围通常是一圈白色带，好像是铁素体，但不含有共析体产物。这或许是高合金化扩散区。富镍区的奥氏体心部可增高这些合金的韧性与强度，并趋向于抑制延展性。未扩散的富 Ni 区对该合金的所有使用性能都有显著影响。在烧结态条件下，含有硬质相的孤岛对耐磨性有一点贡献，这是一般没有料想到的。

添加铜可大大影响富镍区的大小与外观，因而通过研究富 Ni 区很难评估烧结的程度。用原始颗粒界的消失和用孔隙圆化可以最好地评价烧结的程度。鉴于有富 Ni 区、白色扩散层、孔隙的存在和由于镍可能会减低共析体碳的水平，难以断定镍钢的化合碳水平。

13）扩散合金化材料 诸如 Distaloy 之类的扩散合金化材料都是粉末，这种粉末是将合金化元素钼、镍及铜以元素状粉末或氧化物添加于铁粉中，然后将之进行退火—共还原，使元素状粉末牢固的粘附在和部分扩散于铁粉颗粒上制成的。和元素粉末混合物相比，这种部分合金化可增高淬硬性，此外，这些粉末还具有好的压缩性。合金化元素颗粒的粘结还减小了粉末偏聚的倾向。

烧结体的组织具有铁素体、珠光体及富 Ni 区，这和上述的元素粉末的混合粉的情况一样，同时富 Ni 区具有上面提到的所有好处。由于添加了铜，烧结时发生额外的部分硬

化。在欧洲，采用这种材料是由于出售经压制、烧结及精整条件下生产的中等含碳量的合金有利可图，同时这种合金还具有好的强度与冲击强度。这种方法可避免一般热处理时可能发生的扭曲。扩散合金化钢的组织示于图 5.4-99 ~ 图 5.4-101。

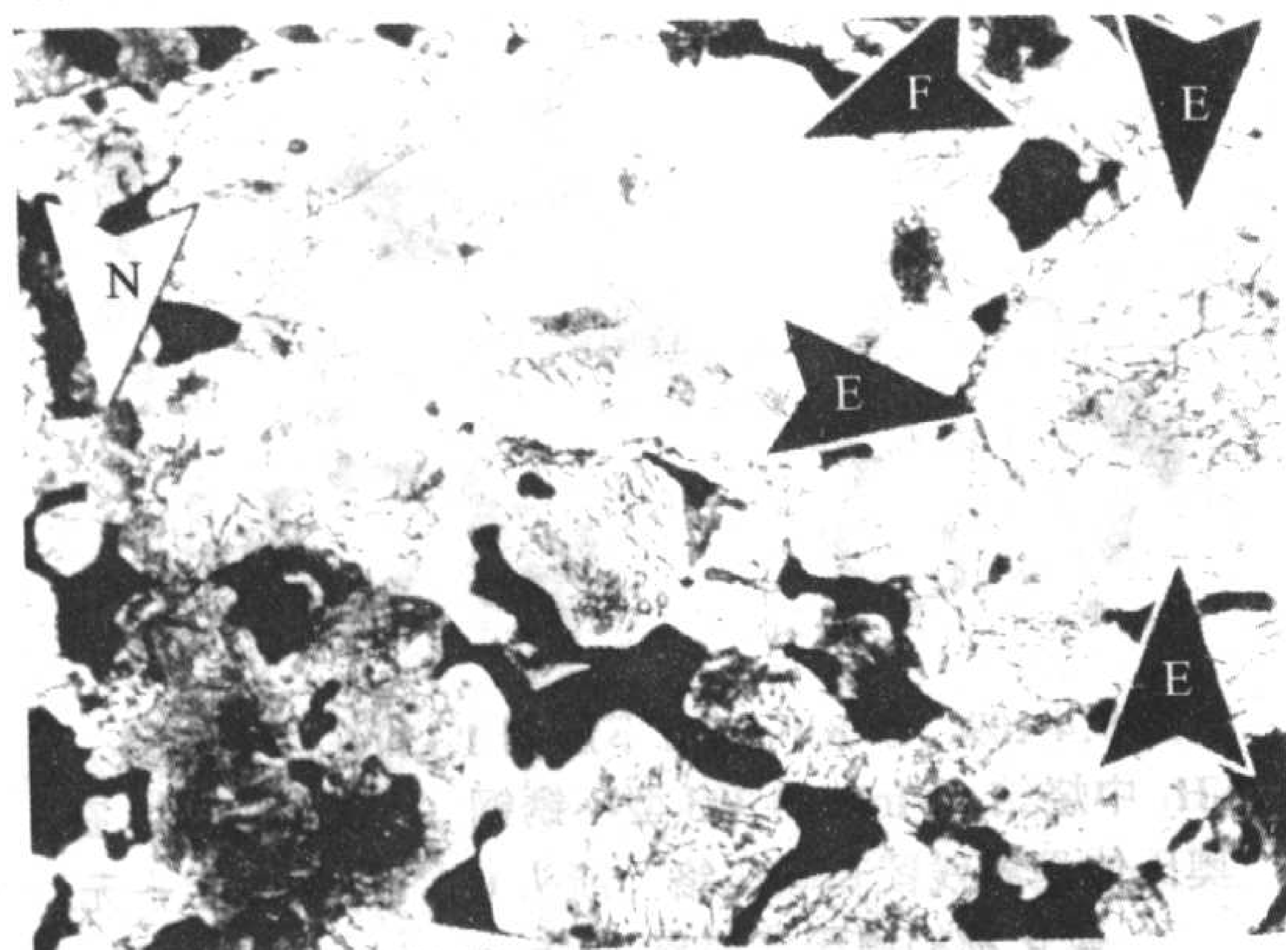


图 5.4-99 扩散合金化钢（Fe - 1.75Ni - 0.5Mo - 1.5Cu - 0.5C, 6.7 g/cm³），于 410 ~ 480 MPa 下压制，1 120℃下，于分解氨中，烧结 30 min。箭头 N 示含有马氏体或贝氏体薄层片晶的富 Ni 区；箭头 E 示一共析体团，其四周为白色扩散层。箭头 F 示铁素体。2%硝酸醇液。330 ×

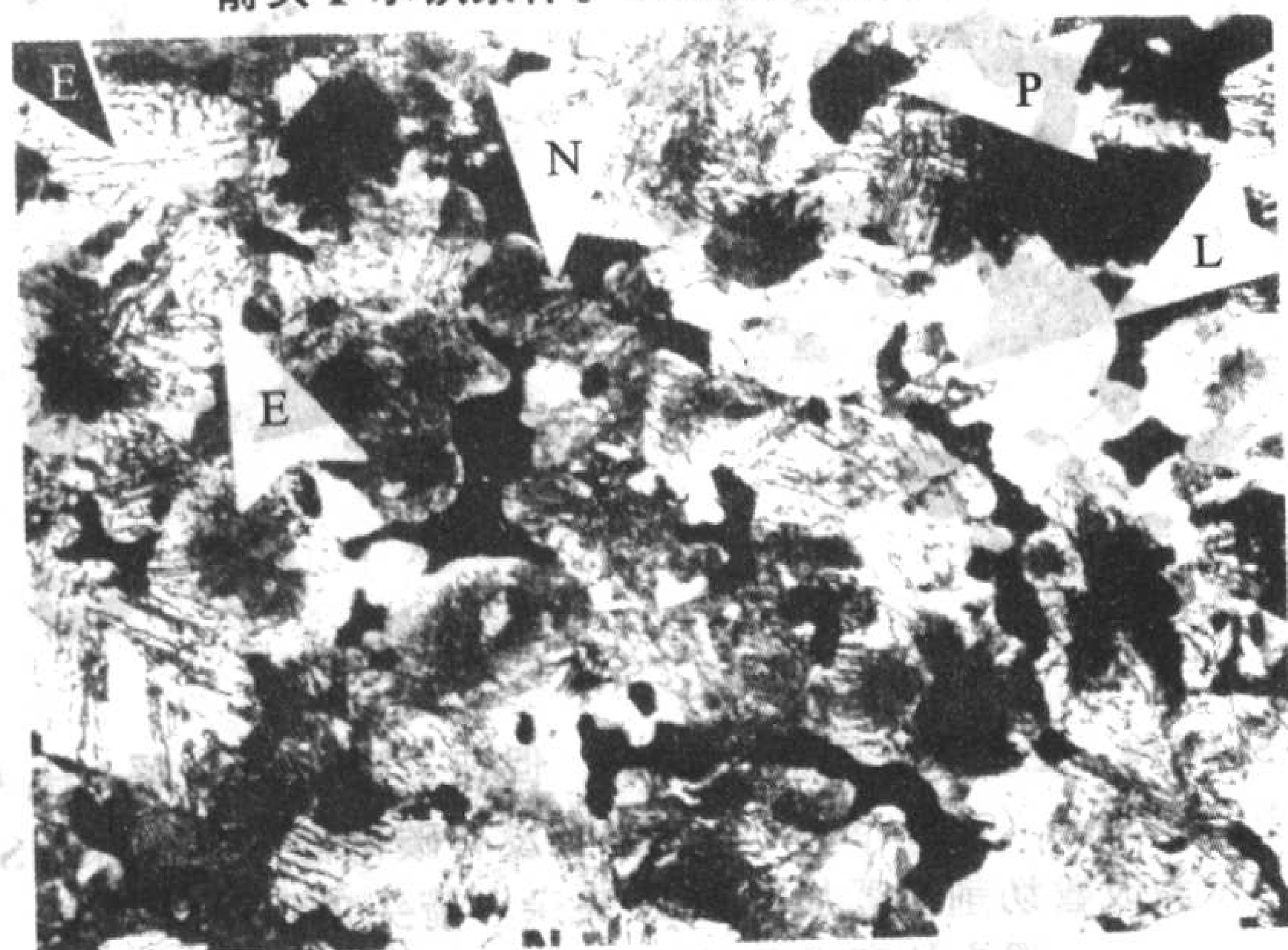


图 5.4-100 生产工艺同图 5.4-99，但含 0.8%C。箭头 N 示含马氏体或贝氏体的富镍区；箭头 L 示轻微腐蚀的共析体区；箭头 P 示孔隙。箭头 E 示含碳化物薄层片晶的共析体团。2%硝酸醇液。330 ×

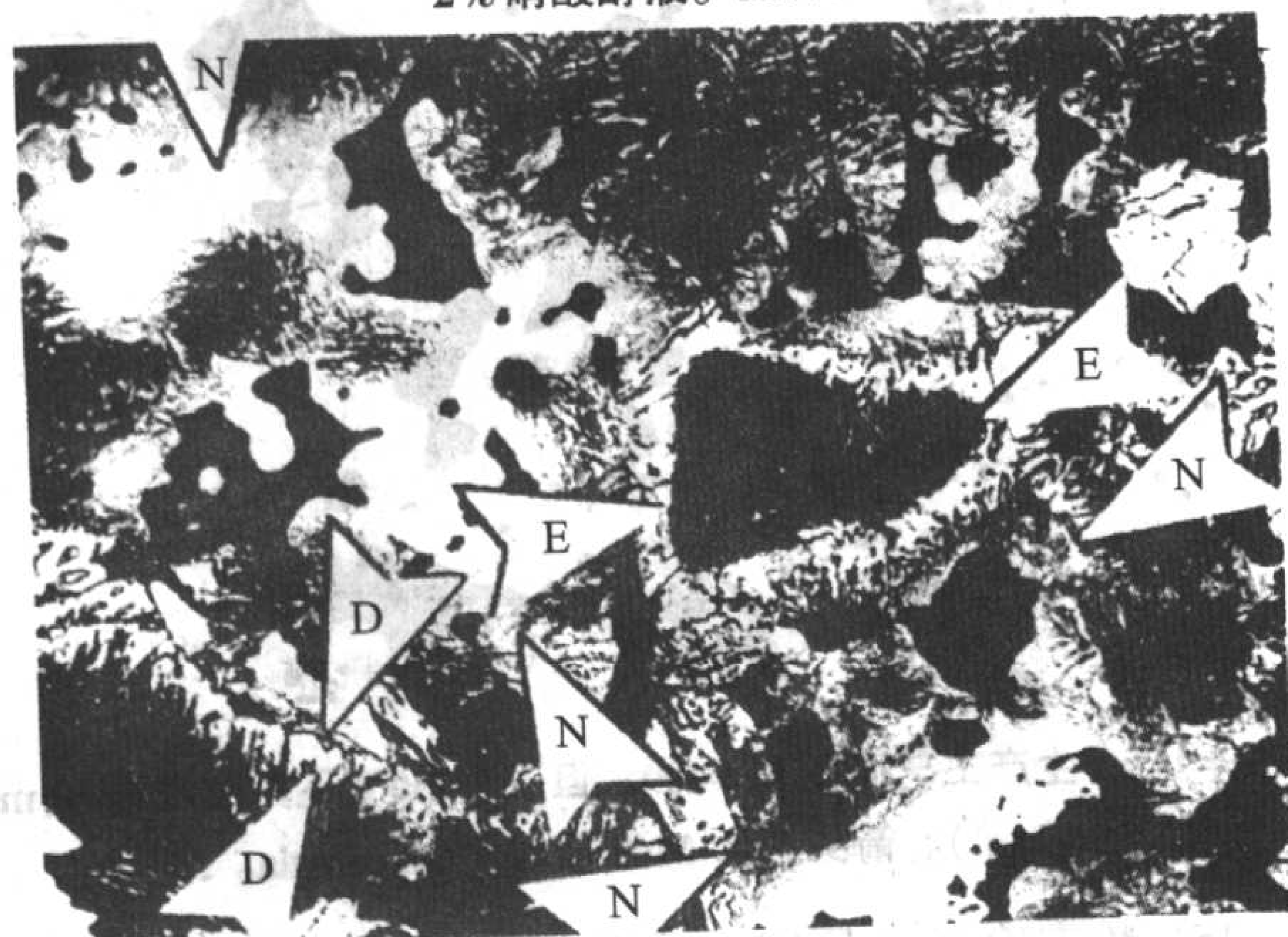


图 5.4-101 生产工艺同图 5.4-99，但含 4%Ni。组织示大范围的富 Ni 区（箭头 N），在其内部为浅色的奥氏体与其四周为灰色的马氏体。箭头 E 示未溶解的共析体；箭头 D 示扩散层。2%硝酸醇液。365 ×

14）烧结不锈钢 现有烧结不锈钢的组成和 A1S1 牌号 303、304、316、409、410、430 及 414 近似。奥氏体材料具有奥氏体晶粒与退火孪晶。最大的缺点可能是含有碳化铬的晶界杂质，这表明固溶体中的铬含量减少和耐蚀性减低。孔隙圆化的程度是强度与韧性的最重要的征兆。烧结不锈钢实际上往往是用预合金化粉制作的；一些改性的烧结不锈钢中都添加有锡或铜，以改进耐蚀性。410 烧结不锈钢往往是用混合以 0.15%石墨的预合金化粉末制造的。这导致淬硬性如此之高，烧结态的组织实际上全部为马氏体，和为得到最佳性能，烧结后需要回火处理。粉末冶金不锈钢的组织示于图 5.4-102 ~ 图 5.4-113。

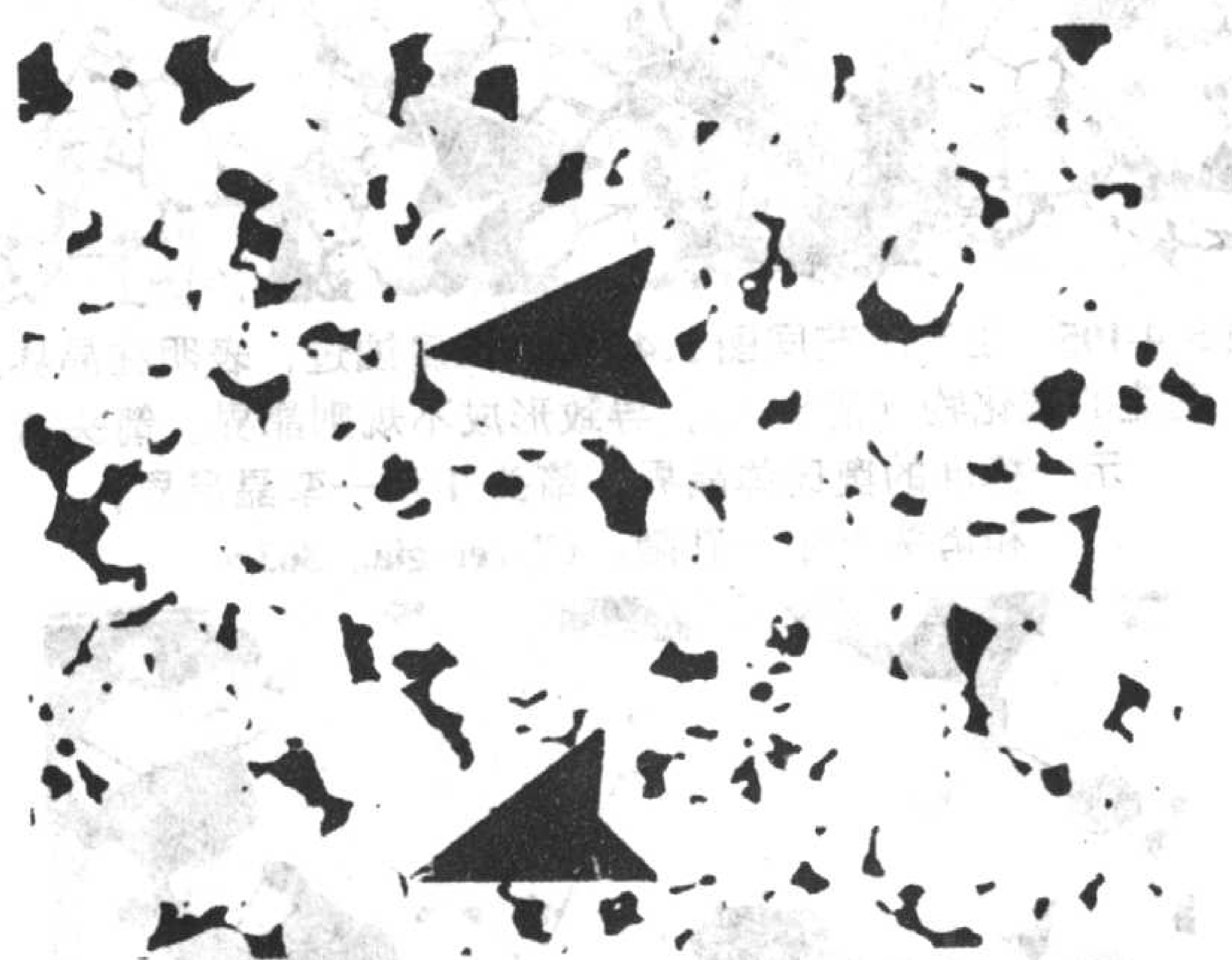


图 5.4-102 于 830 MPa 下压制，分解氨中 1 150℃下烧结 30 min 的 316 型不锈钢（6.96 g/cm³）。抗拉强度为 393 MPa 与伸长率为 1%（在 25 mm 内）的拉伸试棒。箭头示原始颗粒界。抛光状态。180 ×



图 5.4-103 生产工艺同图 5.4-102，但在 1 290℃下，于分解 NH_3 中烧结了 60 min（7.15 g/cm³）。许多小孔消失，残留有很少的原始颗粒界片段（见箭头）。试样取自抗拉强度为 432 MPa 和伸长率为 11%（在 25 mm 内）的拉伸试棒。抛光状态。180 ×

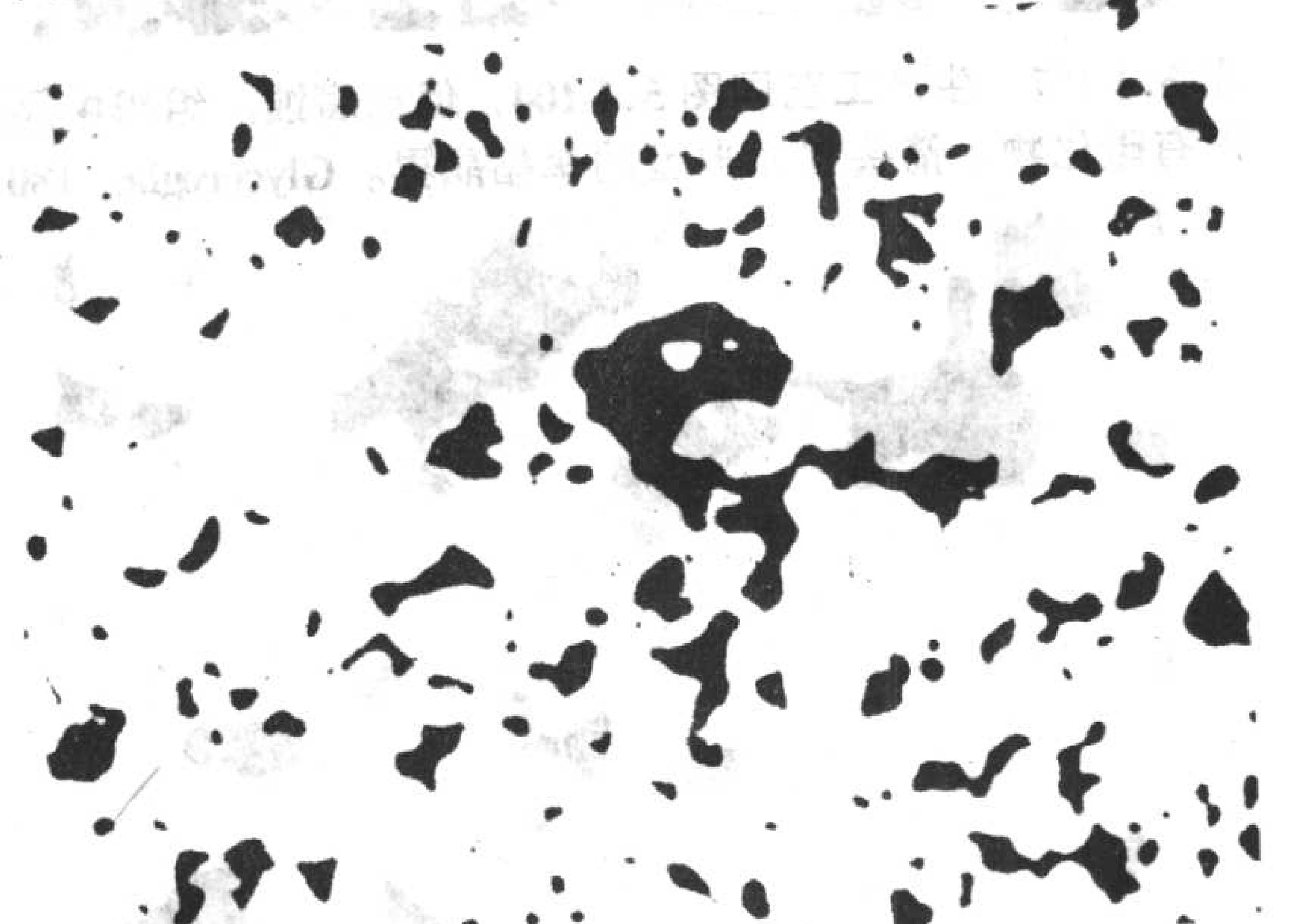


图 5.4-104 生产工艺同图 5.4-102，但于真空中，在 1 290℃下烧结 60 min（7.26 g/cm³）。和图 5.4-102 与图 5.4-103 所示在分解 NH_3 中烧结的相比，孔隙较圆化。试样取自抗拉强度为 355 MPa 和伸长率为 25%（在 25 mm 内）的拉伸试棒。抛光状态。180 ×

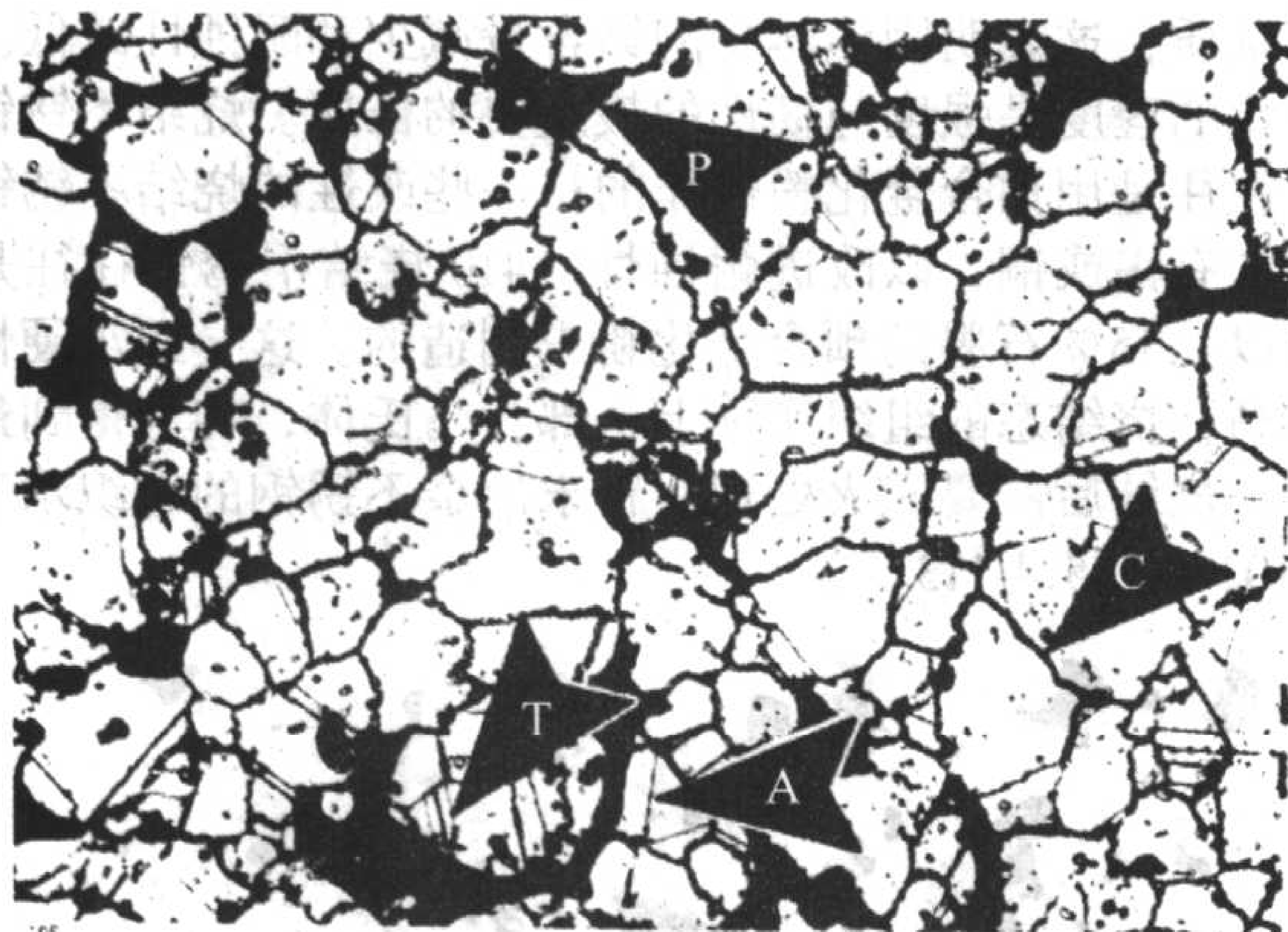


图 5.4-105 生产工艺同图 5.4-102，但腐蚀过，表明在晶界上沉淀的碳化物（箭头 C），导致形成不规则晶界。箭头 A 示一标准的奥氏体晶界；箭头 T 示一孪晶晶界，和箭头 P 示一孔隙。Glyceregia。365×

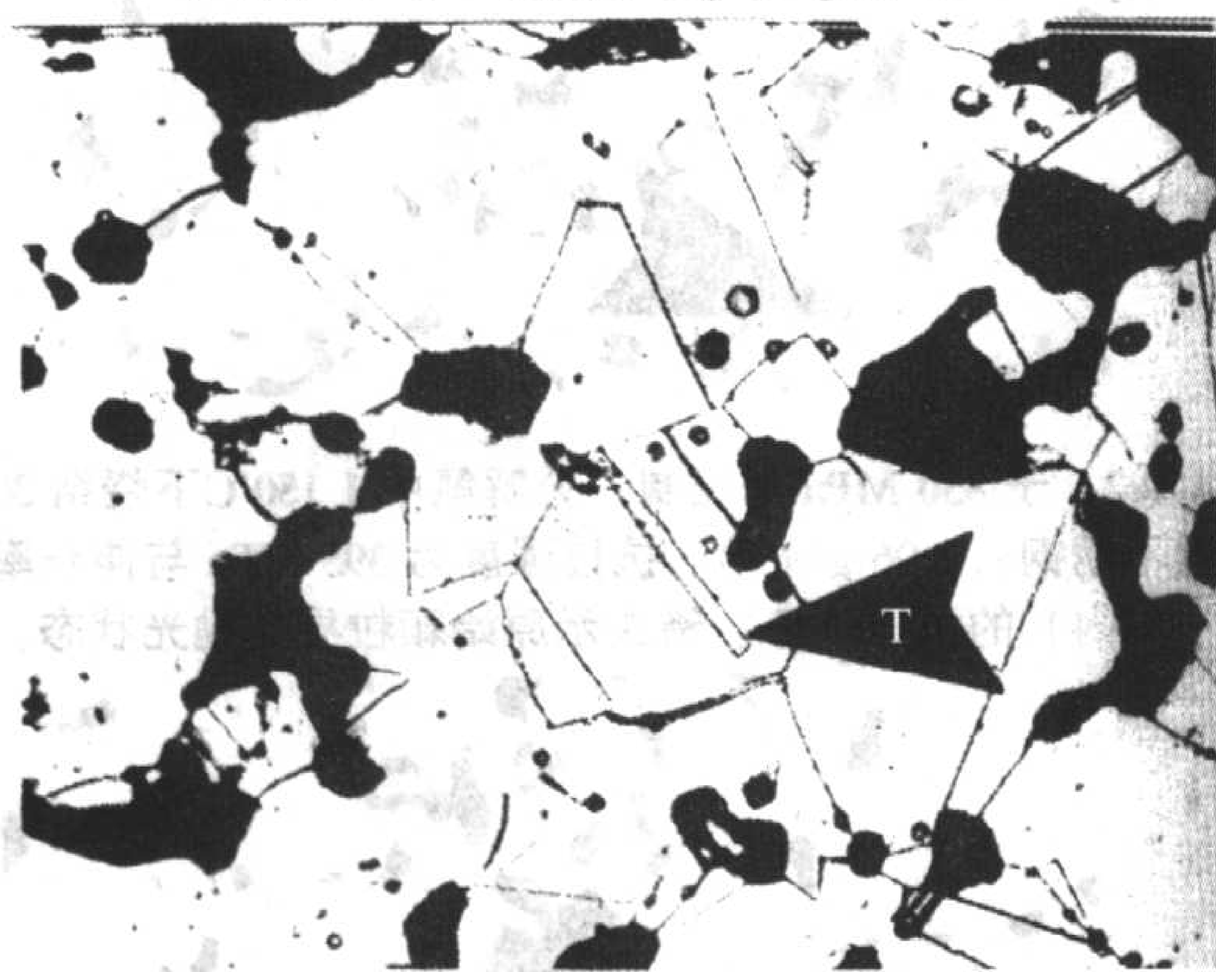


图 5.4-106 生产工艺同图 5.4-103。由于高温分解 NH_3 烧结的脱碳作用，奥氏体晶界与孪晶边界（箭头 T 示）都没有碳化物。Glyceregia。545×

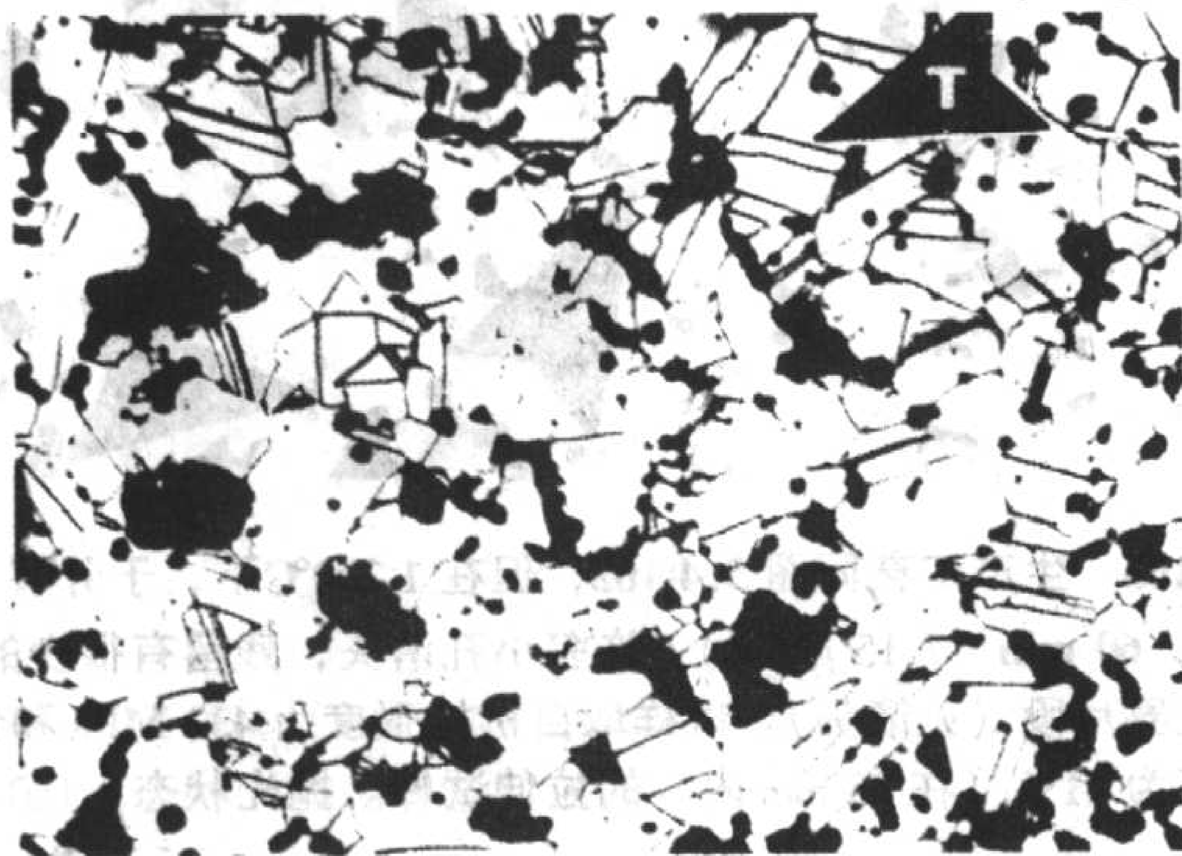


图 5.4-107 生产工艺同图 5.4-104，但已腐蚀。组织中晶界没有碳化物。箭头 T 示典型的孪晶晶界。Glyceregia。180×

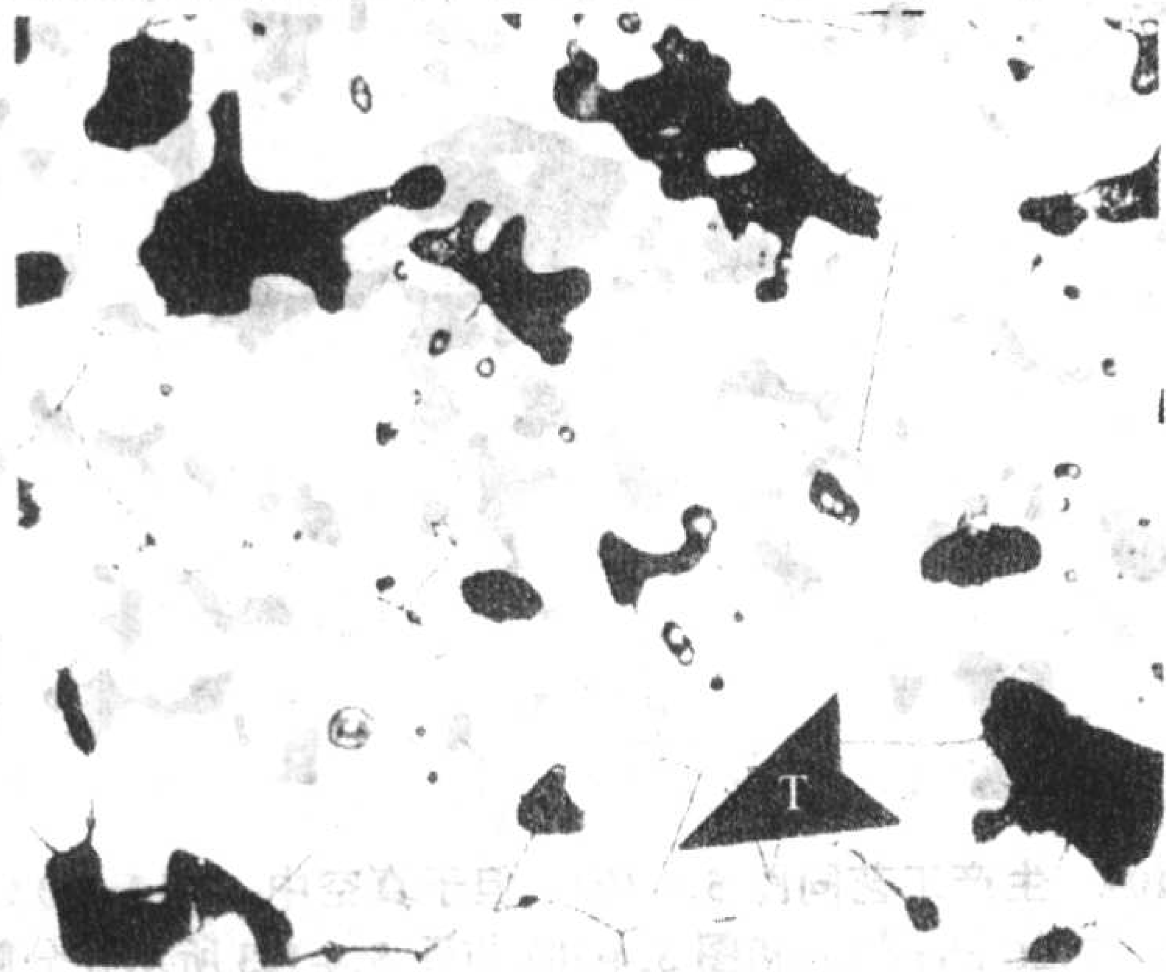


图 5.4-108 生产工艺同图 5.4-107，但放大倍数较大。晶界表明没有碳化物沉淀。箭头 T 示一退火的孪晶。Glyceregia。545×

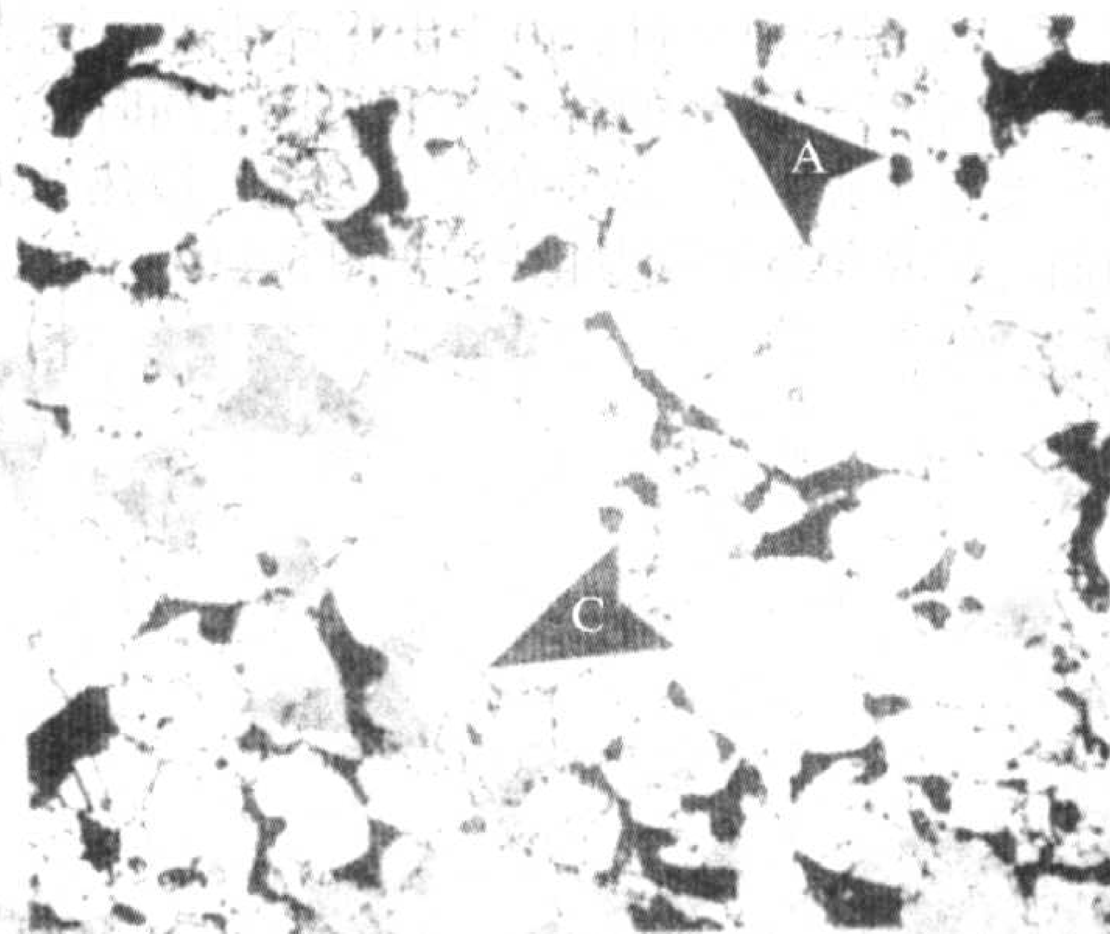


图 5.4-109 于 830 MPa 下压制 1 120℃，于分解 NH_3 中烧结 60 min 的 303 型不锈钢（7.06 g/cm^3），在奥氏体晶界残留有碳化铬（箭头 C）。箭头 A 示一无碳化物的奥氏体晶界。Glyceregia。360×

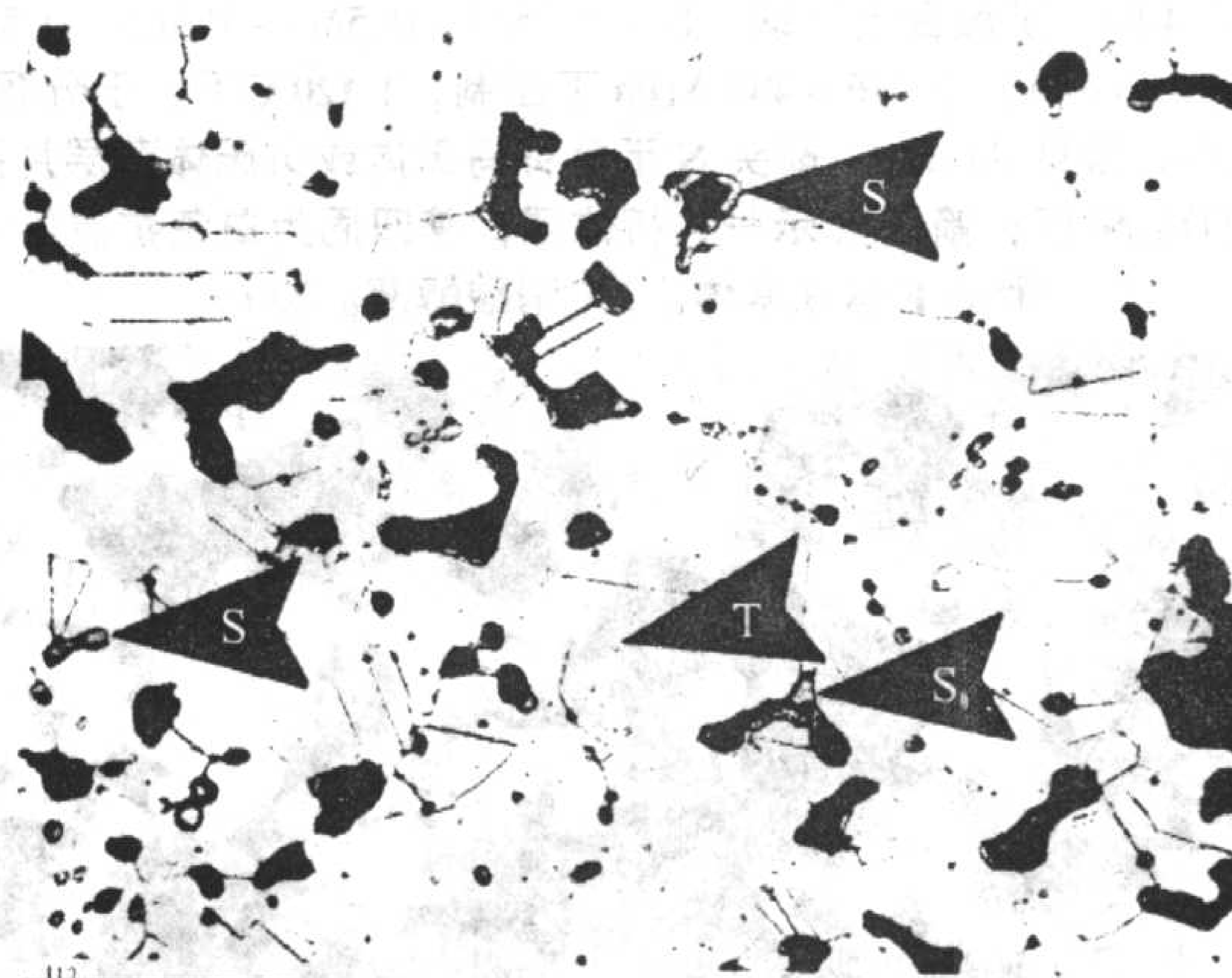


图 5.4-110 生产工艺同图 5.4-109，但在 1 190℃于分解 NH_3 中烧结 60 min（7.23 g/cm^3）。晶界上没有碳化物存在。箭头 S 示为改善切削性添加的 MnS 夹杂。箭头 T 示一典型的退火的孪晶晶界。Glyceregia。365×

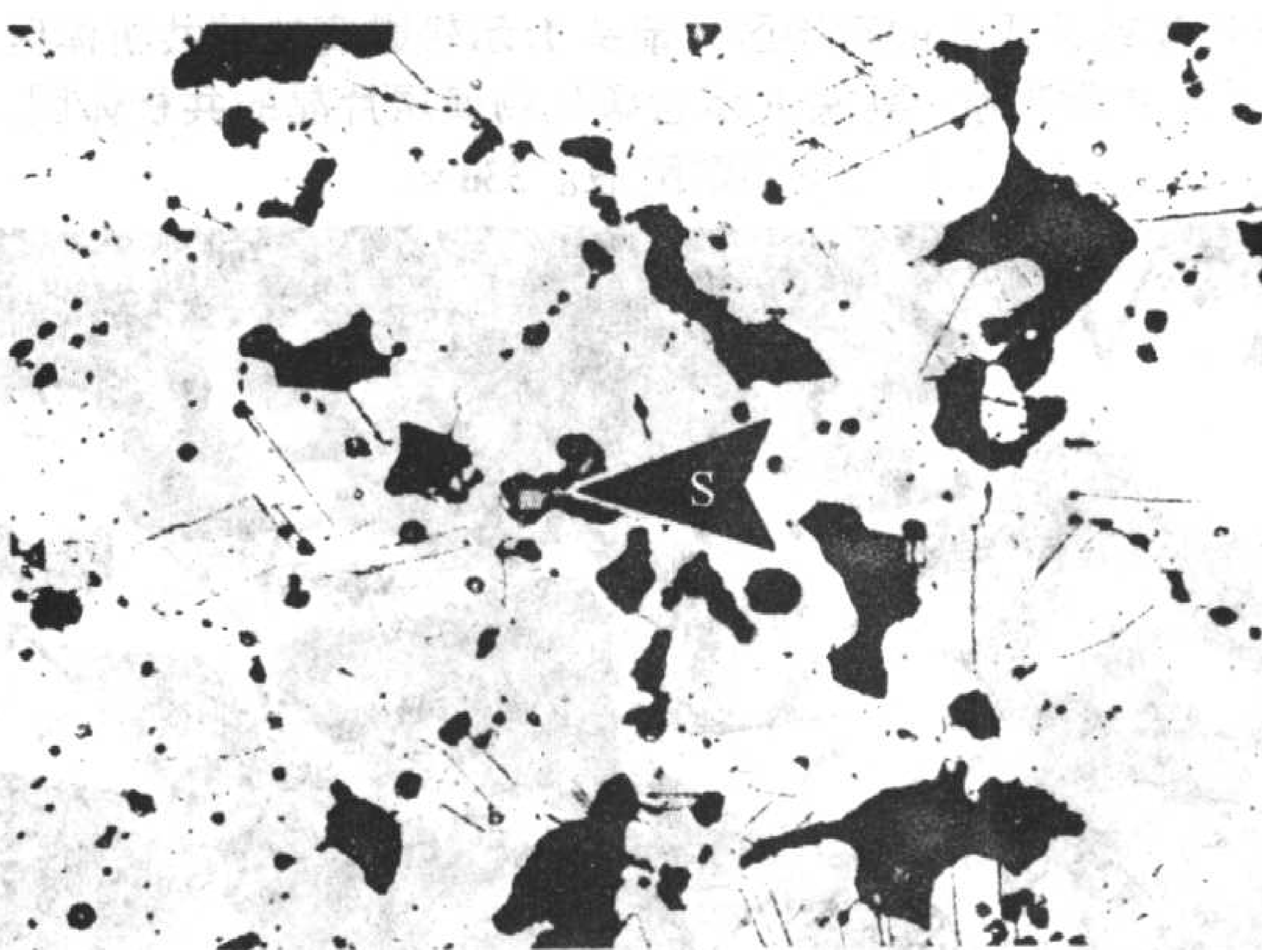


图 5.4-111 生产工艺同图 5.4-109，但于 1 290℃下真空烧结 60 min（7.29 g/cm^3）。箭头 S 示 MnS 颗粒。Glyceregia。365×

15）粉末冶金工具钢 这种钢已长期用于制造工具零件，诸如模冲与阴模。这些材料都是由水雾化的工具钢粉，用热等静压生产的，制造的产品具有全密度，晶粒细小及很细小的、大小均匀的碳化物。产品的磨削性优于铸锭冶金的工具钢。像 M2 与 T15 之类的合金也有成形级粉末。除了热等静压外，粉末冶金工具钢还可用压制到约 80% 理论密度，随后真空烧结的全密度的方法制作。M2 与 T15 组成的工具钢粉，可于 550～825 MPa 下冷压制，然后液相烧结到全密

度。对于 M2，需要在低真空（于 130 - 1 300 mbar 氮或氩气）中，在1 240℃ 下烧结 1 h；T15 需要在同样的真空条件下，于1 260℃ 下烧结 1 h 。为了产品的均一性，可能需要将温度控制在 5°以内。鉴于大量碳溶于固溶体内，以及一次 M_6C 及细小的 MC（碳化钒），烧结态 T15 的组织中含有残余奥氏体。M2 组织主要以残留奥氏体基体为背景含有各种不同的尺寸细小的 M_6C。这些碳大量溶于固溶体的材料，马氏体开始相变（M_s）的温度都低于室温。退火时，碳从固溶体中析出沉淀在 M_6C 相上，减小基体的碳含量。然后，可在 1 150 ~ 1 250℃下，将这种组织进行热处理。为避免大量的碳回溶于固溶体中，加热与冷却的时间都必须最短。炉冷或空冷时，基体形成有适当的细小碳化物分布的马氏体。粉末冶金工具钢的组织示于图 5.4-114 ~ 图 5.4-116。

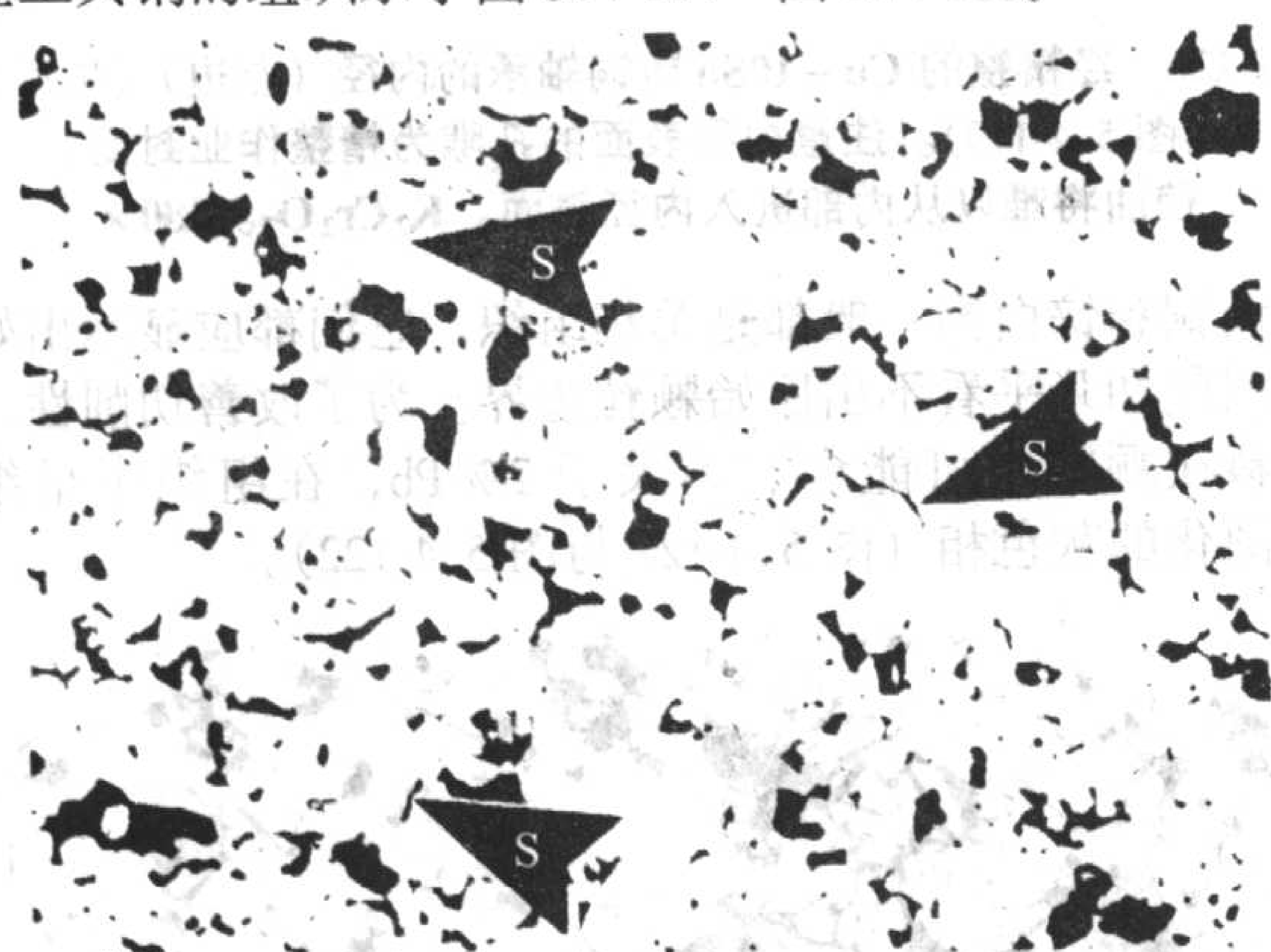


图 5.4-112　添加 0.15%石墨的典型 410 不锈钢（6.77 g/cm³）。于 830 MPa 下压制，在 1 150℃下，于分解 NH_3 中烧结 60 min，于 175℃回火 1 h。箭头 S 示原始颗粒界。Glyceregia。120 ×

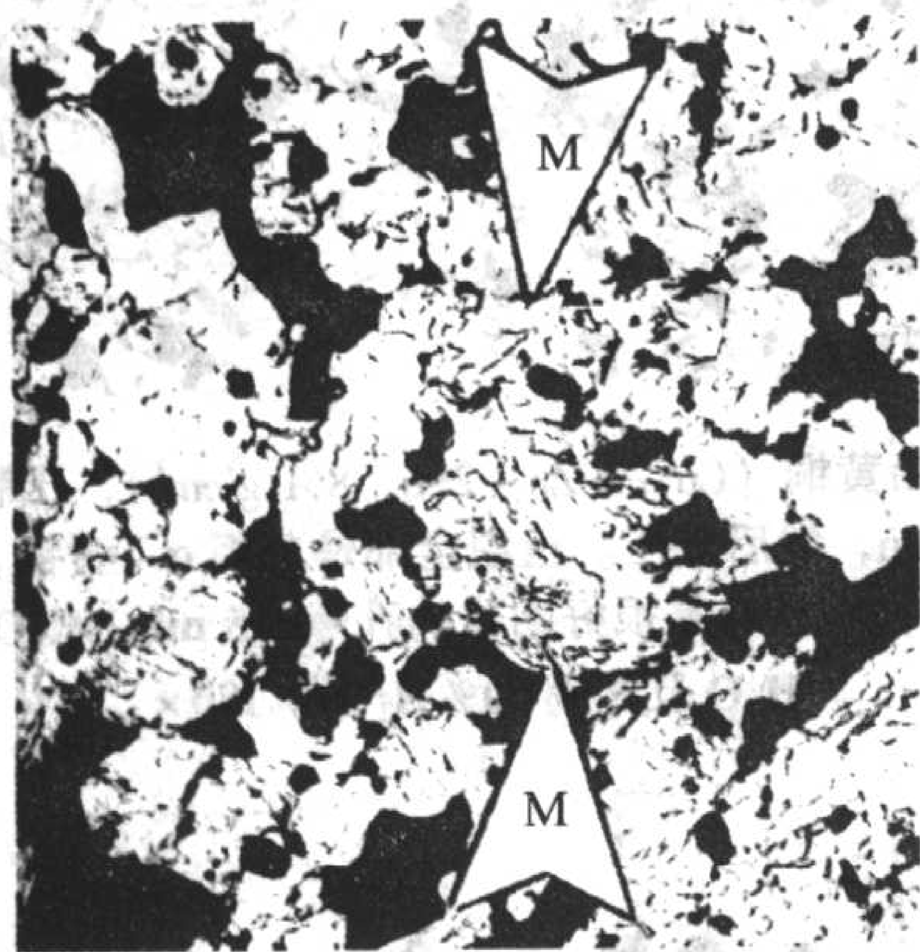


图 5.4-113　生产工艺同图 5.4-112 的 410 型不锈钢，压制条件和图 5.2-146 相同，但在 1 120℃下烧结了 30 min 和腐蚀过。组织全部为马氏体（箭头 M）。Glyceregia。545 ×

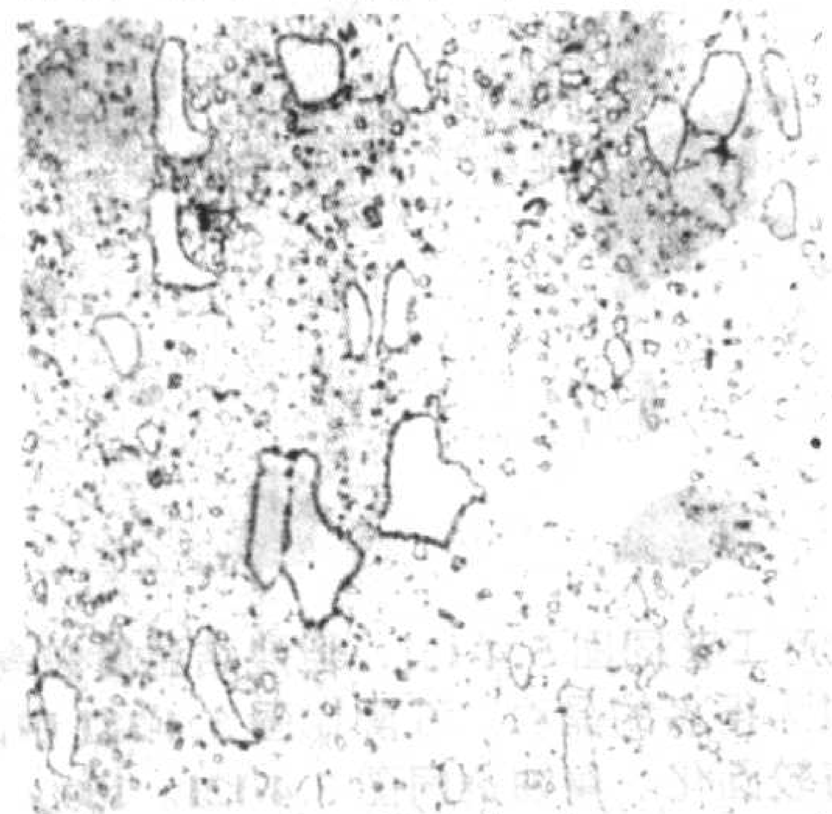


图 5.4-114　锻造的 T15 钢。箭头示大块的一次 M_6C 碳化物（和图 5.2-149 与图 5.2-150 中的烧结工具钢进行比较）。细小的沉淀物是碳化钒；基体是马氏体。5%硝酸醇液。365 ×

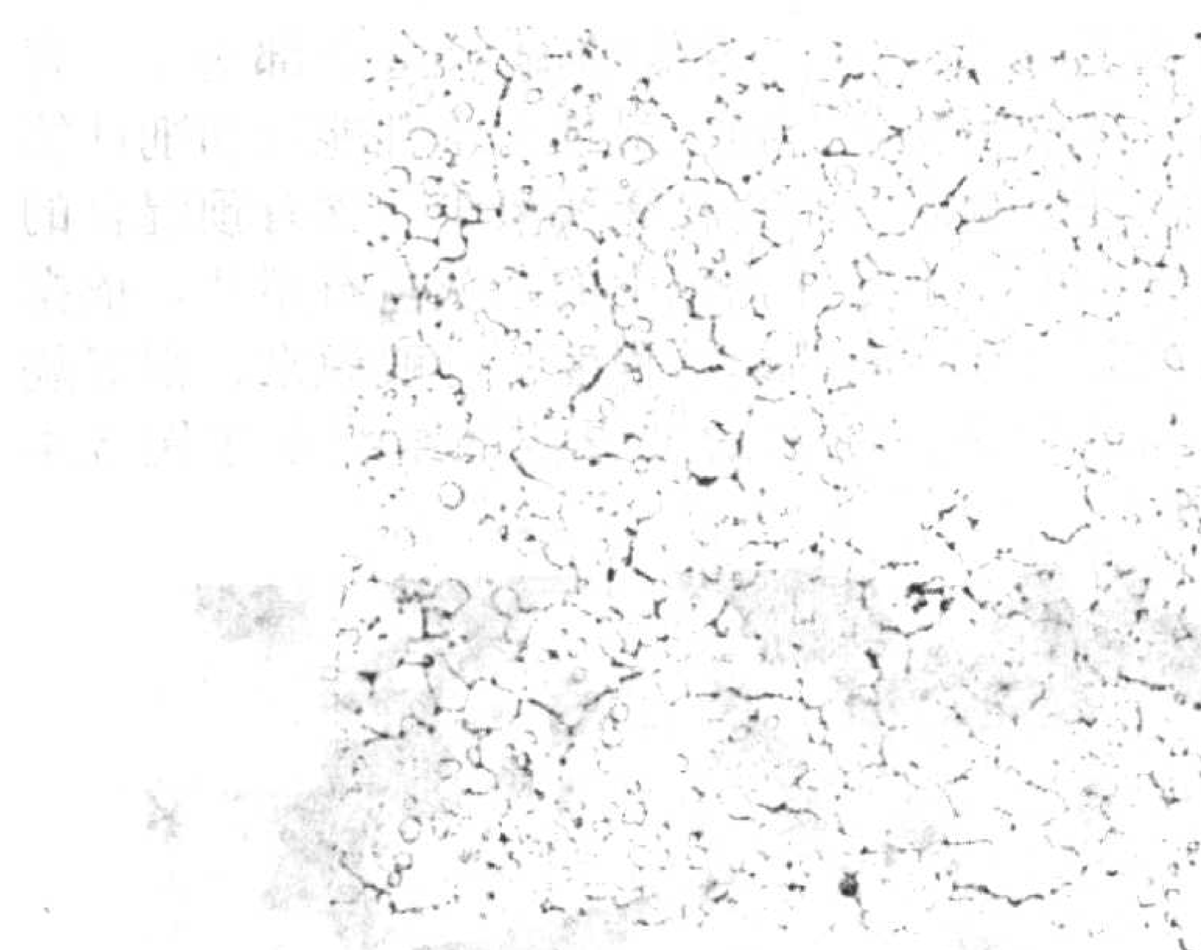


图 5.4-115　粉末冶金 T15 工具钢，于 550 MPa 下压制，在 1 260℃下真空烧结 1 h，达到全密度（8.25 g/cm³）。箭头示一次 M_6C 碳化物（与图 5.2-148 比较）。5%硝酸醇液。500 ×



图 5.4-116　粉末冶金 M2 工具钢（8.12 g/cm³），于 550 MPa 下压制在 1 240℃下真空烧结 1 h。箭头示小的 M_6C 颗粒。在残留的含有马氏体的奥氏体基体中，可看出其他的小的 MC 沉淀物。5%硝酸醇液。400 ×

(2) 非铁金属基粉末冶金材料

许多非铁金属都可以制成粉末状产品，其生产方法有：

铜：氧化物还原、雾化、电解与湿法冶金；

锡：雾化；

铝：雾化；

镁：机械粉碎与雾化；

镍：羰基法、湿法冶金与雾化；

钴：羰基法、湿法冶金、氧化物还原与雾化；

银：化学沉积、电解与氧化物还原；

金、铂、钯：化学沉积；

钨与钼：氧化物还原；

金属碳化物：碳化、溶媒工艺与放热反应；

钽：钠还原氟化钽与电子束熔炼、氢化、破碎、脱氢（脱氢法）；

铌：氧化物的铝热还原；

钛：氧化物还原与雾化；

铍：真空熔炼铸锭与机械粉碎；

复合粉末：扩散（合金包覆）。

下面仅评述铜基、钛基及铝基粉末冶金材料。

1) 铜基合金　其中包括用于电工用途的高密度的纯铜材料，轴承和结构零件用的 90Cu - 10Sn 青铜；含 10%、20%及 30%Zn 的黄铜，以及锌白铜（Cu - 18Zn - 18Ni）。黄铜与锌白铜都用于需要韧性、中等强度、耐腐蚀及有装饰价值的结构零件。铜具有单相组织，有一些退火的孪晶。最重要的特征在于是否有颗粒边界存在。实际上，从零件的表面

到心部不应有颗粒边界存在。青铜应显示出全部为 α – 青铜，不存在铜 – 锡金属间化合物。最佳力学性能与切削性能要求青铜的富淡红色铜区和小晶粒簇要最少。含有预混合的石墨的混合粉显示出位于零件孔隙中的杂灰色石墨片。依据最终应用，轴承应具有不同的烧结程度。一般说来，很好烧结的轴承较容易含浸油。粉末冶金青铜的组织示于图 5.4-117 ~ 图 5.4-120。

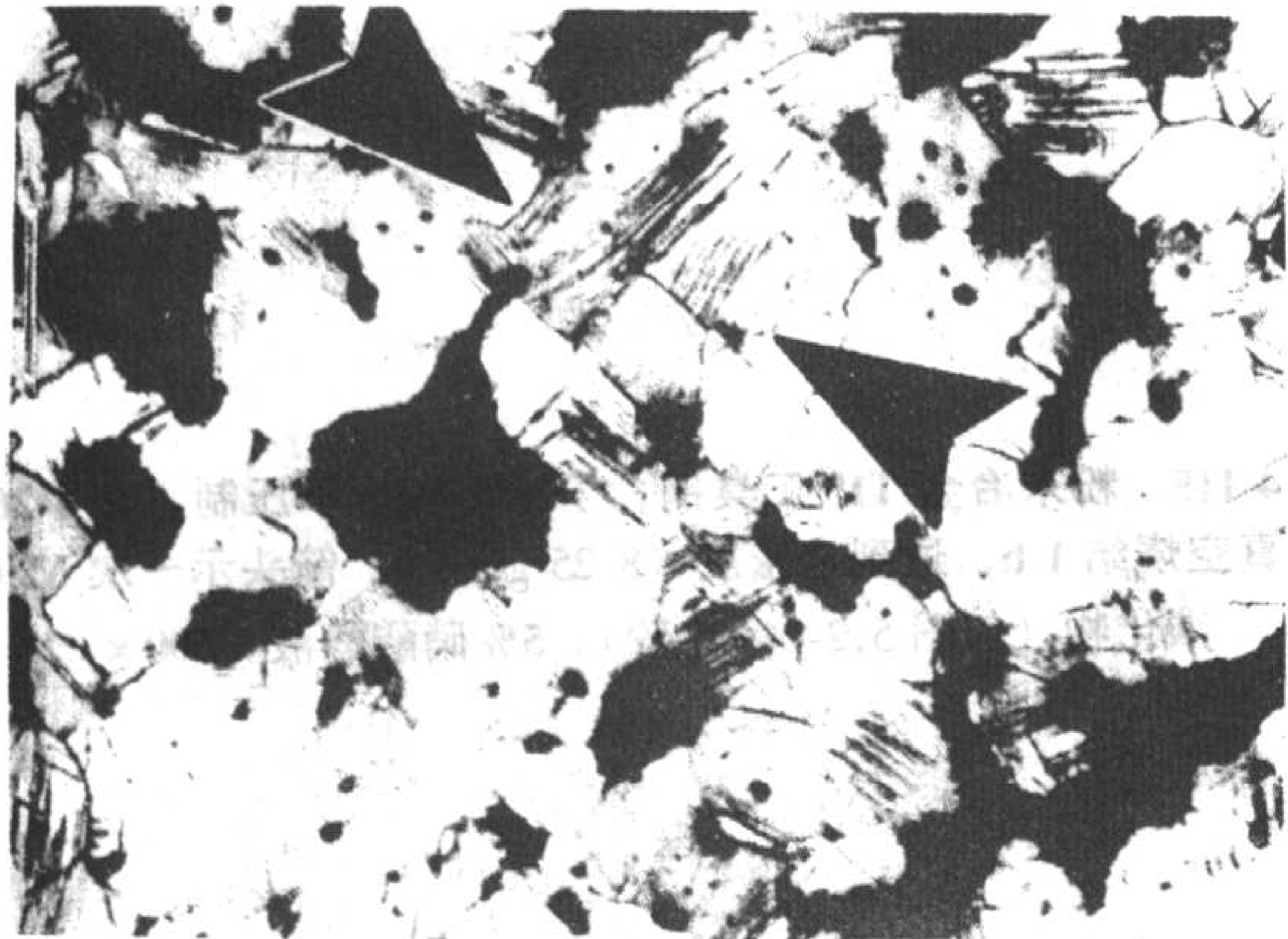


图 5.4-117 在 140 ~ 205 MPa 下压制的，烧结（条件不详）与精整（为增高尺寸公差精度）的青铜（Cu – 10Sn，6.4 g/cm^3）。大部分是 α – 青铜晶粒；灰色区是孔隙；箭头示精整时，由于冷加工产生的滑移线。$K_2Cr_2O_7$。180 ×

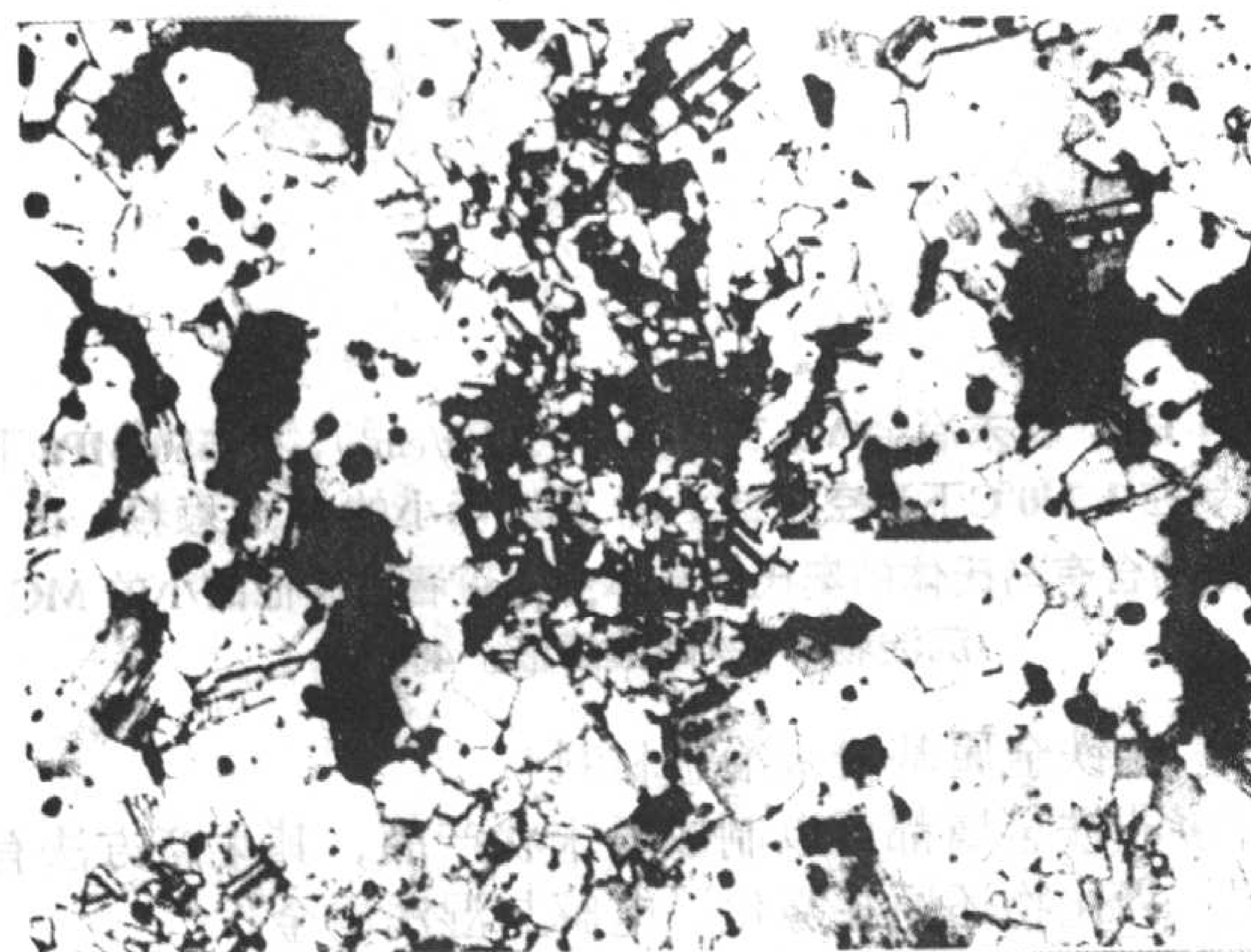


图 5.4-118 材料与生产工艺同图 5.4-117。箭头示尚未长大成较大的 α 晶粒的小晶粒团。与图 5.2-153 相比较（图 5.4-119 示添加 4% 石墨对形成的组织的影响）。$K_2Cr_2O_7$。180 ×

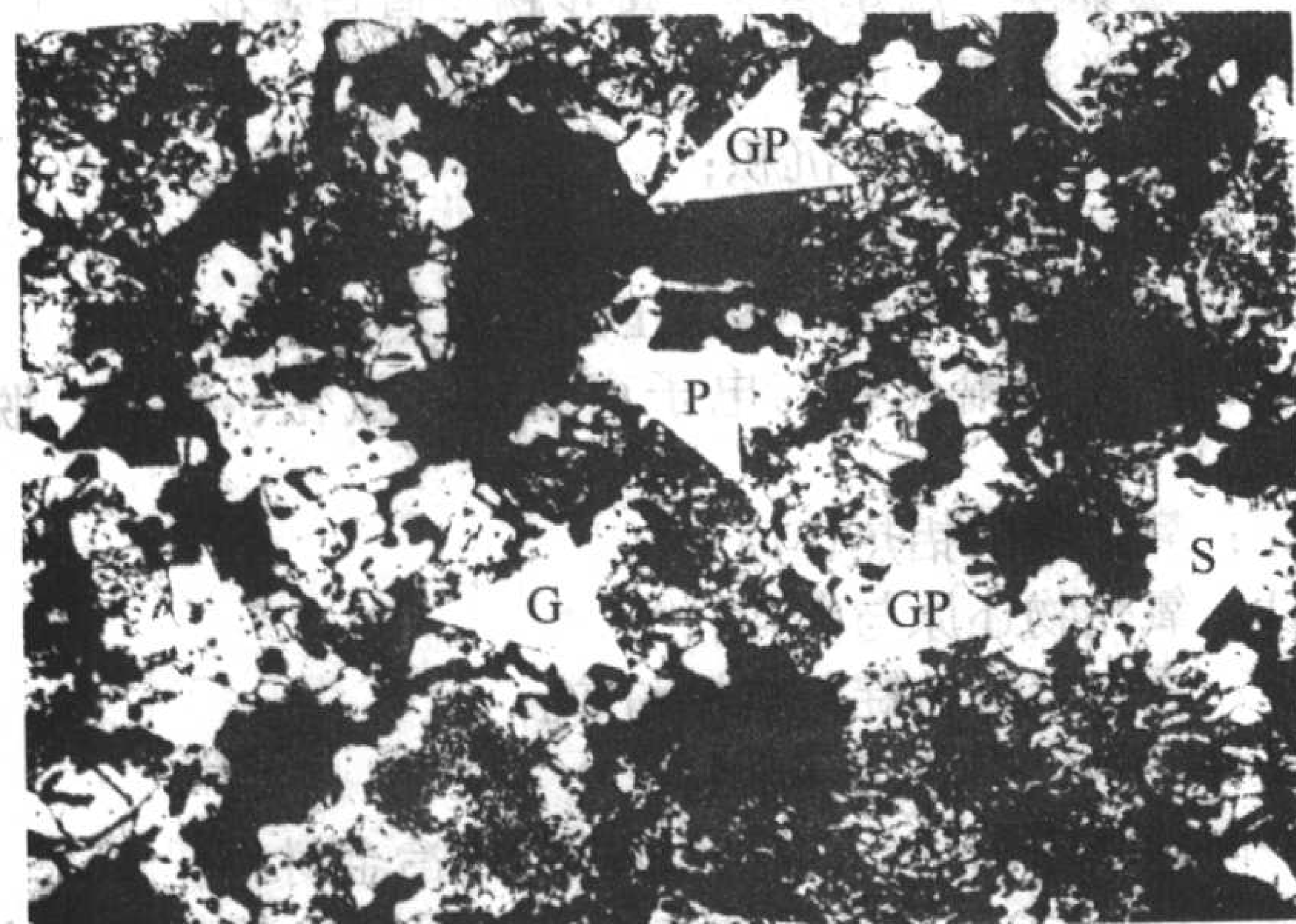


图 5.4-119 添加 4% 石墨的 Cu – 10Sn 青铜（6.4 g/cm^3），于 165 ~ 205 MPa 下压制，845℃下烧结 15 min，经过精整。箭头 GP 示为暗灰色环氧树脂围绕的孔隙中的石墨；箭头 G 示基体中的片状石墨；箭头 S 示小晶粒团；箭头 P 示孔隙。$K_2Cr_2O_7$。120 ×



图 5.4-120 经精整的 Cu – 10Sn 青铜轴承的内径（左边）（生产工艺同图 5.4-119）。注意内径表面的孔隙为精整作业封闭，使油将难以从内部进入内径表面。$K_2Cr_2O_7$。180 ×

黄铜和锌白铜一般都是单相组织。它们都应显示出好的孔隙圆化和几乎看不出原始颗粒边界。为了改善切削性，一些材料在颗粒中可能含有不大于 2% Pb，在组织中呈细小的，圆化的灰色相（图 5.4-121 与图 5.4-122）。

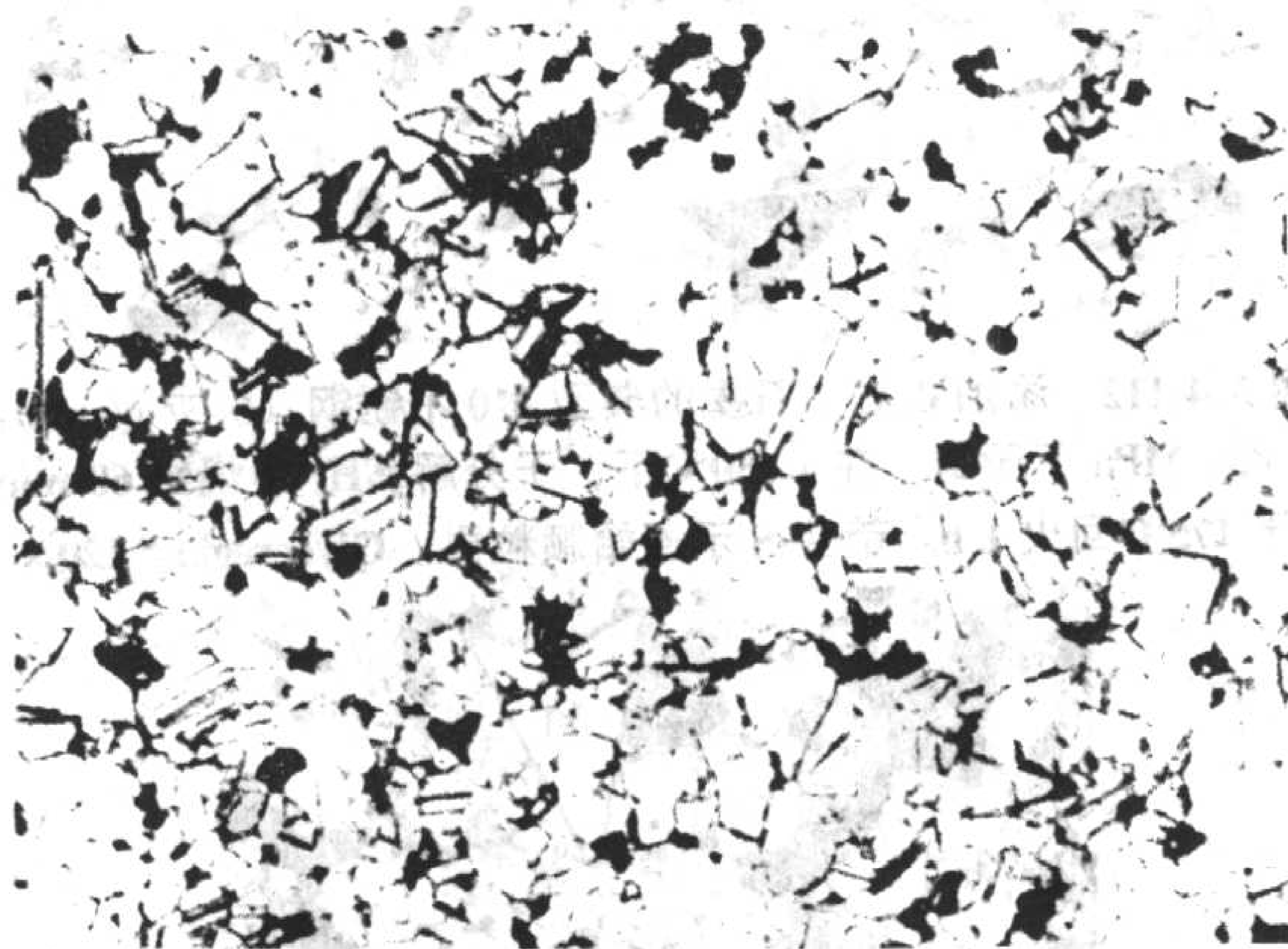


图 5.2-121 铅黄铜（Cu – 20Zn – 2Pb，8.1 g/cm^3），压制并在 870℃下烧结 30 min，然后复压。组织全部是单相 α – 黄铜，还有少量的退火孪晶；暗色点是很好圆化的孔隙。5 mL NH_4OH，5 mL、H_2O 及 3 滴 30% H_2O_2。180 ×



图 5.4-122 生产工艺同图 5.4-121，但烧结温度较高或烧结时间较长，以形成大得多的晶粒。孔隙比图 5.4-121 中的孔隙粗大与较圆化。腐蚀剂同图 5.4-121。180 ×

2）钛与钛合金 像 Ti – 6Al – 4V 这样的钛合金是由金属粉末用几种方法生产的。粉末原料可能是预合金化粉或者是钛粉和钒 – 铝母合金粉的混合粉。可将后者压制与烧结到不透气状态，然后可用无包套热等静压到全密度。预合金化

材料可用真空热压或用预成形、装包套及热等静压到全密度。钛合金也可用金属注射成形进行固结。粉末冶金钛合金的组织示于图 5.4-123～图 5.4-125。



图 5.4-123 Ti－6Al－4V，冷等静压和真空烧结，钒与铝的母合金（94%理论密度）以溶解添加。圆化的孔隙表示烧结适宜。抛光状态。180×



图 5.4-124 生产工艺同图 5.4-123，但已腐蚀。暗色区是残留的圆化孔隙；基体是转变的 β 钛。85 mL H_2O，5 mL HNO_3 及 10 ml HF。180×

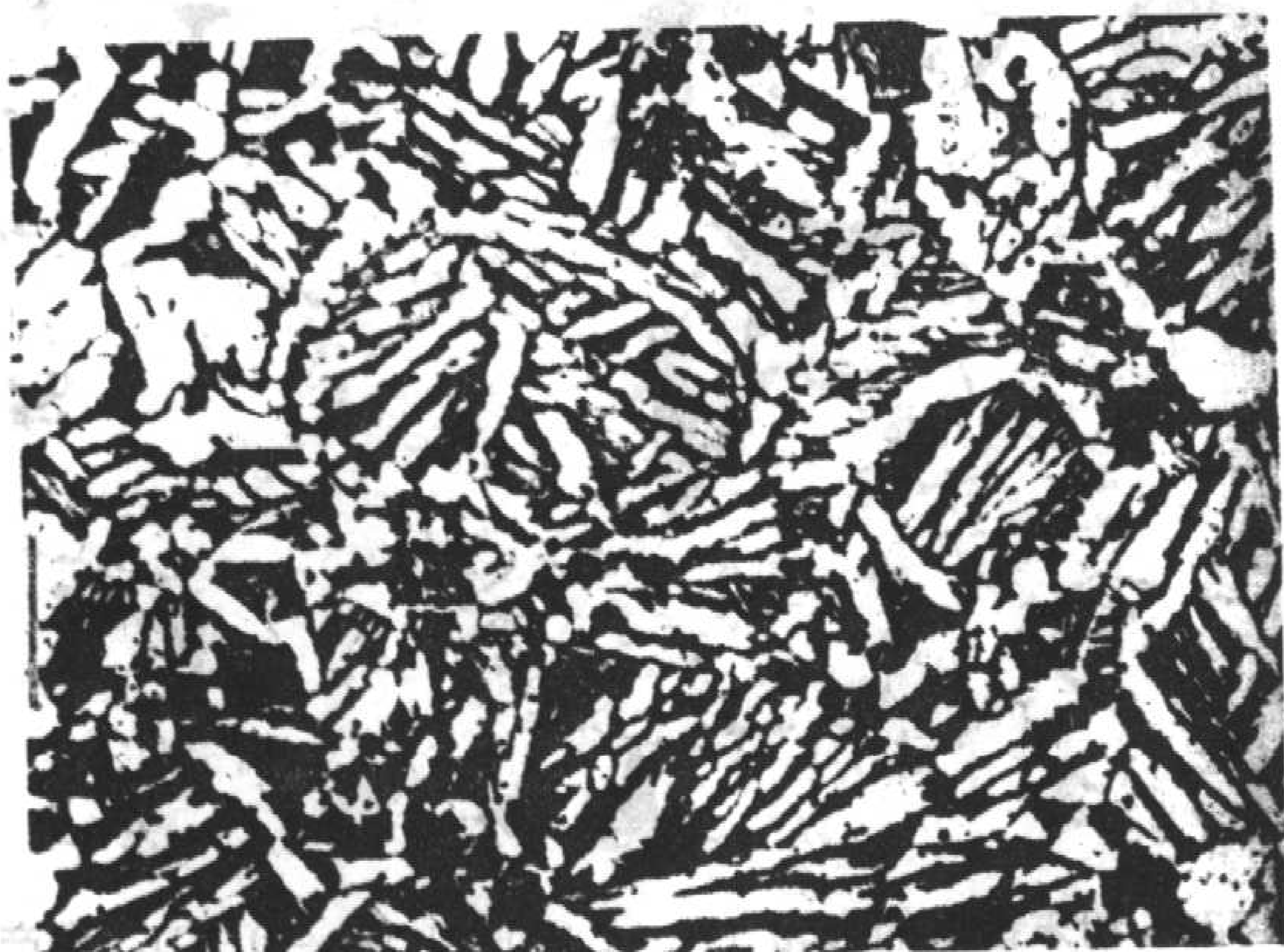


图 5.4-125 Ti－6Al－4V，冷等静压，真空烧结，然后热等静压到 99.6%理论密度。全部组织为转变的 β 相。85 mL H_2O，5 mL HNO_3 及 10 mL HF。180×

3）粉末冶金铝合金 一般是 201AB 与 601AB 合金。合金是用低合金铝粉和添加的元素状粉或铜、镁及硅的母合金粉制造的。烧结时，添加剂形成液相，将表面的氧化物熔化和铝颗粒相连结。将之压制与烧结到密度为 90%～95%理论密度。为防止铝进一步氧化，烧结是在氮气中，于露点－50℃，在约 595℃或 620℃下进行的。烧结后，合金往往要进行固溶处理与淬火，然后在时效处理之前进行复压或整形。复压可增高材料的密度和达到精密的尺寸公差。材料也可以进行冷锻或轧制到不同厚度，这是因为材料在烧结态具有良好的延展性。粉末冶金铝的组织示于图 5.4-126～图 5.4-130。

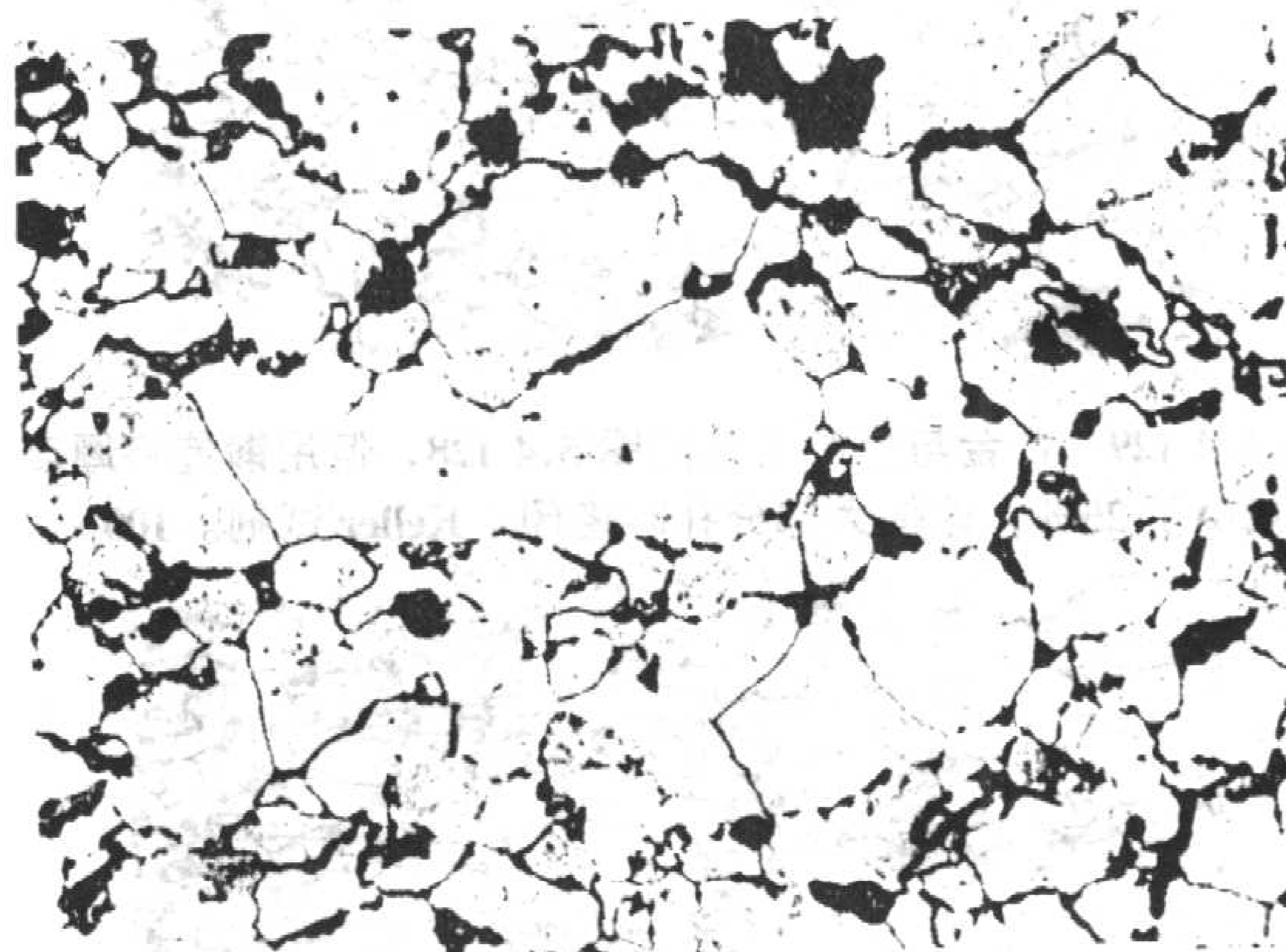


图 5.4-126 压制和在 595℃下于氮中烧结 30 min 的铝合金粉（Al－4.4Cu－0.8Si－0.4Mg）。典型的烧结态组织。Keller 试剂。100×

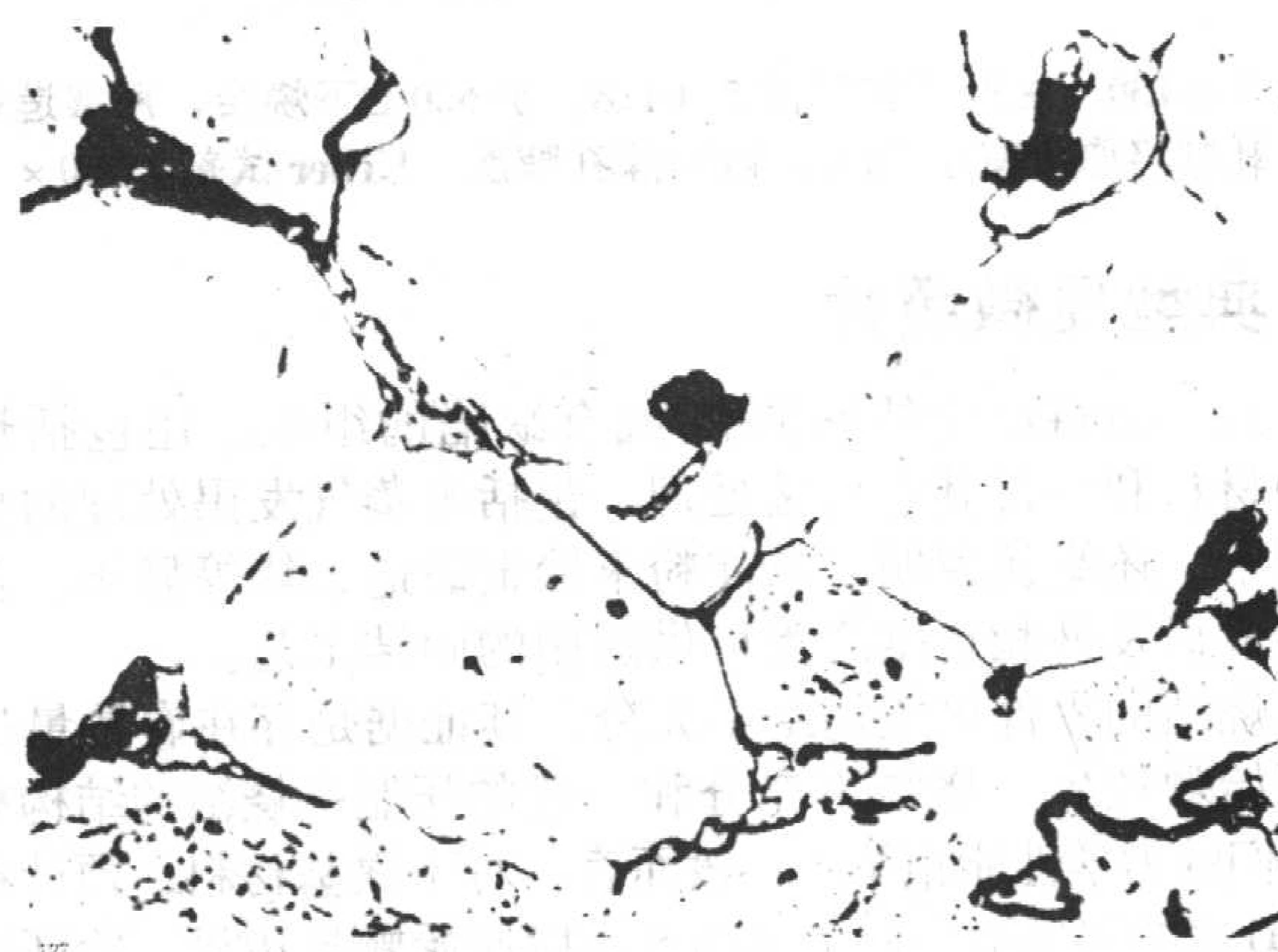


图 5.4-127 合金与生产工艺同图 5.4-126，但放大倍数较大。Keller 试剂。500×

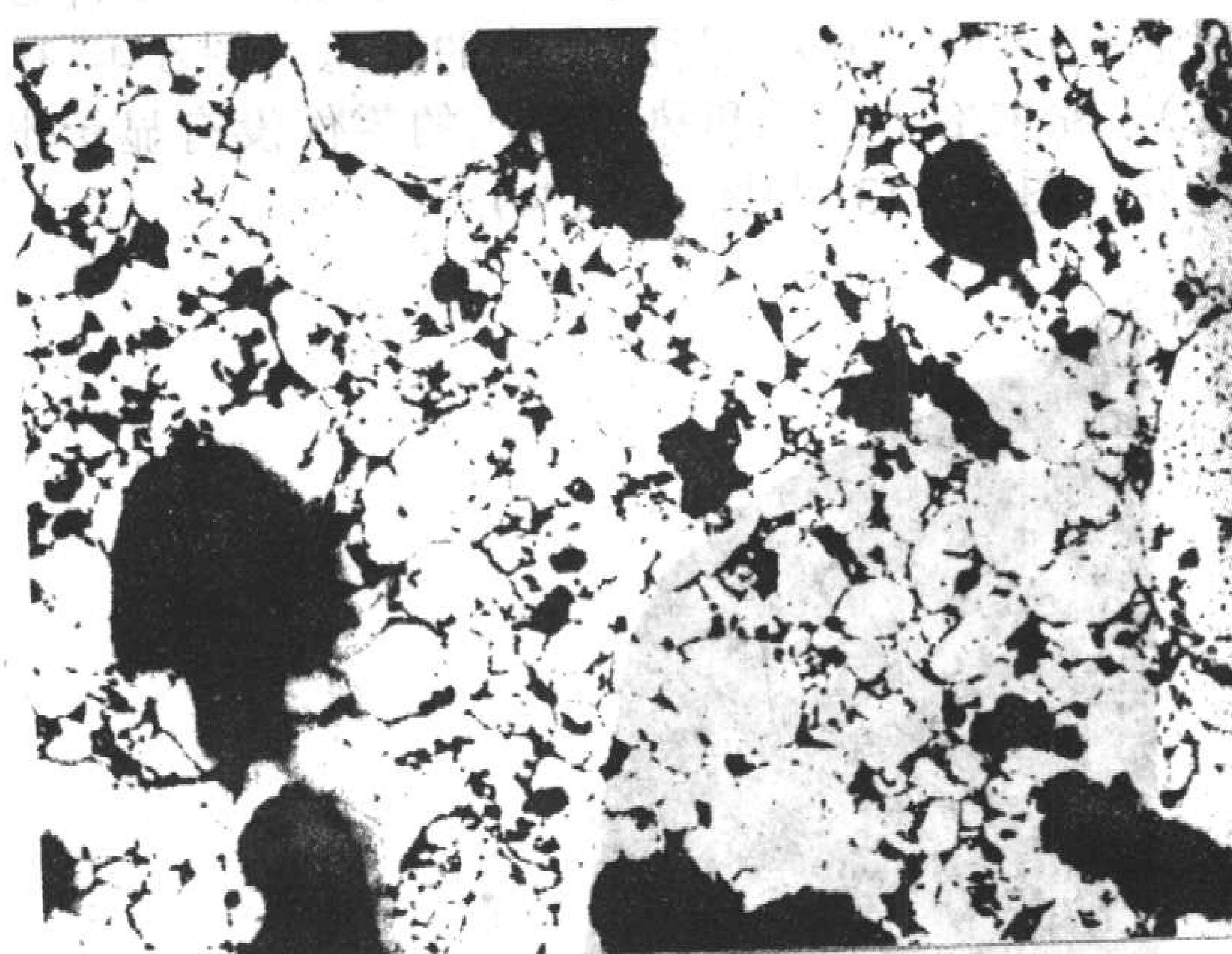


图 5.4-128 压制，烧结及固溶热处理的铝合金粉（Al－1.0Mg－0.6Si－0.2Cu）。典型组织。暗色区是孔隙。Keller 试剂。100×

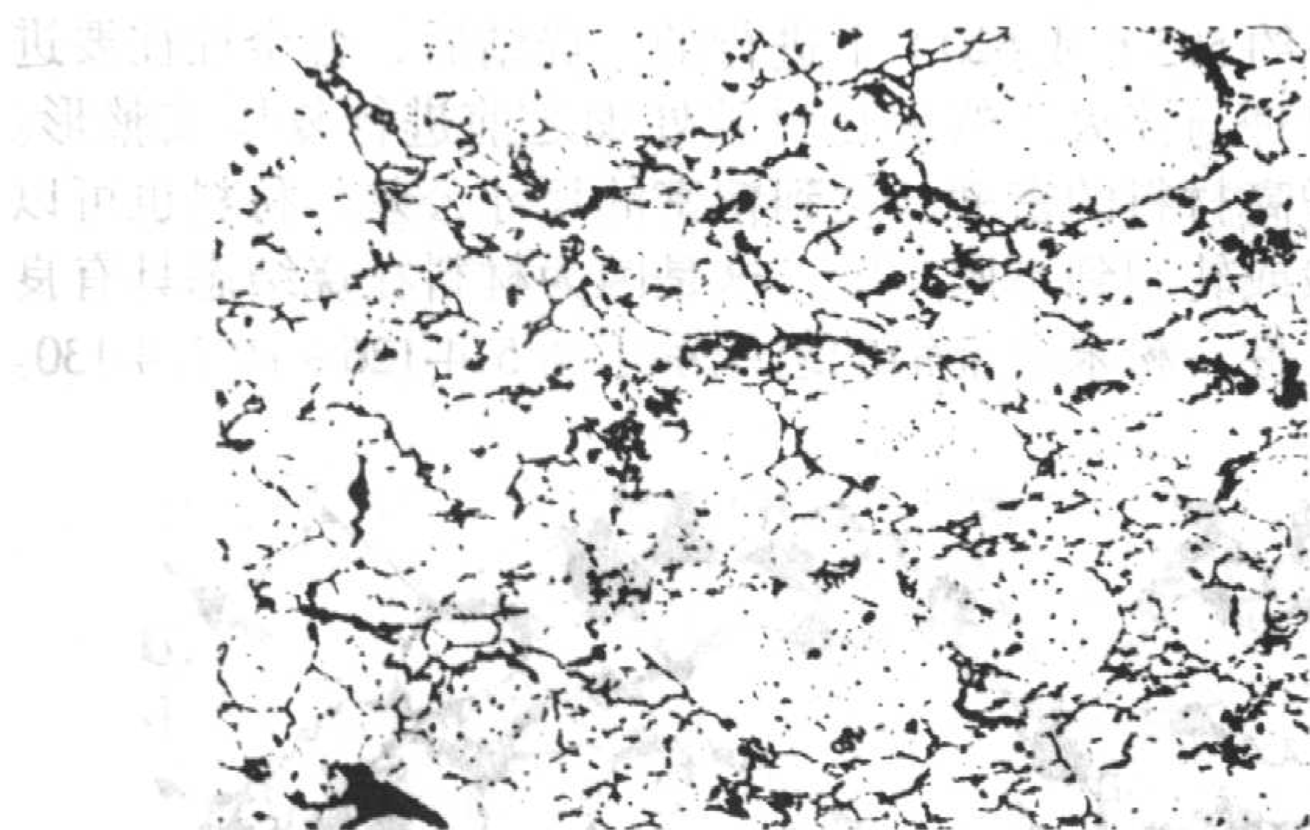


图 5.4-129 合金与生产工艺同图 5.4-128，但用锻造将厚度减小了 25%，这使大部分孔隙密闭。Keller 试剂。100×

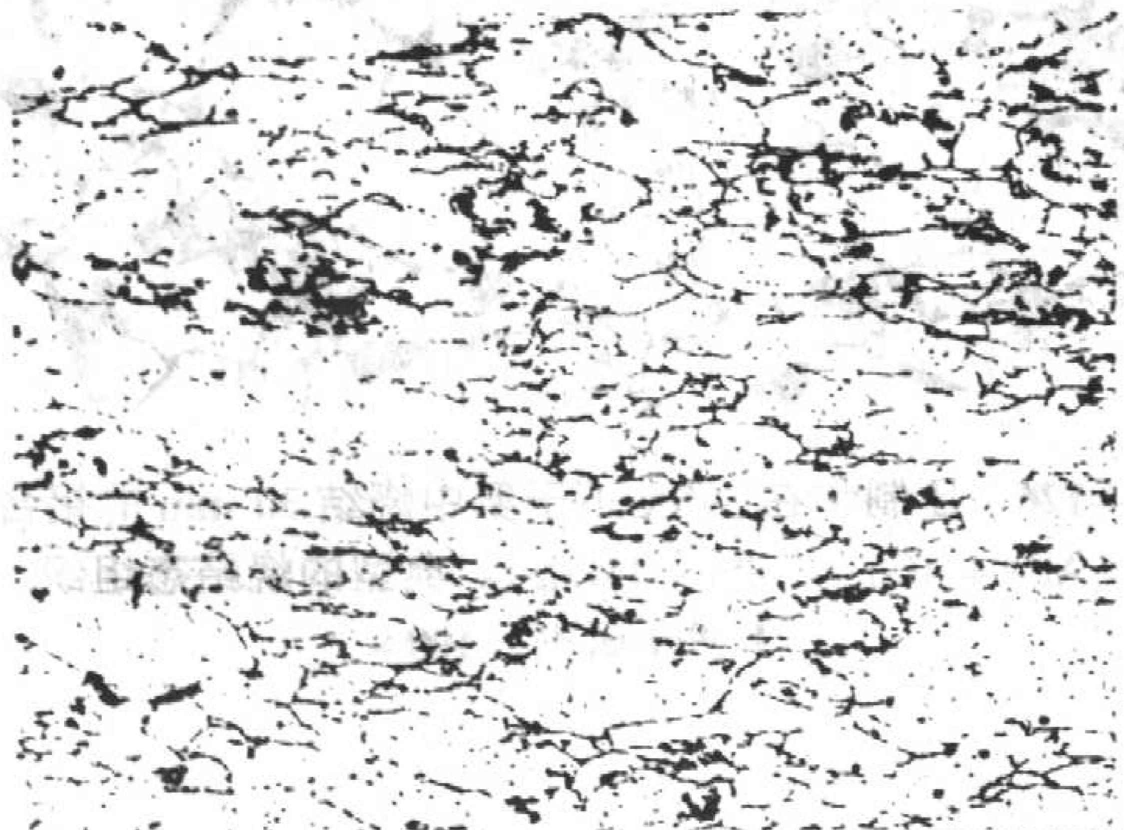


图 5.4-130 生产工艺同图 5.4-128，于 620℃下烧结，用锻造或轧制将厚度减小 50%，以消除孔隙度。Keller 试剂。100×

9 典型显微照片

这一节将讨论特殊的和/或有缺陷的组织。还包括热处理的材料和经过其它后续处理，包括水蒸气发黑处理的材料的例子。还举例说明了诸如粉末冶金锻造、热等静压、金属注射成形及液相烧结之类可供选用的固结工艺。

烧结的零件可能烧结不充分，其证据是存在有数量过多的原始颗粒界。烧结不充分和一般的压制—烧结的结构材料与它们的力学性能相关。一般而言，对于铁基材料，预计在放大 200 倍的视场不会显示出约 5 小段原始颗粒边界。验证烧结条件和零件的强度时，大量的颗粒边界存在是需要的。图 5.4-27～图 5.4-31 用颗粒边界的消失表明了烧结程度的增强状况。

高温（1 290℃）烧结的奥氏体不锈钢没有显示出有颗粒边界，和为了比较烧结状况，必须检验孔隙的圆化程度（图 5.4-102～图 5.4-111）。由细粉末注射成形的零件趋向于烧结成无原始颗粒边界和封闭孔隙的状态（图 5.4-131 与图 5.4-132）。粉末冶金锻件和热等静压的零件没有显示出原始颗粒边界（图 5.4-131 与图 5.4-134）。



图 5.4-131 镍钢（羰基铁粉，2%羰基 Ni 粉和 0.3%C），注射成形并于 1 120℃下烧结到 97%理论密度。组织示细小的孤立孔隙（灰色点）；在表面（下部左边）有一 0.05 mm 厚的无表观孔隙层。抛光状态。180×

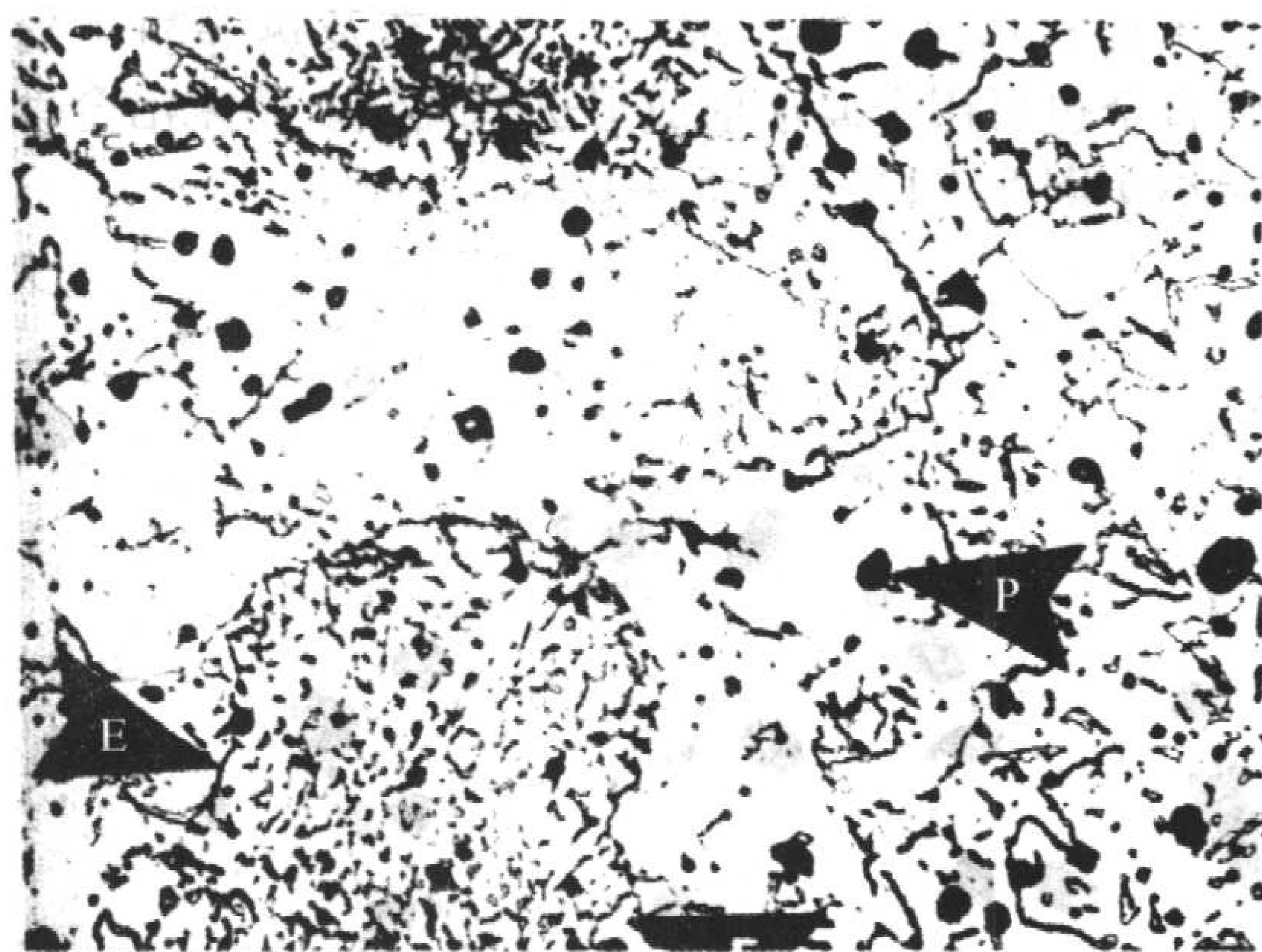


图 5.4-132 生产工艺同图 5.4-131，但已腐蚀。镍已扩散到铁中，已完全均一化。共析体（箭头 E）和 4 600 预合化钢（图 5.2-112）中看到的相似；箭头 P 示孤立的圆化的孔隙。2%硝酸醇液。365×

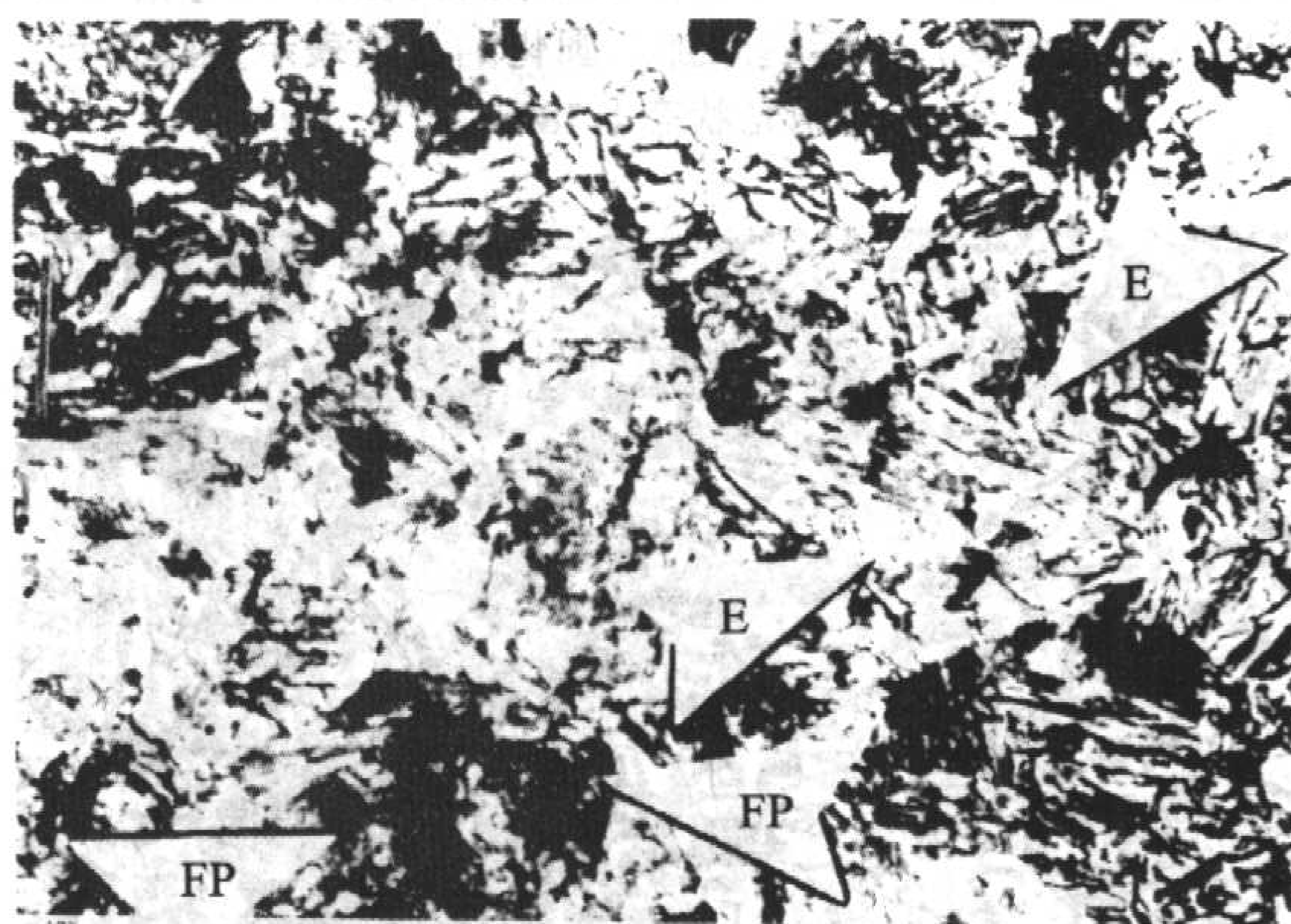


图 5.4-133 将预合金化钢粉（Fe－2Ni－0.5Mo－0.5C）压制到 6.6 g/cm³，于 1 120℃下烧结 30 min，感应加热和于 830 MPa 下，热锻（1 095℃）到 >99%理论密度。箭头 E 示典型的共析体；箭头 FP 示由于锻造零件快速冷却形成的细小珠光体。2%硝酸醇液。545×

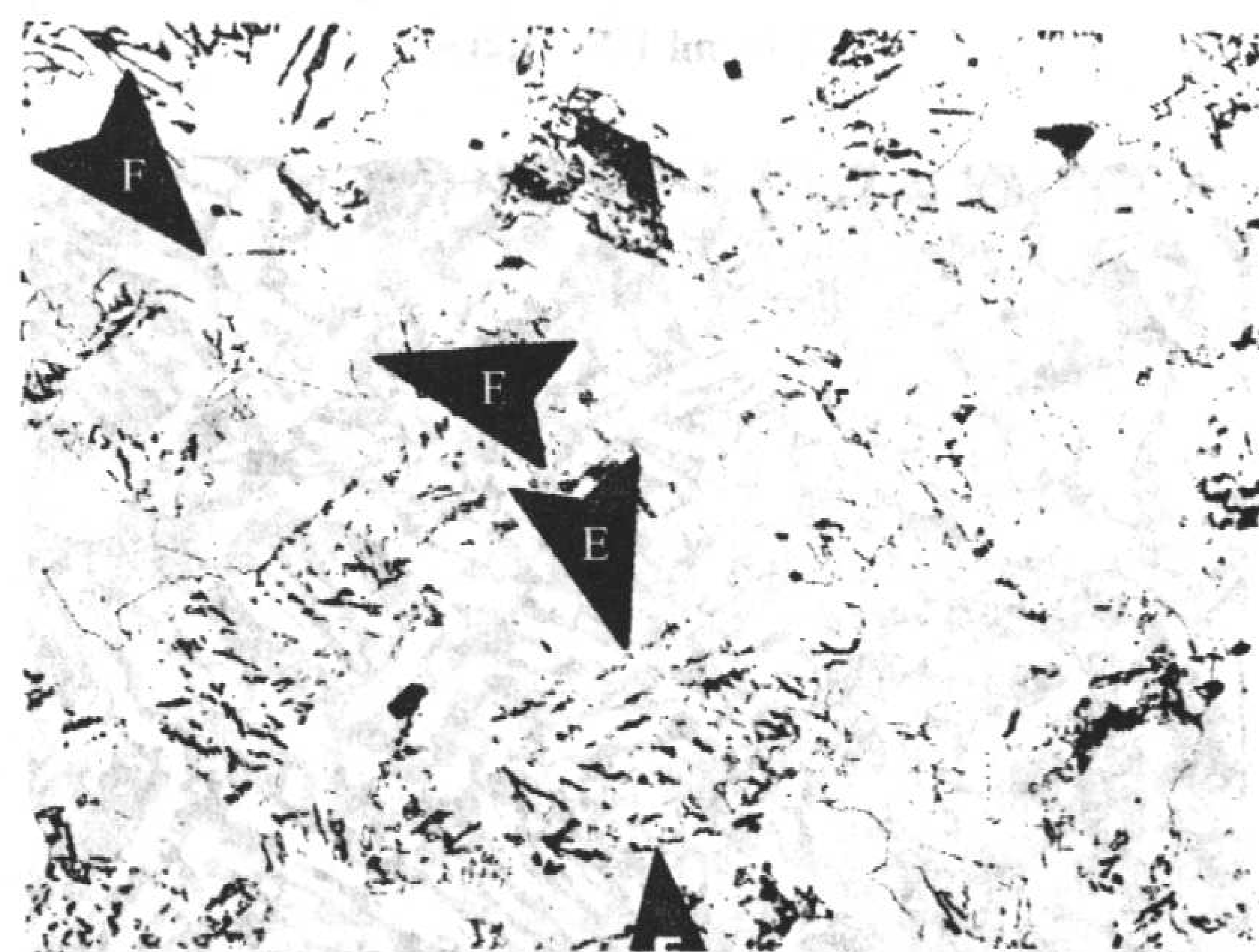


图 5.4-134 粉末锻造的齿轮（Fe－2.0Ni－0.5Mo－0.2C）。生产工艺同图 5.4-133。箭头 E 示共析体；箭头 F 示白色铁素体晶粒与晶界；暗色点是孔隙。零件密度为 99%理论密度。2%硝酸醇液。365×

在腐蚀状态，烧结钢可显示出增碳或脱碳（图 5.4-135 与图 5.4-136）。若压制的零件具有 2 个以上截面，密度就可能不同，这从金相上就可判定。若零件的压制压力过高，则粉末颗粒会分离，这表现为微观分层。脱模时，在零件的二个截面间，诸如毂与法兰之间的直径变化处就可能产生裂纹

(图 5.4-137 与图 5.4-138)。即使是简单形状，诸如扁平的拉伸试棒，模具设计不当也可能产生裂纹，从而使力学性能减低（见图 5.4-139)。



图 5.4-135　铜钢（Fe-2.0Cu-0.8C，6.8 g/cm³），在脱除润滑剂与烧结时产生爆皮。箭头 C 示由于增碳而生成的条状（在晶界）碳化物；一些浅色的铜是显而易见的（箭头 Cu）；箭头 L 示轻度腐蚀的共析体区。2%硝酸醇液。585×

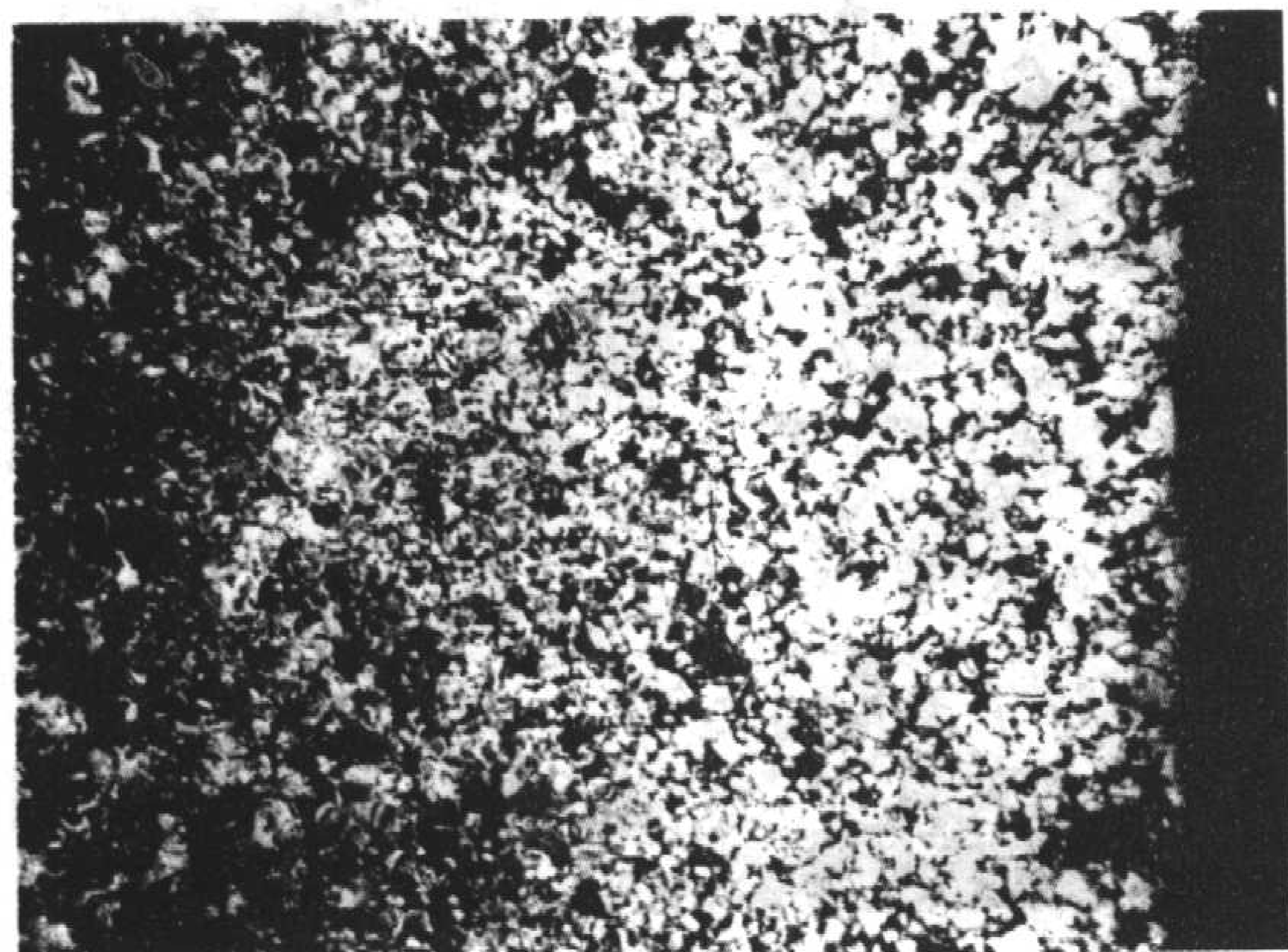


图 5.4-136　生产工艺同图 5.4-135，但于 480 MPa 下压制，分解 NH_3 中，于 1 120℃下烧结 30 min，脱碳。靠近表面的白色铁素体晶粒（右边）示碳的烧损；内部（左边）是含有约 0.8%C 的较暗色的共析体；表面约含 0.1%C。2%硝酸醇液。30×

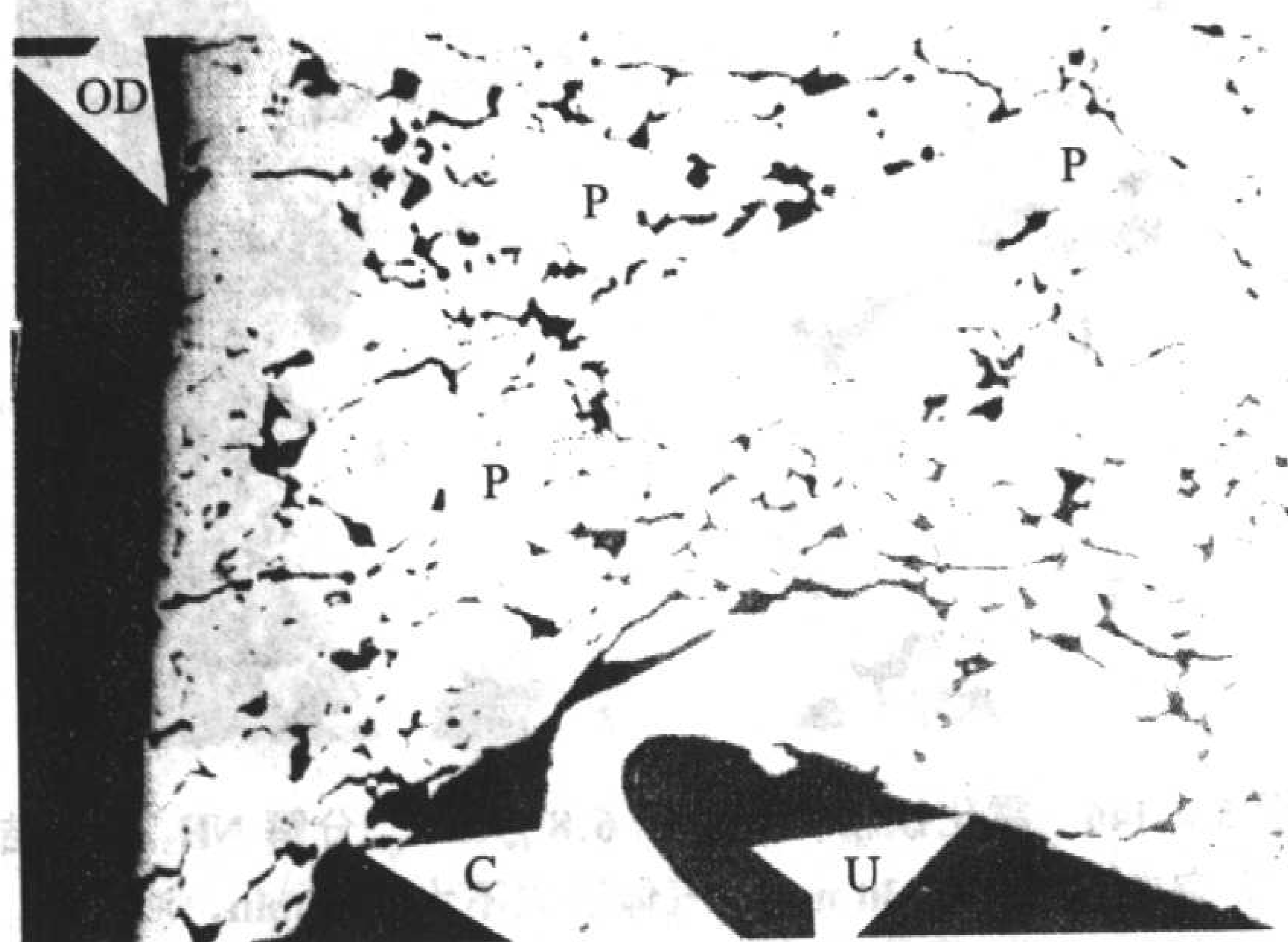


图 5.4-137　压制和烧结的链轮（成分不详）。箭头 OD 示齿的外侧面和箭头 U 示下侧。模具上的侧角断掉，结果在零件上形成一个反向倒角（箭头 C）。箭头 P 示零件脱模时，由于颗粒分离而形成的原始颗粒界。抛光状态。110×

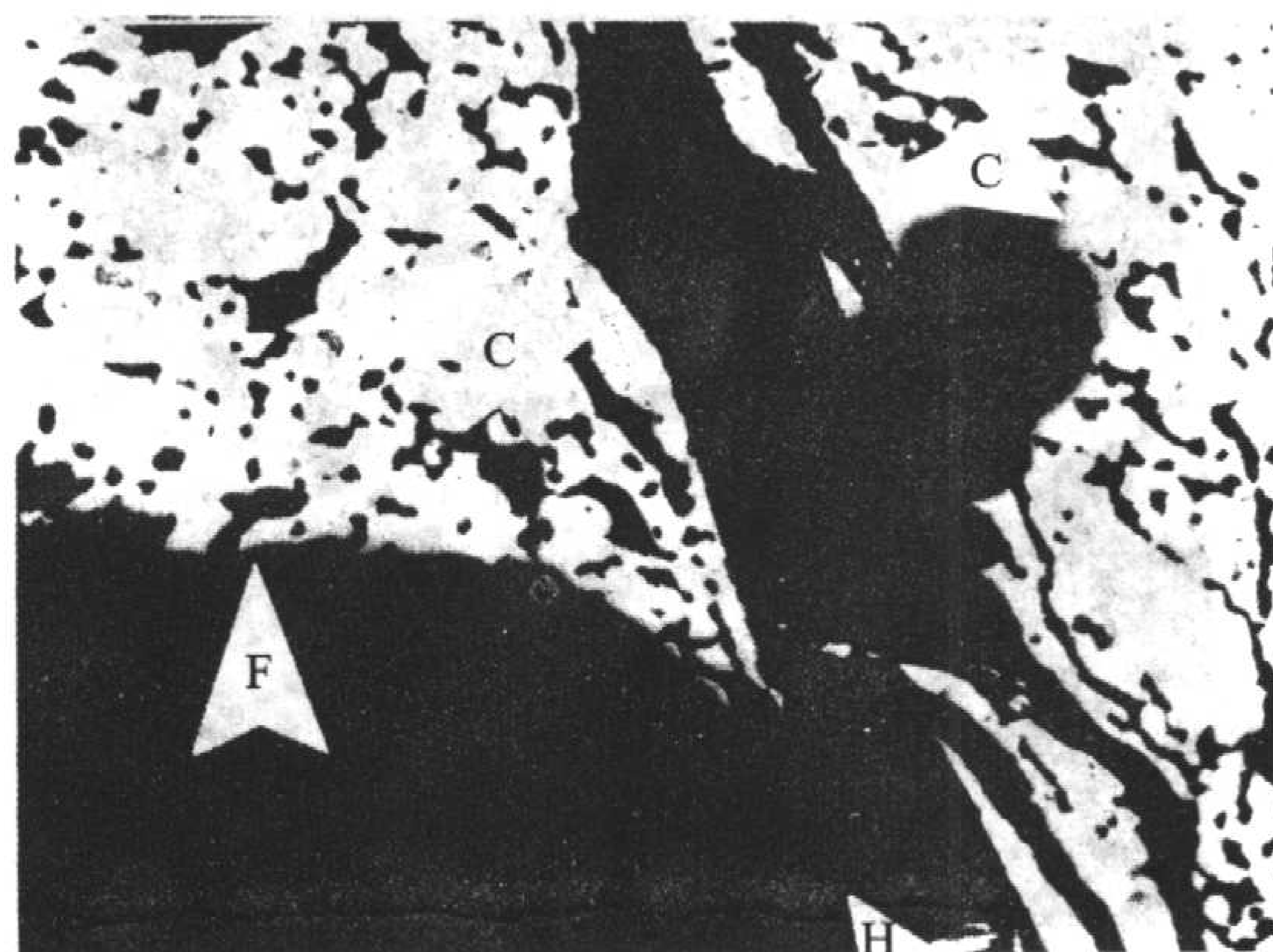


图 5.4-138　一个压制与烧结的零件（成分不详）的法兰（箭头 F）和毂（箭头 H）间的半径视图。在压制时，对毂与法兰间的相对移动调节不当，造成的剪切裂纹（箭头 C)。抛光状态。120×



图 5.4-139　于 550 MPa 下压制并在吸热性煤气中，于 1 150℃下烧结 30 min 的 MPIF 拉伸试棒（Fe-2Ni-0.8C，6.8 g/cm³）的角部。箭头示零件脱模时产生微观分层，会减低试棒的抗拉强度 30%～40%。抛光状态。120×

热处理的铁基零件的组织在截面上是变化的，从表面接近全部为马氏体到内部为马氏体、铁素体及 10%～30%细珠光体的混合组织（图 5.4-140～图 5.4-142)。这种细珠光体可改进拉伸性能。

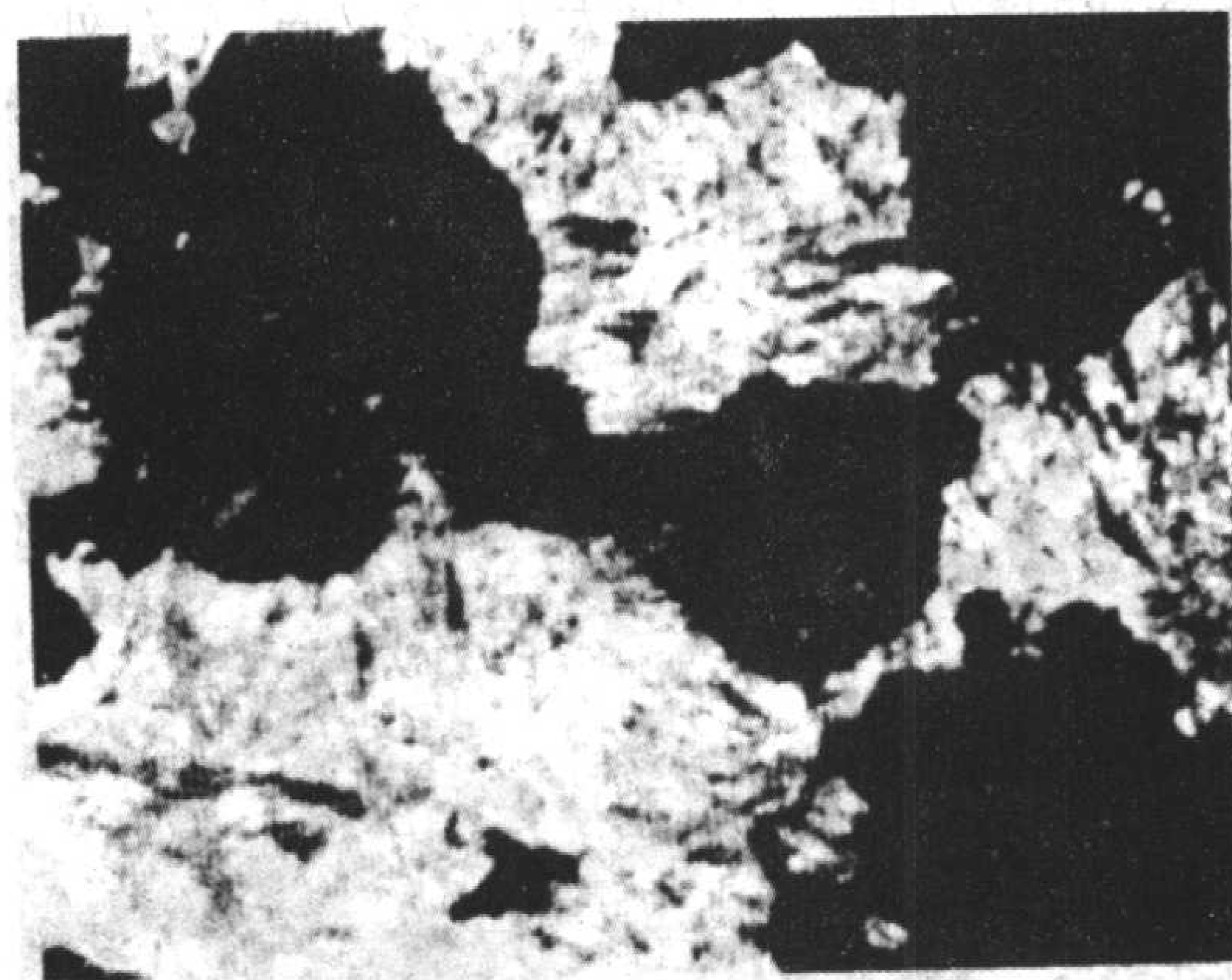


图 5.4-140　于 550 MPa 下压制，在分解 NH_3 中，于 1 120℃下烧结 30 min 的 Fe-0.8C。热处理的组织表明是 50%细珠光体（暗色相）和 50%马氏体（较浅色相）的混合物。4%硝酸醇液。960×

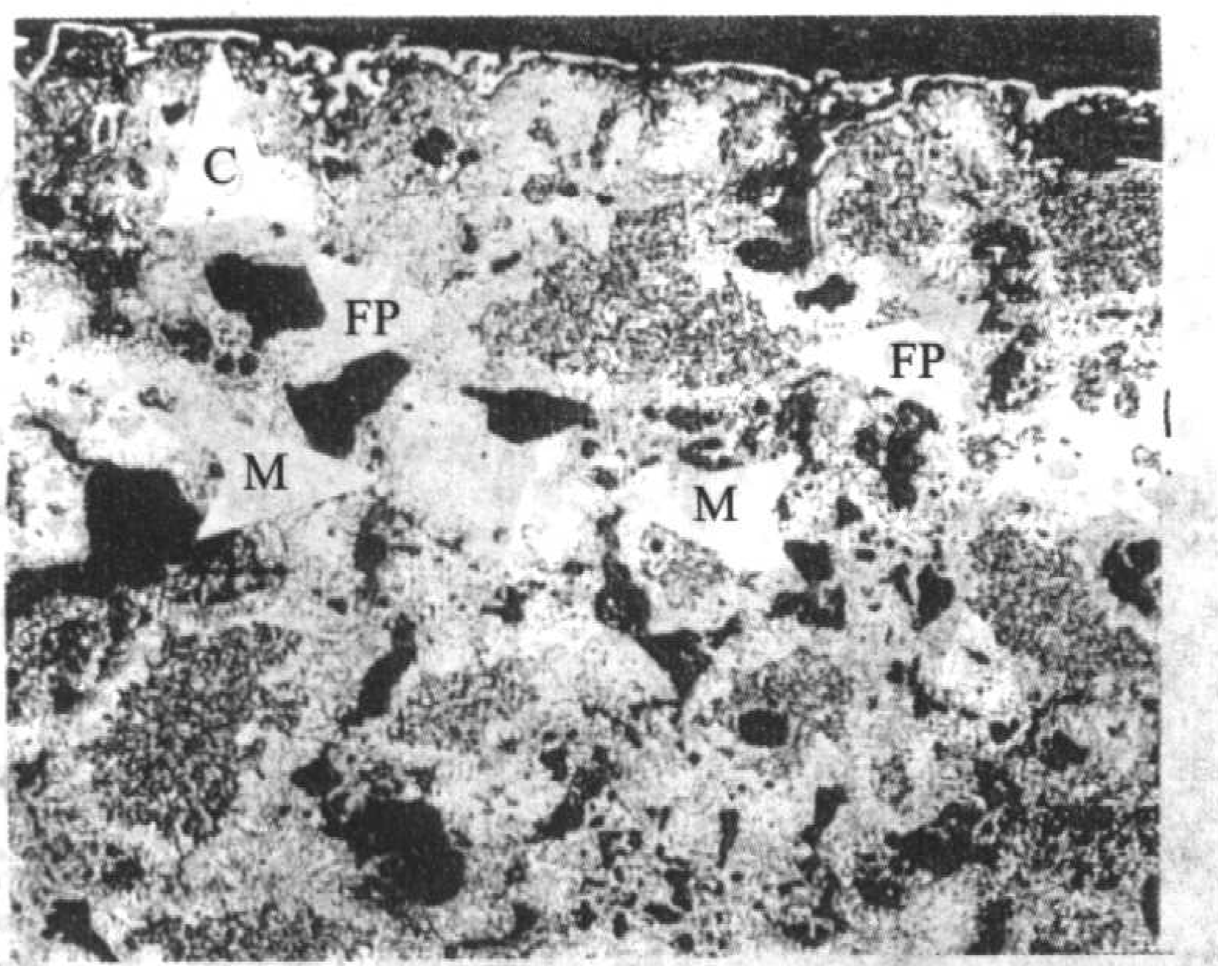


图 5.4-141　480 MPa 压制，1 120℃分解氨中烧结 30 min，870℃奥氏体化 1 h，油淬火的铜钢（Fe-2Cu-0.8C，6.7 g/cm^3）。零件表面有一白色碳化物层（箭头 C）。内部组织由 35%细珠光体（箭头 FP）和其余的马氏体（箭头 M）组成。苦味醇液。120×

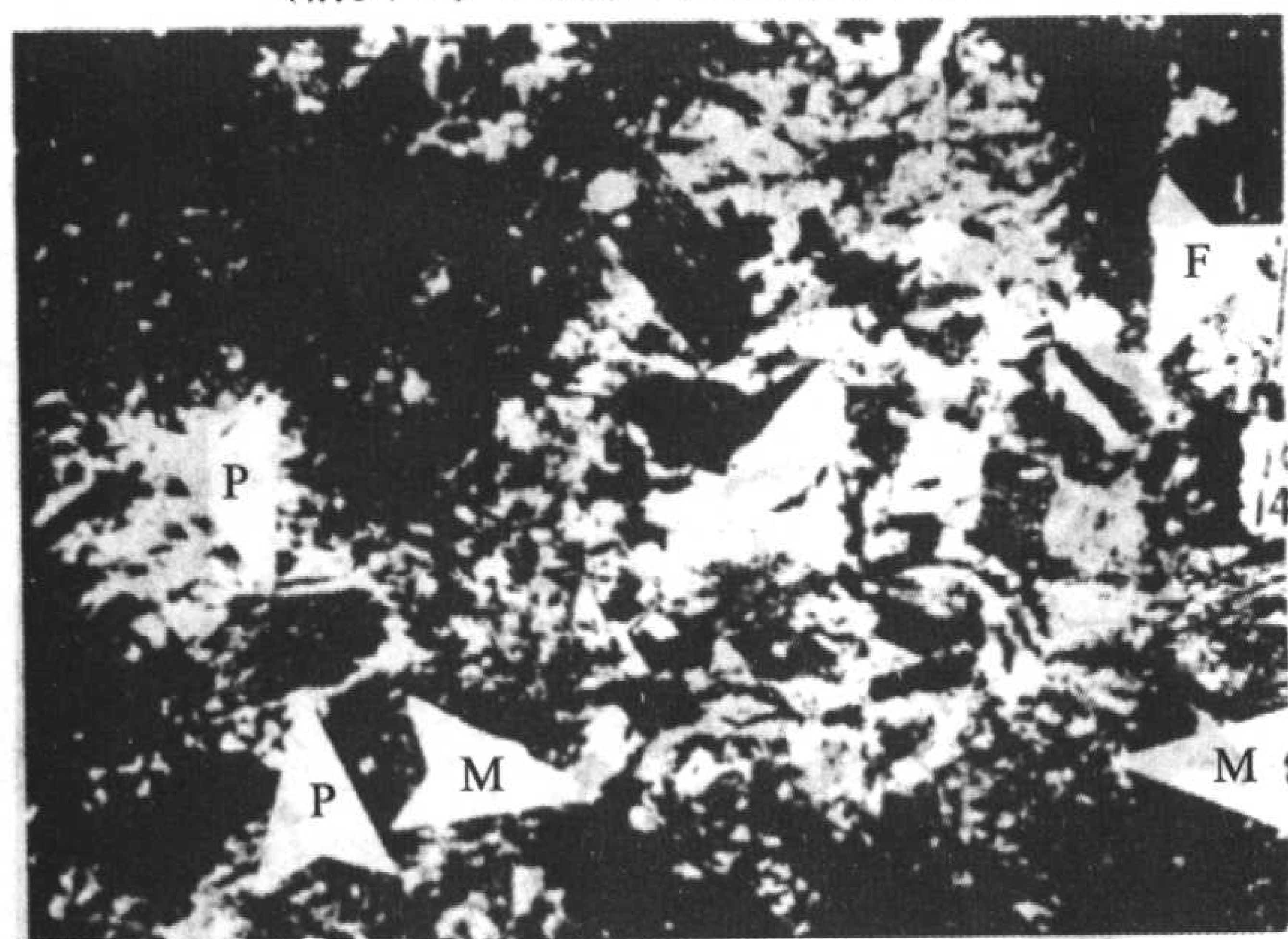


图 5.4-142　添加有 2%Cu 与 0.8%C 的 Fe-0.37Mn-1.80Ni-0.63Mo 合金粉。于 480 MPa 下压制，氮基气氛中 1 120℃下烧结 30 min，175℃下回火到密度为 6.85 g/cm^3。组织为在马氏体基体（箭头 M）中的细珠光体（箭头 P）和少量的白色铁素体（箭头 F）。2%硝酸醇液。365×

当用 0.98 N 的努氏压头测定显微硬度时，必须限于测量特定的相，例如马氏体。热处理的组织可能显示出残余奥氏体、碳化物及表面下的淬火裂纹（图 5.4-143～图 5.4-145）。渗碳气体的渗入对于大部分粉末冶金材料都不会形成明显的浅薄的渗碳层。在密度大于 7.2 g/cm^3 左右处，若心



图 5.4-143　镍钢（Fe-2Ni-0.8C，6.7 g/cm^3）。压制并在吸热性煤气中烧结（标准生产工艺），在 870℃奥氏体化 1 h，油淬火，260℃回火 1 h。箭头 C 示碳化物颗粒；箭头 M 示典型的马氏体薄层片晶；箭头 N 示富 Ni 区；箭头 A 示浅色的残留奥氏体区。苦味醇液。645×

部的含碳量小于 0.2%，趋向于形成明显的渗碳层，如图 5.4-146 所示。

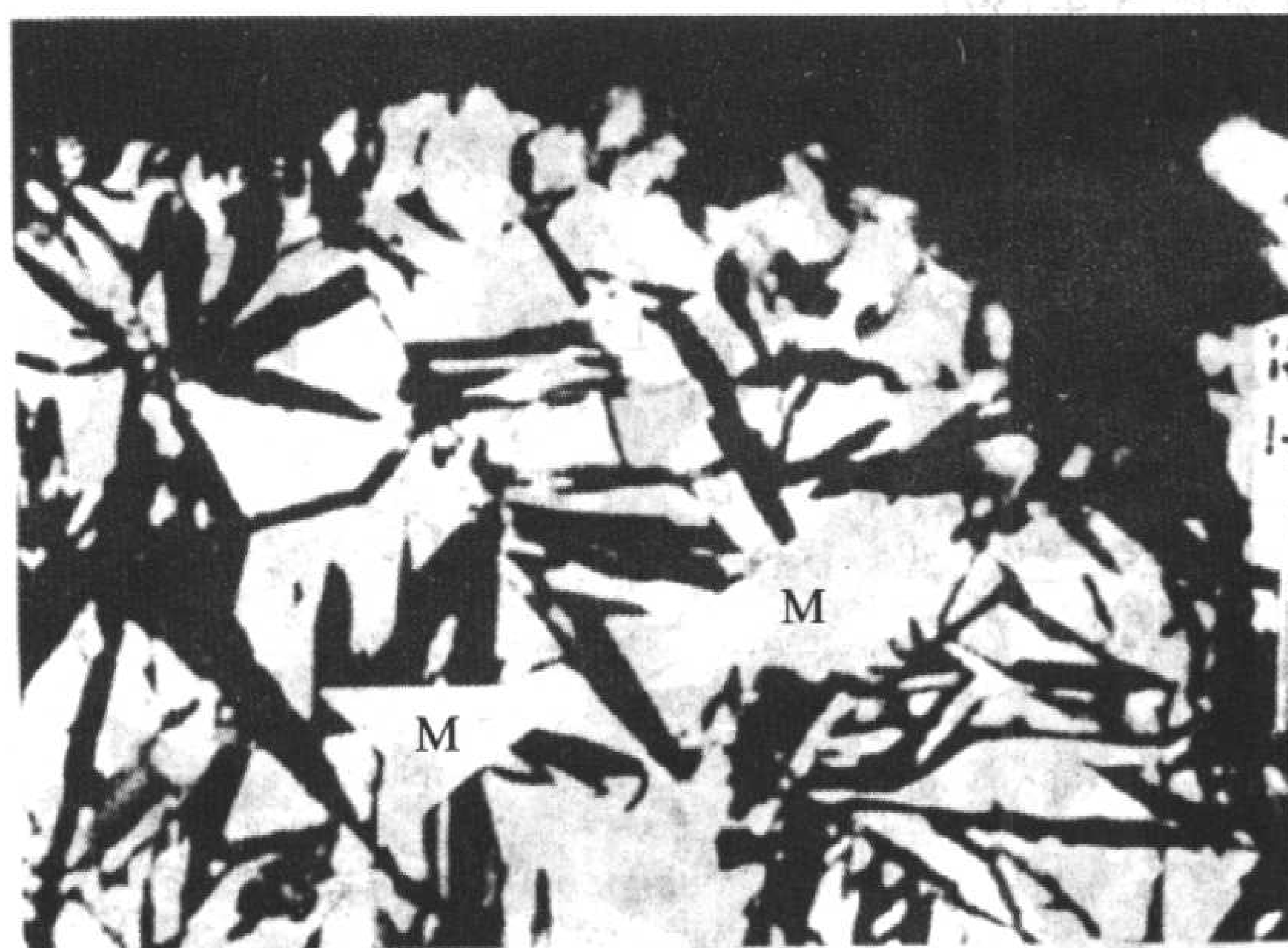


图 5.4-144　预合金化钢（Fe-1.8Ni-0.5Mo-0.4C，6.83 g/cm^3），压制并在分解 NH_3 气氛中烧结（标准工艺），870℃下奥氏体化 1 h，油淬火，于 175℃回火 1 h。基体（白色区）是残留奥氏体（超过 65Vol%）。箭头 M 示马氏体薄层片晶。苦味酸醇液。960×

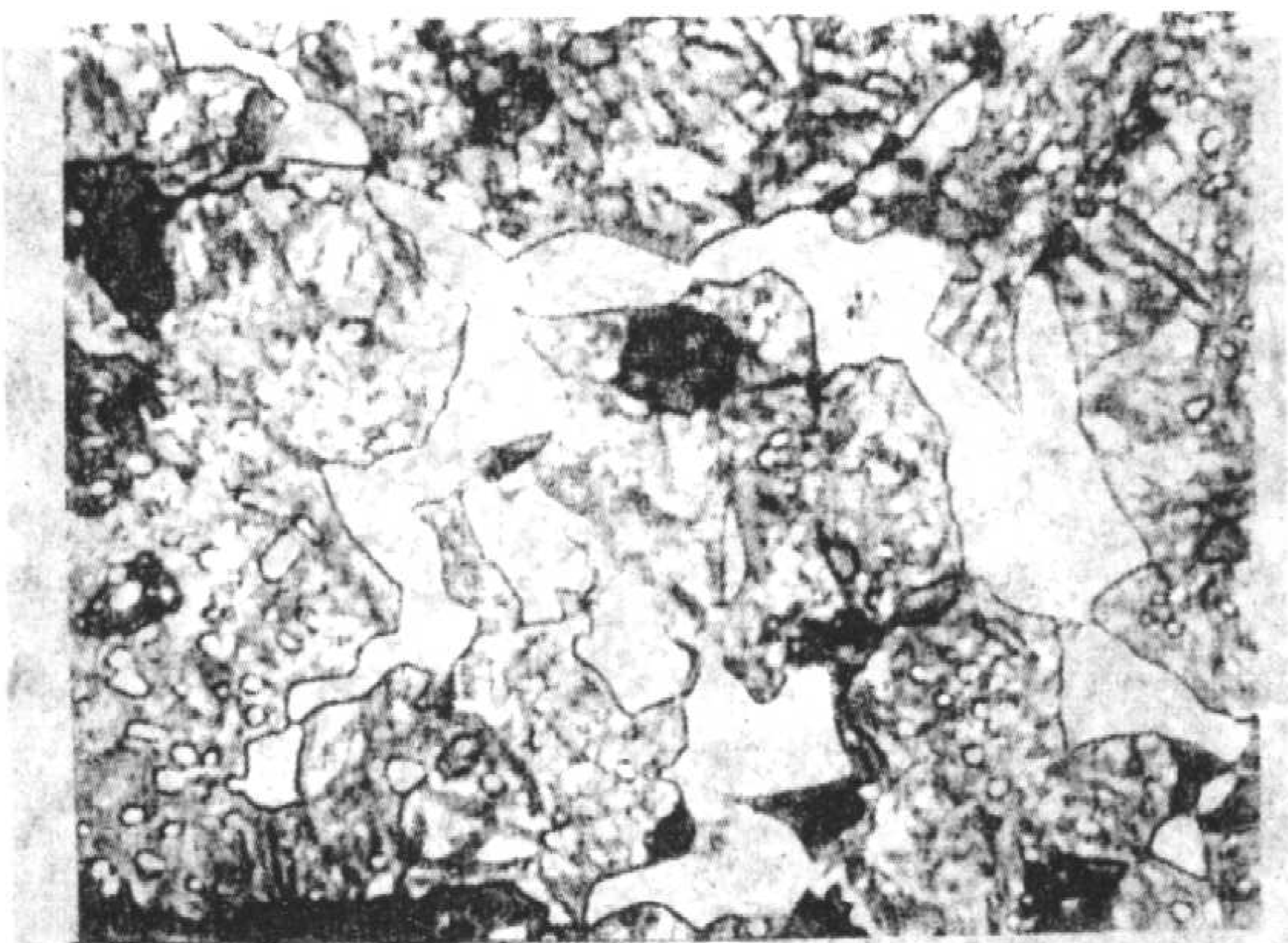


图 5.4-145　Fe-1.5%石墨（6.7 g/cm^3），压制并在标准条件下烧结，热处理同图 5.4-144。组织是大块碳化物（清晰描绘的浅色相）。硝酸醇液。960×



图 5.4-146　雾化铁粉，压制到 6.8 g/cm^3，分解 NH_3 中烧结，真空中奥氏体化 30 min，气体渗碳不大于 5 min，油淬火。右边 0.1 mm 厚的渗碳层的暗色马氏体；内部全部是白色铁素体。2%硝酸醇液。180×

发黑处理　粉末冶金零件可进行水蒸气发黑处理。发黑的程度，一般而言，减低冲击与拉伸性能，故应予以控制。渗透到孔隙中的灰色的 Fe_3O_4（图 5.4-147 与图 5.4-148）层可增高抗压强度与抗磨料磨损强度。氧化物层的厚度为

10 μm，可用金相来测量。

要进行镀敷的大部分粉末冶金零件，为防止腐蚀性的电镀液进入和存留在孔隙中，在镀敷之前，首先要含浸以树脂。用光学金相显微镜可看出树脂，也可看出各种镀层。为防止电镀的边缘圆化，应该限制于在短线（DAC）布上用 3 μm 和 1 μm 的金刚石抛光。为了检验孔隙中的原来的树脂，应该将零件镶装在具有反衬色的环氧树脂中，例如红色的。对于孔隙中无树脂的试样，为使环氧树脂容易看出，也可用红色的环氧树脂含浸。在光学显微镜下，灰色的环氧树脂难以成象。往往，未充填的孔隙看起来是黑色的或为碎屑充添。充满环氧树脂的孔隙，于 1 000 倍下可透过环氧树脂观察，并可看到镜面反射出的底部。

可用钎焊、焊接或粘合剂粘接将粉末冶金零件和其它零件相连接；为防止钎焊材料的渗入需要特别小心。烧结钢的钎接是用熔点接近铁的一般烧结温度的专用材料完成的。当开始渗入铁的孔隙时，某些铁溶解于液态钎料中。这可升高液体的固相线或熔点，产生凝固及不再进一步渗入多孔性材料之内。

鉴于不同的生产方法制造的粉末名义化学组成相同，但性能却根本不同，烧结零件的生产厂家需要用金相来检验原材料粉末。典型的粉末的组织示于图 5.4-12 ~ 图 5.4-26，图 5.4-32 ~ 图 5.4-52 及图 5.4-149 ~ 图 5.4-162。这些照片的意图是简化检验烧结零件的工作和帮助选择出哪一种粉末可用于制作零件。

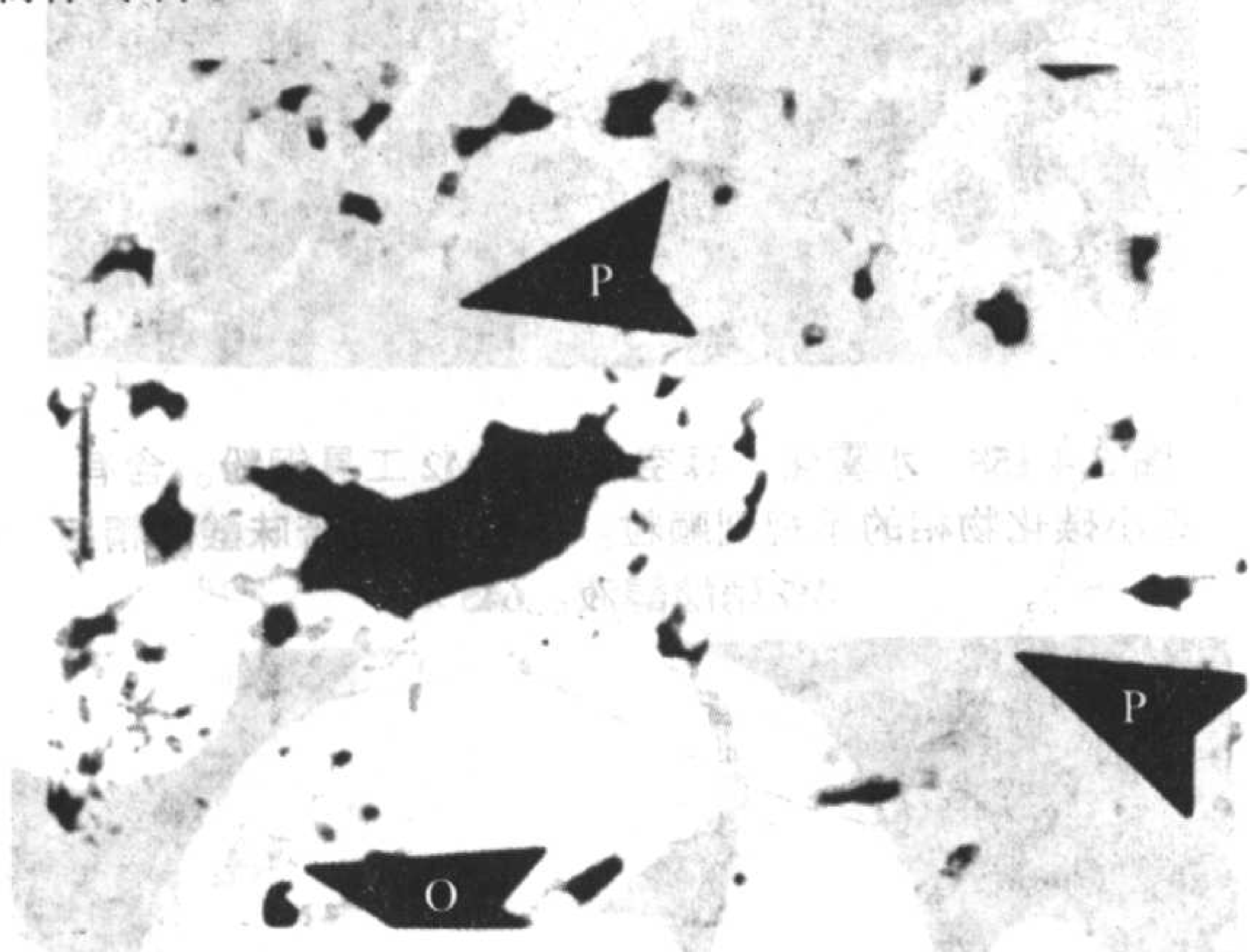


图 5.4-147　水蒸气 - 发黑处理的欠烧结的 Fe - 2Cu - 0.8C 零件。箭头 O 示在水蒸气处理过程中，填满灰色 Fe_3O_4 的海绵铁的孔隙；箭头 P 示原始颗粒界，其已为水蒸气处理工艺填满。抛光状态。180 ×

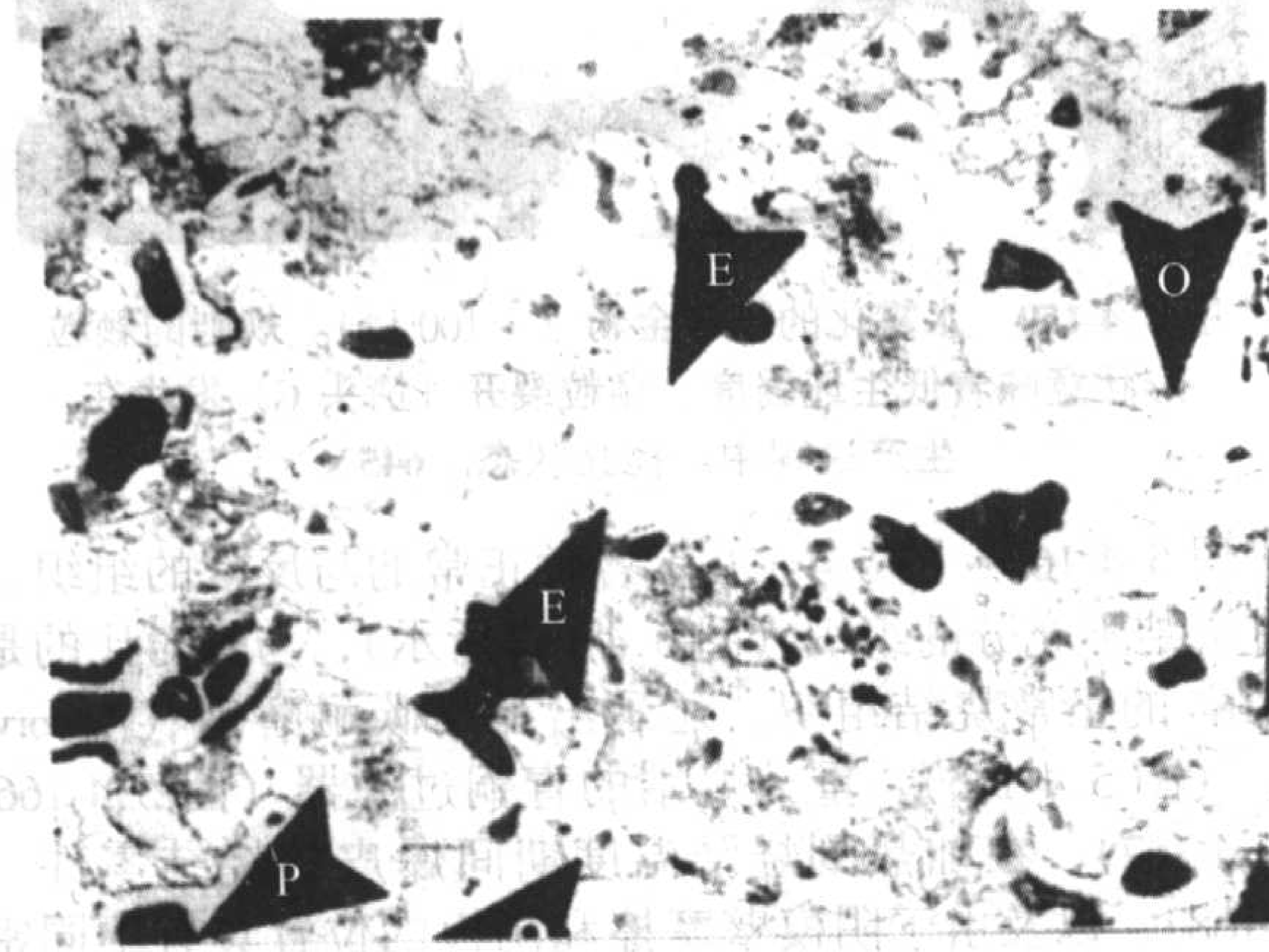


图 5.4-148　经水蒸气发黑处理的，压制与烧结的 Fe - 0.8C 钢。孔隙几乎为灰色 Fe_3O_4（箭头 O）填满；箭头 P 示没有被氧化物填满的孔隙；箭头 E 示共析体区；白色区是铁素体。2%硝酸醇液。365 ×

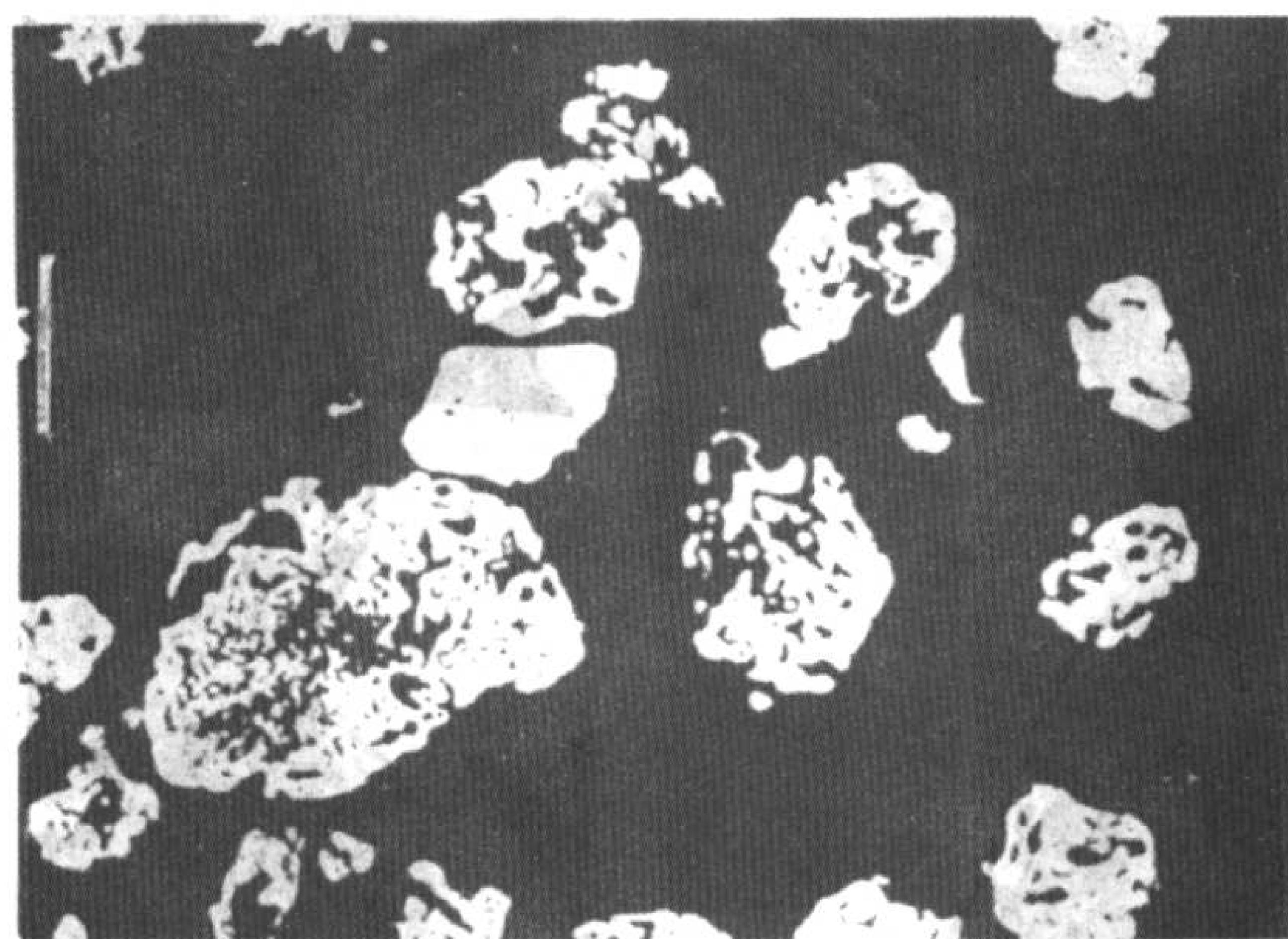


图 5.4-149　Pyron D63，氢还原轧钢铁鳞制成的海绵铁粉（ - 100 目）。颗粒内部含有细小孔隙和一些粗大孔隙。抛光状态。180 ×

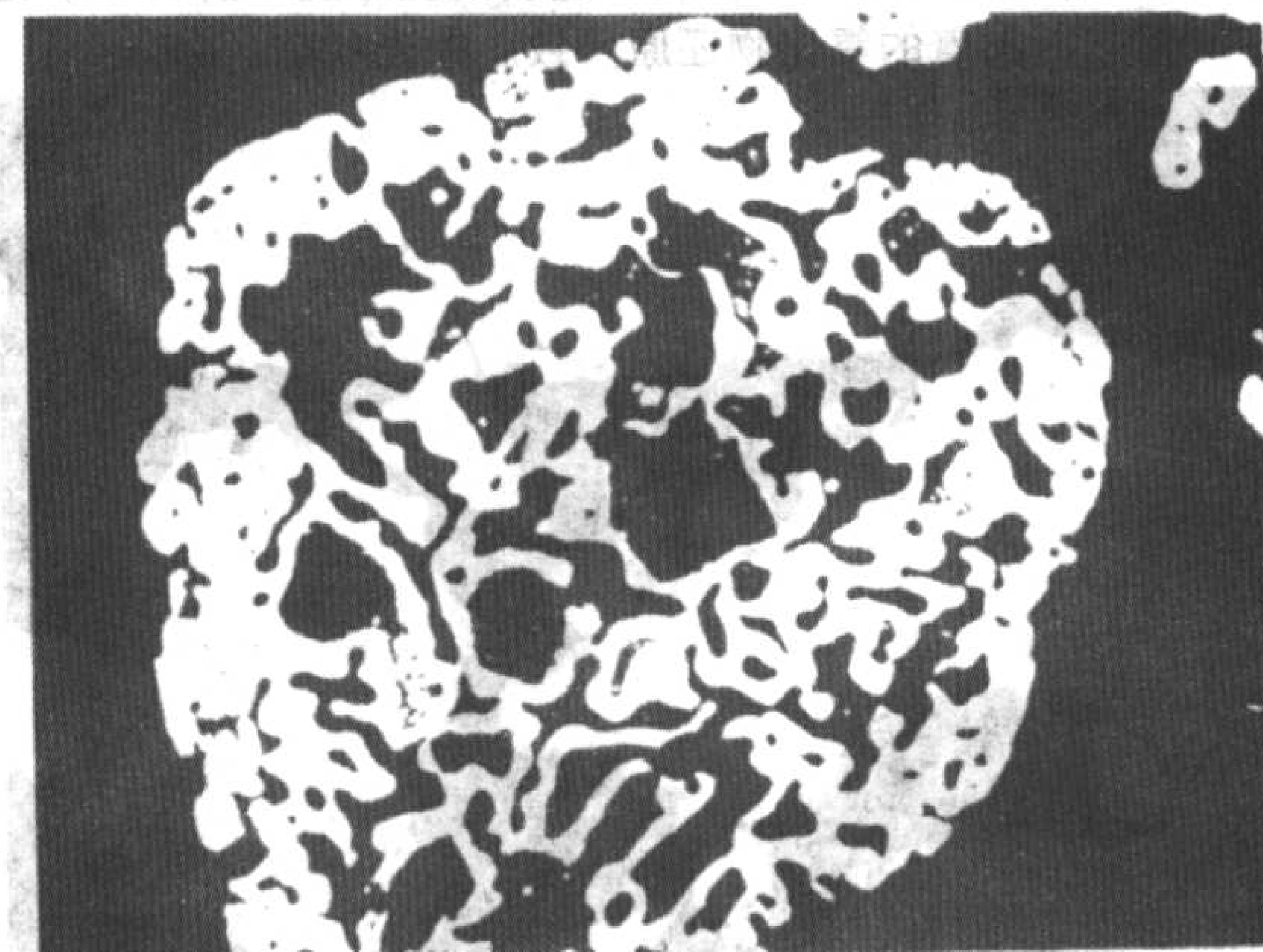


图 5.4-150　铁粉同图 5.4-149，但放大倍数较大，表明内部的孔隙度和一些未还原的氧化物的细节。抛光状态。615 ×



图 5.4-151　MH100，碳还原的海绵铁粉（ - 100 目）。可看出少量的铁素体晶界，但未看到碳化铁。箭头 P 示具有大的内部孔隙度的颗粒。抛光状态。960 ×

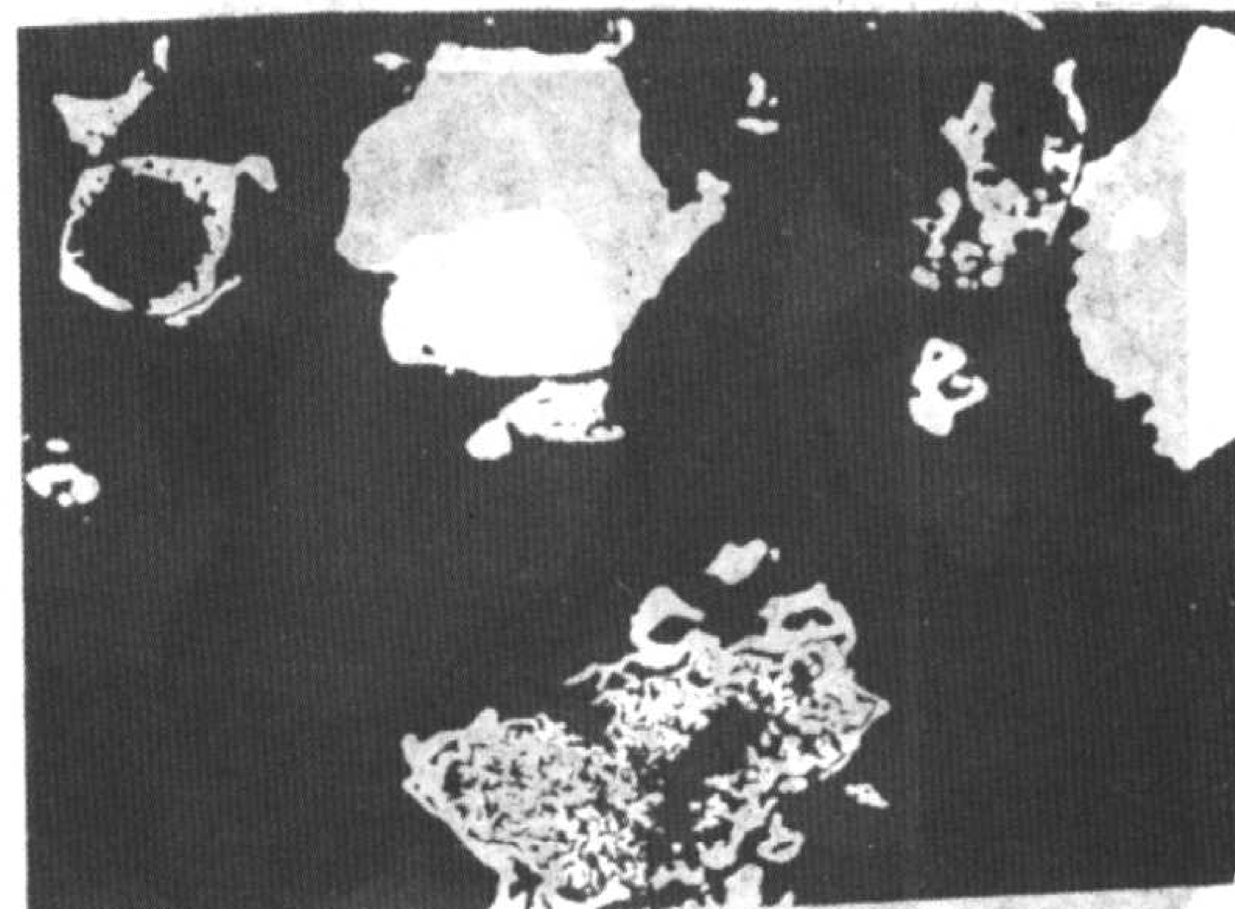


图 5.4-152　ATOMET 28 铁粉（粒化的与氧化的、氢还原的），可看出孔隙度大小不同的颗粒。抛光状态。645 ×

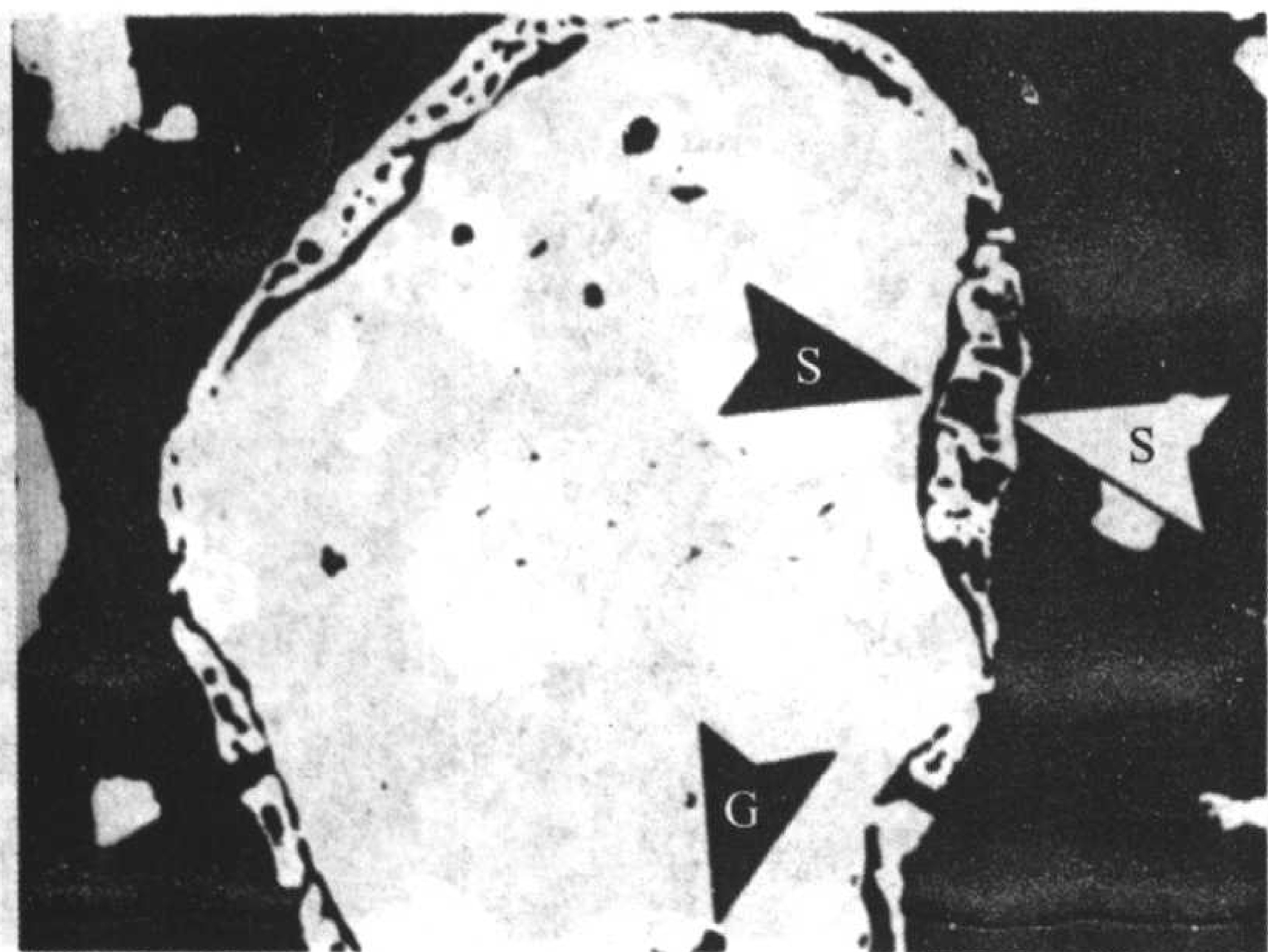


图 5.4-153　Ancorsteel 1 000 水雾化退火的铁粉。实体颗粒有一些气体孔隙（箭头 G）和一些表面孔隙度（箭头 S），是雾化时黏着的氧化物还原所致。抛光状态。645×

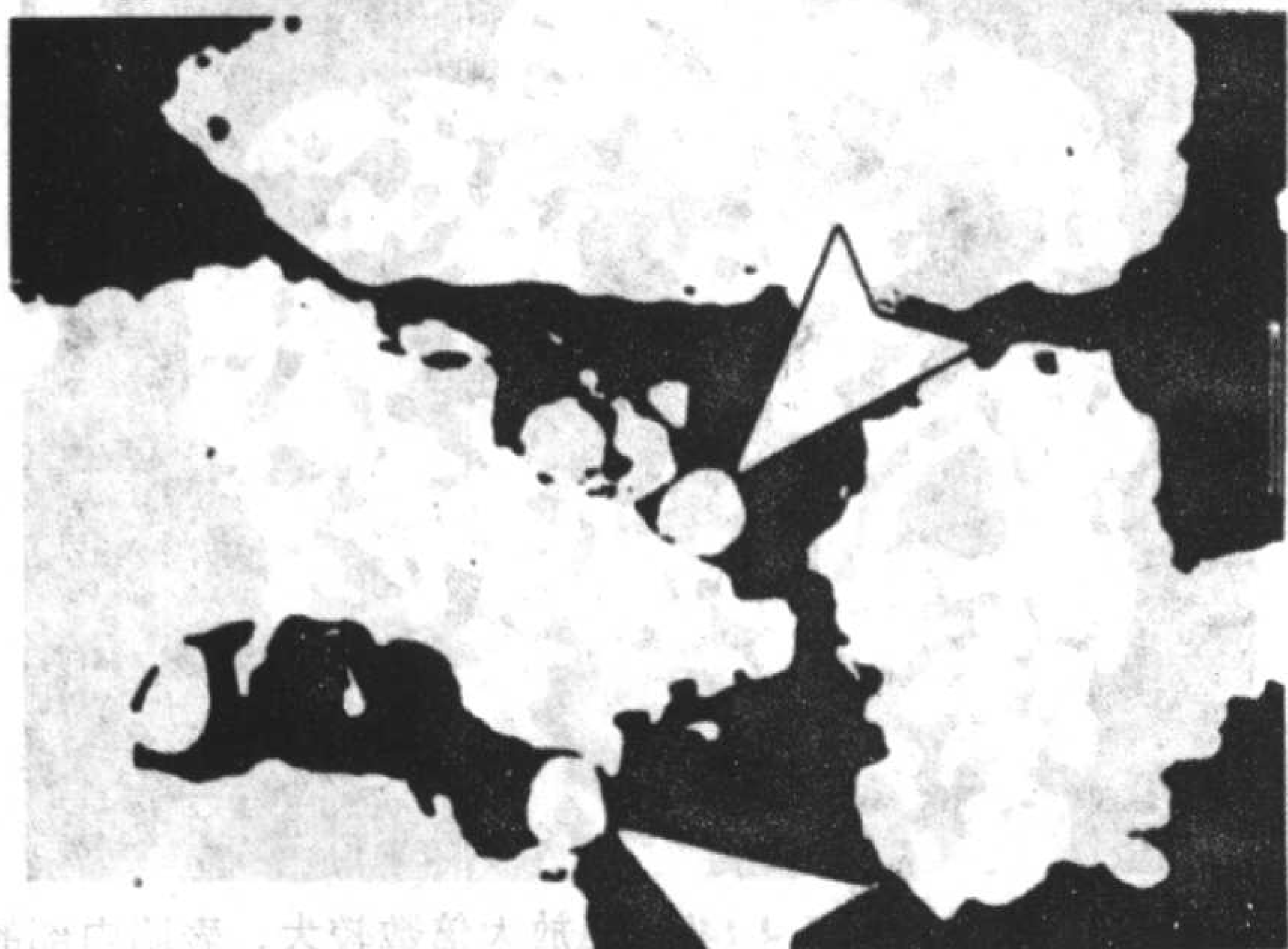


图 5.4-154　Ancorsteel 1 000 水雾化铁粉（-80 目）。箭头示退火时细小颗粒团聚成的较粗颗粒。抛光状态。960×

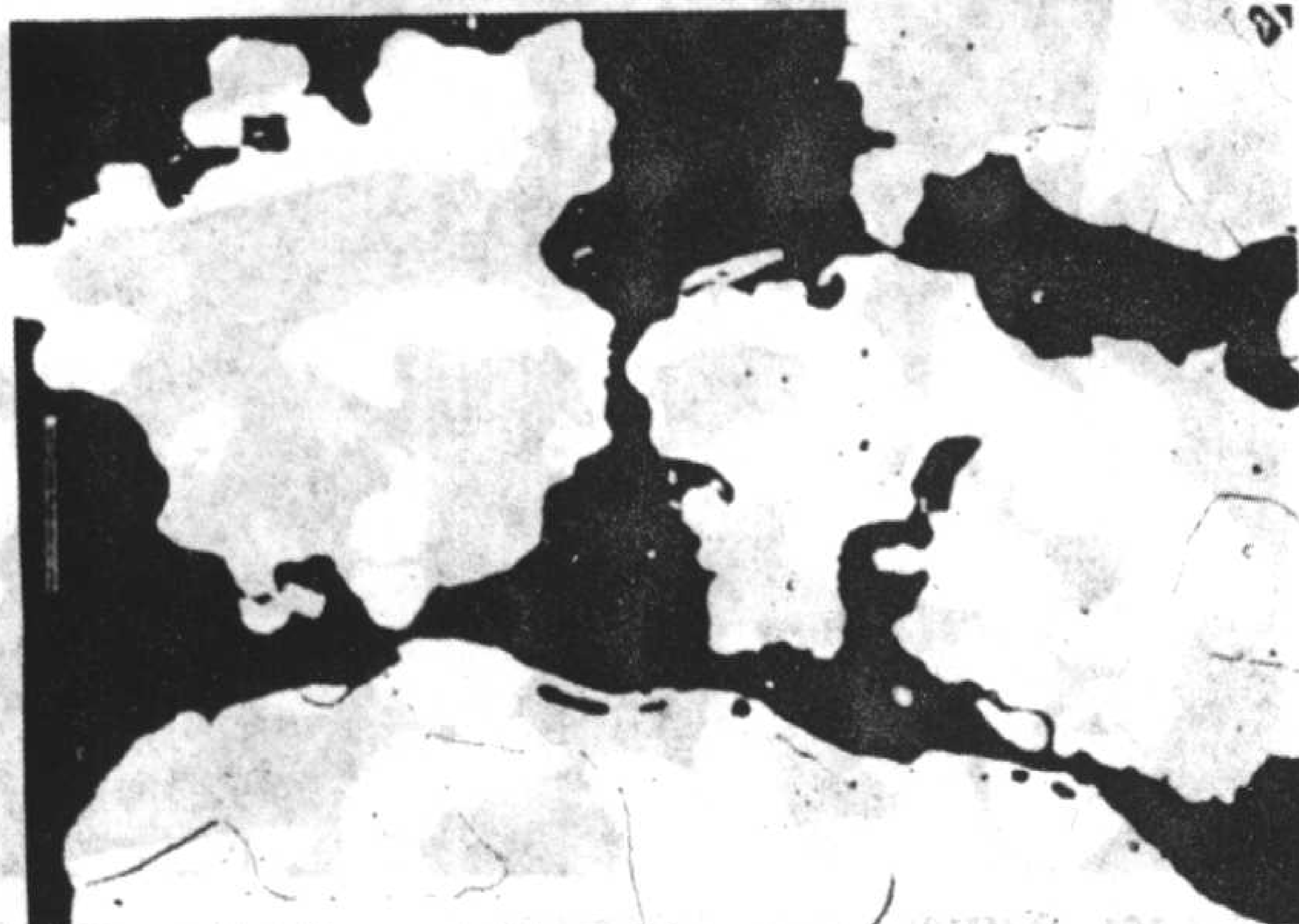


图 5.4-155　铁粉同图 5.4-154，但已腐蚀过。晶界是铁素体，表明含碳量低。一些颗粒没有腐蚀。注意上部左边的颗粒的不规则表面是由较小的颗粒团聚而成。2%硝酸醇液。615×

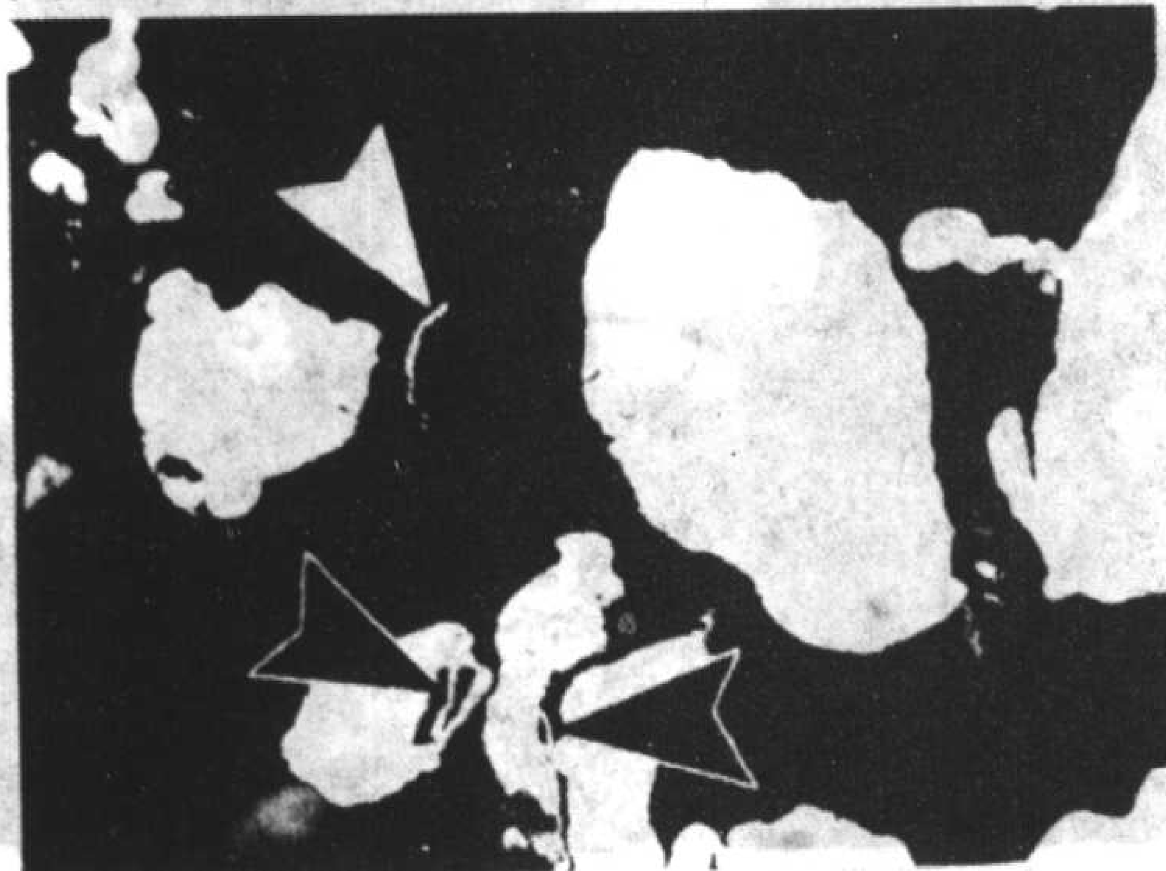


图 5.4-156　水雾化 316L 不锈钢粉（-100 目）。粘附有溅起材料的不规则颗粒（见箭头）。抛光状态。645×

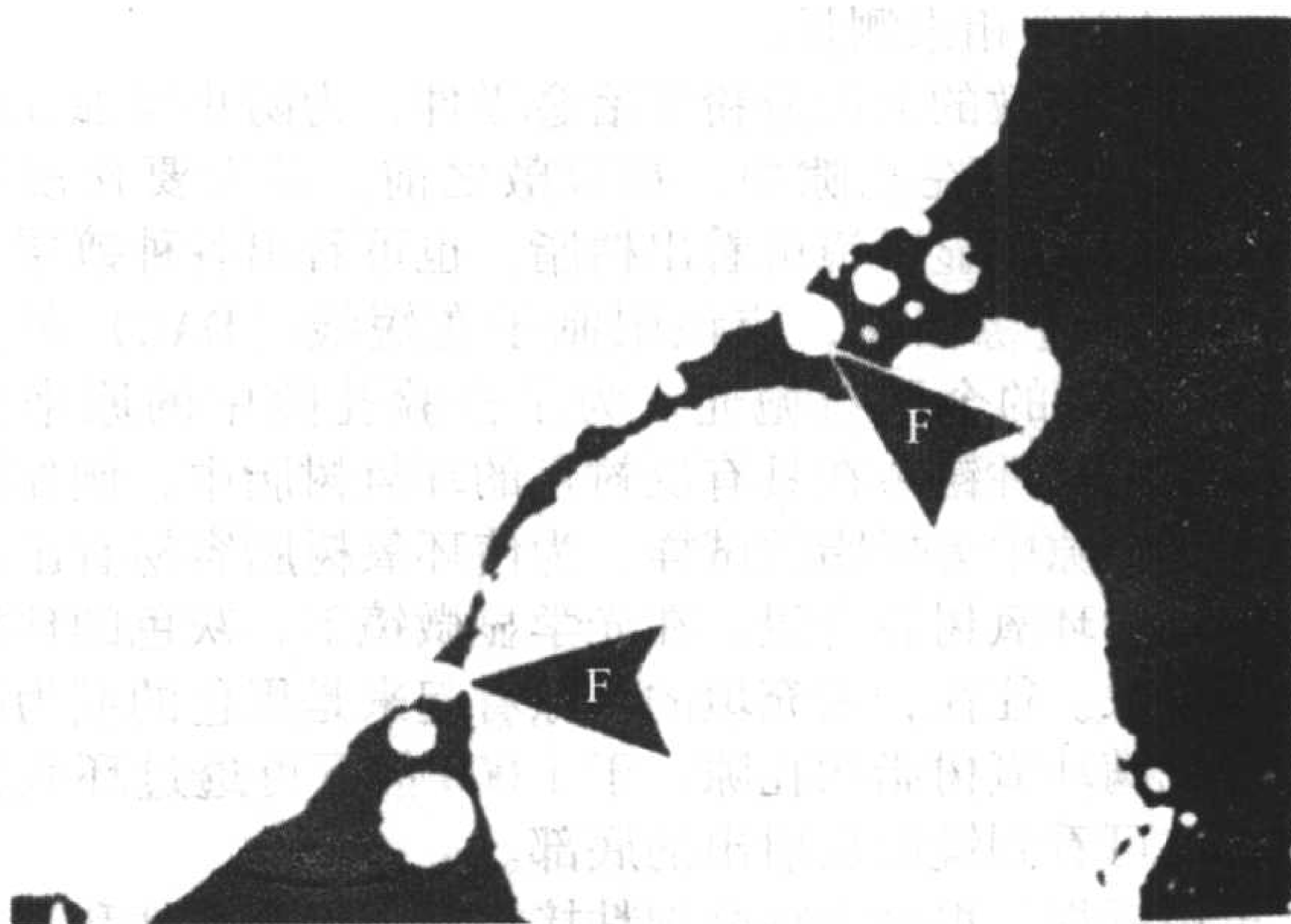


图 5.4-157　气雾化 316L 不锈钢粉（-100 目）。可看出颗粒尺寸范围大和退火时由几个小颗粒团聚成的较大颗粒。抛光状态。645×

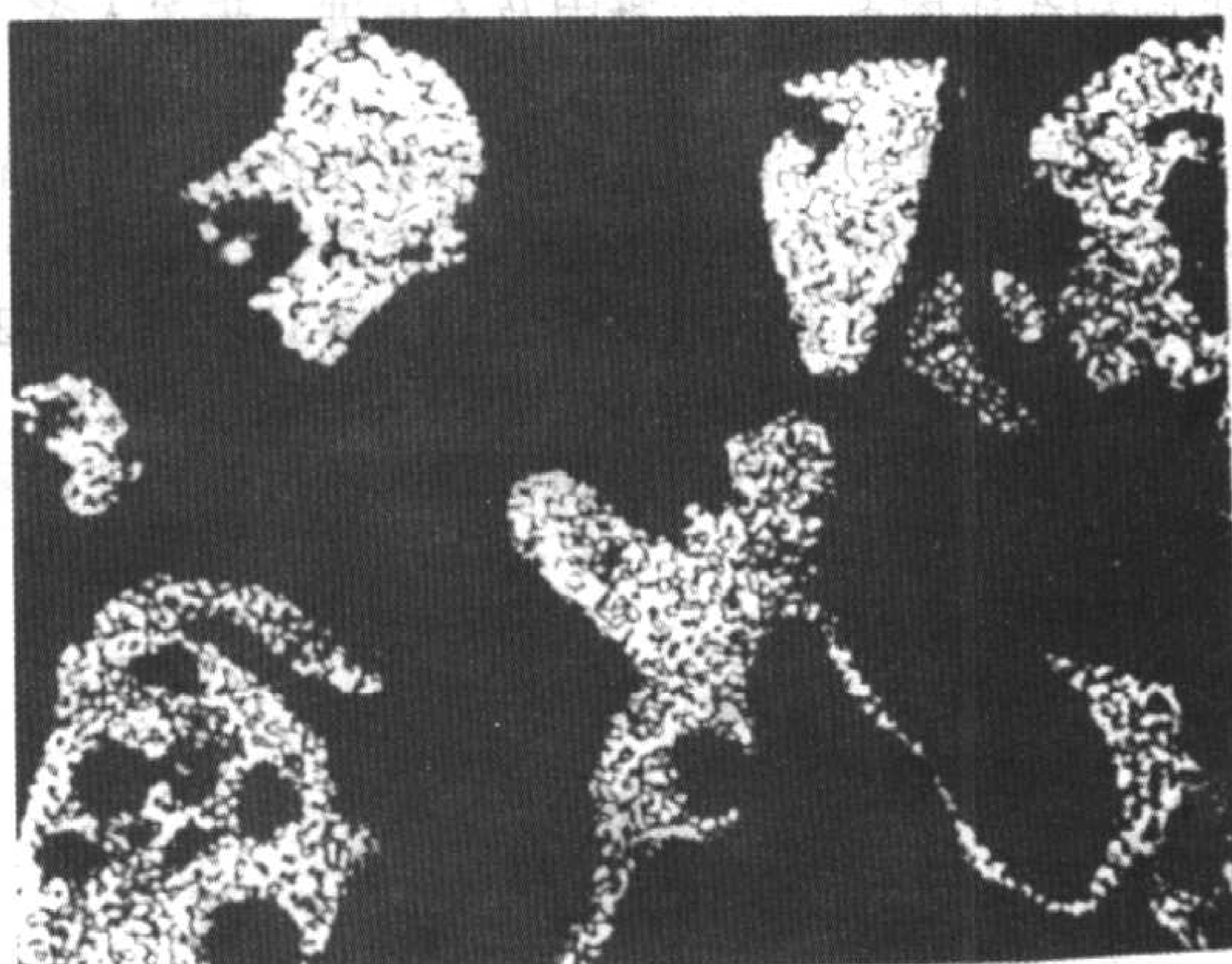


图 5.4-158　水雾化，真空退火，M2 工具钢粉。含有细小碳化物相的不规则颗粒。等量的 4%苦味酸酒精与 4%硝酸醇液。645×

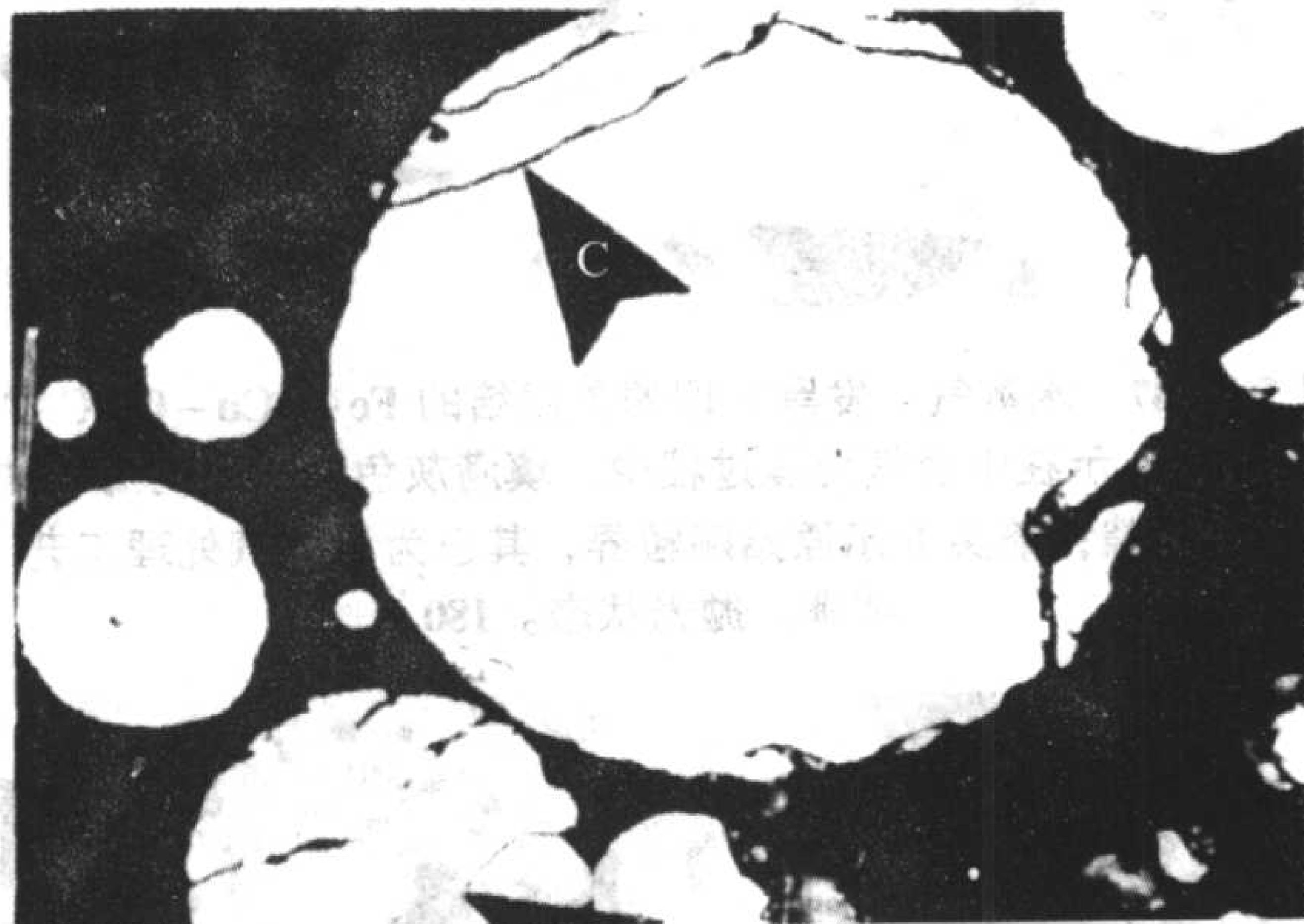


图 5.4-159　水雾化的母合金粉（-100 目）。规则的颗粒形状意味着低生坯强度。颗粒裂开（箭头 C）发生在生产过程中。抛光状态。645×

图 5.4-163～图 5.4-170 示各种正常的与反常的组织。其中有烧结不充分的组织（图 5.4-163 所示），与其对比的是图 5.4-164 的正常烧结组织。还示出了高碳耐磨钢（Ancorwear 500）（图 5.4-165），重力烧结的青铜过滤器（图 5.4-166 与图 5.4-167），在加热到烧结温度期间爆皮的烧结零件（图 5.4-168），以及由于阴模壁摩擦和阴模的位置具有不同密度的零件（图 5.4-170）。

1）密封表面　生产过程中，会有意或无意将粉末冶金零件的表面孔隙进行封闭。图 5.4-171 示一滚磨的粉末冶金零件的外径表面，其表面的孔隙被封闭到深 50 μm 处。这种

封闭孔隙会干扰预想使流体通过孔隙的流动。有的粉末冶金零件，例如，齿轮与链轮，都是故意使表面密实，从而增高疲劳强度。切削加工的粉末冶金零件也会封闭表面的孔隙。

2）裂纹源、生坯或烧结状态的测定　倘若在生坯状态发生断裂然后又烧结的零件，则断裂表面的颗粒将是圆化的。若断裂发生在烧结之后，则颗粒表面呈现杯、锥及凹凸不平状，如在扫描电镜照片（SEM）图 5.4-34、图 5.4-36 及图 5.4-37 中所示。倘若没有扫描电镜（SEM）可用，可在断裂表面上用化学镀镀一层 25 μm 厚的镍，约需镀 2 h。试样镀敷后，垂直断裂表面切片。然后，将试样镶装在环氧树脂中，研磨及抛光。镀层可保存断裂表面的细微状态，对断裂平面在直角方向观测，就可看到断裂表面细微状况。用这种方法，在 1 000 倍下，在侧视图中可看出任何凹凸不平和锥状。最好故意通过烧结区制造一个断裂表面用来和有问题的断裂表面进行比较。图 5.4-172 示发生在零件生坯中的断裂表面，具有圆化的颗粒表面。图 5.4-173 示一发生在烧结的与热处理的零件中的断裂表面，箭头示烧结连结处的凹凸不平状。

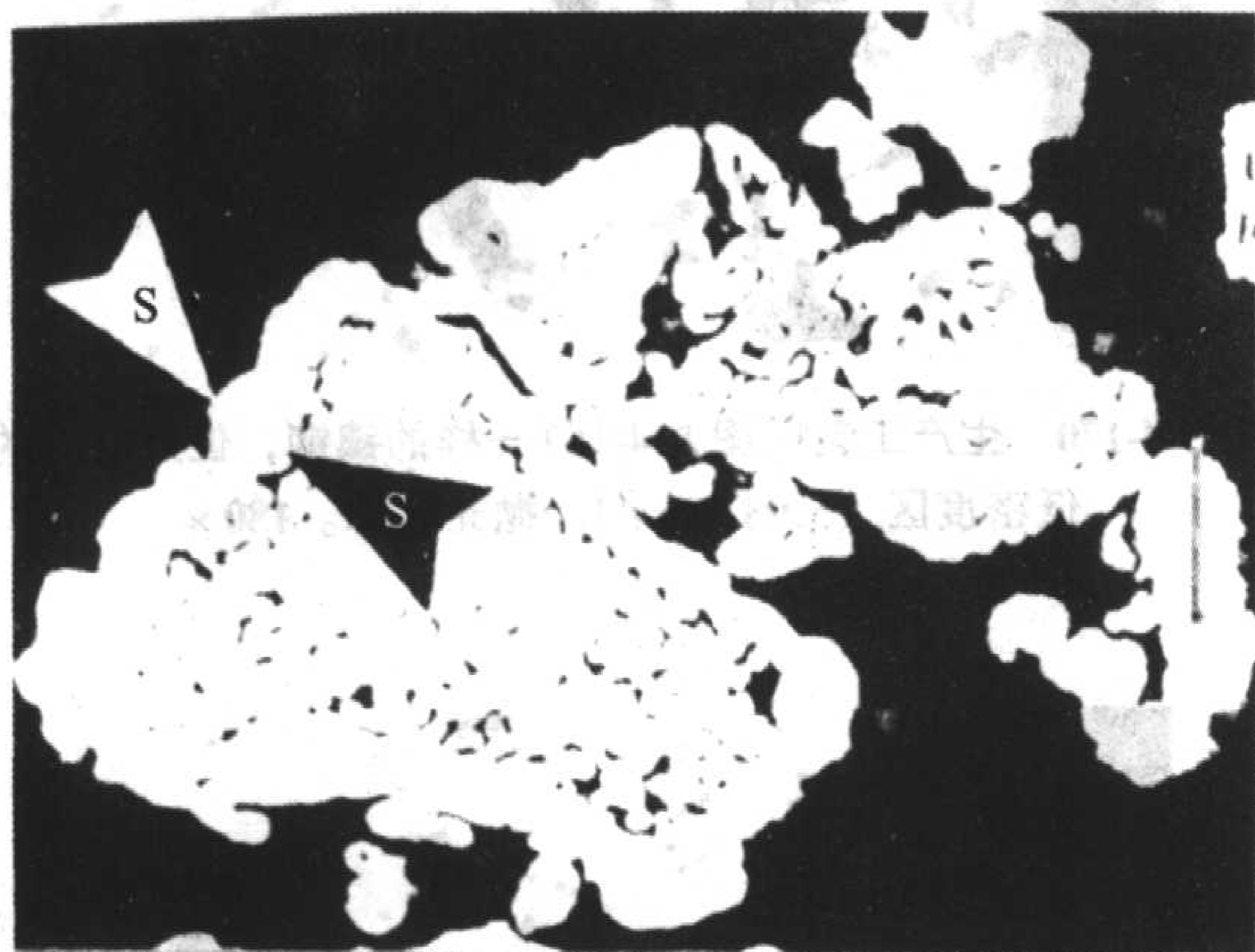


图 5.4-160　经受氧化、研磨及还原的 100 RXM 铜粉（－100 目）。箭头 S 示还原或退火期间封闭的表面孔隙。抛光状态。645 ×

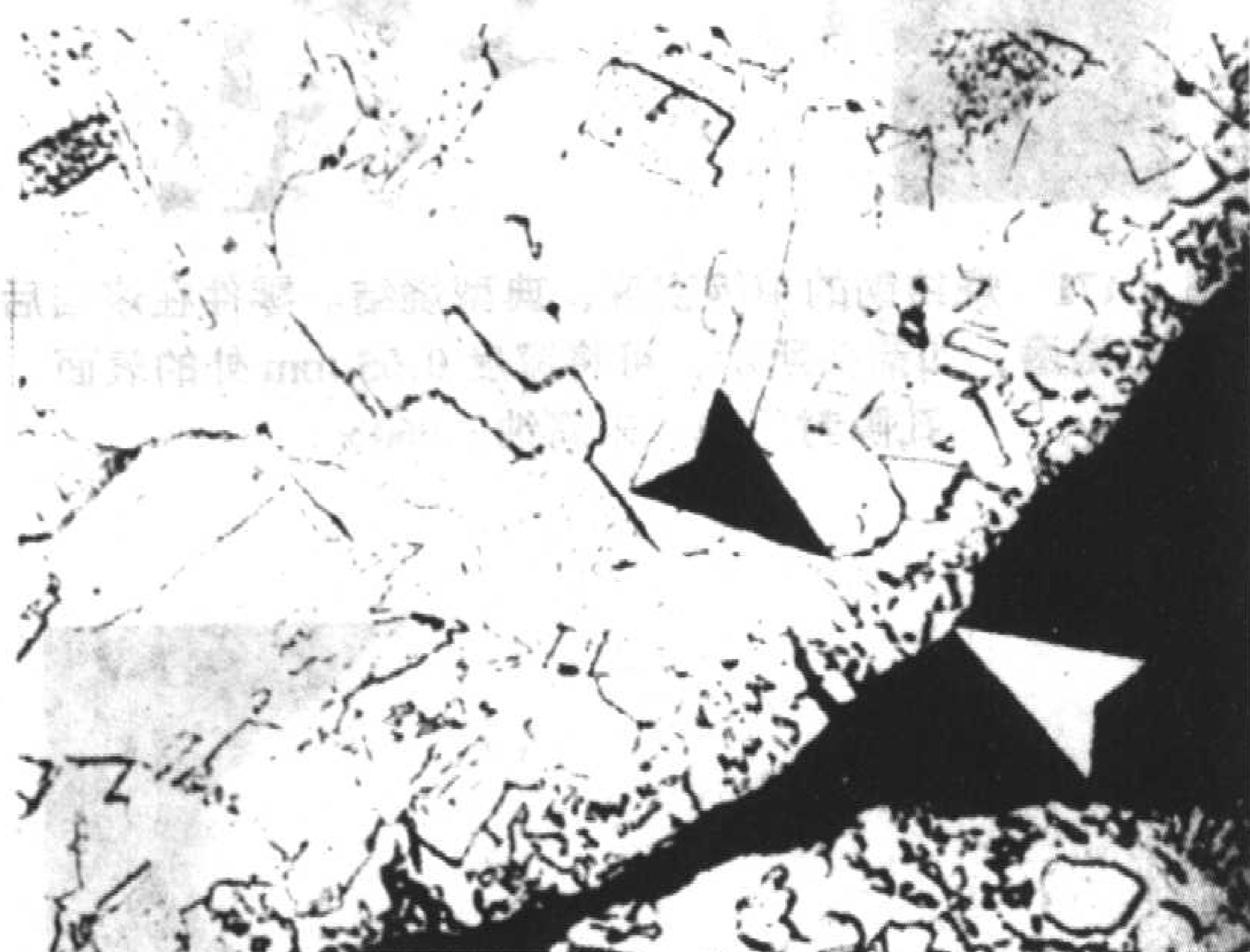


图 5.4-161　92Cu－8Sn 雾化青铜过滤器粉（－40＋60 目）。铜的表面涂覆以锡，部分合金化，形成金属间化合物和一些 α 青铜。箭头示锡扩散的深度。抛光状态。645 ×

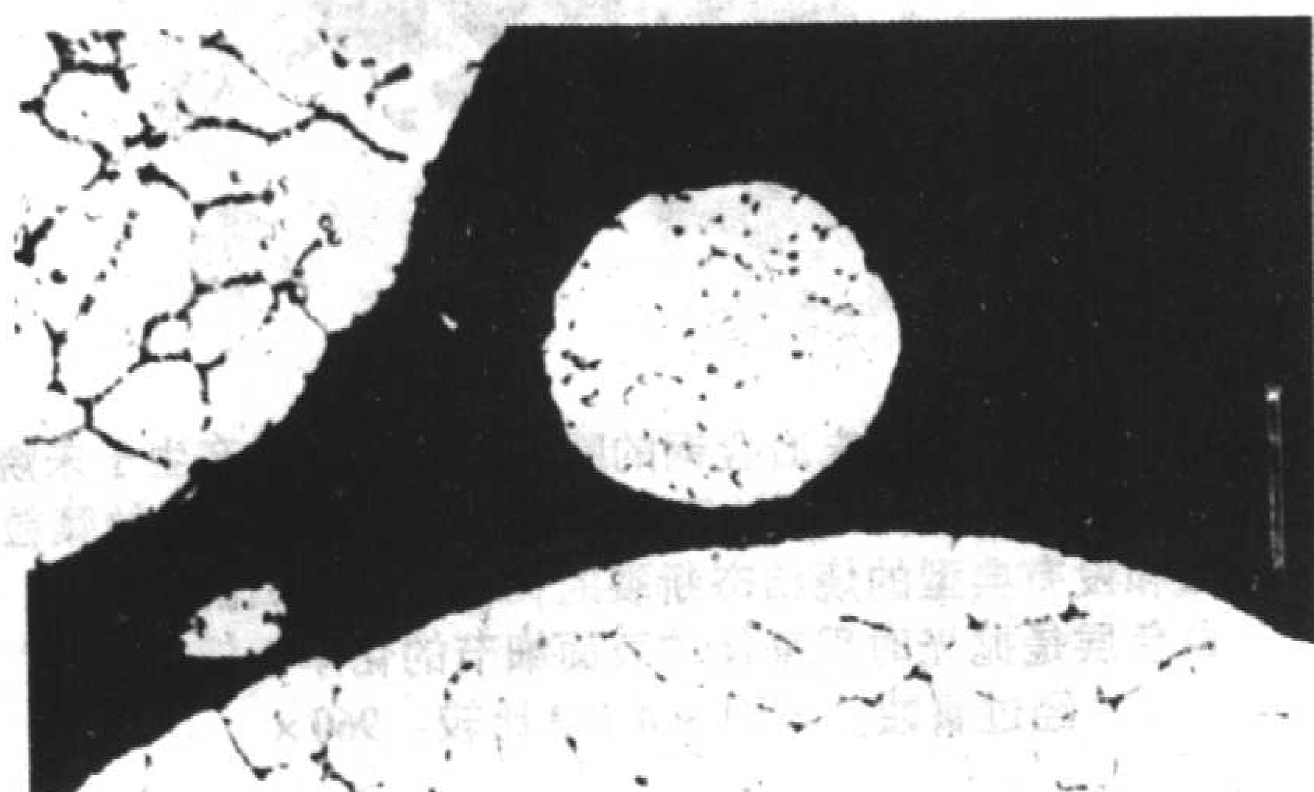


图 5.4-162　雾化的 601 AC 铝粉。很平滑的规则颗粒表面，没有混入元素的迹象。Keller 试剂。660 ×



图 5.4-163　欠烧结的镍钢（Fe－2Ni－0.8C，7.0 g/cm³），于 550 MPa 下压制，在吸热性煤气中于 1 120℃下烧结 25 min。箭头示大量的原始颗粒界。抛光状态。180 ×

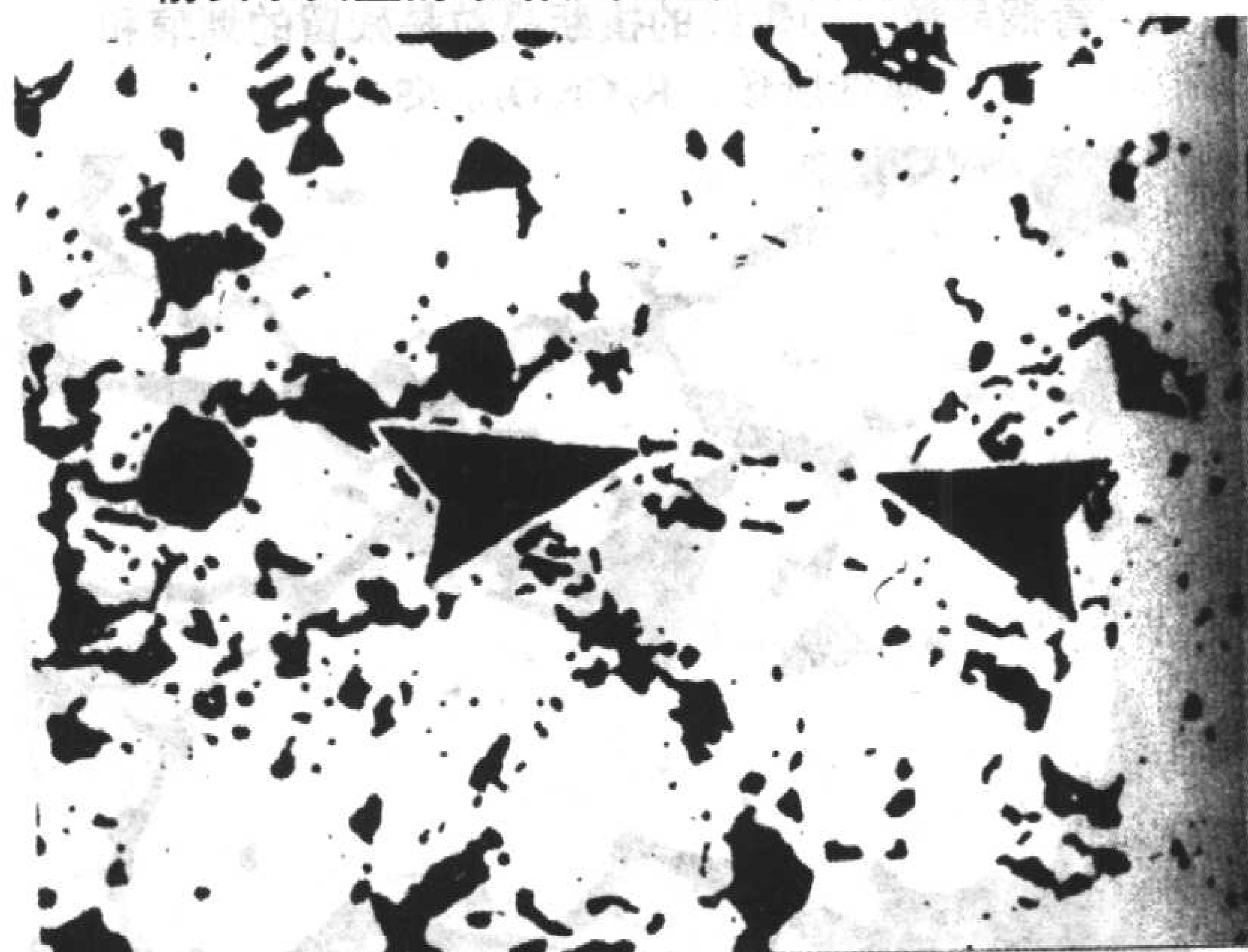


图 5.4-164　生产工艺同图 5.4-163，只是正常烧结（在吸热性煤气中，于 1 120℃下，烧结 30 min）。箭头示一串孔隙，它们是烧结期间，由颗粒界破碎形成的。抛光状态。180 ×

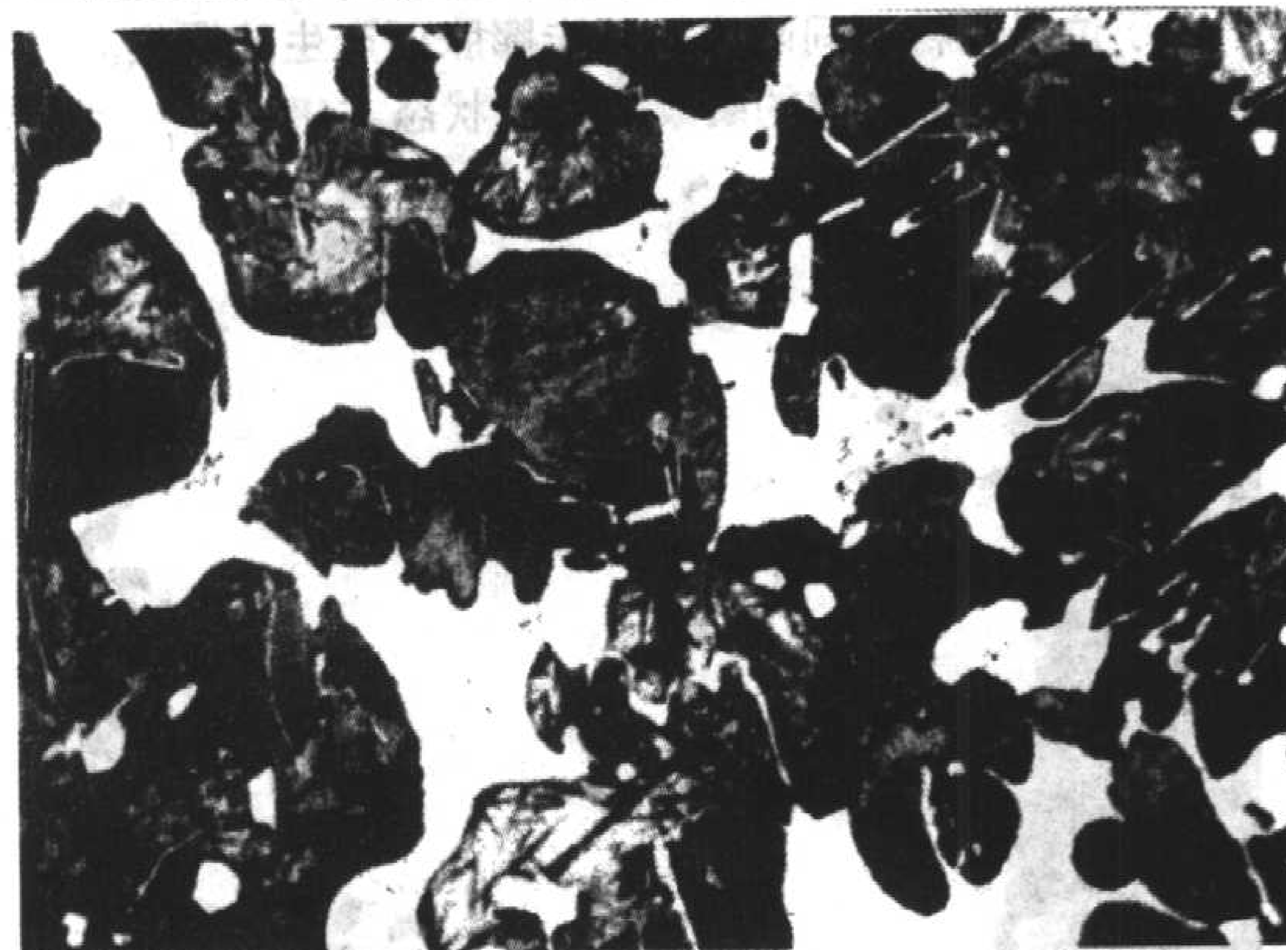


图 5.4-165　于 550 MPa 下压制的 Fe－5Cr－1Mo－2Cu－0.5P－2.5C。在分解氨中，于 1 110℃液相烧结 30 min，达到 7.6 g/cm³。白色区是耐磨的一次 M_3C。2% 硝酸醇液。545 ×

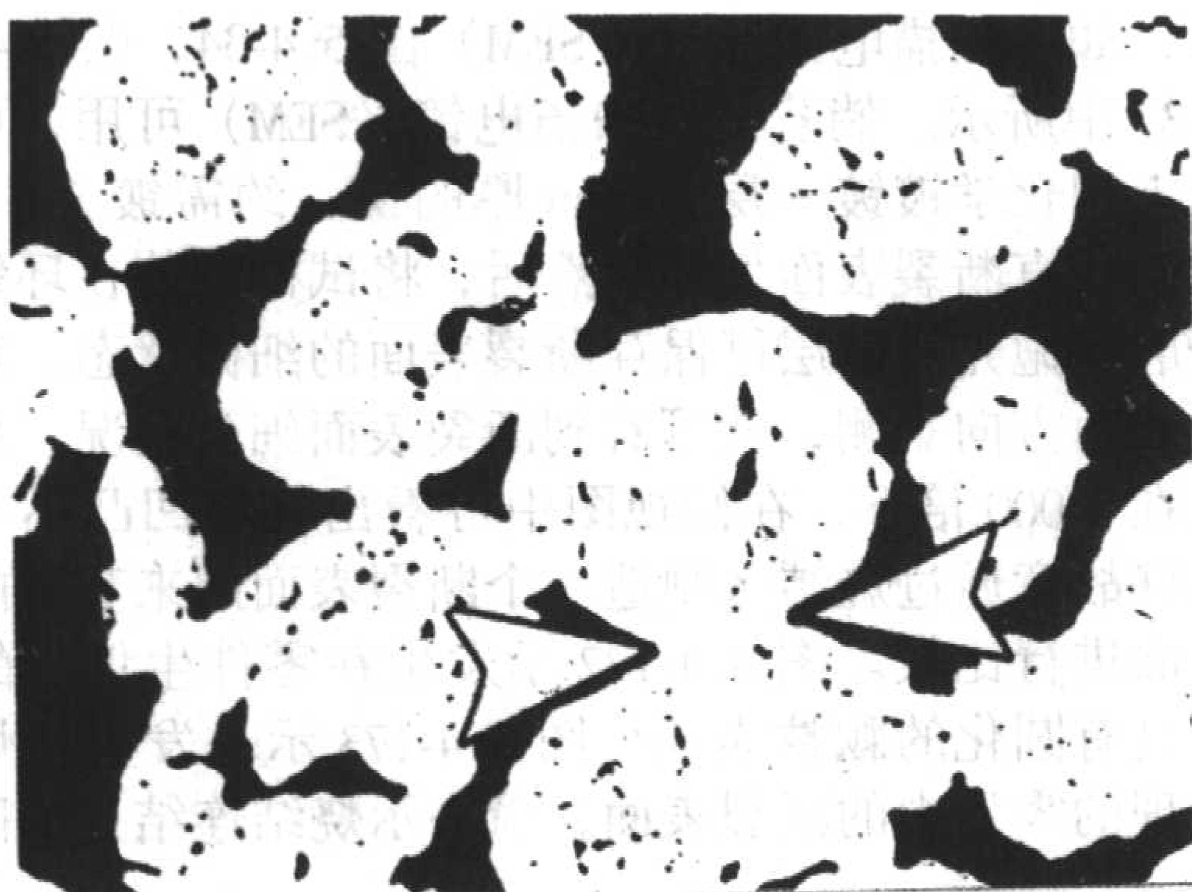


图 5.4-166　Cu－8Sn 过滤器粉末，在分解 NH_3 中，于 870℃下，重力烧结 30 min。箭头示颗粒间的连结；暗色区是充满环氧树脂的孔隙。抛光状态。65×

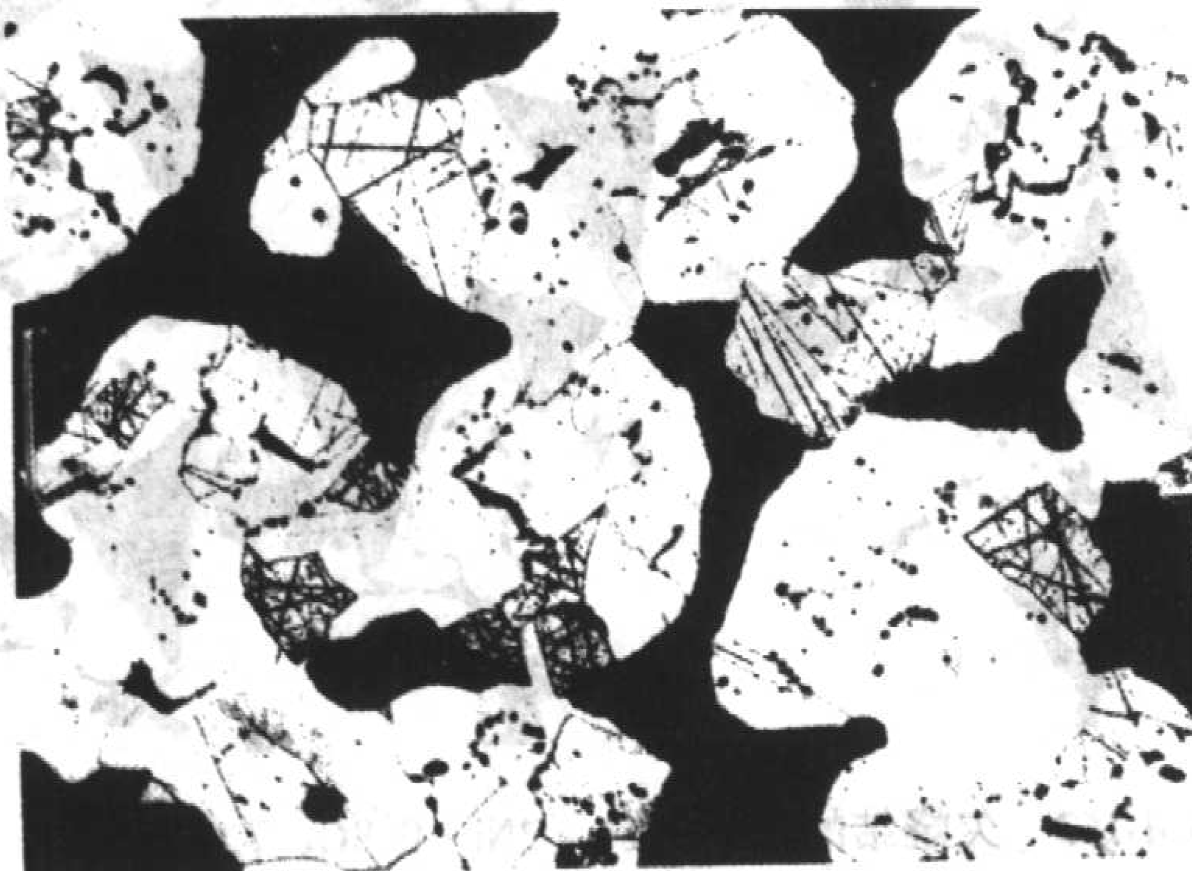


图 5.4-167　生产工艺同图 5.2-200，但经过腐蚀。表明烧结很好的 α－青铜晶粒。画影线的横断晶粒是残留的划痕和腐蚀所致。$K_2Cr_2O_7$。65×

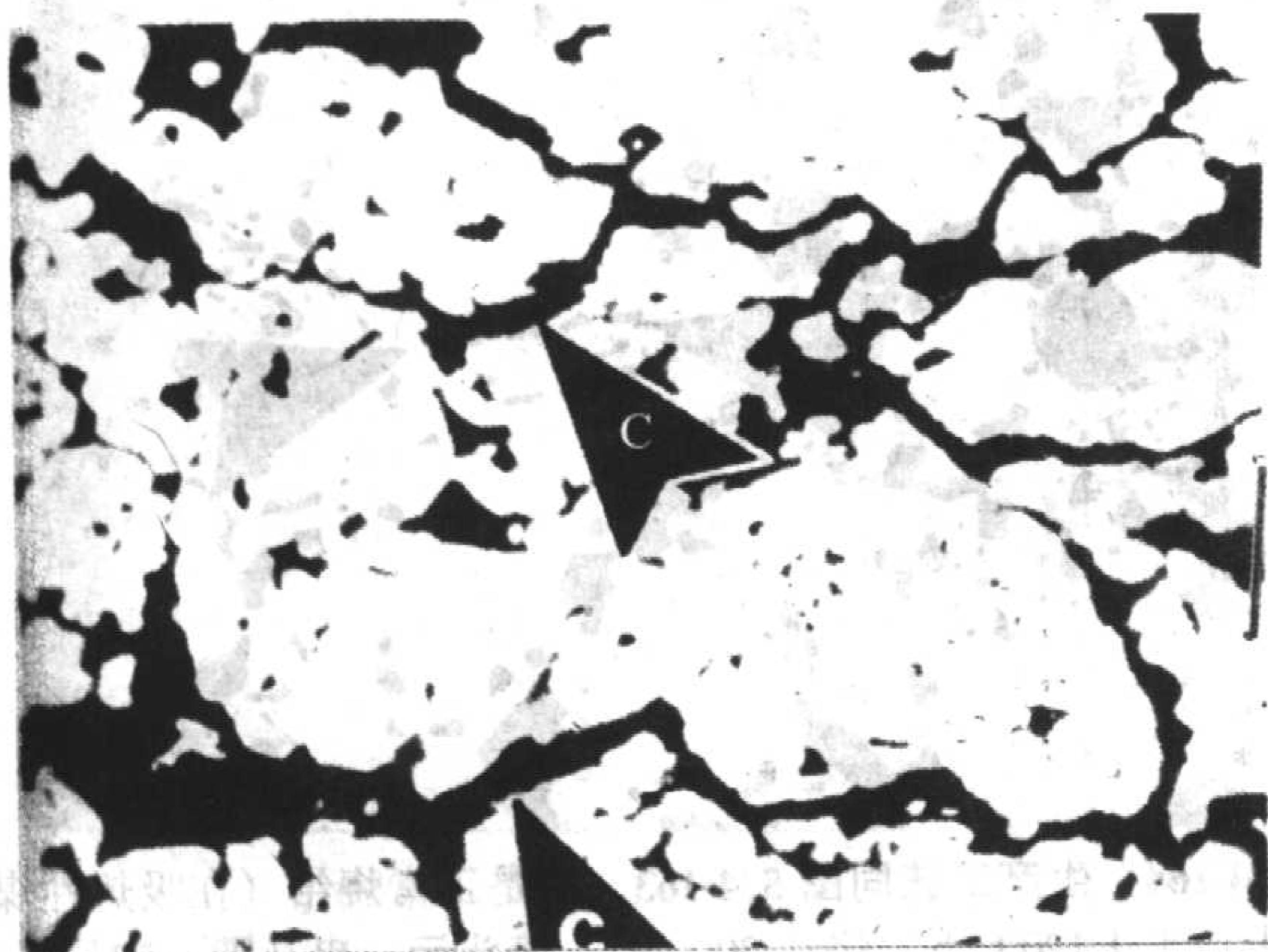


图 5.4-168　Fe－2Cu－0.8（6.8 g/cm³）铜钢。加热到烧结温度时，由于位于颗粒间间隙中的积炭膨胀而产生的爆皮。箭头 C 示生成的裂纹。抛光状态。180×。



图 5.4-169　压制成形的高密度区（7.55 g/cm³）。密度根据孔隙的面积分数测定。抛光状态。180×

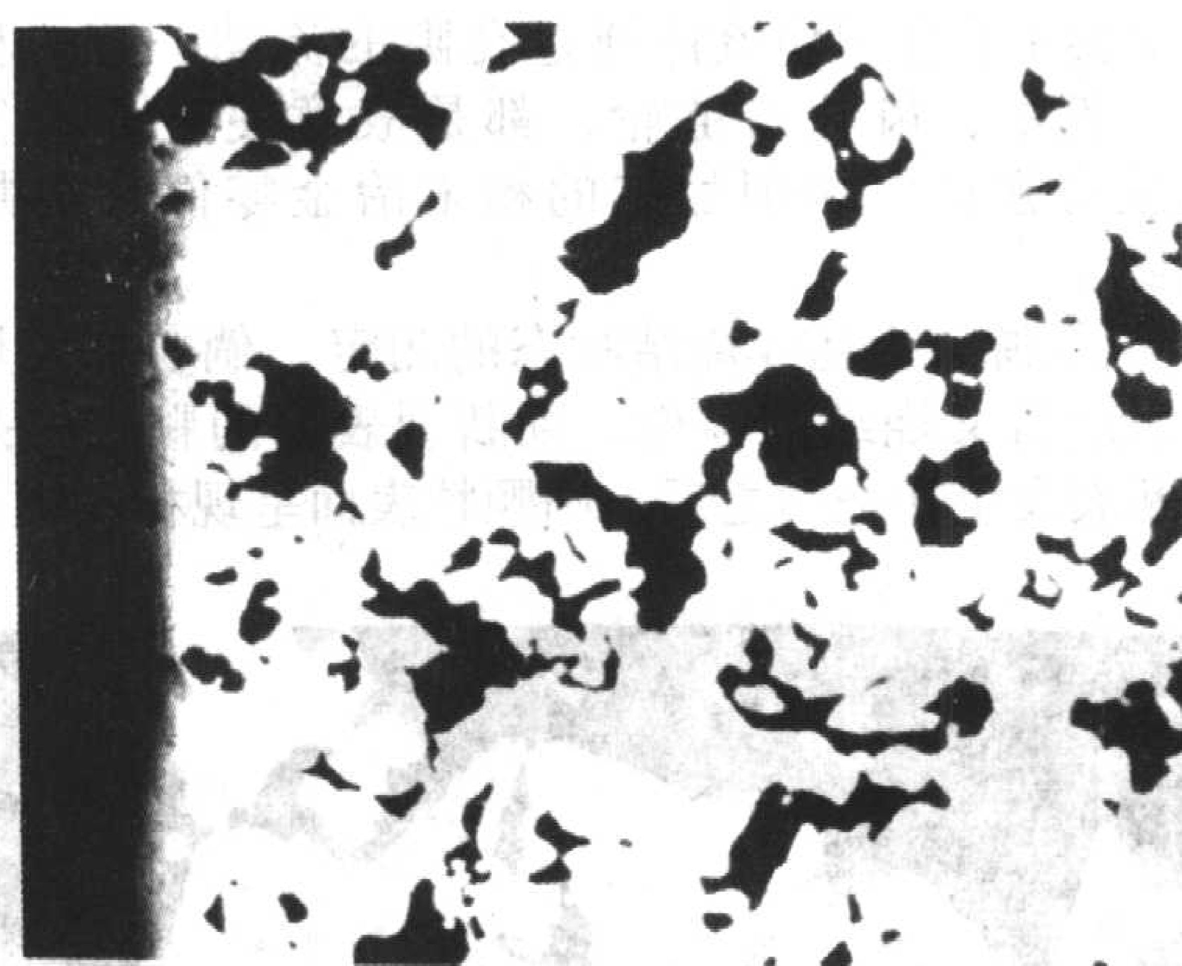


图 5.4-170　生产工艺同图 5.4-169 一样的镍钢，但是成形的低密度区（5.98 g/cm³）。抛光状态。180×

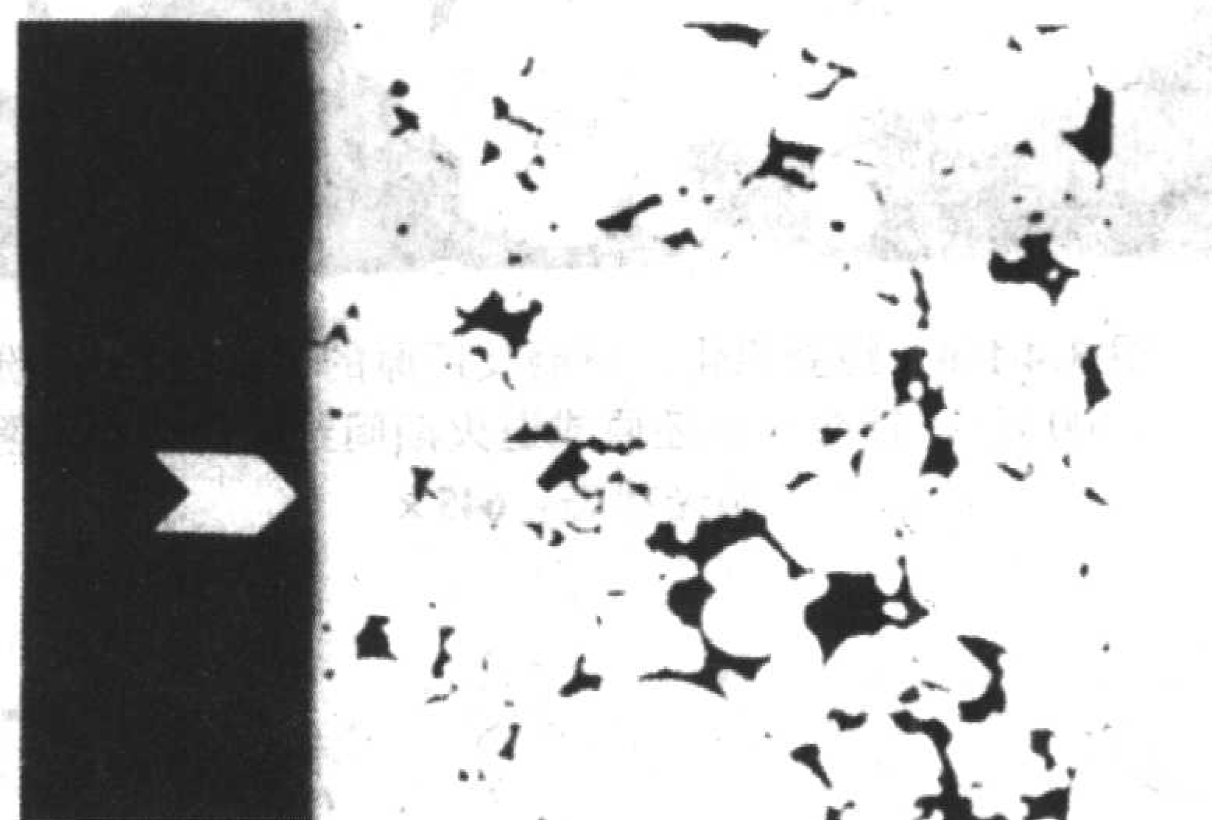


图 5.4-171　烧结钢的中等密度，典型烧结。零件在烧结后经过滚磨，如箭头所示，可将深度 0.05 mm 处的表面孔隙封闭掉。未腐蚀。960×

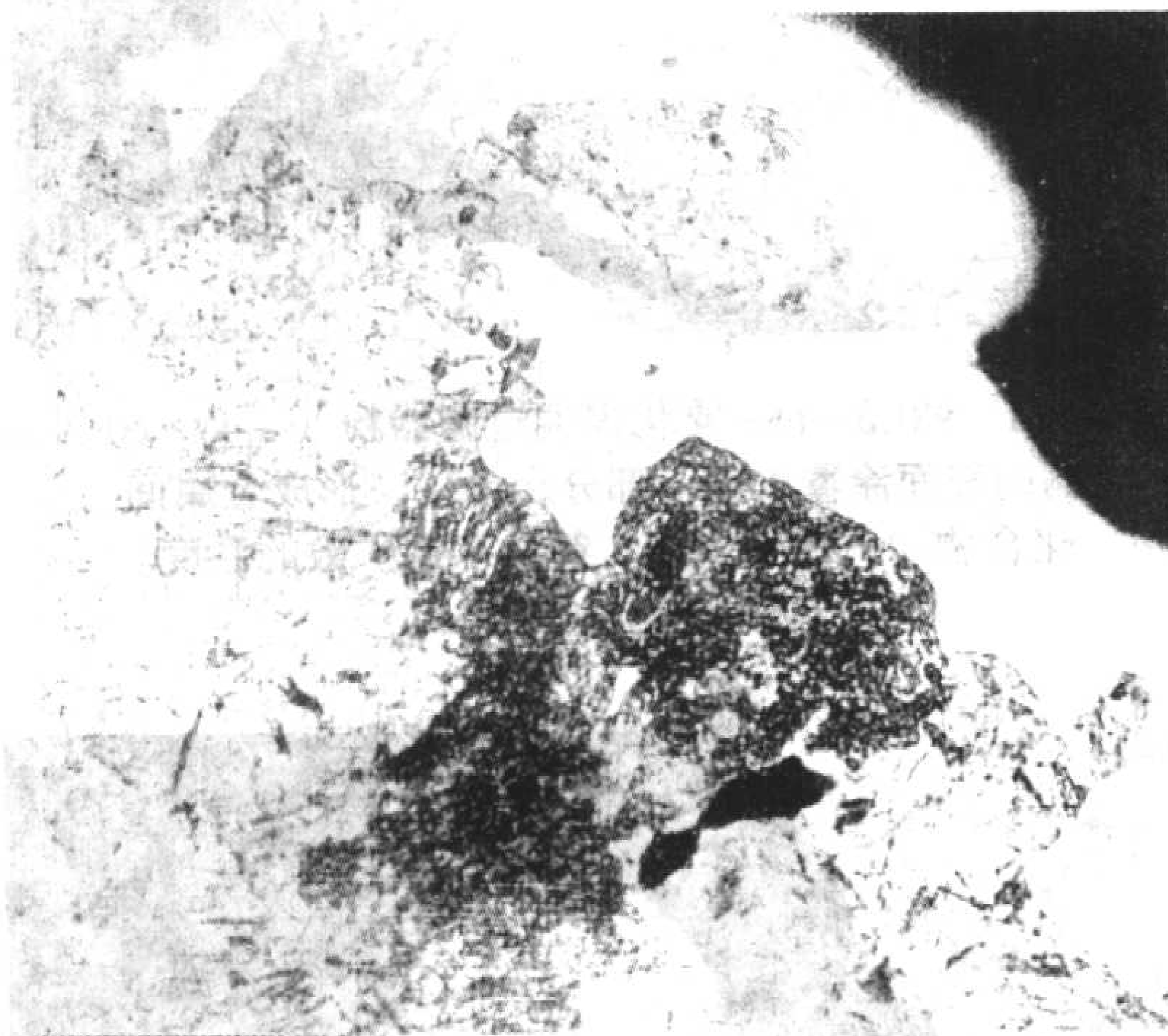


图 5.4-172　热处理的粉末冶金钢的断裂表面，断裂产生于未烧结位置处。顶部箭头示压制的表面；右边的箭头示圆化的颗粒表面和没有典型的烧结态断裂的韧性锥碗断口的迹象。白色层是抛光时用来保护表面细节的化学镀镍层。经过腐蚀。与图 5.4-173 比较。960×

镶装试样时，上述的镀敷防碍环氧树脂充填孔隙，为试图打开所有孔隙的抛光造成了一些困难。这最好在用 0.05 μm 氧化铝于 microcloth 上精抛光时，连续用硝酸醇液腐蚀 15 s 和用 1 N 的力抛光 2～3 min 来完成。可能需要重复几次。涂抹的孔隙最容易在 1 000 倍下检验出，在未腐蚀的组织中呈灰色的细线状。

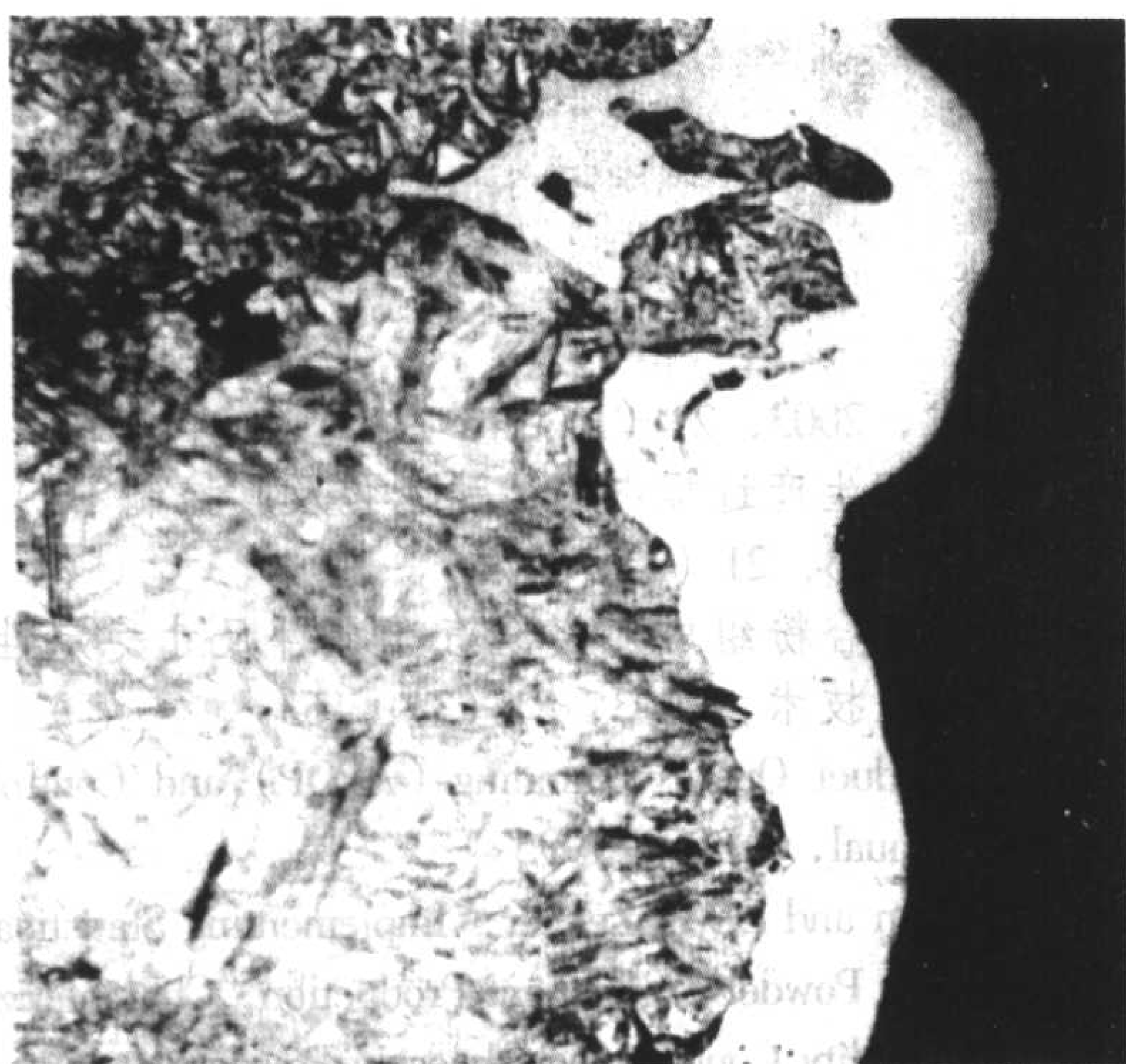


图 5.4-173　材料同图 5.4-171，但断裂表面是用烧结的与热处理的状态仔细制备的。箭头指向明显的粗糙处，这些地方的颗粒都是从对应断裂表面上邻接材料上撕裂下来的。在粉末冶金零件于未烧结状态断裂时，不会产生这种粗糙的凹凸不平状态。即使它们产生这种状态，在通常的烧结周期中，这种凹凸不平处也将圆化。经过腐蚀。960 ×

3) 烧结硬化钢　含有足够量的 Cu、Mo、Ni 及 C 的 FLC－4608－XXHT 合金，在从烧结温度进行一般冷却时，就能淬硬到含大量马氏体的组织。组织呈现出马氏体和 0%～40%的暗色细珠光体团，如图 5.2-174 和图 5.2-175 所示。可借助细珠光体的分布将这种组织和奥氏体化的与油淬火的组织区分开来。烧结硬化的组织趋向于从表面到内部细珠光体分布较均匀。油淬火的零件趋向于所有马氏体都位于表面，而任何细珠光体皆主要产生于内部。马氏体含量大于 70%的烧结硬化零件应该在空气中，于 175℃下，回火 1 h，以减低脆性和增高抗拉强度。这种回火可将齿的强度比烧结后淬硬状态的零件增高 1 倍。

编写：贾成厂（北京科技大学）
韩凤麟（中国机械通用零部件工业协会粉末冶金分会）

参 考 文 献

1 J. M. Capus, Metal Powder Manufacture, Adept to Changing Needs, ASTM Stand. Ne 1990, 18 (3): 54

2 H. A. Ferguson, G. L'Esperance, E. Dechesne, A. de Rege, Effect of Mass/Cross Sectional Thickness of Sinter Hardening of Two Prealloyed Steels of Different Hardenability . Advanced in Powder Metallurgy and Particulate Materials, Metal Powder Industries Federation, 1997

3 L. F. PeaseIII , J. P. Colette, and D. A. Peas Mechanical Properties of Steam-Blackeness P/M Materials Modern Developments In P/M , Vol. 21. Metal Powder Industries Federation, 1998, 275

4 Charles M. Muisner . Resin Impregnation of Powder Metal Parts. ASM Hand book Vol. 7. Powder Metal Technologies and Applications, ASM International , 1998

5 于洋. 烧结钢生产过程中的尺寸变化及其控制 (1). 粉末冶金技术, 2003, 21 (1): 46

6 于洋. 烧结钢生产过程中的尺寸变化及其控制 (2) 粉末冶金技术, 2003, 21 (2): 111

7 郭瑞金等. 混合粉组成对烧结汽车零件尺寸稳定性的影响. 粉末冶金技术, 2003, 21 (3): 163

8 Advanced Product Quality Planning (APQP) and Control Plan Reference Manual, AIAG, 1995

9 Eric Rasmussen and David Zenger. Implementing Statistical Process Control for Powder Component Production, Characterization, Testing and Quality Control, Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials. V2, Metal Powder Industries Federation, 1994

10 韩凤麟主编, 粉末冶金零件实用手册－汽车、摩托车零件. 北京: 兵器工业出版社, 1996

中 国 材 料 工 程 大 典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON
第 14 卷 粉末冶金材料工程

第 6 篇

粉末冶金材料

主 编 曹勇家 马福康 易健宏 汪武祥
编 写 韩凤麟 曹勇家 汪礼敏 万新梁
李沛勇 黄 旭 李四清 马福康
汪武祥 何 峰 熊湘君 赵慕岳
易健宏 叶途明 亓家钟 廖寄乔
审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

第 1 章　铁基粉末冶金材料

1　铁基粉末冶金材料

铁基粉末冶金技术是一门生产近终形或终形粉末冶金结构零件的工艺。用粉末冶金制造铁基零件，特别是形状复杂、尺寸公差精密的结构零件，省材、节能，不需要或只需要少量切削加工，价格低廉，产品质量均一，特别适合于大批量生产。粉末冶金技术是生产铁基结构零件的一种多、快、好、省的生产工艺。

铁基粉末冶金生产厂家可为生产结构零件提供各种各样的工程材料。

表 6.1-1 示 1994～2002 年全世界铁基粉末（包括不锈钢粉）的装运量。图 6.1-1 示北美 1990～2002 年铁粉的装运量发展趋势。图 6.1-2 示 1992～2002 年日本粉末冶金用铁粉装运量的发展趋势。从表 6.1-1、图 6.1-1 及图 6.1-2 可看出，全世界铁粉装运量从 1990～2002 年基本上处于增长的态势。铁粉主要用于铁基粉末冶金零件生产，因此，铁粉装运量的趋势也就是铁基粉末冶金发展的主要标志。

表 6.1-1　1994～2002 年全世界铁基粉末（包括不锈钢粉）的装运量　t

年份	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
欧洲（包括东欧）	104 000	113 000	113 000	133 000	144 000	145 000	162 000	168 000	147 365（仅只西欧）
南、北美洲	315 000	325 000	334 000	370 000	390 000	420 000	425 000	368 000	370 300（不包括南美）
亚洲与大洋洲	135 000	138 000	140 000	144 000	138 000	149 000	173 000	169 000	203 004（仅只日本）
合计	554 000	576 000	587 000	647 000	672 000	714 000	760 000	705 000	720 669

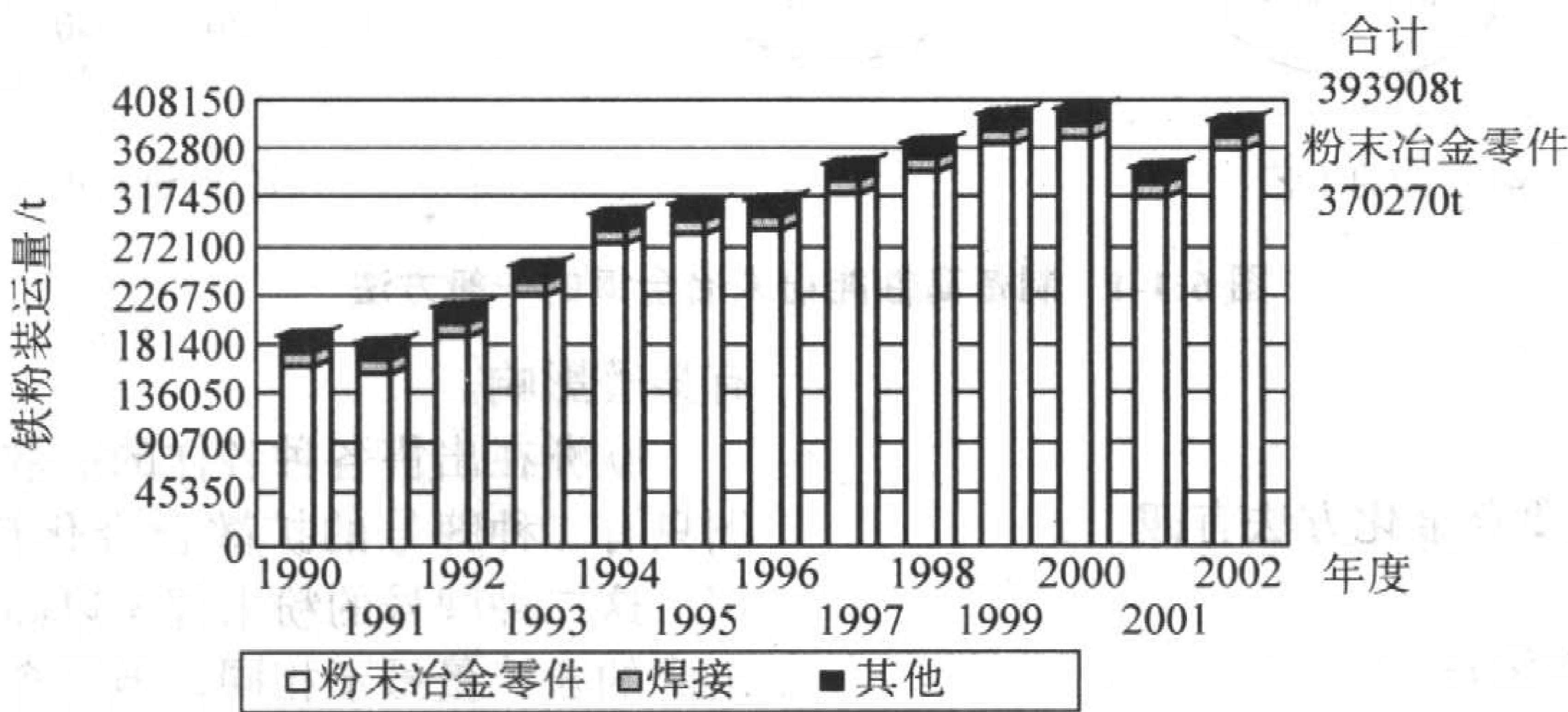


图 6.1-1　1990～2002 年北美铁粉装运量发展趋势

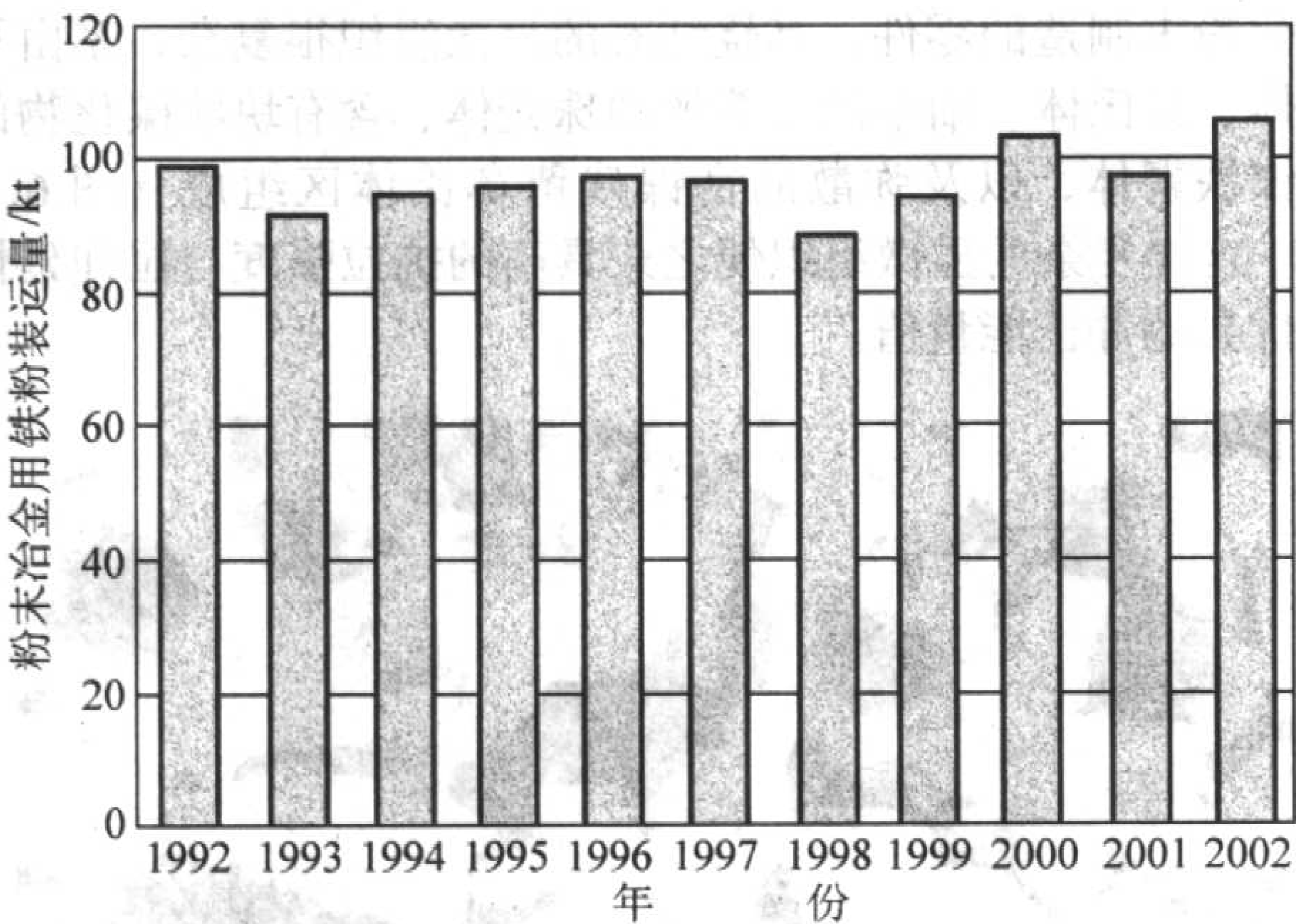


图 6.1-2　1992～2002 年日本粉末冶金用铁粉装运量发展趋势

当前，在国际上，铁基粉末冶金零件的主要市场在汽车工业。汽车工业使用的粉末冶金零件占粉末冶金零件总销售量的比率，按重量计，在北美占 70% 以上，在西欧占 80% 左右，在日本约占 85%。在世界主要地区生产的一辆标准家用轿车中粉末冶金零件的装用量见表 6.1-2。由表 6.1-2 可看出，2002 年北美普通家用轿车装用的粉末冶金零件达到 17.7 kg，比上一年度增长了 4%，日本为 7.6 kg，比 2001 年略有增长，欧洲为 8.3 kg，比上一年度增长了 15.3%。中国为 3.365 kg，比 2001 年略有减低，这主要是由于汽车生产发展速度快，粉末冶金零件的生产发展滞后所致。2003 年北美生产的普通家用轿车装用的粉末冶金零件为 18.2 kg，比 2002 年增长 2.8%。粉末冶金零件的另外一个主要市场是家用器具、电动工具、锁等五金零件，工业发动机/控制装置及液压装置，以及文体、休闲娱乐用品。

表 6.1-2　北美、日本及西欧生产的标准轿车中粉末冶金零件的装用量　kg

年份	北美	日本	西欧	中国
1980	7.7	3.03	2.5	
1885	8.6	3.78		
1987	8.8	4.3	3.2	
1990	10.9	5.55	4.1	
1994	12.2	6.64	5.7	
1995	12.7	6.7	6.1	3.344
1997	14	6.52		3.684
1998	14.9	6.65	7.7	3.186
1999	15.6	7.17	7.4	3.362
2001	17	7.3	7.2	3.551
2002	17.7	7.6	8.3	3.365
2003	18.2			2.950

当为计划中的应用选择材料时，依据图 6.1-3 示之“系统”方法进行很重要。一项应用计划一开始，零件设计者中就必须包括零件生产者、模具设计工程师及材料工程师。必须确定零件的使用性能目标和应用环境。从一开始就要确定零件生产企业是制造最终形零件，还是零件需要后续切削加工，这一点也应特别注意，因为这对为生产计划中的零件选择材料很重要。

铁基粉末冶金除传统的压制－烧结工艺外，还有渗铜、粉末锻造及注射成形。关于这些工艺将在有关章、节中分别进行阐述。也可用其它方法来改进粉末冶金零件的使用性能。其中包括后续处理工艺（图 6.1-4a）与合金化（图 6.1-4b）。这一节只扼要阐述用于零件生产的铁基粉末冶金材料的一般分类、力学性能及一些应用。

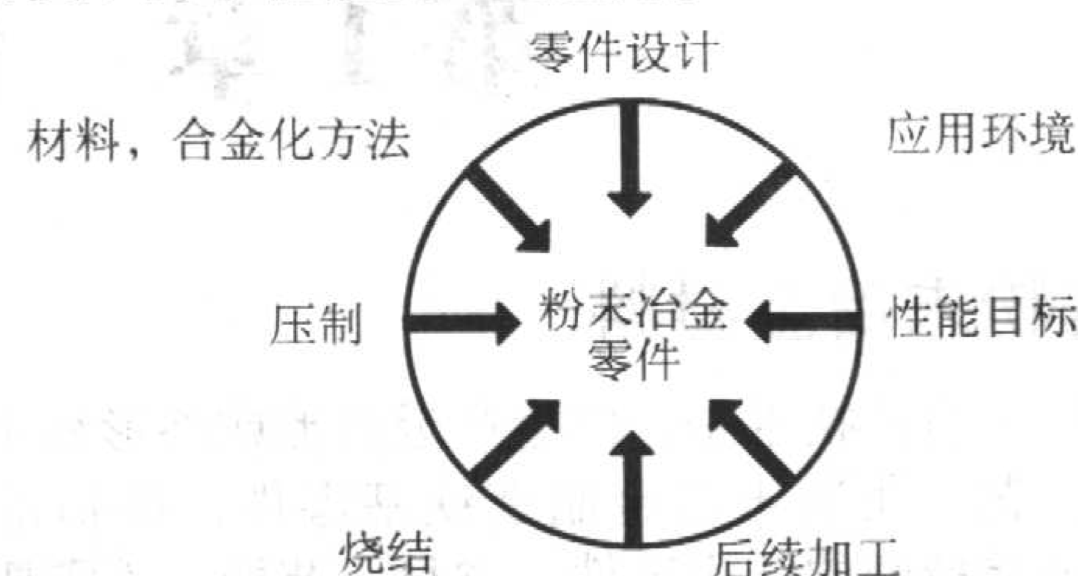
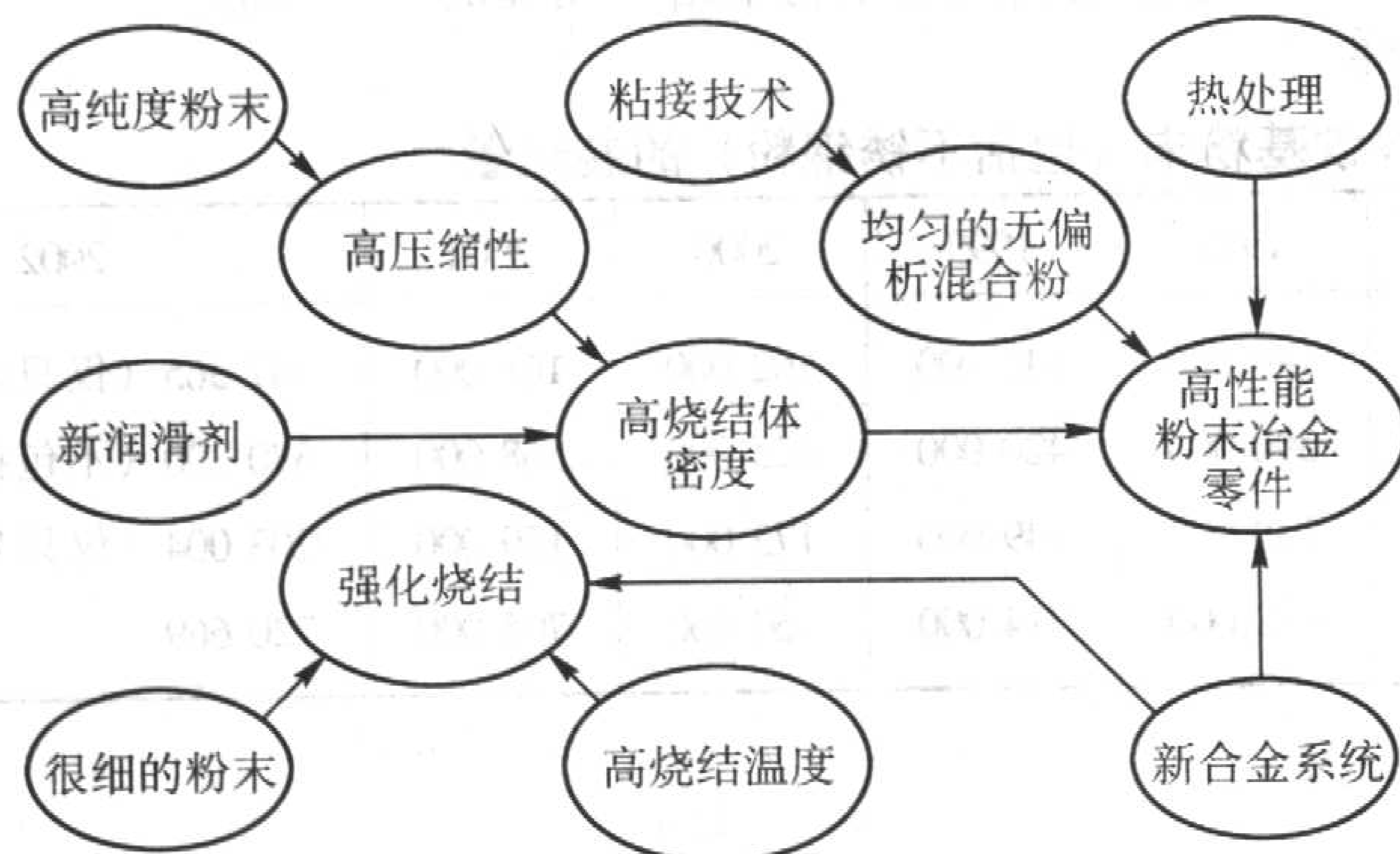
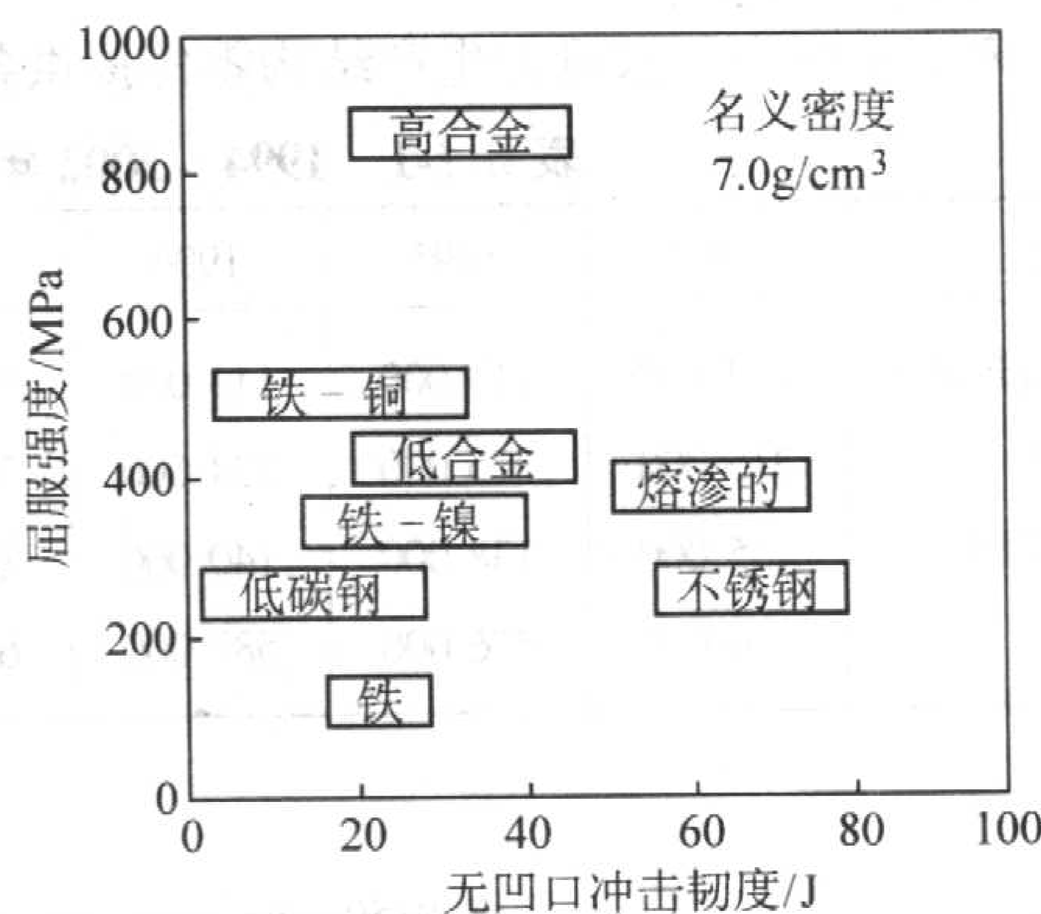


图 6.1-3 开发粉末冶金零件的“系统”方法



(a) 任选的工艺



(b) 改进强度与韧性的高合金化

图 6.1-4 制备高性能粉末冶金钢的一般方法

1.1 合金化方法

铁基粉末冶金中采用的主要合金化方法有四：

1）预混合合金化；
2）部分合金化（扩散合金化）；
3）预合金化；
4）混合合金化。

下面将对每一种合金化方法予以说明，并评述其优、缺点和生产工艺对材料的显微组织与性能的影响。除特别说明外，一般烧结都是在 1 120℃下进行的。

1.1.1 预混合粉法

这是铁基粉末冶金中最常采用的，生产费用最低的一种方法。它是将合金添加剂以元素状或铁合金，诸如 Fe_3P、Fe-Mn 或 Fe-Cr，混合于铁粉中。在将混合粉进行压制成形时，合金添加剂并没有与铁粉进行合金化，因此，预混合粉仍保持着基体铁粉的大部分压缩性。烧结时的合金化程度决定于在烧结温度下合金元素在铁中的扩散系数。形成的显微组织在化学组成与显微组织上可能是非均质的。

可用直接还原的还原铁粉或水雾化铁粉作为预混合粉的基体粉。达到预期力学性能所需的材料密度，一般决定了所用粉末的类型。通常，材料密度 ≤6.4 g/cm³ 时，可采用还原铁粉，对于材料密度 ≥6.7 g/cm³ 的零件适于采用水雾化铁粉。材料密度位于二者之间时，可使用二者中的任一种铁粉，至于选择哪一种铁粉，决定于零件的几何形状与可用压机的吨位大小。

1.1.2 部分合金化粉末

部分合金化粉末，也叫做扩散合金化粉末，是合金添加剂和基体元素铁粉或预合金化粉形成冶金结合的合金化粉末。这种粉末要将添加剂的扩散合金化程度，控制在添加剂与基体粉末既形成适当冶金结合，对基体粉末的压缩性又没有显著影响。

欧洲在出售各种各样的扩散合金化粉末，而在南、北美洲只有二种牌号的扩散合金化粉末在工业中得到了广泛应用。这二种牌号的粉末都是以高压缩性铁粉为基体粉，名义组成的含镍量虽不相同，但都含有 1.5%（质量分数）Cu 与 0.5%Mo（质量分数）。其中一种粉末的含 Ni 量为 2%（质量分数），另外一种粉末含 Ni 量为 4%（质量分数）。由部分合金化粉末制造的零件，其烧结态的显微组织很复杂，系由马氏体、贝氏体、细小的未溶解的珠光体、含有块状碳化物的富镍铁素体，以及弥散的富镍残留奥氏体区组成（图 6.1-5）。这样复杂的显微组织使之兼具高的抗拉强度与拉伸延性和优异的冲击能量值。

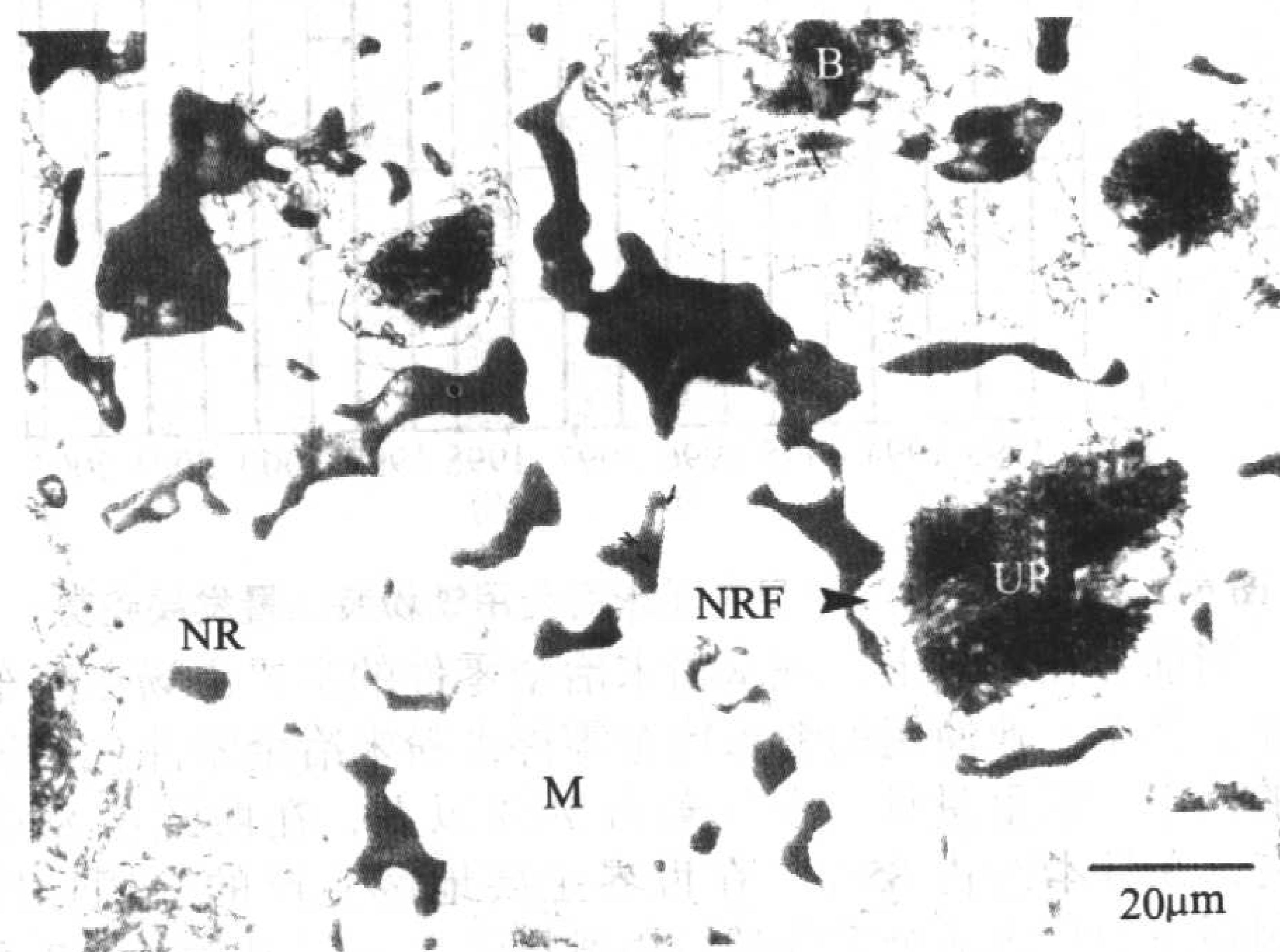


图 6.1-5 由部分合金化粉末 FD－0405 生产的零件的烧结态的显微组织

B—贝氏体；P—珠光体；UP—未溶解的珠光体；NR—富 Ni 区；NRF—富 Ni 铁素体；M—马氏体

1.1.3　预合金化粉末

在制造使用性能高的粉末冶金零件时，预合金化的低合金钢粉特别有用。为制成化学成分均一的粉末，在熔炼时就将配合好的钼、锰及镍加入铁水中；雾化后要进行处理，以保证生产的粉末非金属夹杂含量能符合最严格的技术要求。石墨状碳和预合金化粉的反应性优异，这使着烧结时能精确控制化合碳含量。

通过将合金选择、碳添加量及生产工艺条件进行适当组合，可满足对使用性能的各种技术要求。一般说来，预合金化粉末的压缩性不及预混合粉或部分合金化粉。可是，以钼为主要合金添加剂的预合金化粉末，其压缩性可与铁粉相比拟。

预合金化材料的显微组织均一和表观硬度均匀。和预混合粉、部分合金化粉及一些混合合金化粉不同，预合金化粉的合金化主要不是依靠烧结中的扩散过程。和预混合粉、部分合金化粉及混合预合金化粉一样，较高的烧结温度（>1 120℃）与较长的烧结保温时间（于烧结温度下保温时间长于 20 min）仅只影响显微组织中孔隙的数量和孔隙的大小与形状。烧结温度升高与烧结时间延长时，孔隙可能发生聚合；较小的孔隙可能减少和大孔隙长大。延长烧结时间与升高烧结温度还会导致圆化孔隙的数量增多。

预合金化材料的淬硬性决定于采用的合金化类型和合金元素的添加量。某些应用可能需要用预混合法补加合金化添加剂，以强化材料的淬硬性与力学性能。这类材料叫做混合合金。

1.1.4　混合合金化粉末

混合合金化粉系由添加的元素状粉或铁合金粉与预合金化或部分合金基体粉组成，以获得预期的化学组成。自从开发出高压缩性的，以钼为主要合金添加剂的预合金化粉末以来，广泛地用镍或铜作为预合金化粉的添加剂。这些预合金化粉还持别适合于添加高碳铁合金粉，以生产铬－钼钢、锰－钼钢及铬－锰－钼钢。在部分合金化粉末中添加元素状镍粉可获得更高的冲击性能。混合合金化粉的压缩性与淬硬性主要决定于使用的基体粉的压缩性与淬硬性。混合合金化材料的显微组织与表观硬度一般不均匀。通常，较高的烧结温度与较长的烧结保温时间可使合金添加剂扩散得较充分，并可得到较均一的显微组织。

1.2　铁基粉末冶金材料

北美是当今世界上铁基粉末冶金工业最发达的地区。现在，美国 MPIF（金属粉末工业联合会）制定与发布的 MPIF 标准 35“粉末冶金结构零件材料标准”是世界上最先进的粉末冶金材料标准，美国的 ASTM（美国材料试验协会）的 ASTM B 783 已全部改用 MPIF 的标识方法，标准内容完全相同。日本的 JIS Z 2550－2000（烧结金属材料－规格）已全部改用 ISO 5755 标准，而 ISO 5755 标准已基本上趋同于 MPIF 标准 35“粉末冶金结构零件材料标准。”因此，在下面主要介绍 MPIF 标准 35“粉末冶金结构零件材料标准”中规定的铁基粉末冶金材料的代号标识与各项物理－化学性能。关于日本的 JIS Z 2550－2000 标准可参见 ISO 5755 标准因为这些标准都要定期修订，使用者应注意查阅最新版本。在 MPIF 标准 35 中，用各种不同的前缀来标识铁基粉末冶金材料：F－铁；FC 表示铁表示铜合金或铜钢；FD 表示扩散合金化钢（部分合金化的）；FL 表示预合金化铁基材料，不包括不锈钢；FN 表示铁表示镍合金或镍钢；FS 表示铁表示硅合金；FX 表示渗铜铁或钢；FY 表示铁表示磷合金；SS 表示不锈钢（预合金化的）。

图 6.1-6 示材料标识例。标识 FN－0205－35（图 6.1-6a）表示的是，名义组成为 2%Ni（质量分数）、0.3%～0.6%化合碳（质量分数）的镍钢，其 0.2%残余变形屈服强度不得小于 240 MPa。前缀表示的是，由预混合制造的镍钢，前缀后的 02 表示添加的主要合金元素（镍）含量为 2%（质量分数）。05 表示材料的化合碳含量。不同化合碳含量的代号标识如下：

化合碳范围（质量分数）/%	代号标识
0～0.3	00
0.3～0.6	05①
0.6～0.9	08

① FL 材料（预合金化的）的标识 05 表示化合碳含量为 0.4%～0.7%（质量分数）。

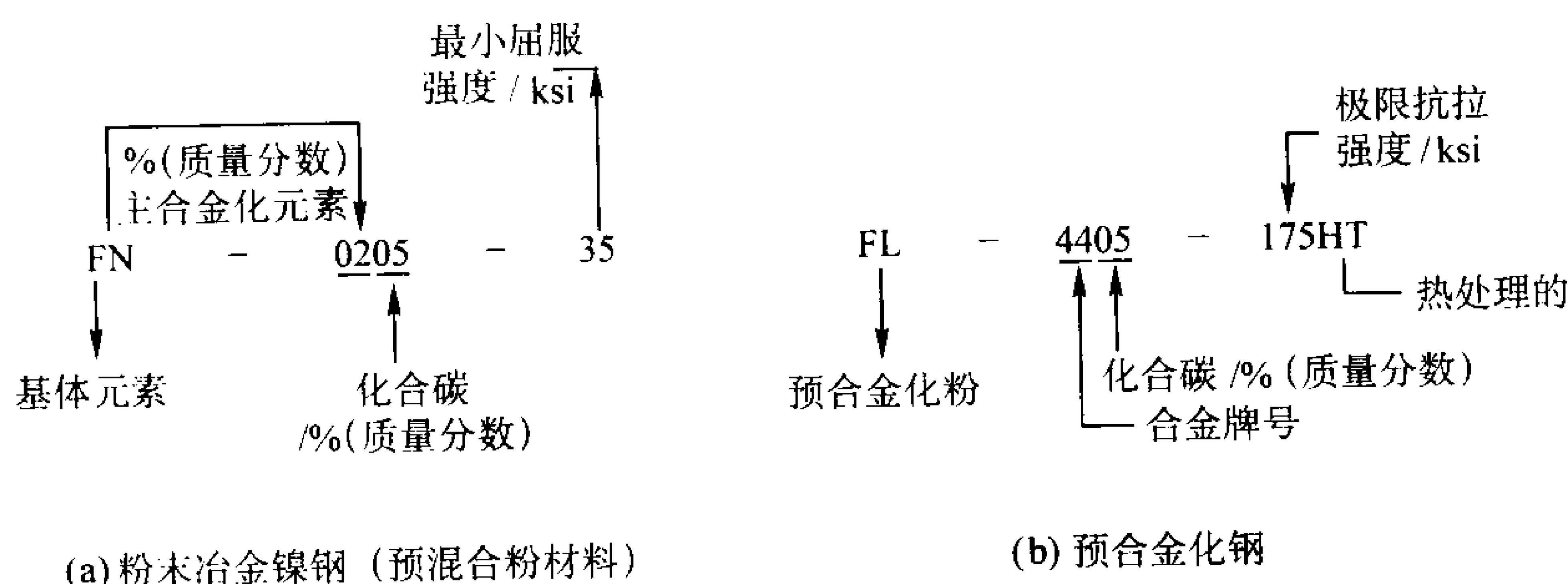
图 6.1-6b 的标识 FL－4405－175HT 表示的是，经淬火－硬化与回火的化合碳含量为 0.4%～0.7%（质量分数）的预合金化钢，其极限抗拉强度不得低于 1 210 MPa。

对于烧结态材料，材料标识后缀表示的是，0.2%残余变形的屈服强度不小于若干 Ksi。例如，FC－0208－50 表示的是，由预混合粉制造的铜钢，其名义组成为 2%Cu（质量分数），化合碳含量为 0.6%～0.9%（质量分数），其残余变形 0.2%时的屈服强度不得小于 340 MPa（50 ksi）。

对于热处理的材料，材料标识后缀表示的是，极限抗拉强度不得小于若干 ksi。例如，FN－0205－130HT 表示的是，名义组成为 2%Ni（质量分数），化合碳含量为 0.3%～0.6%（质量分数），其极限抗拉强度不得小于 900 MPa（130 ksi）。

表 6.1-3 示依据 MPIF 标识代码，由元素粉末混合粉制作的铁基粉末冶金零件材料的化学组成。

表 6.1-4 示依据 MPIF 标识代码，由预合金化粉制作的铁基粉末冶金零件材料的化学组成。



(a) 粉末冶金镍钢（预混合粉材料）　(b) 预合金化钢

图 6.1-6　铁基粉末冶金材料标识例

表 6.1-3 由元素粉末预混合粉生产的铁基烧结材料的化学组成与标识代码

（来源于 MPIF 标准 35）

(1) 烧结铁与烧结碳钢的前缀（F）与化学组成（质量分数）/%①

材料牌号	Fe	C
F-0000	97.7~100	0~0.3
F-0005	97.4~99.7	0.3~0.6
F-0008	97.1~99.4	0.6~0.9

(2) 烧结铁铜合金与铜钢的前缀（FC）与化学组成（质量分数）/%②

材料牌号	Fe	Cu	C
FC-0200	93.8 ~98.5	1.5~3.9	0.0~0.3
FC-0205	93.5~98.2	1.5~3.9	0.3~0.6
FC-0208	93.2~97.9	1.5~3.9	0.6~0.9
FC-0505	91.4~95.7	4.0~6.0	0.3~0.6
FC-0508	91.1~95.4	4.0~6.0	0.6~0.9
FC-0808	88.1~92.4	7.0~9.0	0.6~0.9
FC-1000	87.2~90.5	9.5~10.5	0.0~0.3

(3) 烧结铁-镍合金与烧结镍钢的前缀（FN）与化学组成（质量分数）/%①

材料牌号	Fe	Ni	C	Cu
FN-0200	92.2~99.0	1.0~3.0	0.0~0.3	0.0~2.5
FN-0205	91.9~98.7	1.0~3.0	0.3~0.6	0.0~2.5
FN-0208	91.6~98.4	1.0~3.0	0.6~0.9	0.0~2.5
FN-0405	89.9~96.7	3.0~5.5	0.3~0.6	0.0~2.0
FN-0408	89.6~96.4	3.0~5.5	0.6~0.9	0.0~2.0

(4) 由扩散合金化粉生产的铁基材料的前缀（FD）与化学组成（质量分数）/%②

材料牌号	Fe	C	Ni	Cu	Mo
FD-0205	93.15~96.45	0.3~0.6	1.55~1.95	1.3~1.7	0.4~0.6
FD-0208	92.85~96.15	0.6~0.9	1.55~1.95	1.3~1.7	0.4~0.6
FD-0405	90.70~94.40	0.3~0.6	3.60~4.40	1.3~1.7	0.4~0.6
FD-0408	90.40~94.10	0.6~0.9	3.60~4.40	1.3~1.7	0.4~0.6

(5) 烧结渗铜铁与渗铜钢的前缀（FX）与化学组成（质量分数）/%①

材料牌号	Fe	Cu	C③
FX-1000	82.8~92.0	8.0~14.9	0~0.3
FX-1005	82.5~91.7	8.0~14.9	0.3~0.6
FX-1008	82.2~91.4	8.0~14.9	0.6~0.9
FX-2000	72.7~85.0	15.0~25.0	0~0.3
FX-2005	72.4~84.7	15.0~25.0	0.3~0.6
FX-2008	72.1~84.4	15.0~25.0	0.6~0.9

(6) 软磁合金的前缀（F、FY、FS、FN）与化学组成（质量分数）/%

材料牌号	Ni	Si	P	C	O	N	Fe
F-0000	—	—	—	0.00~0.03	0.00~0.01	0.00~0.01	余量
FY-4500	—	—	0.40~0.45	0.00~0.03	0.00~0.10	0.00~0.02	余量
FY-8000	—	—	0.75~0.85	0.00~0.03	0.00~0.10	0.00~0.02	余量
FS-0300	—	2.7~3.3	—	0.00~0.03	0.00~0.10	0.00~0.01	余量
FN-5000	46~51	—	—	0.00~0.02	0.00~0.10	0.00~0.01	余量

① 其他元素（包括为了特殊目的而添加的微量元素）总量最大为2.0%。
② 其他元素（包括为了特殊目的而添加的微量元素）总量最大为0.2%。
③ 可只根据铁相来估计化合碳。

表 6.1-4 由预合金化粉生产的铁基粉末冶金材料的化学组成与标识代码

（来源于 MPIF 标准 35）

（1）烧结低合金钢的前缀（FL、FLN、FLNC）与化学组成（质量分数）/%[①]

材料牌号	Fe	C	Ni	Mo	Cu
FL-4205	95.90~98.75	0.4~0.7	0.35~0.55	0.50~0.85	—
FL-4405	96.35~98.85	0.4~0.7	—	0.75~0.95	—
FL-4605	94.20~97.50	0.4~0.7	1.70~2.00	0.40~1.10	—
FLN-4205	93.95~97.76	0.4~0.7	1.35~2.50[②]	0.49~0.85	—
FLN2-4405	93.35~97.95	0.4~0.7	1.00~3.00	0.65~0.95	—
FLN4-4405	91.35~95.95	0.4~0.7	3.00~5.00	0.65~0.95	—
FLN6-4405	89.35~93.95	0.4~0.7	5.00~7.00	0.65~0.95	—
FLNC-4405	90.35~96.95	0.4~0.7	1.00~3.00	0.65~0.95	1.0~3.0

（2）烧结硬化钢的前缀（FLN、FLC、FLNC）与化学组成（质量分数）/%[①]

材料牌号	Fe	C	Ni	Mo	Cu
FLN2-4408	93.15~97.75	0.6~0.9	1.00~3.00	0.65~0.95	—
FLN4-4408	91.15~95.75	0.6~0.9	3.00~5.00	0.65~0.95	—
FLN6-4408	89.15~93.75	0.6~0.9	5.00~7.00	0.65~0.95	—
FLN-4608	91.00~93.41	0.6~0.9	3.6~5.0[③]	0.39~1.10	—
FLC-4608	91.00~96.41	0.6~0.9	1.60~2.00	0.39~1.10	1.0~3.0
FLC-4908	92.40~95.10	0.6~0.9	—	1.30~1.70	1.0~3.0
FLNC-4408	90.15~96.75	0.6~0.9	1.00~3.00	0.65~0.95	1.0~3.0

（3）烧结不锈钢-300 系列合金的前缀（SS）与化学组成（质量分数）/%[①]

材料牌号	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	S	C	P	Mo	N
SS-303N1，N2	余量	17.0~19.0	8.0~13.0	0.0~2.0	0.0~1.0	0.15~0.30	0.0~0.15	0.0~0.20	—	0.20~0.6
SS-303L	余量	17.0~19.0	8.0~13.0	0.0~2.0	0.0~1.0	0.15~0.30	0.0~0.03	0.0~0.20	—	0.00~0.03
SS-304N1，N2	余量	18.0~20.0	8.0~12.0	0.0~2.0	0.0~1.0	0.0~0.03	0.0~0.08	0.0~0.045	—	0.20~0.60
SS-304L	余量	18.0~20.0	8.0~12.0	0.0~2.0	0.0~1.0	0.0~0.03	0.0~0.03	0.0~0.045	—	0.00~0.03
SS-316N1，N2	余量	16.0~18.0	10.0~14.0	0.0~2.0	0.0~1.0	0.0~0.03	0.0~0.08	0.0~0.045	2.0~3.0	0.00~0.60
SS-316L	余量	16.0~18.0	10.0~14.0	0.0~2.0	0.0~1.0	0.0~0.03	0.0~0.03	0.0~0.045	2.0~3.0	0.00~0.03

（4）烧结不锈钢-400 系列合金的前缀（SS）与化学组成（质量分数）/%[①]

材料牌号	Fe	Cr	Mn	Si	S	C	P	Mo	N	Nb
SS-409L	余量	10.5~11.75	0.0~1.0	0.0~1.0	0.00~0.03	0.00~0.03	0.00~0.04	—	0.00~0.03	8XC~0.80
SS-410	余量	11.5~13.5	0.0~1.0	0.0~1.0	0.00~0.03	0.00~0.25	0.00~0.04	—	0.20~0.60	—
SS-410L	余量	11.5~13.5	0.0~1.0	0.0~1.0	0.00~0.03	0.00~0.03	0.00~0.04	—	0.00~0.03	—
SS-430N2	余量	16.0~18.0	0.0~1.0	0.0~1.0	0.00~0.03	0.00~0.08	0.00~0.04	—	0.20~0.60	—
SS-430L	余量	16.0~18.0	0.0~1.0	0.0~1.0	0.00~0.03	0.00~0.03	0.00~0.04	—	0.00~0.03	—
SS-434N2	余量	16.0~18.0	0.0~1.0	0.0~1.0	0.00~0.03	0.00~0.08	0.00~0.04	0.75~1.25	0.20~0.60	—
SS-434L	余量	16.0~18.0	0.0~1.0	0.0~1.0	0.00~0.03	0.00~0.03	0.00~0.04	0.75~1.25	0.00~0.03	—

① 其他元素（包括为了特殊目的而添加的微量元素）总量最大为 2.0%。

② 至少混入有 1%元素镍粉。

③ 至少添加了 2%元素镍粉。

1.2.1 预混合粉制作的铁基粉末冶金材料

铁基粉末冶金工业广泛采用预混合粉为原料粉生产铁基粉末冶金材料。鉴于通常使用的基体粉末实际上不含碳，为使生产粉末冶金材料具有要求的含碳量，预混合粉中都添加有适量的石墨粉。为有利于压制成形初始阶段的颗粒重排，减小压制过程中粉末颗粒之间和粉末颗粒与模具零件（阴模壁、芯棒及模冲）之间的摩擦及便于压坯脱模，预混合粉中还添加有润滑剂。润滑剂的加入量为 0.5%（质量分数），有时大于 1%（质量分数），这取决于零件的几何形状、材料密度及压坯与阴模壁、芯棒 接触界面处的表面面积。通常，润滑剂的加入量为 0.75%（质量分数）。一般使用的润滑剂是硬脂酸的金属盐（例如，硬脂酸锌）或白蜡（EBS）。这些润滑剂都是白色固体，比重计密度约为 1 g/cm^3。鉴于它们的密度比铁低，一般添加量约为 0.75%（质量分数）时，在混合粉中占有的体积分数约为 5.5%。在混合粉于高压下压制成形时，这一点特别重要。

预混合粉中的各种粉末都具有不同的粒度与密度，在运送和输送到阴模型腔的过程中，预混合粉对扬尘和偏聚特别敏感。在粉末冶金零件的生产过程中，产生扬尘与偏聚的机会特别多。偏聚导致化学组成的变化，将使由预混合粉成形的零件生坯与烧结体的性能产生波动。若将预混合粉进行粘结剂处理时，可显著减小混合粉的扬尘与偏聚倾向。经粘结剂处理的混合粉，除减小扬尘与偏聚外，还可改善粉末的流动性与压制成形时的装粉特性。从而使零件压坯截面的密度比较一致，并可改进对零件质量的控制。

（1）烧结铁与烧结碳钢

其化学组成见表6.1-3。烧结铁（F－0000）用于制造轻载荷结构应用和需要自润滑的结构零件。这些材料的化合碳含量为0～0.3%。（质量分数）。实际上，使用的烧结铁零件往往不含碳，特别是零件材料密度较高时，有时是为了利用其软磁性能。

化合碳含量为0.3%～0.6%（质量分数）的烧结碳钢（F－0005），具有中等强度与表观硬度。它们用于需要这些性能和进行切削加工的场合。

和F－0005材料相比，含碳量较高的烧结碳钢（F－0008）的强度中等偏高，但切削加工比较困难。烧结态碳钢具有铁素体/珠光体显微组织。F－0005与F－0008烧结钢都可进行热处理，以增高抗拉强度，改进表观硬度及增强耐磨性。烧结碳钢热处理后的显微组织为马氏体。表6.1-5汇总了各种烧结碳钢的物理－力学性能。

表6.1-5 烧结铁和烧结碳钢的物理－力学性能

材料牌号	最小值（A）		标准值（B）											
	最小强度（A）（E）		拉伸性能			弹性常数		无凹口锤式冲击能量 /J	抗弯强度 /MPa	压缩屈服强度（0.1%）/MPa	洛氏硬度		疲劳极限（90%存活率）/MPa	密度 /g·cm⁻³
	屈服 /MPa	极限 /MPa	极限强度 /MPa	屈服强度（0.2%）/MPa	伸长率（25.4 mm）/%	弹性模量 /GPa	泊松比				宏观（表观）	微观（换算的）		
F－0000－10	70		120	90	1.5	105	0.25	4	250	110	HRF40	N/A	46	6.1
－15	100		170	120	2.5	120	0.25	8	340	120	60		65	6.7
－20	140		260	170	7.0	160	0.28	47	660	130	80		99	7.3
F－0005－15	100		170	120	<1.0	105	0.25	4	330	125	HRB25	N/A	60	6.1
－20	140		220	160	1.0	115	0.25	5	440	160	40		80	6.6
－25	170		260	190	1.5	135	0.27	7	520	190	55		100	6.9
F－0005－50HT		340	410	（D）	<0.5	115	0.25	4	720	300	HRC20	HRC58	160	6.6
－60HT		410	480		<0.5	130	0.27	5	830	360	22	58	190	6.8
－70HT		480	550		<0.5	140	0.27	5	970	420	25	58	220	7.0
F－0008－20	140		200	170	<0.5	85	0.25	3	350	190	HRB35	N/A	80	5.8
－25	170		240	210	<0.5	110	0.25	4	420	210	50		100	6.2
－30	210		290	240	<1.0	115	0.25	5	510	210	60		120	6.6
－35	240		390	260	1.0	140	0.27	7	690	250	70		170	7.0
F－0008－55HT		380	450	（D）	<0.5	115	0.25	4	690	480	HRC22	HRC60	180	6.3
－65HT		450	520		<0.5	115	0.25	5	790	550	28	60	210	6.6
－75HT		520	590		<0.5	135	0.27	6	900	620	32	60	240	6.9
－85HT		590	660		<0.5	150	0.27	7	1000	690	35	60	280	7.1

注：（A）后缀数字代表最小强度值（psi）；烧结态为屈服强度，热处理态为极限拉伸强度；（B）力学性能数据来源于实验室制备的，在工业生产条件下烧结的试样；（D）对于热处理过的材料，屈服强度和极限拉伸强度大体上相等；（E）热处理（HT）材料的回火温度为176.67℃。N/A：不适用。

为延长使用时间，封闭连通孔隙度及增高压缩屈服强度、表观硬度及耐磨性，烧结碳钢往往进行水蒸气处理。可是，水蒸气处理显著减低抗拉强度。

（2）烧结铁-铜合金与烧结铜钢

MPIF标准35的烧结铁-铜合金与烧结铜钢的化学组成见表6.1-3。

铁基烧结材料中添加铜是为了增高强度、表观硬度及耐磨性。烧结铜钢（FC－0205与FC－0208）适用于中等强度结构应用。化合碳含量大于0.5%（质量分数的铜钢比化合碳含量较低者难以切削加工。烧结态铜钢的显微组织为铁素体/珠光体。

烧结铜钢可进行热处理，以增高强度、表观硬度及耐磨性。表6.1-6汇总了各种烧结铜钢的物理－力学性能。

烧结铜钢热处理后显微组织为马氏体（图6.1-7）。不能进行热处理时，可采用较高的含铜量来增高耐磨性。

表 6.1-6　烧结铁铜合金和烧结铜钢的物理－力学性能

材料牌号	最小值（A）		标准值（B）											
	最小强度（A）（E）		拉伸性能			弹性常数		无凹口锤式冲击能量/J	抗弯强度/MPa	压缩屈服强度（0.1%）/MPa	洛氏硬度		疲劳极限（90%存活率）/MPa	密度/g·cm^{-3}
	屈服 MPa	极限 MPa	极限强度/MPa	屈服强度（0.2%）/MPa	伸长率（25.4 mm）/%	弹性模量/GPa	泊松比				宏观（表观）	微观（换算的）		
FC－0200－15	100		170	140	1.0	95	0.25	6	310	120	HRB11	N/A	70	6.0
－18	120		190	160	1.5	115	0.25	7	350	140	18		72	6.3
－21	140		210	180	1.5	115	0.25	7	390	160	26		80	6.6
－24	170		230	200	2.0	135	0.27	8	430	180	36		87	6.9
FC－0205－30	210		240	240	＜1.0	95	0.25	＜3	410	240	HRB37	N/A	90	6.0
－35	240		280	280	＜1.0	115	0.25	4	520	280	48		100	6.3
－40	280		340	310	＜1.0	120	0.25	7	660	310	60		140	6.7
－45	310		410	340	＜1.0	150	0.27	10	790	340	72		210	7.1
FC－0205－60HT		410	480	（D）	＜0.5	110	0.25	3	660	390	HRC19	HRC58	190	6.2
－70HT		480	550		＜0.5	105	0.25	5	760	490	25	58	210	6.5
－80HT		550	620		＜0.5	130	0.27	6	830	590	31	58	230	6.8
－90HT		620	690		＜0.5	140	0.27	7	930	660	36	58	260	7.0
FC－0208－30	210		240	240	＜1.0	85	0.25	＜3	410	280	HRB50	N/A	90	5.8
－40	280		340	310	＜1.0	115	0.25	3	620	310	61		120	6.3
－50	340		410	380	＜1.0	120	0.25	7	860	340	73		160	6.7
－60	410		520	450	＜1.0	155	0.28	9	1 070	380	84		230	7.2
FC-0208－50HT		340	450	（D）	＜0.5	105	0.25	3	660	400	HRC20	HRC60	170	6.1
－65HT		450	520		＜0.5	120	0.27	5	760	500	27	60	210	6.4
－80HT		550	620		＜0.5	130	0.27	6	900	630	35	60	240	6.8
－95HT		660	720		＜0.5	150	0.27	7	1 030	720	43	60	280	7.1
FC－0505－30	210		300	250	＜0.5	85	0.25	4	530	340	HRB51	N/A	114	5.8
－40	280		400	320	＜0.5	115	0.25	6	700	370	62		152	6.3
－50	340		490	390	＜1.0	120	0.25	7	850	400	72		186	6.7
FC－0508－40	280		400	340	＜0.5	90	0.25	4	690	400	HRB60	N/A	152	5.9
－50	340		470	410	＜0.5	115	0.25	5	830	430	68		179	6.3
－60	410		570	480	＜1.0	130	0.27	6	1 000	470	80		217	6.8
FC－0808－45	310		380	340	＜0.5	95	0.27	4	590	430	HRB65	N/A	144	6.0
FC－1000－20	140		210	180	＜1.0	95	0.27	5	370	230	HRB15	N/A	80	6.0

注：（A）、（B）、（D）、（E）及 N/A 同表 6.1-5。

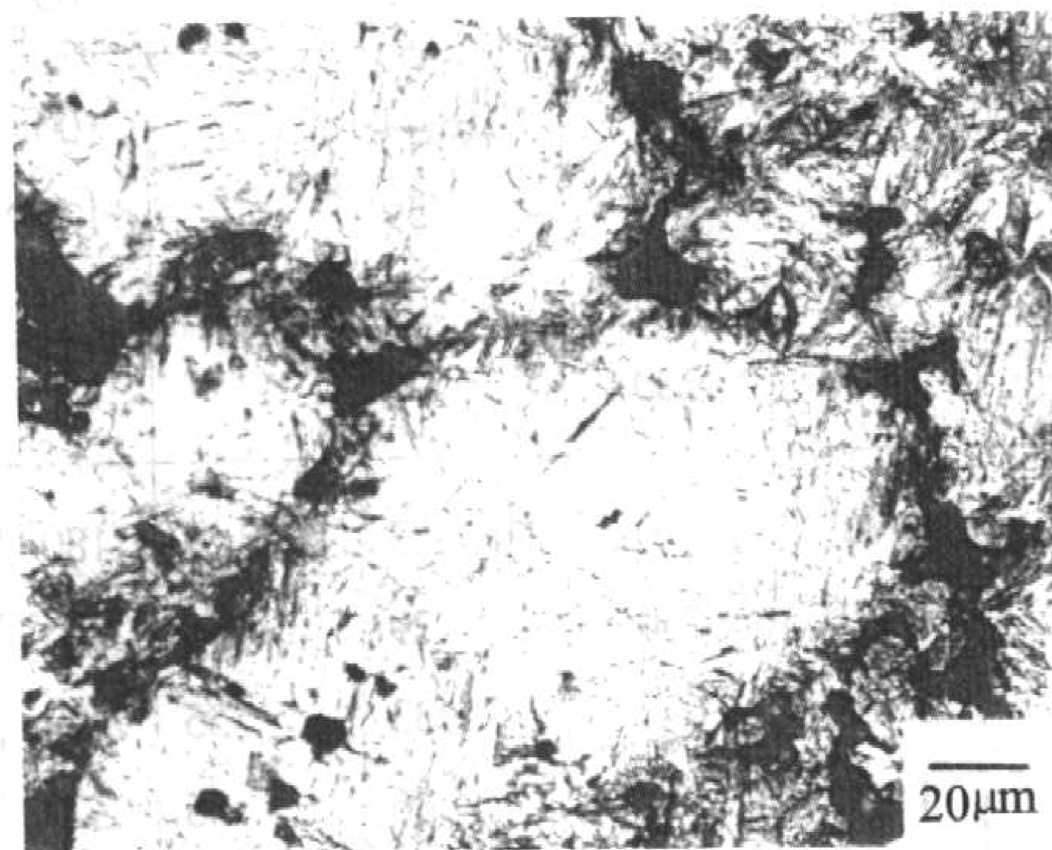


图 6.1-7　淬火－硬化的与回火的烧结铜钢（FC－0208）的回火马氏体显微组织

铜于 1 082℃熔化，在铜粉颗粒原位形成孔隙。预混合粉中加入的铜粉一般为－270 目（≤53 μm）。这和预混合粉中的镍粉的粒度（8 μm）相比是相当粗的。因此，烧结铜钢的孔隙结构和由预混合粉生产的镍钢有相当大的差异。含铜量为 2%（质量分数）的烧结铜钢，通常没有或只有少量未溶解的铜。含铜量较高时，可看到单独的铜相。铜相的形成表明材料的加热温度是否超过了 1 082℃（图 6.1-8）。当铜从固溶体沉淀出时，铜的形状与分布有相当大的差异。铜不再是孤立的颗粒状，通常是沿着晶界分布和充填小孔隙（图 6.1-9）。

（3）烧结铁－镍合金与烧结镍钢

MPIF 标准 35 中的烧结铁－镍合金与烧结镍钢的化学组成见表 6.1-3。

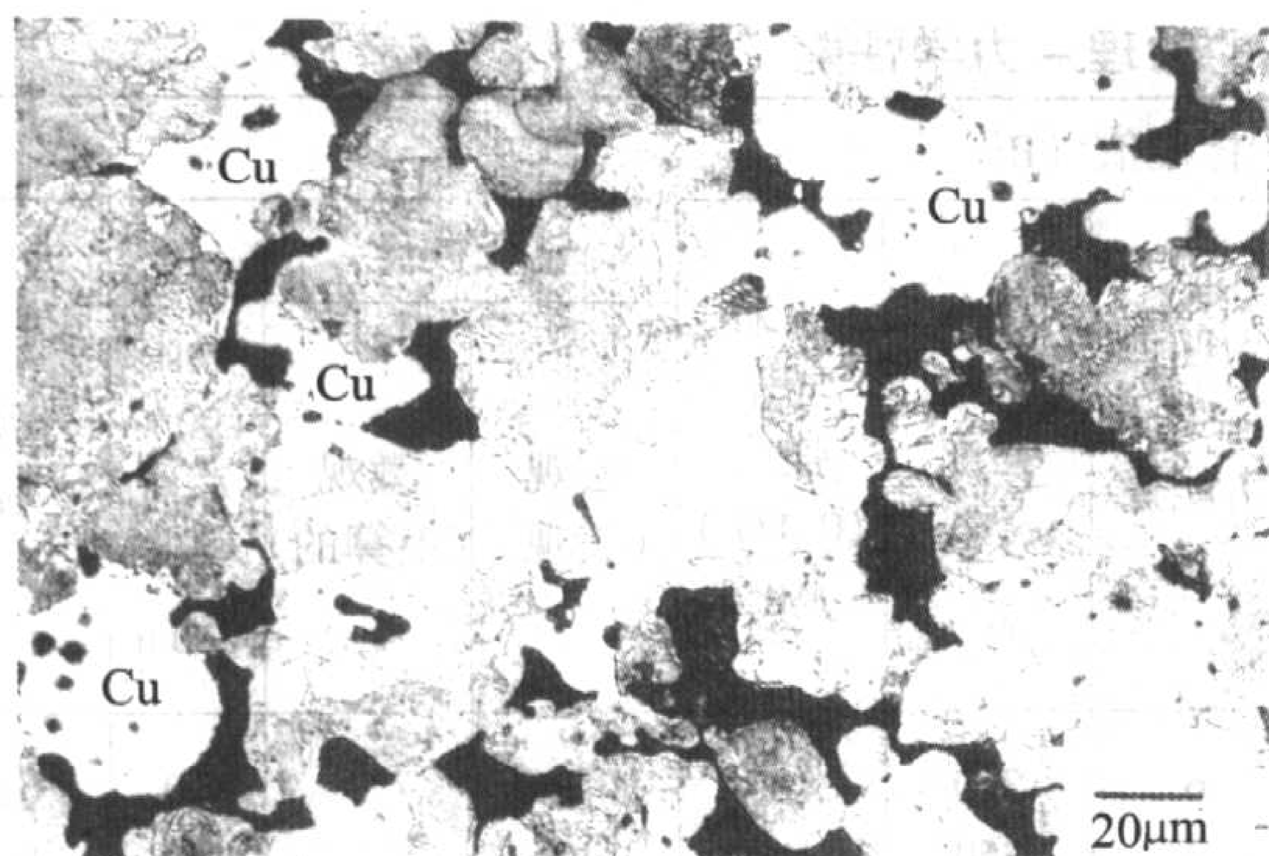


图 6.1-8 烧结时，温度未达到 1 082℃的烧结铜钢（FC－0508）中的游离铜

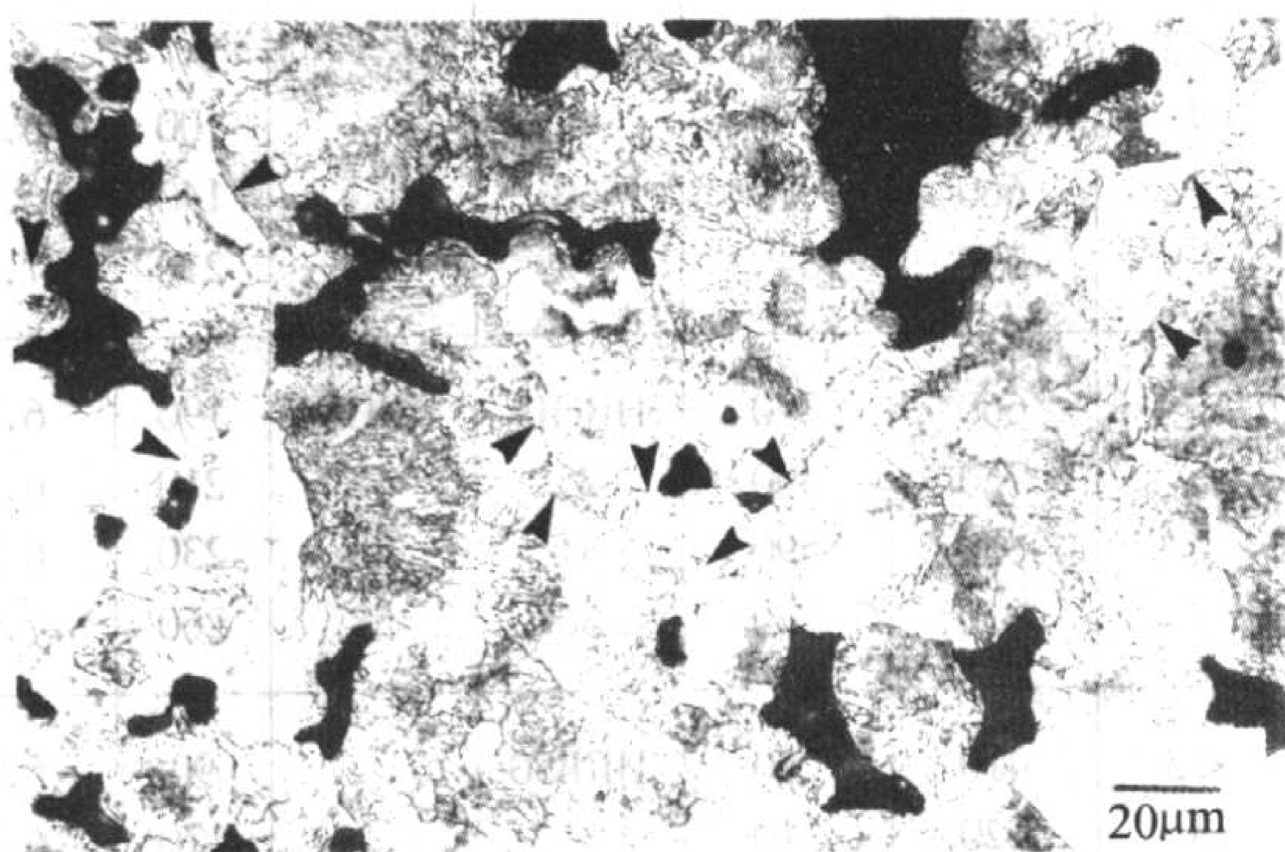


图 6.1-9 烧结铜钢（FC－0508）中的从固溶体中沉淀出的游离铜（见箭头）

生产烧结镍钢用的预混合粉一般含镍量为 2%～4%（质量分数）。在常规烧结温度 1 120℃下烧结时，镍的扩散速率较慢。这些材料的烧结体，特别是热处理后，其显微组织中含有富镍区（图 6.1-10），可显著增高材料的韧性。烧结镍钢主要用于，可进行热处理的，需要兼具强度、耐磨性及良好冲击韧性的结构零件。各种烧结镍钢的力学性能见表 6.1-7。



图 6.1-10 烧结镍钢（FN－0208）淬火-硬化与回火后，回火马氏体组织中的富镍区（NR）

（4）铁基烧结软磁材料

MPIF 标准 35 中的烧结铁基软磁材料的化学组成见表 6.1-3。

用粉末冶金生产的铁基软磁合金在 MPIF 标准中有 4 种，Fe、Fe－P、Fe－Si 及 Fe－Ni 合金。除 Fe－Ni 合金系材料是用预合金化合金粉末生产外，其它 3 种材料都是用预混合粉生产的。预混合粉系由以纯铁粉为基体或添加以铁合金粉（作为磷与硅的来源）组成。对于软磁合金来说，碳是一种有害的合金元素。零件材料的密度与磁感应强度直接相关，材料密度越高，其产生的磁感应强度就越大。矫顽力与磁导率都对烧结条件与间隙杂质敏感。烧结温度越高与杂质含量越少，矫顽力就越小，磁导率就越高。

表 6.1-7 烧结铁镍合金和烧结镍钢的物理－力学性能

材料牌号	最小值（A）最小强度（A）（E）屈服 /MPa	最小值（A）最小强度（A）（E）极限 /MPa	标准值（B）拉伸性能 极限强度 /MPa	拉伸性能 屈服强度（0.2%）/MPa	拉伸性能 伸长率（25.4 mm）/%	弹性常数 弹性模量 /GPa	弹性常数 泊松比	无凹口锤式冲击能量 /J	抗弯强度 /MPa	压缩屈服强度（0.1%）/MPa	洛氏硬度 宏观（表观）	洛氏硬度 微观（换算的）	疲劳极限（90%存活率）/MPa	密度 /g·cm⁻³
FN－0200 －15	100		170	120	3.0	115	0.25	14	340	110	HRF 55		70	6.6
－20	140		240	170	5.0	140	0.27	27	550	120	75	N/A	91	7.0
－25	170		280	210	10.0	160	0.28	68	720	140	80		103	7.3
FN－0205 －20	140		280	170	1.5	115	0.25	8	450	170	HRB 44		100	6.6
－25	170		340	210	2.5	135	0.27	16	690	210	59	N/A	120	6.9
－30	210		410	240	4.0	155	0.28	28	860	240	69		150	7.2
－35	240		480	280	5.5	170	0.28	46	1 030	280	78		180	7.4
FN－0205 －80HT		550	620		<0.5	115	0.25	5	830	410	HRC 23	HRC 55	180	6.6
－105HT		720	830		<0.5	135	0.27	6	1 110	550	29	55	240	6.9
－130HT		900	1 000	（D）	<0.5	150	0.27	8	1 310	690	33	55	290	7.1
－155HT		1 070	1 100		<0.5	155	0.28	9	1 480	830	36	55	320	7.2
－180HT		1 240	1 280		<0.5	170	0.28	13	1 720	970	40	55	370	7.4

续表 6.1-7

材料牌号	最小值（A）		标准值（B）											
	最小强度（A）（E）		拉伸性能			弹性常数		无凹口锤式冲击能量/J	抗弯强度/MPa	压缩屈服强度（0.1%）/MPa	洛氏硬度		疲劳极限（90%存活率）/MPa	密度/$g\cdot cm^{-3}$
	屈服	极限	极限强度/MPa	屈服强度（0.2%）/MPa	伸长率（25.4 mm）/%	弹性模量/GPa	泊松比				宏观（表观）	微观（换算的）		
	MPa													
FN－2008－30	210		310	240	1.5	120	0.25	7	590	240	HRB63		110	6.7
－35	240		380	280	1.5	135	0.27	11	720	280	71		140	6.9
－40	280		480	310	2.0	150	0.27	15	900	310	77	N/A	170	7.1
－45	310		550	340	2.5	160	0.28	22	1 070	340	83		190	7.3
－50	340		620	380	3.0	170	0.28	28	1 170	380	88		220	7.4
FN－0208－80HT		550	620		<0.5	120	0.25	5	830	680	HRC26	HRC57	200	6.7
－105HT		720	830		<0.5	135	0.27	6	1 030	850	31	57	260	6.9
－130HT		900	1 000	（D）	<0.5	140	0.27	7	1 280	940	35	57	320	7.0
－155HT		1 070	1 170		<0.5	155	0.28	9	1 520	1 120	39	57	370	7.2
－180HT		1 240	1 340		<0.5	170	0.28	11	1 720	1 300	42	57	430	7.4
FN－0405－25	170		280	210	<1.0	105	0.25	6	450	230	HRB49		100	6.5
－35	240		410	280	3.0	140	0.27	20	830	280	71	N/A	150	7.0
－45	310		620	340	4.5	170	0.28	45	1 210	310	84		220	7.4
FN－0405－80HT		550	590		<0.5	105	0.25	5	790	460	HRC19	HRC55	180	6.5
－105HT		720	760		<0.5	130	0.27	7	1 000	610	25	55	230	6.8
－130HT		900	930	（D）	<0.5	140	0.27	9	1 380	710	31	55	290	7.0
－155HT		1 070	1 100		<0.5	160	0.28	13	1 690	850	37	55	340	7.3
－180HT		1 240	1 280		<0.5	170	0.28	18	1 930	910	40	55	390	7.4
FN－0408－35	240		310	280	1.0	105	0.25	5	520	260	HRB67		110	6.5
－45	310		450	340	1.0	135	0.27	10	790	340	78	N/A	160	6.9
－55	380		550	410	1.0	155	0.28	15	1 030	410	87		190	7.2

注：（A）、（B）、（D）及 N/A 同表 6.1-5 注；（E）热处理（HT）材料的回火温度为 260℃。

铁基烧结软磁材料的密度为 6.6～7.5 g/cm³，大部分大于 7.0 g/cm³。当材料密度大于 7.18 g/cm³ 时，通常是用压制－预烧结－复压－烧结工艺生产的。磁性能对烧结气氛组成与烧结温度都很敏感。对于给定密度，为改进材料的磁性能，生产工艺的任何变化都会影响材料的力学强度。

对于铁基烧结软磁材料，其后缀表示的不是屈服强度或抗拉强度，而是最大矫顽力（Oe 值的 10 倍）；字母表示的是最小密度值，如下：

字母代号	最小密度/$g\cdot cm^{-3}$
U	6.5
V	6.7
W	6.9
X	7.1
Y	7.3
Z	7.4

例如，最小密度为 6.98 g/cm³ 和矫顽力为 2.3Oe 的纯铁材料，其表示方法为 F－0000－23W。最小密度为 7.1 g/cm³ 和矫顽力为 2.00e 的铁－0.45%P（质量分数）的 Fe－P 合金的表示方法为 FY－4500－20X。

铁基烧结软磁材料的磁性能与物理-力学性能见表 6.1-8。

铁基烧结软磁材料的典型显微组织是单相组织，由粗大的等轴晶粒的铁素体组成。烧结温度越高和烧结时间越长，晶粒的平均尺寸就越大和孔隙越圆化。显微组织的这二个特征展现的范围越大，就表明材料的磁性能越好。微观组织中不应有第二相（诸如珠光体或未固溶的铁合金颗粒）的任何痕迹。

软磁合金主要利用的是其在 DC 磁场中的磁感应特性。铁基烧结软磁材料烧结后一般不需要进行退火。一些后续作业，诸如复压或水蒸气处理，可能减低磁性能。烧结纯铁与烧结 Fe－P 合金也可用于需要延性与冲击能量高的结构零件。由于这些材料不含碳，因此，不能进行淬火与回火处理，但可通过涂覆与水蒸气处理来改进其表面的耐磨性。

1.2.2　渗铜铁与渗铜钢

MPIF 的各种渗铜铁与渗铜钢的化学组成见表 6.1-3。

熔渗是一种用熔点比基体材料低的金属或合金充填材料中的连通孔隙的生产工艺。借助毛细管力将熔点较低的金属或合金吸入孔隙中（图 6.1-11）。熔渗剂一般是含铁、锌及锰的铜合金。可将熔渗剂块置于粉末压坯的顶部或底部，或同时置于顶部与底部。熔渗剂的质量是依据压坯的连通孔隙度的容积计算的。可采用一步或二步熔渗工艺。一步熔渗工艺是，在零件压坯烧结的同时进行熔渗。在这种场合，在压坯于烧结炉内到达烧结带之前，必须将含有的润滑剂烧除干

表 6.1-8 铁基烧结软磁材料的磁性能与物理-力学性能

材料代号	最小密度	最大矫顽力	磁性@15Oe				拉伸性能			弹性常数		无缺口夏比冲击功	宏观硬度（表观）	疲劳极限（90%存活率）	密度
			B_m	B_r	H_c	μ_{max}	极限强度	屈服强度（0.2%）	伸长率（25.4 mm内）	弹性模量	泊松比				
	g·cm^{-3}	A·m^{-1}	T	T	A·m^{-1}		MPa	MPa	%	GPa		J	洛氏	MPa	g·cm^{-3}
F-0000-23U	6.5	185	0.90	0.78	165	1 700	125	75	6	115	0.25	(C)	40HRF	(C)	6.6
-20U	6.5	160	0.95	0.82	145	1 800	130	75	8	115	0.25	(C)	40	(C)	6.6
F-0000-23W	6.9	185	1.05	0.90	165	2 100	190	115	11	140	0.27	(C)	50HRF	(C)	7.0
-20W	6.9	160	1.05	0.97	145	2 300	195	115	12	140	0.27	(C)	50	(C)	7.0
F-0000-23X	7.1	185	1.20	1.05	165	2 700	255	155	16	155	0.28	(C)	55HRF	(C)	7.2
-20X	7.1	160	1.20	1.10	145	2 900	255	155	17	155	0.28	(C)	55	(C)	7.2
FY-4500-20V	6.7	160	1.05	0.85	145	2 300	275	205	5	130	0.27	(C)	40HRB	(C)	6.8
FY-4500-20W	6.9	160	1.15	0.90	145	2 600	310	220	7	140	0.27	(C)	45HRB	(C)	7.0
-17W	6.9	135	1.15	0.90	120	3 000	310	220	10	140	0.27	(C)	45	(C)	7.0
FY-4500-20X	7.1	160	1.25	1.00	145	2 700	345	240	7	155	0.28	(C)	55HRB	(C)	7.2
-17X	7.1	135	1.25	1.00	120	3 200	380	270	12	155	0.28	(C)	55	(C)	7.2
FY-4500-20Y	7.3	160	1.30	1.15	145	3 200	380	260	9	170	0.28	(C)	65HRB	(C)	7.4
-17Y	7.3	135	1.35	1.10	120	3 600	415	280	15	170	0.28	(C)	65	(C)	7.4
FY-8000-17V	6.7	135	1.10	1.00	120	3 500	330	275	2	130	0.27	(C)	55HRB	(C)	6.8
FY-8000-17W	6.9	135	1.20	1.10	120	4 000	345	310	3	140	0.27	(C)	65HRB	(C)	7.0
-15W	6.9	120	1.20	1.05	105	4 000	365	310	4	140	0.27	(C)	65	(C)	7.0
FY-8000-17X	7.1	135	1.30	1.20	120	4 500	380	345	3	155	0.28	(C)	70HRB	(C)	7.2
-15X	7.1	120	1.30	1.15	105	4 500	390	330	4	155	0.28	(C)	70	(C)	7.2
FY-8000-15Y	7.3	120	1.35	1.30	105	5 000	430	365	4	170	0.28	(C)	75HRB	(C)	7.4
FS-0300-14V	6.7	110	1.10	0.90	95	3 000	310	205	8	130	0.27	(C)	65HRB	(C)	6.8
FS-0300-14W	6.9	110	1.20	1.00	95	4 000	345	240	10	140	0.27	(C)	70HRB	(C)	7.0
FS-0300-12X	7.1	95	1.30	1.10	80	5 000	380	275	15	155	0.28	(C)	75HRB	(C)	7.2
FS-0300-11Y	7.3	90	1.40	1.20	70	6 000	415	310	20	170	0.28	(C)	80HRB	(C)	7.4
FN-5000-5W	6.9	40	0.90	0.75	25	8 000	240	140	9	85	0.32	45	28HRB	(C)	7.0
FN-5000-5Z	7.4	40	1.20	0.90	25	10 000	275	170	15	110	0.34	92	40HRB	(C)	7.5

注：后缀数字代表最大矫顽磁场值（Oe×10）；字母代号表示密度的最小值。
力学性能数据来源于在实验室制备的在工业生条件下烧结的试验试样。
（C）正准备补充数据，将在本标准以后的版本中公布；N/A 不适用。

净，这一点非常重要。否则，熔渗将会产生问题，影响产品质量。在二步熔渗工艺中，先将零件生坯在保护气氛下进行烧结，并冷却到室温。然后，放置好熔渗剂片后，将零件进行第二次烧结，使熔渗剂渗入到连通孔隙中。对有些零件可进行选择性熔渗，即只对关键部位进行熔渗，以增高该部位的性能。

熔渗可获得较高、较均匀的密度，同时，可增高材料的力学性能。对于中等压力的液压件而言，熔渗铜的铁基烧结零件可进行压力密封。熔渗的零件还具有较好的切削性，较高的电与热的传导性，并可进行镀覆。也可将熔渗作为一种连接方法，在烧结过程中通过熔渗将几个零件连接在一起制成粉末冶金组合件。

渗铜零件可于熔渗状态应用，也可进行热处理，以增高强度、表观硬度及耐磨性。表 6.1-9 汇总了各种渗铜铁与渗铜钢的力学性能。

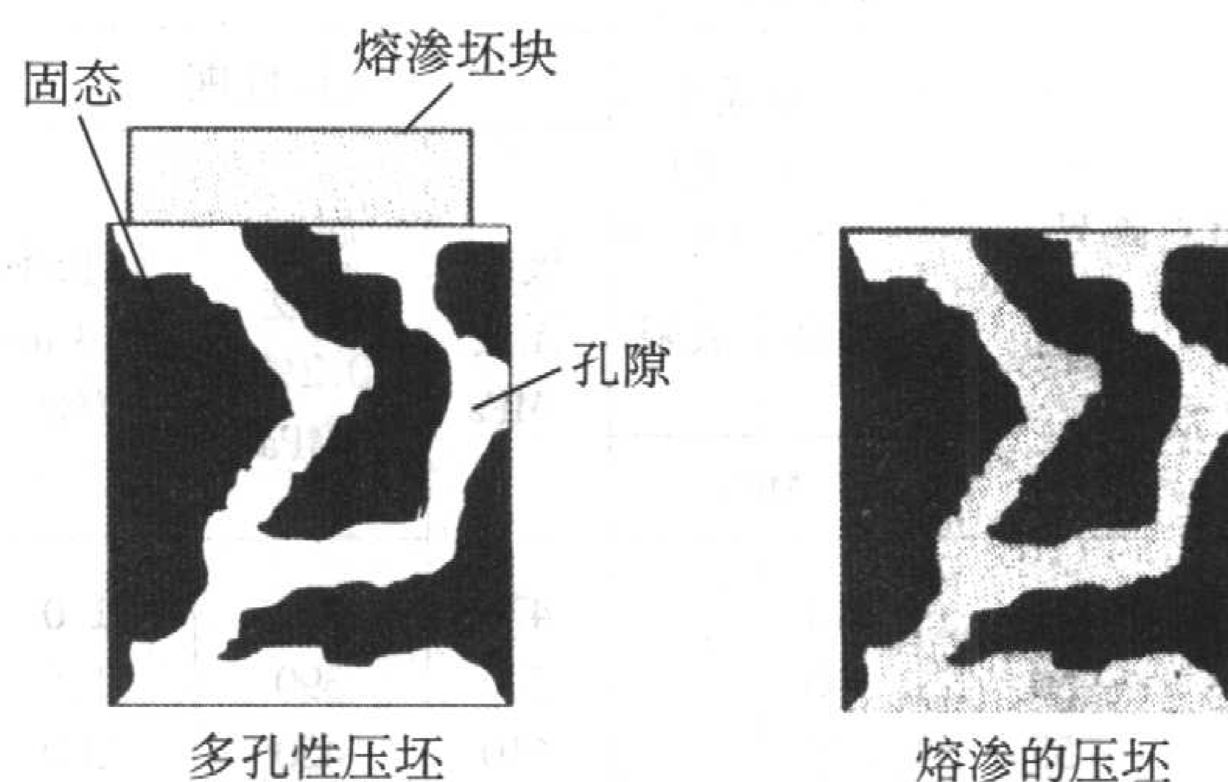


图 6.1-11 熔渗铜示意图

表 6.1-9 烧结渗铜铁和烧结渗铜钢的物理-力学性能

材料牌号	最小值（A）最小强度（A）（E）屈服 /MPa	最小值（A）最小强度（A）（E）极限 /MPa	拉伸性能 极限强度 /MPa	拉伸性能 屈服强度（0.2%）/MPa	拉伸性能 伸长率（25.4 mm）/%	弹性常数 弹性模量 /GPa	弹性常数 泊松比	无凹口锤式冲击能量 /J	抗弯强度 /MPa	压缩屈服强度（0.1%）/MPa	洛氏硬度 宏观（表观）	洛氏硬度 微观（换算的）	疲劳极限（90%存活率）/MPa	密度 /g·cm⁻³
FX-1000-25	170		350	220	7.0	160	0.28	34	910	230	HRB65	N/A	133	7.3
FX-1005-40	280		530	340	4.0	160	0.28	18	1 090	370	HRB82	N/A	200	7.3
FX-1005-110HT		760	830	(D)	<0.5	160	0.28	9	1 450	760	HRC38	HRC55	230	7.3
FX-1008-50	340		600	410	3.0	160	0.28	14	1 140	490	HRB89	N/A	230	7.3
FX-1008-110HT		760	830	(D)	<0.5	160	0.28	9	1 300	790	HRC43	HRC58	280	7.3
FX-2000-25	170		320	260	3.0	145	0.24	20	990	280	HRB66	N/A	122	7.3
FX-2005-45	310		520	410	1.5	145	0.24	11	1 020	410	HRB85	N/A	140	7.3
FX-2005-90HT		620	690	(D)	<0.5	145	0.24	9	1 180	490	HRC36	HRC55	160	7.3
FX-2008-60	410		550	480	1.0	145	0.24	9	1 080	480	HRB90	N/A	160	7.3
FX-2008-90HT		620	690	(D)	<0.5	145	0.24	7	1 100	510	HRC36	HRC58	190	7.3

注：1. 所有数据都是基于一步熔渗；
2.（A）、（B）、（D）、（E）及 N/A 与表 6.1-5 注同。

（表头：最小值（A）；标准值（B）为其余各列。）

1.2.3 由部分合金化（扩散合金化）粉末生产的铁基粉末冶金材料

MPIF 标准 35 的由部分合金化（扩散合金化）粉末生产的铁基粉末冶金材料的化学组成见表 6.1-3。生产这些铁基烧结材料所采用的粉末都是以高压缩性铁粉为基体，将合金添加剂加入其中，经扩散合金化而制成的。通过扩散合金化可减小混合粉的扬尘与合金添加剂的偏聚倾向，同时，为使烧结时获得所要求的化合碳含量和在压制时减小摩擦，通常在部分合金化粉末中都要添加适量的石墨粉与润滑剂。这些添加剂对扬尘与偏聚都很敏感，因此，用粘结剂处理可改进部分合金化粉末混合粉的扬尘与偏聚性状。这些材料的复杂显微组织（图 6.1-5）使之兼具高的抗拉强度、韧性及刚度。由扩散合金化粉末生产的铁基烧结材料可进行热处理，以增高强度、表观硬度及耐磨性。表 6.1-10 汇总了各种部分合金化粉生产的烧结材料的物理－力学性能。

1.2.4 由预合金化粉末生产的铁基烧结材料

MPIF 标准 35 的各种由预合金化粉末生产的铁基烧结材料的化学组成见表 6.1-4。由预合金化粉生产的烧结低合金钢的物理－力学性能见表 6.1-11。需要进行热处理的烧结钢零件，通常都是由预合金化粉末生产的。由预合金化粉末生产的烧结钢的淬硬性决定于合金元素的种类与数量。

表 6.1-12 示各种烧结钢的淬硬性数据（来源于 MPIF 标准 35）。

由预合金化粉末生产的烧结钢零件具有均一的显微组织和均匀的表观硬度。它们在烧结态形成的碳化物实质上不是层状的，见图 6.1-12。图 6.1-13 示烧结碳钢（F－0005）于烧结状态的铁素体/珠光体显微组织。将图 6.1-12 与图 6.1-13 进行比较就可看出二者有明显差异。可根据烧结状态显微组织中碳化物的这种特有形态来鉴别由预合金化粉末产的烧结钢。由预合金化粉末生产的烧结钢，其热处理后具有均一的回火马氏体显微组织，见图 6.1-14。

1.2.5 由混合合金化粉末生产的烧结钢

所谓混合合金化粉末系由预合金化或部分合金化（扩散合金化）粉末与添加的元素状或铁合金粉末组成的混合粉，以形成生产烧结钢所需化学组成。在 MPIF 标准 35 中，当前还没有采用“混合合金化”这个术语。可是，在讲到烧结低合金钢与烧结－硬化钢时，却涉及了混合合金化材料。前述表 6.1-4 汇总了 MPIF 标准 35 中关于由混合合金化粉生产的烧结钢的化学组成。

表 6.1-10 扩散合金化钢的物理-力学性能

材料牌号	最小值（A）		标准值（B）											
	最小强度（A）（E）		拉伸性能			弹性常数		无凹口锤式冲击能量/J	抗弯强度/MPa	压缩屈服强度（0.1%）/MPa	洛氏硬度		疲劳极限（90%存活率）/MPa	密度/g·cm⁻³
	屈服 MPa	极限 MPa	极限强度/MPa	屈服强度（0.2%）/MPa	伸长率（25.4 mm）/%	弹性模量/GPa	泊松比				宏观（表观）	微观（换算的）		
FD－0205 －45	310		470	360	1.0	125	0.27	11	900	320	HRB 72		170	6.75
－50	340		540	390	1.5	140	0.27	16	1 070	360	76	N/A	200	6.95
－55	380		610	420	2.0	150	0.28	24	1 240	390	80		220	7.15
－60	410		690	460	2.0	170	0.28	38	1 450	430	86		260	7.40
FD－0205 －95HT		660	720		＜1.0	125	0.27	7	1 100	900	HRC28	HRC55	290	6.75
－120HT		830	900	（D）	＜1.0	140	0.27	9	1 310	1 070	33	55	360	6.95
－140HT		970	1 030		＜1.0	150	0.28	12	1 450	1 210	38	55	450	7.15
－160HT		1 100	1 170		＜1.0	170	0.28	5	1 650	1 380	45	55	520	7.40
FD－2008 －50	340		480	400	＜1.0	125	0.27	9	930	400	HRB80		170	6.75
－55	380		540	430	＜1.0	135	0.27	12	1 070	430	83	N/A	230	6.90
－60	410		630	470	1.0	150	0.27	16	1 240	460	87		260	7.10
－65	450		710	500	1.0	160	0.28	23	1 340	500	90		320	7.25
FD－0405 －55	380		590	430	1.0	125	0.27	15	1 100	390	HRB80		170	6.75
－60	410		710	460	1.0	145	0.27	27	1 340	430	85	N/A	200	7.05
－65	450		850	480	2.5	165	0.28	37	1 590	500	91		280	7.35
FD－0405 －100HT		690	760		＜1.0	125	0.27	7	1 100	860	HRC30	HRC55	230	6.75
－130HT		900	970	（D）	＜1.0	145	0.27	9	1 380	1 030	35	55	340	7.05
－155HT		1 070	1 140		＜1.0	165	0.28	14	1 620	1 210	42	55	400	7.35
FD－0408 －50	340		490	390	＜1.0	120	0.25	12	900	430	HRB85		150	6.70
－55	380		620	430	1.0	140	0.27	18	1 140	470	89	N/A	190	6.95
－60	410		760	460	1.5	155	0.28	24	1 380	500	93		260	7.20
－65	450		860	490	2.0	170	0.28	30	1 590	550	95		330	7.40

注：（A）、（B）、（D）、（E）及 N/A 和表 6.1-5 注相同。添加有铜的合金的冲击值与疲劳极限可能比表中所列的数据值低。

表 6.1-11 烧结低合金钢的物理-力学性能

材料牌号	最小值（A）		标准值（B）											
	最小强度（A）（E）		拉伸性能			弹性常数		无凹口锤式冲击能量/J	抗弯强度/MPa	压缩屈服强度（0.1%）/MPa	洛氏硬度		疲劳极限（90%存活率）/MPa	密度/g·cm⁻³
	屈服 MPa	极限 MPa	极限强度/MPa	屈服强度（0.2%）/MPa	伸长率（25.4 mm）/%	弹性模量/GPa	泊松比				宏观（表观）	微观（换算的）		
FL－4205 －35	240		360	290	1.0	130	0.27	8	690	290	HRB60		140	6.80
－40	280		400	320	1.0	140	0.27	12	790	320	66	N/A	190	6.95
－45	310		460	360	1.5	150	0.27	16	860	360	70		220	7.10
－50	340		500	400	2.0	160	0.28	23	1 030	390	75		280	7.30
FL－4205 －80HT		550	620		＜0.5	115	0.25	7	930	550	HRC28	HRC60	210	6.60
－100HT		690	760	（D）	＜0.5	130	0.27	9	1 100	760	32	60	260	6.80
－120HT		830	900		＜0.5	140	0.27	11	1 280	970	36	60	300	7.00
－140HT		970	1 030		＜0.5	155	0.28	16	1 480	1 170	39	60	340	7.20

续表 6.1-11

材料牌号	最小值（A）		标准值（B）											
	最小强度（A）（E）		拉伸性能			弹性常数		无凹口锤式冲击能量 /J	抗弯强度 /MPa	压缩屈服强度（0.1%） /MPa	洛氏硬度		疲劳极限（90%存活率） /MPa	密度 /g·cm^{-3}
	屈服	极限	极限强度 /MPa	屈服强度（0.2%） /MPa	伸长率（25.4 mm） /%	弹性模量 /GPa	泊松比				宏观（表观）	微观（换算的）		
	MPa													
FL-4405 -35	240		360	290	1.0	120	0.25	8	690	270	HRB60	N/A	140	6.70
-40	280		400	320	1.0	135	0.27	15	860	310	67		190	6.90
-45	310		460	360	1.5	150	0.27	22	970	360	73		220	7.10
-50	340		500	400	2.0	160	0.28	30	1 140	390	80		280	7.30
FL-4405 -100HT		690	760	(D)	<1.0	120	0.25	7	1 100	930	HRC24	HRC60	230	6.70
-125HT		860	930		<1.0	135	0.27	9	1 380	1 070	29	60	290	6.90
-150HT		1 030	1 100		<1.0	150	0.27	12	1 590	1 210	34	60	330	7.10
-175HT		1 210	1 280		<1.0	160	0.28	19	1 930	1 340	38	60	400	7.30
FL-4605 -35	240		360	290	1.0	125	0.27	8	690	290	HRB60	N/A	140	6.75
-40	280		400	320	1.0	140	0.27	15	830	310	65		190	6.95
-45	310		460	360	1.5	150	0.28	22	970	360	71		220	7.15
-50	340		500	400	2.0	165	0.28	30	1 140	390	77		280	7.35
FL-4605 -80HT		550	590	(D)	<0.5	110	0.25	6	900	630	HRC24	HRC60	200	6.55
-100HT		690	760		<0.5	125	0.27	8	1 140	790	29	60	260	6.75
-120HT		830	900		<0.5	140	0.27	11	1 340	960	34	60	320	6.95
-140HT		970	1 070		<0.5	155	0.28	16	1 590	1 170	39	60	370	7.20
FLN-4205 -40	280		400	320	1.0	115	0.25	8	720	310	HRB64	N/A	140	6.60
-45	310		460	360	1.0	130	0.27	11	860	340	70		190	6.80
-50	340		500	400	1.5	145	0.27	18	1 030	390	77		220	7.05
-55	380		600	430	2.0	160	0.28	30	1 210	410	83		280	7.30
FLN-4205 -80HT		550	620	(D)	<1.0	115	0.25	7	900	860	HRC24	HRC60	190	6.60
-105HT		720	790		<1.0	130	0.27	9	1 170	1 000	30	60	250	6.80
-140HT		970	1 030		<1.0	145	0.27	12	1 590	1 170	36	60	320	7.05
-170HT		1 210	1 280		1.0	160	0.28	19	2 000	1 380	42	60	400	7.30

注：(A)、(B)、(D)、(E) 及 N/A 同表 6.1-5 注。添加有铜的烧结低合金钢的冲击值与疲劳极限可能比表中列出的值小。

表 6.1-12　各种烧结钢的淬硬性数据（到 HRA 65 深度处）

材料系统	材料牌号	密度 /g·cm^{-3}	深度（1.6 mm 间隔单位） /J_{65}	材料系统	材料牌号	密度 /g·cm^{-3}	深度（1.6 mm 间隔单位） /J_{65}
铁与碳钢	F-0005	6.65	<1.0	铁镍合金与镍钢	FN-0208	6.88	2.0
		6.87	1.0			6.97	2.0
		7.03	1.0			7.37	3.0
	F-0008	6.78	1.5	低合金钢	FL-4205	6.75	2.5
		6.91	2.0			7.00	3.5
		7.06	2.0			7.20	3.5
铁铜合金与铜钢	FC-0205	6.50	<1.0		FL-4405	6.64	2.0
		6.82	1.5			6.94	3.0
		6.96	1.5			7.20	4.5
	FC-0208	6.40	1.5		FL-4605	6.76	2.5
		6.81	2.0			6.99	5.0
		7.15	2.5			7.12	7.0
铁镍合金与镍钢	FN-0205	6.90	1.5		FLN-4205	6.68	2.0
		7.10	1.5			7.00	5.0
		7.38	2.5			7.29	6.0

续表 6.1-12

材料系统	材料牌号	密度 /g·cm^{-3}	深度（1.6 mm 间隔单位）/J_{65}	材料系统	材料牌号	密度 /g·cm^{-3}	深度（1.6 mm 间隔单位）/J_{65}
低合金钢	FLN2 – 4405	6.71	7.5	烧结硬化钢	FLNC – 4408	6.65	9.0
		7.11	10.5			7.06	11.0
		7.22	10.5			7.22	15.5
	FLN4 – 4405	6.72	8.5	扩散合金硬化钢	FD – 0205	6.98	2.5
		7.10	14.5			7.24	2.5
		7.23	17.5			7.32	4.5
	FLN4 – 4405	6.79	13.0		FD – 0208	6.78	4.0
		7.15	18.0			6.97	9.5
		7.30	26.0			7.29	12.0
烧结硬化钢	FLC – 4608	6.63	26.0		FD – 0405	6.70	2.0
		7.06	36.0			7.13	4.0
		7.14	36.0			7.26	10.0
	FLC – 4908	6.72	8.5		FD – 0408	6.70	3.0
		7.08	9.5			7.08	8.0
		7.16	10.5			7.21	15.0
	FLN – 4608	6.82	22.5	铜熔渗铁与钢	FX – 1005	7.40	2.0
		7.08	36.0		FX – 1008	7.39	2.5
		7.27	36.0		FX – 2005	7.38	< 1.0

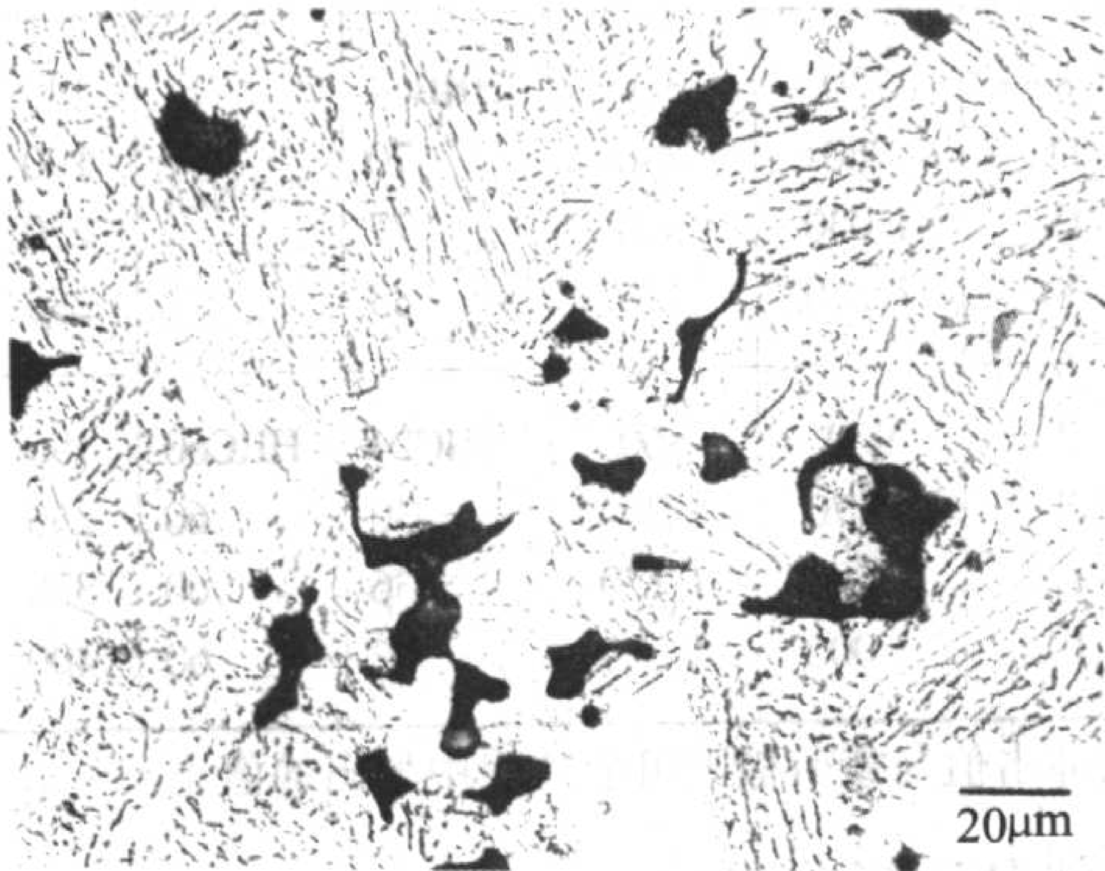


图 6.1-12 由预合金化粉末生产的烧结低合金钢（FL – 4405）的烧结态显微组织

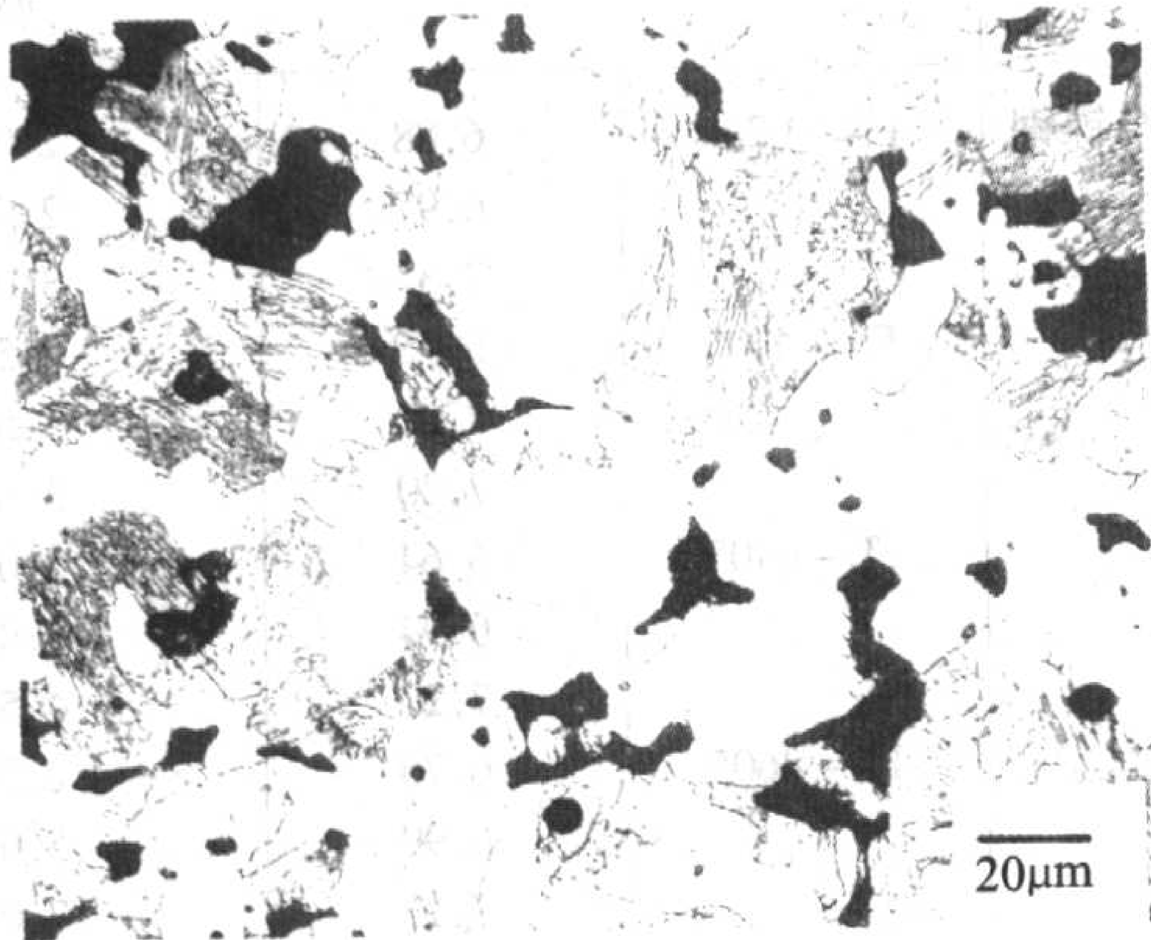


图 6.1-13 由预混合粉生产的烧结碳钢（FL – 0005）的烧结态显微组织

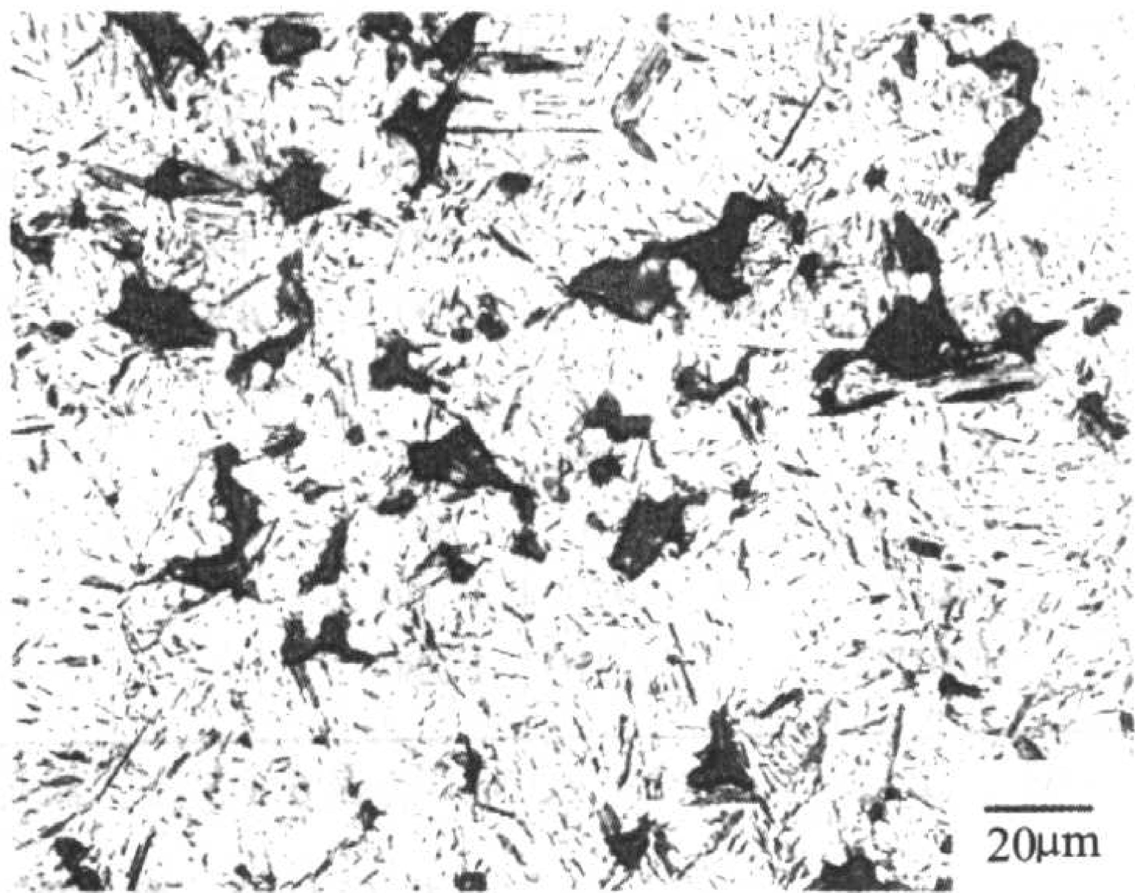


图 6.1-14 由预合金化粉末生产的烧结低合金钢（FL – 4605），淬火 – 硬化与回火后的回火马氏体组织

烧结硬化钢是由以 Ni、Mo 及 Mn 作为主要合金元素的预合金化低合金钢粉和元素铜粉，及在一些场合与元素镍粉的混合合金化粉生产的。为了使最终烧结硬化钢中具有所需含碳量，还混入有适量的石墨粉。

烧结硬化钢一般用于制造中等 – 高密度粉末冶金结构零件。这些材料的淬硬性都相当高（表 6.1-12）。因此，在烧结后冷却期间能够淬硬。当要求最终密度为 7.0 g/cm^3 或更高时，可采用压制 – 预烧结 – 复压 – 烧结工艺生产。烧结硬化钢的物理 – 力学性能见表 6.1-13。

混合合金化粉末的压缩性决定于其组成的基体粉末。虽然，许多由混合合金粉制造的材料都适于在常规烧结温度（1 120℃）下进行烧结，但往往采用高温烧结（ > 1 150℃）来增高材料的力学性能。

烧结硬化钢具有马氏体显微组织。通常发现有细珠光体、贝氏体及残留奥氏体。当混合合金化粉中混入有 Ni 粉时，在烧结硬化钢的显微组织中还可能有富镍区。

表 6.1-13　烧结硬化钢的物理－力学性能　　审定 1997 年　　修订 2000 年

材料牌号	最小值（A）		标准值（B）											
	最小强度（A）（E）		拉伸性能			弹性常数		无凹口锤式冲击能量	横向断裂强度	压缩屈服强度（0.1%）	硬度		疲劳极限（90%存活率）	密度
	屈服	极限	极限强度	屈服强度（0.2%）	伸长率（25.4 mm）	弹性模量	泊松比				宏观（表观）	微观（换算的）		
	MPa		MPa	MPa	%	GPa		J	MPa	MPa	洛氏		MPa	g·cm⁻³
FLC－4608－50HT		340	410	（D）	＜1.0	115	0.25	7	830	（C）	HRC20	HRC55	110	6.60
－70HT		480	550		＜1.0	130	0.27	9	1 030	（C）	26	55	160	6.80
－90HT		620	690		＜1.0	140	0.27	12	1 310	（C）	31	55	230	7.00
－110HT		760	830		＜1.0	155	0.28	19	1 590	（C）	37	55	290	7.20

注：（A）、（B）、（C）、（D）、（E）同表 6.1-5

烧结硬化钢一般用于需要高的强度与耐磨性的场合。采用烧结硬化工艺的好处在于：可控制尺寸、清洁及减少生产工序。烧结硬化材料难以切削加工。

除上述者外，烧结不锈钢现在也都是由预合金化粉末生产的。

1.3　烧结材料的热膨胀系数与断裂韧度

热膨胀系数（CTE）与断裂韧度都是机械零件设计中必须的基本数据。现将 MPIF 标准 35 中的相关数据列出如下。

1.3.1　热膨胀系数（CTE）

依据 ASTM E 228 测定了一系列烧结材料的热膨胀系数，见表 6.1-14。试验使用的是推杆式膨胀仪，试验在氮气气氛中进行，加热速率为 2℃/min。测定了从室温升高到一系列温度的平均热膨胀系数（CTE）。对烧结态材料与热处理材料都进行了评定。经热处理的烧结钢在进行 CTE 试验之前，于 177℃下进行回火。CTE 特性取决于回火温度，这个低温回火周期考虑到了热处理的烧结钢在 315～370℃范围内的收缩。一旦经过这个温度范围进行过加热，在以后的加热循环中就不会再发生这种收缩。

1.3.2　断裂韧度

工程材料的断裂韧度使设计师能够确定已存在的缺陷对这些材料的力学性能的影响。普通应变断裂韧度试验都是依据 ASTM E 399，用压制的拉伸试样进行的。对含碳量为 0.5%与 0.8%的，由元素粉、预合金粉及熔渗制作的烧结态和热处理态的 7 种烧结钢进行了评定。密度范围从 6.6 g/cm³ 增高到 7.4 g/cm³，所报告的断裂韧度值在这个密度范围内是有效的，见表 6.1-15。为保证试验结果有效地满足试验标准规格，选择了厚 19 mm 或 25.4 mm 的试样。

表 6.1-14　烧结钢的平均热膨胀系数　　10^{-6} K⁻¹

材料代号	密度 /g·cm⁻³	93℃	149℃	204℃	260℃	316℃	371℃	427℃
烧结钢（0.5%C）烧结态	6.6～7.4	10.7	11.1	11.6	12.1	12.5	12.9	13.3
烧结钢（0.8%C）烧结态	6.6～7.4	9.8	10.5	11.2	11.9	12.5	12.9	13.4
烧结钢（0.5%C）热处理态	6.9～7.1	10.0	11.4	12.2	12.6	11.7	11.8	12.1
烧结钢（0.8%C）热处理态	6.7～6.8	12.2	12.8	13.4	13.6	11.0	10.8	11.2
SS－316N2	6.6～6.8	15.4	15.7	16.2	16.6	16.9	17.2	17.5
SS－430N2	6.5	9.0	9.7	10.4	10.9	11.3	11.5	11.7
CZP－2002	7.6	17.4	17.8	18.2	18.7	19.1	19.4	19.6

表 6.1-15　烧结钢的断裂韧度

密度 /g·cm⁻³	K_{IC}（烧结态） /MPa·m^1/2	K_{IC}（热处理态） /MPa·m^1/2
6.6	17.3	21.8
6.8	20.9	23.6
7.0	23.6	26.4
7.2	27.3	29.1
7.4	30.0	30.9

1.4　铁基粉末冶金材料的切削性

工业上考虑用粉末冶金工艺生产结构零件时，由于经济方面原因，首先选择的当然是不需要切削加工的，用压制－烧结可直接制成最终形状的零件。可是，随着粉末冶金结构零件应用范围的扩大，现在越来越多的粉末冶金结构零件在烧结后需要切削加工。

粉末冶金零件不像普通钢材那么容易切削加工。主要原因在于粉末冶金零件材料中的众多微小孔隙造成断续切削作用，致使刀具寿命较短，切削加工零件的表面粗糙度较差。为改进烧结钢结构零件的切削性，开发了含有硫化锰的钢粉牌号，如像日本神户制钢（株）的 600 MS。硫化锰能显著改进铁基粉末冶金材料的切削性。在不锈钢粉中掺入 0.15%～0.30%硫，可改进烧结不锈钢的切削性。为改进烧结黄铜与锌白铜的切削性，在它们的原料粉中加入了铅。通过选择适用的硬质合金牌号与最佳刀具角度，也可改进烧结钢结构零件的切削性。

铁基粉末冶金材料的切削性可用钻削、车削及其它切削加工方法测定。MPIF 制定了一个烧结钢的切削性标准。这个标准的目标是，用测定可钻削的孔数来确定切削性。烧结钢的切削性是通过在标准化条件下和普通 AISI 1045 钢进行对比来确定的。规定 1045 钢的值为 100。切削性额定值可由下式确定：

$$切削性额定值 = \frac{烧结钢钻的孔数}{1045\ 钢钻的孔数} \times 100$$

测定切削性额定值的试验条件与标准化的切削性额定值见表 6.1-16。

表 6.1-16 标准化的切削性额定值

切削性试验条件		标准化的切削性额定值	
		材 料	额定值
钻头尺寸	9.5 mm	FD－0208	5
外形	M7 HSS，钻头角度 118°，抛光的	FN－0208	18
		FC－0208	22
速度	1 250 r/min	FL－4605	24
		FL－4205	35
进给量	0.23 mm/转	FD－0405	44
		FD－0208＋0.5MnS	55
冷却剂	无	FD－0405＋0.5MnS	66
钻孔/试样的几何尺寸	试样厚度 27 mm，盲孔深度 25.4 mm	AISI 1045	100
失效准则	切削刃磨损 0.38 mm 或钻头断裂	FL－4405	105
		FLN－4205	110
		FLN－4205＋0.5MnS	114
		FN－0205	146
		FD－0205	153
		F－0008	157
		FC－0205	160
		FC－0208＋0.5MnS	168
		FL－4205＋0.5MnS	171
		F－0005	177
		FN－0208＋0.5MnS	181
		FL－4605＋0.5MnS	184
		FC－0205＋0.5MnS	201
		FD－0205＋0.5MnS	220
		FN－0205＋0.5MnS	220
		F－0008＋0.5MnS	222
		F－0005＋0.5MnS	263
		FC－0208＋IMP①	286
		FC－0208＋0.5MnS＋IMP①	305
		FN－0208＋IMP①	310
		F－0008＋IMP①	317
		FC－0205＋IMP①	328

① IMP—含浸树脂

切削性额定值大于 100 者，表明切削性较好，材料较易切削。

鉴于材料密度超出 6.7～7.38 g/cm³ 范围之后，材料密度的差异就不再有影响，因此，表 6.1-16 中列出的切削性额定值就没有包括材料密度的影响。一般说来，含碳量大于 0.5%时，切削性额定值减小。在铁基粉末冶金结构零件材料中加入 0.5%MnS 或烧结后浸以树脂都可改进钻削的切削性。这些试验结果不一定适用于其它切削方法。

1.5　铁基烧结材料的力学性能

MPIF 标准 35 中列出的力学性能分为必须保证的最小值与标准值。

对 1984 年版的 MPIF 标准 35 “粉末冶金结构零件材料标准”已进行了重大修订，将“指令性性能”从密度改成了最小强度值。也就是将材料标识代号的后缀密度改成了最小强度值（ksi）。这是因为：

1）粉末冶金工艺可在很宽的材料范围内获得相同的最小强度值，诸如改变化学组成、粉末颗粒形状、材料密度和/或制造工艺；

2）机械制造中，为保证机构的安全运转与耐久，不仅不容许零部件断裂，而且不容许零部件产生显著的残余变形。因此，零件材料的许多应力必须小于危险应力，而取其若干分之一。在拉伸与压缩工况下，许用应力 $[\sigma]$ 应为：

$$[\sigma]=\frac{\sigma^{\circ}}{n}$$

式中，σ°为危险应力；n 为安全系数。

对于塑性材料，通常以屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 作为危险应力，因此，上式就变成了：

$$[\sigma]=\frac{\sigma_{0.2}}{n}$$

这就是为什么 MPIF 标准 35 中将“指令性性能”从材料密度改为最小强度值的原因。从而为粉末冶金结构零件的设计与推广应用提供了科学的材料依据。

铁基粉末冶金材料的力学性能与零件材料的密度与显微组织有关。粉末冶金合金的组织状态直接影响材料的淬硬性，从而，对于一给定的生产工艺，直接影响合金形成的显微组织。图 6.1-15 示材料密度为 7.0 g/cm³ 时，各种烧结钢淬硬性的排列顺序。一般而言，淬硬性随着材料密度增大而增高，如图 6.1-16 所示的 2 种烧结钢。

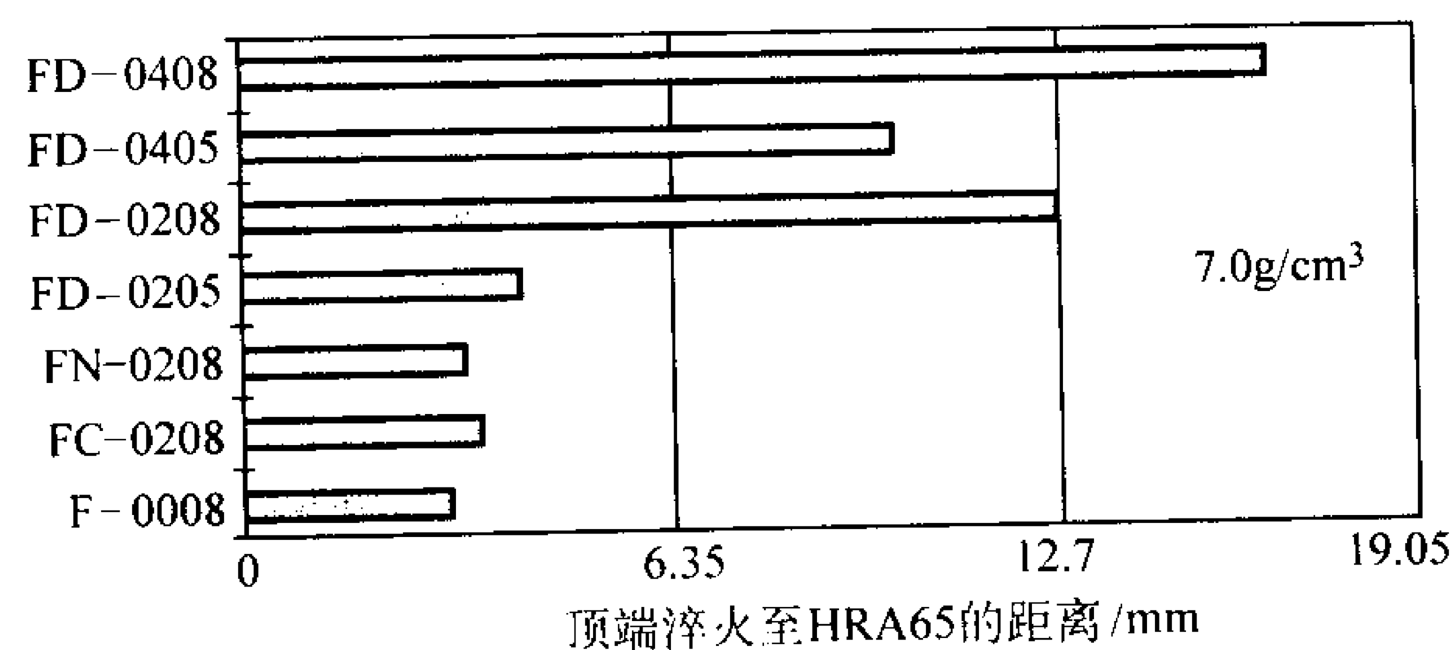
由图 6.1-15 与图 6.1-16 可看出，预合金化粉制造的烧结钢的淬硬性比预混合粉制造的高。

对于一给定的显微组织，密度增高时，力学性能增高。图 6.1-17 示几种烧结钢的密度对抗拉强度与拉伸伸长率的影响。这些典型值表明，抗拉强度与密度呈直线关系，伸长率的增大与密度呈指数关系。

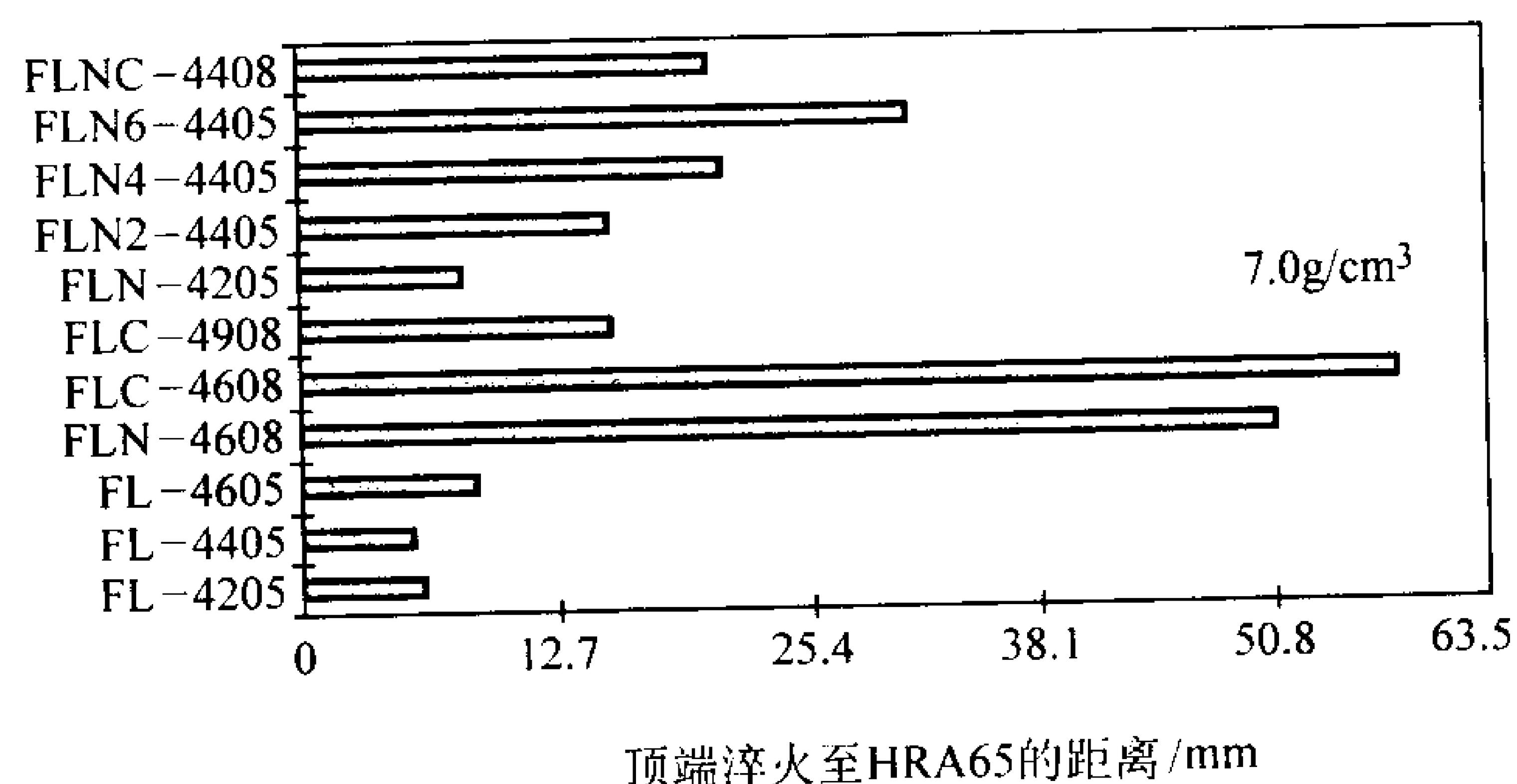
（1）强度与韧性

图 6.1-18 示各种烧结钢的屈服强度与冲击能量的关系。由图 6.1-18 可发现，每一种材料的连续数据点都标志着较高的烧结体密度。图 6.1-18 的数据都来源于 MPIF 标准 35。

图 6.1-18（a）表明，在冲击能量值范围相似的情况下，烧结态铜钢（FC－0208）的屈服强度比碳钢（$F>0008$）高。增高铜钢的化合碳含量（FC－0208 与 FC－0205 相比），则屈服强度增高，但冲击能量值没有什么减小。屈服强度一定时，镍钢（FN－0408）的屈服强度和铜钢虽然相同，但其冲击能量值大。各种镍钢的冲击能量值都较好。对于镍钢，增高化合碳含量时，屈服强度增高，但冲击性能减低（FN－0208 与 FC－0205 相比，FN－0408 与 FN－0405 相比）。在淬火－回火状态和镍钢相比，碳钢与铜钢的屈服强度与冲击性能值都低得多。

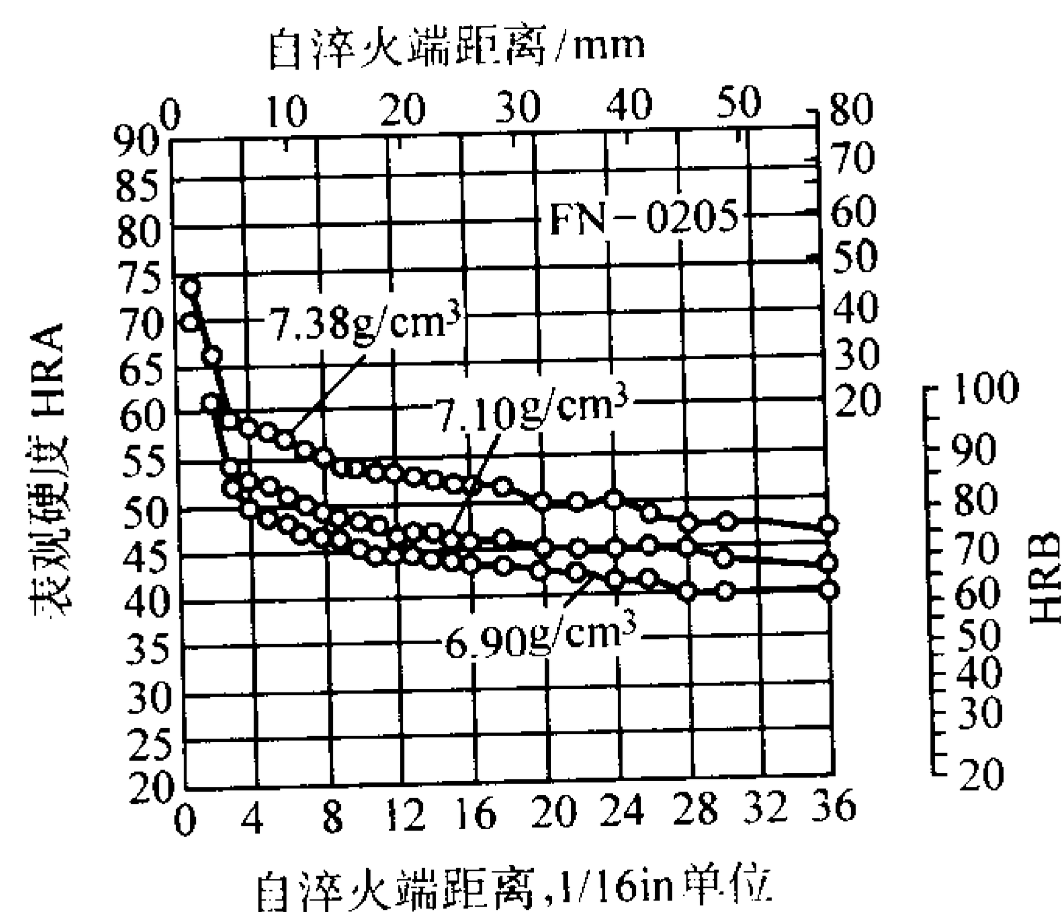


(a) 由预混合粉制造者

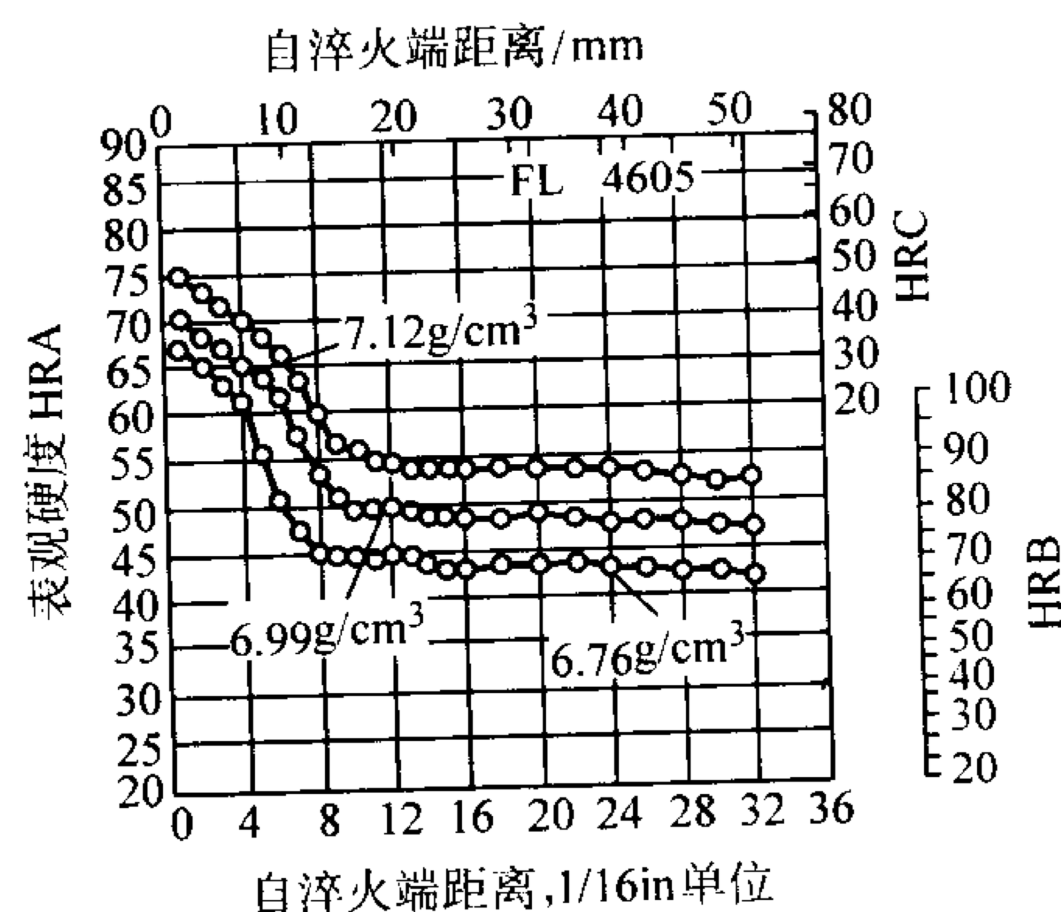


(b) 由预合金化粉制造者

图 6.1-15　各种烧结合金钢的（7.0 g/cm³）的淬硬性的比较



(a) 与烧结低合金钢 FL－4605



(b) 密度对淬硬性的影响

图 6.1-16　烧结钢密度对淬硬性的影响

图 6.1-18c 与图 6.1-18d 比较了各种镍钢与部分合金化（扩散合金化）材料的屈服强度与冲击能量值。在烧结状态，扩散合金化材料比镍钢的屈服强度高，但冲击性能类似。在淬火－硬化与回火状态（图 6.1-18（d）），极限抗拉强度增高，但冲击能量值减低。

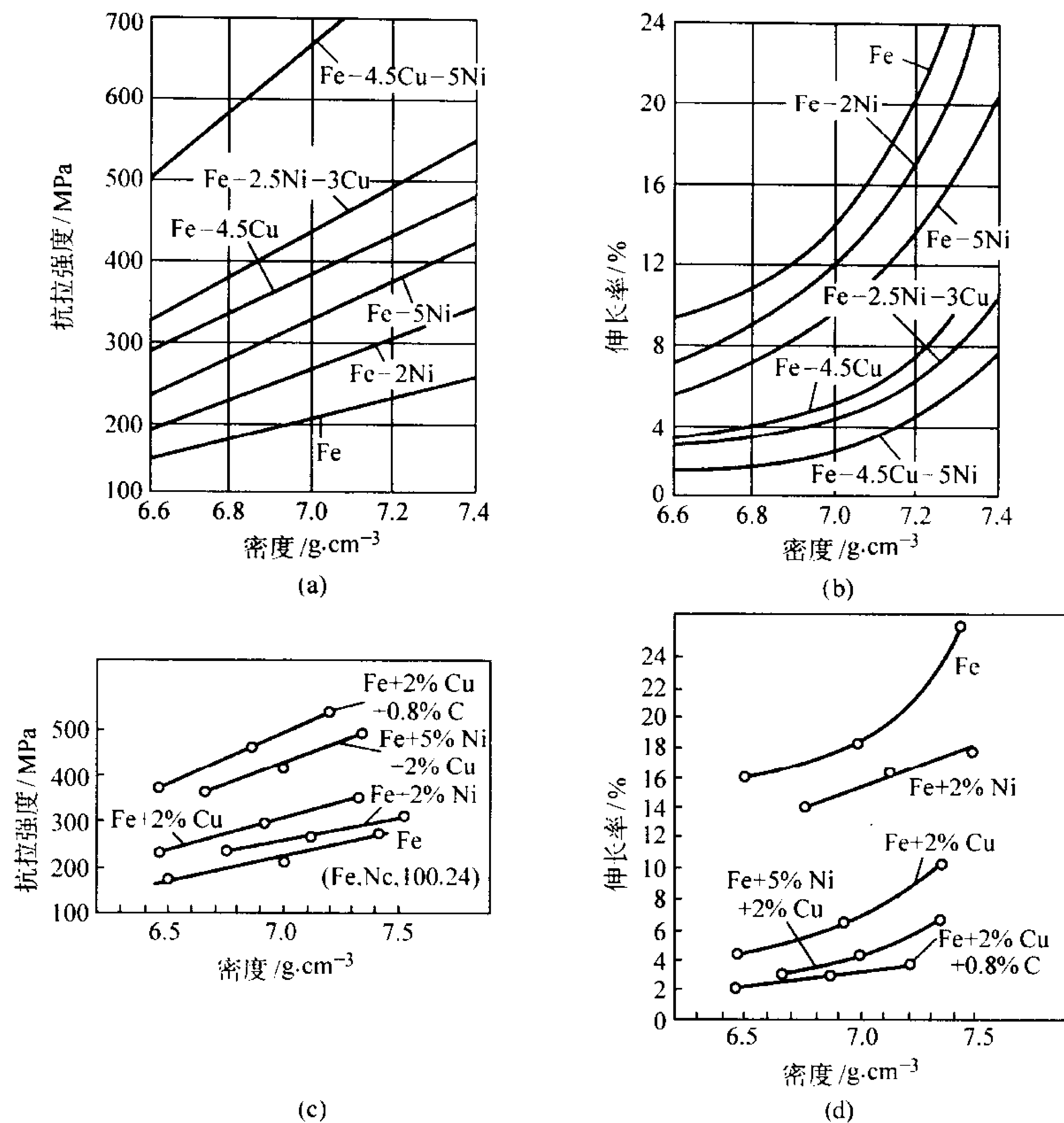


图 6.1-17　烧结钢的抗拉强度与伸长率和密度的关系

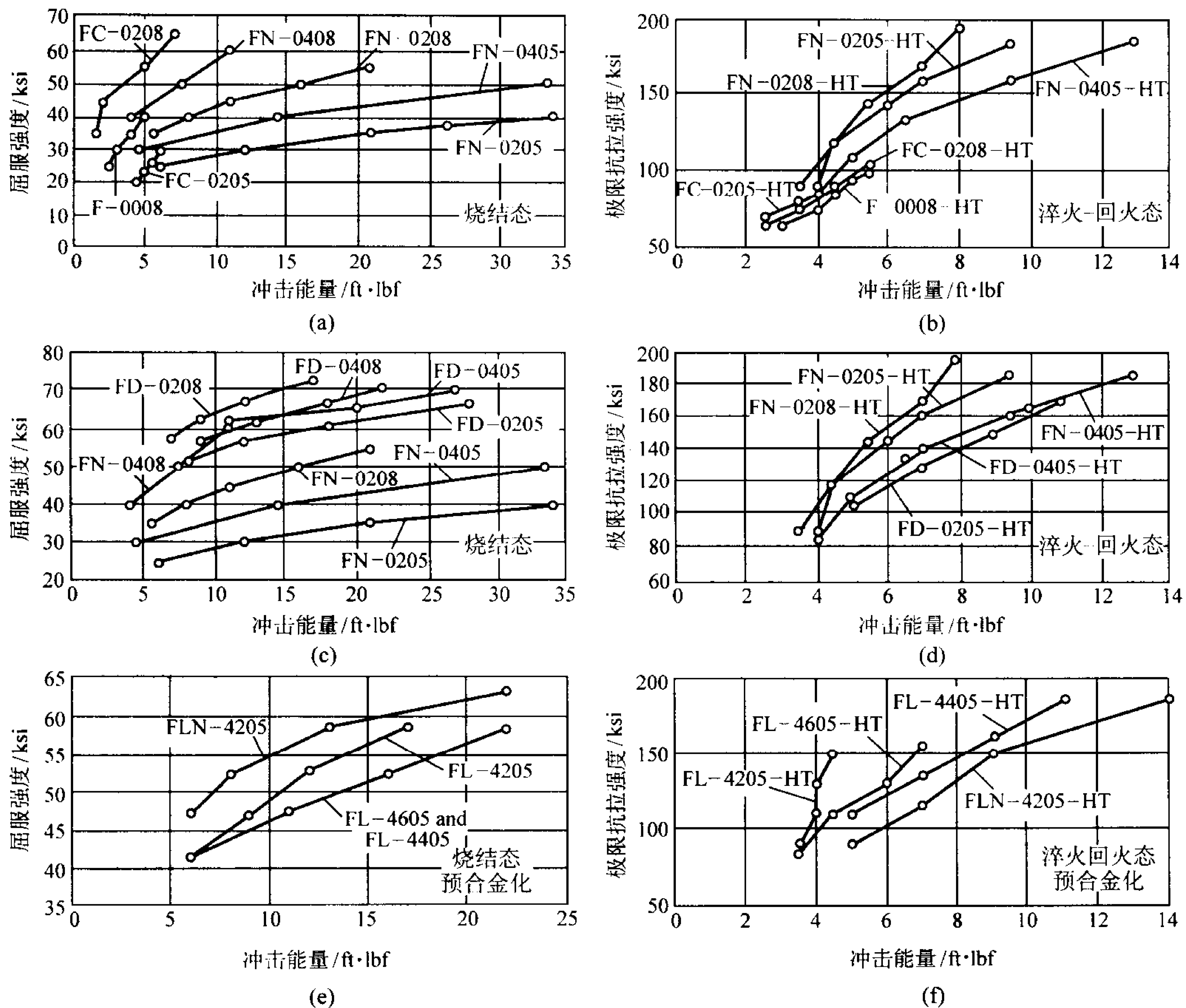


图 6.1-18　各种铁基粉末冶金材料的拉伸屈服强度/极限抗拉强度和冲击能量值的关系（资料来源：MPIF 标准 35）

（a）与（b）分别为烧结态与淬火－回火态碳钢、铜钢及镍钢的比较；（c）与（d）分别为烧结态与淬火－回火态镍钢与扩散合金化钢的比较；（e）与（f）分别为烧结态与淬火－回火态预合金化钢的比较

注：1 ft·lbf = 1.355 J；1 ksi = 6.894 MPa。下同

预合金化材料（图 6.1-18e）的适度的屈服强度与冲击性能表明，为什么这些材料极少于烧结状态使用。这些材料于淬火 - 硬化与回火状态，极限抗拉强度增高，但冲击能量值减小（图 6.1-18f）。可是，材料密度较高时，FL - 4405 - HT 与 FLN - 4205 - HT 材料兼有良好的抗拉强度与冲击能量值。

（2）硬度

应该注意，对于铁基粉末冶金材料，一般用宏观压痕硬度测量来度量表观硬度。硬度压痕反映的是基体与孔隙度复合材料的值。因此，表观硬度取决于零件密度。例如，表观硬度为 HRC35 的铁基粉末冶金材料，实际上，基体的硬度可能为 HRC60。显微组织均一的材料或多相显微组织各种组份的硬度都是用显微硬度计测定的。

（3）烧结温度对力学性能的影响

烧结温度与烧结保温时间决定了在烧结过程中扩散进行的程度。由预混合粉、部分合金化粉及混合合金化粉成形的压坯，在烧结期间，其各种组分的合金化都取决于扩散过程。一般烧结时，还使混入的石墨进行溶解和还原残留的任何氧化物。当压坯在烧结炉中到达高温带终点时，其在烧结过程中扩散进行的程度就决定了铁基粉末冶金材料的淬硬性。在由预合金化粉制造零件的场合，淬硬性不是主要决定于扩散进行的程度，而取决于预合金化粉的化学组成与烧结体的含碳量。对于每一种合金化方法，烧结时间与烧结温度都会影响显微组织中孔隙的数量、大小、大小分布及形状。

上面汇总的 MPIF 标准 35 的铁基粉末冶金材料的力学性能的数据都是用于 1 120℃下烧结的材料测定的。于较高温度下烧结时，往往可增高材料的力学性能与软磁性能。例如，由混合合金化粉生产的 FLN6 - 4405 材料，在 1 315℃下，于 75% ~ 25%分解氨（体积分数）气氛中，烧结 45 min 时，其抗拉强度与伸长率分别达到了 1 240 MPa 与 > 2%。

图 6.1-19 示烧结温度对各种铁基粉末冶金材料的极限抗拉强度与伸长率的影响。对于每一种材料，数据点分别表示压制压力 415、550 MPa 及 690 MPa。一般而言，在 1 120℃（2 050°F）与 1 260℃（2 300°F）下烧结时，抗拉强度与伸长率都随着压制压力增高而增大。在大多数情况下，较高烧结温度下的数据几乎都可直接从较低烧结温度下的数据外延而得出。

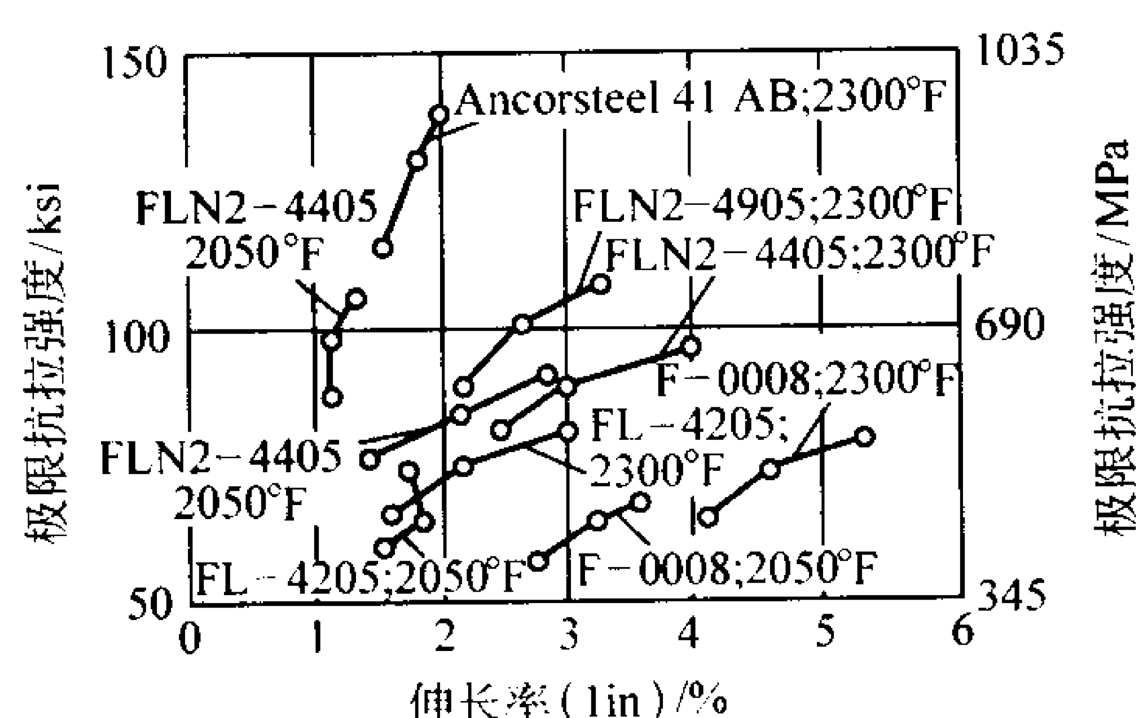


图 6.1-19　烧结温度对各种铁基粉末冶金材料的极限抗拉强度与伸长率的影响

注：1 in = 25.4 mm

（4）烧结硬化

铁基烧结材料的力学性能和它们的密度与显微组织直接相关。许多经过热处理的粉末冶金零件，在表面层或整个零件内部会形成回火马氏体显微组织。而有些铁基粉末冶金零件通过“烧结硬化”就不需要再进行淬火 - 硬化了。

淬硬性足够高的铁基烧结材料，其烧结态的显微组织中就可能含有相当大量的马氏体组织。已开发出加速烧结炉冷却带冷却速率的技术，从而可对较大的零件进行烧结硬化，或用淬硬性较低的材料生产横截面较小的烧结硬化零件。

烧结铜钢与镍钢，诸如 FC - 0208 与 FN - 0205，它们的显微组织一般为铁素体与珠光体。合金化程度较高的材料，诸如由部分合金化粉生产的低合金钢（FD - 0205、FD - 0208、FD - 0405 及 FD - 0408），除铁素体与细小的未溶解的珠光体外，还可能形成一些贝氏体，甚至一些马氏体（图 6.1-5）。多年来，烧结硬化零件都是由 FLC - 4608 粉末为原料粉，用常规烧结炉烧结进行生产的。若将烧结炉的冷却带予以改进，增高冷却速率，则可对淬硬性比 FLC - 4608 材料低的铁基烧结材料进行烧结硬化。当前的发展趋向是，降低生产成本，弱化合金化，增高压缩性，诸如 FLNC - 4408。除了对由淬硬性较低的材料生产的零件进行烧结硬化很重要外，加大烧结炉冷却带的冷却能力，对于由合金化程度较高的材料生产零件也是有益的，因为这样有可能对较大的零件进行烧结硬化处理。

烧结硬化材料的抗拉强度与表观硬度直接取决于显微组织中马氏体的百分率含量。在选择材料时，充分了解预定用途的各种功能要求最为重要。当磨耗是主要问题时，零件需要达到应用要求的最低硬度吗？零件必须达到规定的抗拉强度、伸长率、疲劳强度、或冲击能量值及最低硬度值吗？对于选择一种合适的材料与生产工艺来讲，弄清楚是只需要硬度，还是需要综合力学性能是关键所在。

烧结硬化零件虽可进行有限的切削加工，但大多数零件，都设计为最终形零件。烧结硬化零件通常都需要进行回火，以改善韧性与消除应力。烧结硬化零件的表观硬度高，这使之难以进行精整。

（5）密度对力学性能的影响

铁基粉末冶金材料的力学性能与其密度直接相关。孔隙度减小时，力学性能增高。抗拉强度与密度差不多是直线性关系。当材料的孔隙度低时，刚度、延性及疲劳强度皆显著增高。增大密度一般是通过采用较高的压制压力达到的。可是，用常规压制方法可达到的密度实际上有一上限，这是因为混合粉中添加有润滑剂和压制时粉末颗粒产生加工硬化所致。通常，要使生坯密度达到 7.1 g/cm^3 和更高，对于铁基烧结材料，需要进行渗铜、二次压制/二次烧结、或粉末锻造。近年来，开发的温压工艺（一次压制）可使零件生坯密度达到 7.3 g/cm^3。

1.6　粉末冶金结构零件的应用

汽车与非公路车辆的应用是铁基粉末冶金零件的主要市场。图 6.1-20 示 20 世纪后期日本制造的轿车中粉末冶金零件应用例。表 6.1-17 示 20 世纪 90 年代初美国生产的轻型车中使用的粉末冶金零件例。关于汽车用粉末冶金结构零件将在本卷第 7 篇第 1 章粉末冶金汽车零件中详细阐述。

除汽车制造业外，铁基粉末冶金零件在许多其他领域也得到了广泛应用，诸如家用器具、农业机械、电动工具、文体休闲器材、锁零件等领域。

1.6.1　农业机械

农业机械中使用了大量铁基粉末冶金结构零件，诸如播种机中用的浮动凸轮、36 齿从动链轮；条播机的槽式强制下种组合件的供种子滚筒与闭合器，行星齿轮组件；康拜因联合收割机中的螺旋伞齿轮；拖拉机中的油泵齿轮；还有液压系统的许多粉末冶金结构零件，诸如摇臂轴伺服凸轮与凸轮从动件，以及选择性控制阀外壳盖。

195 柴油机中使用的粉末冶金结构零件有平衡轴齿轮、调速齿轮、凸轮轴齿轮、起动齿轮、曲轴正时齿轮。

1.6.2　家用器具

家用电冰箱与空调器的压缩机中的连杆，活塞，阀板，进、排气阀导管，上、下轴承，平衡块，缸体，叶片都是用粉末冶金生产的。

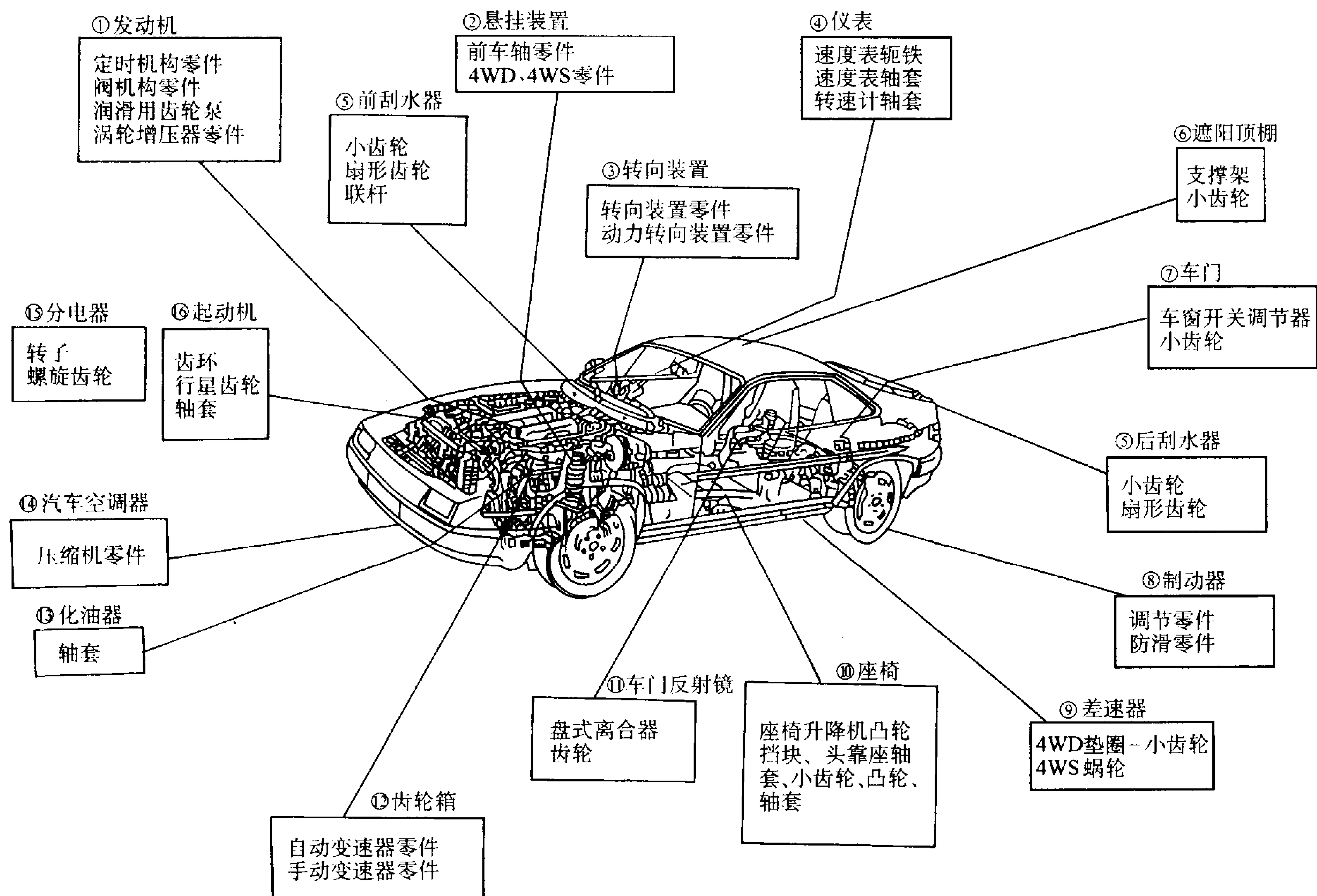


图 6.1-20 日本生产的汽车中粉末冶金零件应用例（共约 80 处）

表 6.1-17 美国制造的汽车中粉末冶金零件应用例

应用部位	粉末冶金零件	应用部位	粉末冶金零件	应用部位	粉末冶金零件
发动机	平衡轴链轮、齿轮 凸轮轴凸角 凸轮轴轴承盖 凸轮轴固定支架 凸轮轴护圈 连杆 曲轴轴承盖 EFI 正时传感器环 油泵齿轮与转子 摇臂球 摇臂支架 张紧轮支承板 张紧轮皮带轮 中间轴的正时链轮与齿轮 凸轮轴的正时链轮、皮带轮及齿轮 曲轴的正时链轮、皮带轮及齿轮 气门导管 进、排气门座圈 水泵叶轮 水泵皮带轮 水泵皮带轮毂或法兰	发动机－燃料系统	燃料注射链轮 燃料喷射器零件 燃料泵偏心轮 燃料泵齿轮/转子	HVAC	空调器压缩机离合器毂 空调器压缩机旋转斜盘
		发动机－起动机马达	起动机马达构架 起动机马达小齿轮 起动机马达极片 起动机马达插棒 铁心挡块	内部装置	锁零件（撞块/锁闩） 后视镜座 小齿轮（门窗） 座椅安全带锁 速度表齿轮 气囊五金件 座椅调节杆 座椅调节齿条 座椅倾斜机构零件 信号灯杆 转速表传感环
		平板车体	门铰链 电遥控镜齿轮 提高头灯灵敏度装置的齿轮 仪表零件 风挡刮水器驱动装置 风挡刮水器马达磁通量环	转向	动力转向泵凸轮环 动力转向泵转子 转向柱垫 锁紧楔块 无源节制锁紧棘爪 可倾杆 柱锁紧螺栓 动力转向泵侧板 动力转向泵叶片/滑块 转向柱齿轮 转向侧板
		制动系统	ABS 传感器环 制动器调节器螺母 制动器制动销主缸 制动器活塞		
		排气系统	排气法兰 EGR 底板 HEGOS 毂		

续表 6.1-17

应用部位	粉末冶金零件	应用部位	粉末冶金零件	应用部位	粉末冶金零件
转向	转向齿条导承 转向变速杆	自动变速器	直接离合器毂 驱动链轮 从动链轮 正向离合器毂 调速器配主与套筒 停车棘爪 停车齿轮 行星齿轮托架齿轮 行星托架外壳 行星托架垫片/管 齿环毂 支承毂 TCC 套筒 TCC 定子离合器凸轮 中间离合器毂 单向离合器内凸轮 单向离合器内环	自动变速器	单向离合器外环 单向离合器外凸轮 输出轴毂 压力反作用板 泵凸轮环 泵的齿轮/转子 泵转子 泵定子 泵叶片 TCC 定子离合器环 TCC 涡轮毂
悬挂	球节轴承 减震器活塞 减震器撑杆导承 支架 减震器缸盖 减震器压缩阀 McPherson 撑杆导承				
分动器	离合器外毂 从动链轮 驱动链轮 内型毂 主轴毂 行星托架齿轮 行星齿轮托架外毂			手动变速器	制轮器与导板 变速叉 同步器隔环 同步器外毂 同步器毂 变速杆

洗衣机、干燥机之类设备中使用的铁基粉末冶金零件有偏心齿轮与齿条齿轮。洗涤机中的水泵叶轮是由粉末冶金不锈钢生产的。

在家用器具，特别是洗涤机与干燥机中，粉末冶金零件有广泛应用。这些零件都已解决强度、磨损及腐蚀问题。按材质大体上可分为三类：不锈钢结构零件、铁－铜－石墨结构零件及锡青铜含油轴承。在市场的这个领域，由结构塑料生产的零件正在与粉末冶金零件进行竞争。

1.6.3　电动工具

电动工具中使用的凸轮、杆件、平衡块、轴承、轴承座、离合器、转子、缸套、侧板、叶片及卡盘夹爪，其中有些电动工具用的在用粉末冶金生产。

手电钻、线锯、修剪机、冲击改锥、冲击锤等中都在大量使用铁基粉末冶金结构零件，诸如直齿轮、伞齿轮、端面齿轮、小齿轮、螺旋齿轮、齿轮组件、棘轮，而且每一种用途都有自身的独特要求。

1.6.4　锁零件

很多锁零件都是用粉末冶金工艺由非铁金属粉末与不锈钢粉生产的。这是一个粉末冶金零件不可忽视的市场。

此外，液压件，诸如各种齿轮泵，转子泵，轴向柱塞泵，叶片泵，扭矩马达等中的许多齿轮，次摆线内，外转子，月芽形齿轮；轴向柱塞泵的缸体，压板，球座及滑靴；叶片泵的阀板、凸轮环等也都在用铁基粉末冶金材料生产。

但是，在办公机械中曾经使用过的许多粉末冶金零件已为塑料零件取代，同时，办公机械中的机械机构已为固体电子线路替代。因此，在这个领域粉末冶金零件的应用在日益减少。

2　渗铜烧结钢

用常规的冷压制－烧结制造的粉末冶金零件，通常其中都含有一定量孔隙，一般孔隙度为 12%～18%；而且，这些孔隙大部分是连通的。对于像青铜含油轴承之类产品，这么高的孔隙度是比较理想的。可是，孔隙的存在，使粉末冶金零件材料的力学性能远低于组成相同的相应熔铸材料。孔隙增大材料内部应力集中，从而减低材料的动态力学性能（即疲劳与冲击强度）与韧性。

通常采用较昂贵的特种工艺，诸如热等静压、粉末锻造、金属注射成形或热压，来减少或消除粉末冶金零件材料中的孔隙。利用这些工艺，可使粉末冶金零件材料密度达到或接近理论密度值（孔隙度＜2%），其力学性能与冶金组织通常等同或超过了组成相同的相应熔铸材料。20 世纪 90 年代出现的温压工艺是一种比较经济的，经过改进的压制－烧结工艺，可大大减低铁基粉末冶金零件材料的孔隙度，孔隙度一般为 8%～10%。利用较昂贵的二次压制－二次烧结工艺也能达到这么高的材料密度。

熔渗法也是一种比较常用的生产基本上无孔隙材料的一种工艺。熔渗法是将熔点低于烧结零件材料基体的金属或合金（熔渗剂），于熔融状态下熔渗于材料基体内部孔隙中的一种方法。利用熔渗工艺可大大减小烧结材料基体的孔隙度，且可使熔渗金属与被熔渗的烧结材料基体相互合金化，从而显著增高烧结零件材料的力学性能。用熔渗法生产的二类最重要的材料是，用铜与银熔渗的难熔金属与难熔化合物和渗铜烧结钢。熔渗难熔金属见本卷第 7 篇“粉末冶金电触头材料”部分，在本节主要讨论渗铜烧结钢。

对于渗铜烧结钢零件，现在普遍采用一步熔渗法，即将压制成形的生坯的烧结与熔渗同时进行。从实用观点看，将熔渗后零件的材料密度设计为相对密度约 92%～94% 比较实用。这时，虽然熔渗不太充分，材料密度尚未达到理论密度，但可减小熔渗残渣粘附在烧结钢零上的倾向，同时又比未熔渗的烧结钢的力学性能有显著增高，因此，这种工艺设计在工业上得到了较广泛应用。

近年来，已可将渗铜烧结钢的残留孔隙度减小到低于 1%。与之同时，采用粉末锻造用的高纯铁粉作原料粉时，生产的渗铜烧结钢的动态力学性能已可达到熔铸钢的相应性能范围的下限。渗铜烧结钢的生产费用比用二次压制－二次烧结生产的烧结钢低。

2.1　熔渗的基本条件

用熔渗法生产渗铜烧结钢零件时，要使熔渗过程顺利进行，必须符合下列条件：

① 熔渗金属（所谓熔渗剂）与被熔渗金属（或基体金属）的熔点差应足够大。这可使基体材料保持固态，以便熔渗剂在比其熔点高的温度下进行加热。

② 熔渗金属与基体金属在宽大温度范围内不应生成固溶体。这可使熔渗剂自由流入孔隙中，不会使基体的结构或熔渗剂的性能产生重大变化。若熔渗剂与基体之间有一些相互溶解时，最好通过改变熔渗剂的组成，使其平衡组成和熔渗温度下的基体合金相匹配，从而将对基体的浸蚀减小到最低限度。

③ 熔渗金属与基体金属之间不应形成金属间化合物相。因为它们会阻碍熔融的熔渗剂流入孔隙中。

④ 在熔渗过程中，基体表面为熔融熔渗剂润湿。因此，必须很好地控制熔渗过程，以有助于保持基体表面清洁、无氧化物及无烟垢。熔融熔渗剂的润湿性状取决于流动性，良好的还原条件，正确选择熔渗剂组成与熔渗温度都可改善熔渗剂的流动性。

⑤ 为减小熔渗金属溶液的黏度，熔渗温度应略高于熔渗金属的熔点。

熔融的熔渗剂系借助于毛细作用被吸入连通孔隙内。毛细管压力（ΔP）与孔隙（d）成反比，如下式：

$$\Delta P = 2\nu\cos\theta / d$$

式中，ν 为熔渗液体的表面能；θ 为熔渗液体与固态基体间的接触角。

对于一给定液体的 θ（接触角）与 d（孔径），毛细管压力可在很大范围内改变。随着润湿性改善，接触角减小，$\cos\theta$ 增大。小直径孔隙具有较大的毛细管压力，比直径较大的孔隙熔渗的较充分。

通常，皆通过缩短熔渗时间与尽量减低熔渗温度来限制熔渗金属与基体材料的相互溶解度。例如，将扩散到钢基体晶界的铜减小到最低限度，可增高渗铜烧结钢的韧性与可热处理性。

熔渗可与烧结工序一道进行（一步法）或分开进行（二步法）。二步法是在熔渗之前先对基体进行烧结。

2.2 常规（部分）渗铜钢

常规（部分）渗铜钢，其基体是由铁粉与石墨的混合物压制成形。在烧结与熔渗同时进行时，要在铜基熔渗剂熔化与熔渗之前，使碳扩散和与铁合金化形成钢基体。因为在熔渗温度下，铁部分地溶解于铜，故工业用熔渗剂中往往含有少量铁（一般为2%～5%），这可大大减小基体在熔融熔渗剂中的溶解度。熔渗剂中含铁量过高时，过量的铁将以残渣状粘附于基体表面。为了易于除去残渣，熔渗剂中除添加适量的铁粉外，还应加入约5%锰粉，或再加入2%～3%石墨粉。添加锰粉不仅有利于除去残渣，且可增高渗铜烧结钢的力学性能。因此，一般熔渗剂中皆添加有5%或8%锰粉。

图6.1-21示渗铜与未渗铜烧结钢的横向断裂强度和石墨添加量的关系。由图6.1-21可看出，渗铜的烧结钢的横向断裂强度比未渗铜者高1～2倍。可是，由于有残留孔隙存在，渗铜钢的无凹口锤式冲击强度和未渗铜者相比虽增高了几倍，达到了约34 J，但仍低于无孔隙的渗铜钢。用压制－烧结生产的烧结镍钢，虽然工艺简便，生产费用较低，且可达到工业生产的相对密度约为93%～95%的渗铜钢的同样的力学性能，但渗铜烧结钢还具有一些其它熔渗的特点（见表6.1-18），诸如封闭孔隙，从而可改善压力密封与后续作业（诸如，镀覆与钎焊，多元件生坯组合件的连接），改善切削性、电与热的传导性，以及减低移动零件的噪声。表6.1-19a列出了MPIF标准中渗铜烧结钢的组成范围，表6.1-19b汇集了渗铜烧结钢的标准物理－力学性能。

2.3 材料

（1）基体材料

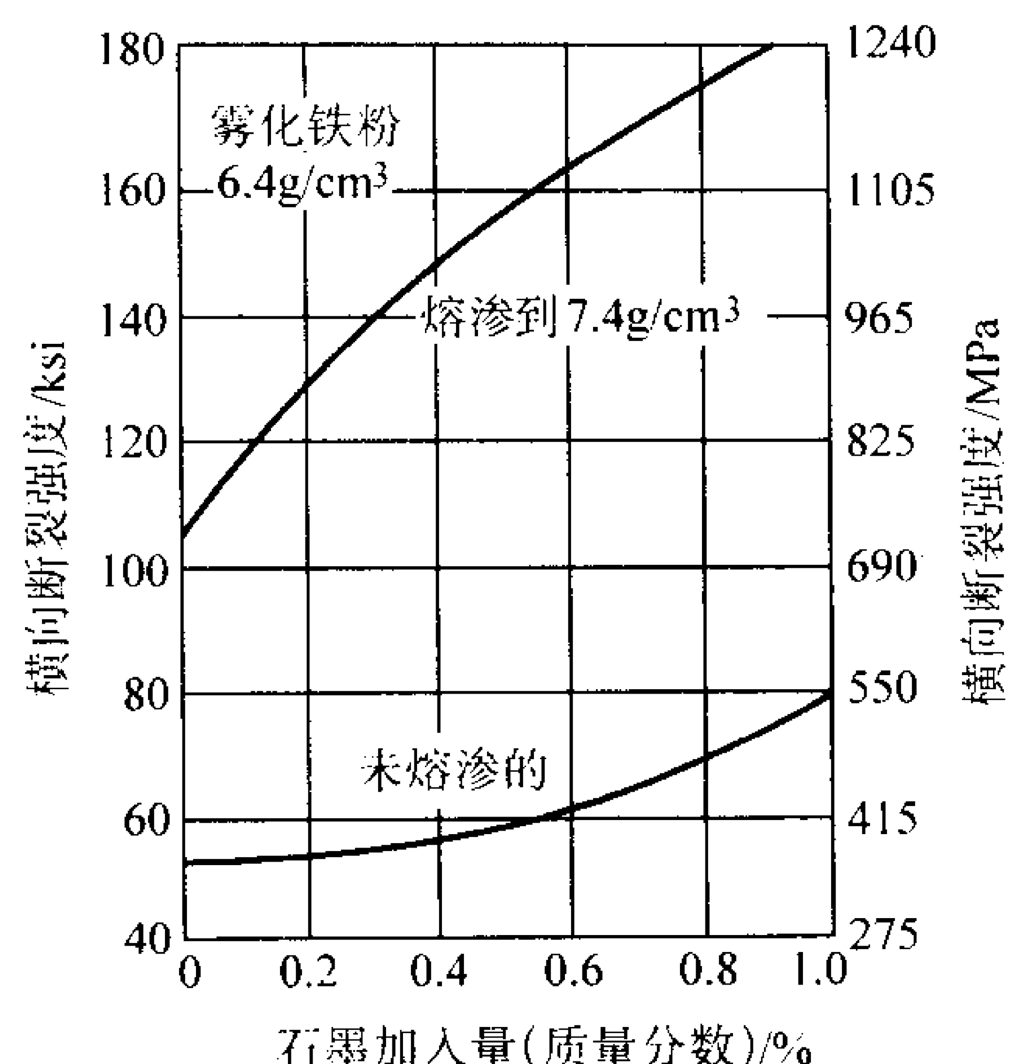


图6.1-21 渗铜与未渗铜烧结钢的横向断裂强度与石墨添加量的关系

表6.1-18 熔渗的特点

·提高静态与动态的力学性能
·改善切削性（减少断续切削，表面粗糙度较小）
·密度较高
·增高电与热的传导性
·减低移动零件的噪声级
·压力密封（对于用于中压液压件）
·为后续作业（酸洗、镀覆、钎焊、涂覆）密封孔隙
·高强度连接多元件组合件（零件生坯组合件和通过一般熔渗进行连接）
·通过局部熔渗增高局部性能
·良好的感应/火焰淬硬特性（在空气中进行表面淬硬不会使钢的结构产生过份的内部氧化）
·用渗碳或氮碳共渗进行清晰、明确的表面硬化，可形成表面硬且耐磨和心部是韧性的结构

表6.1-19a 渗铜烧结钢的化学组成（质量分数） %

材料牌号	Fe	Cu	C①
FX－1000	82.8～92.0	8.0～14.9	0～0.3
FX－1005	82.5～91.7	8.0～14.9	0.3～0.6
FX－1008	82.2～91.4	8.0～14.9	0.6～0.9
FX－2000	72.7～85.0	15.0～25.0	0～0.3
FX－2005	72.4～84.7	15.0～25.0	0.3～0.6
FX－2008	72.1～84.4	15.0～25.0	0.6～0.9

① 可只根据铁相来估计化合碳；其他元素（包括为了特殊目的而添加的微量元素）总和量最大为2.0%。

用铁粉、石墨及固体润滑剂的混合粉作为基体材料。石墨为将铁粉转变为钢提供所需之含碳量。现在用的铁粉有二种：铁氧化物还原的铁粉与水雾化铁粉。氧化物还原的铁粉颗粒倾向于具有不相互连通的内部孔隙，这些内部孔隙（即闭孔）不能进行熔渗，并且往往含有难以还原的氧化物夹杂，诸如 SiO_2 等。水雾化铁粉较干净（杂质很少），并且烧结后不存在或极少有内部孔隙。因此，雾化铁粉的熔渗性能比还原铁粉好得多。雾化铁粉的压缩性好，从而可制作密度较高的基体材料，熔渗需要的铜较少。添加的石墨粉必须足够细，并且要很好的分散开，石墨粉在加热到烧结温度的过程中才能全部溶解在铁基体中。铜熔液不润湿石墨，因此，

表 6.1-19b　渗铜铁与钢的物理 – 力学性能

材料牌号	最小值（A）最小强度（A）（E）屈服 /MPa	最小值（A）最小强度（A）（E）极限 /MPa	标准值（B）拉伸性能 极限强度 /MPa	拉伸性能 屈服强度（0.2%）/MPa	拉伸性能 伸长率（25.4 mm）/%	弹性常数 弹性模量 /GPa	弹性常数 泊松比	无凹口锤式冲击能量 /J	抗弯强度 /MPa	压缩屈服强度（0.1%）/MPa	洛氏硬度 宏观（表观）	洛氏硬度 微观（换算的）	疲劳极限（90%存活率）/MPa	密度 /g·cm⁻³
FX3-1000-25	170			350	220	7.0	160	0.28	34	910	230	HRB65	N/A	133
FX3-1005-40	280			530	340	4.0	160	0.28	18	1 090	370	HRB82	N/A	200
FX3-1005-110HT		760		830	(D)	<0.5	160	0.28	9	1 450	760	HRC38	HRC55	230
FX3-1008-50	340			600	410	3.0	160	0.28	14	1 140	490	HRB89	N/A	230
FX3-1008-110HT		760		830	(D)	<0.5	160	0.28	9	1 300	790	HRC43	HRC58	280
FX3-2000-25	170			320	260	3.0	145	0.24	20	990	280	HRB66	N/A	122
FX3-2005-45	310			520	410	1.5	145	0.24	11	1 020	410	HRB85	N/A	140
FX3-2005-90HT		620		690	(D)	<0.5	145	0.24	9	1 180	490	HRC36	HRC55	160
FX3-2008-60	410			550	480	1.0	145	0.24	9	1 080	480	HRB90	N/A	160
FX3-2008-90HT		620		690	(D)	<0.5	145	0.24	7	1 100	510	HRC36	HRC58	190

注：1. 所有数据都是基于一步熔渗。
2.（A）后缀数字代表最小强度（psi）；烧结态为屈服强度，热处理态为极限抗拉强度；（D）对于热处理的材料，屈服强度和极限抗拉强度大体上相等；N/A：不适用。

若在熔渗过程中有任何未溶解的石墨存在，都会阻碍熔渗进行。石墨加入量决定于钢的组成。另外，石墨的添加量也影响渗铜钢零件的尺寸变化。如图 6.1-22 所示，若烧结过程中，低碳钢基体与铜接触，则尺寸胀大。这是因铜熔液对纯铁的润湿性好，铜原子沿晶界快速扩散所致。大部分工业生产采用的石墨添加量为 0.80% ~ 1.0%。某项应用要求添加较少量石墨，可能是为了形成延性较好的珠光体组织。在这种场合，设计模具时，必须考虑到材料在熔渗时的尺寸变化。为了有助于压制，基体材料的铁粉混合粉中应添加有足够数量的固体润滑剂，诸如硬脂酸锂或白蜡（Acrawax）。

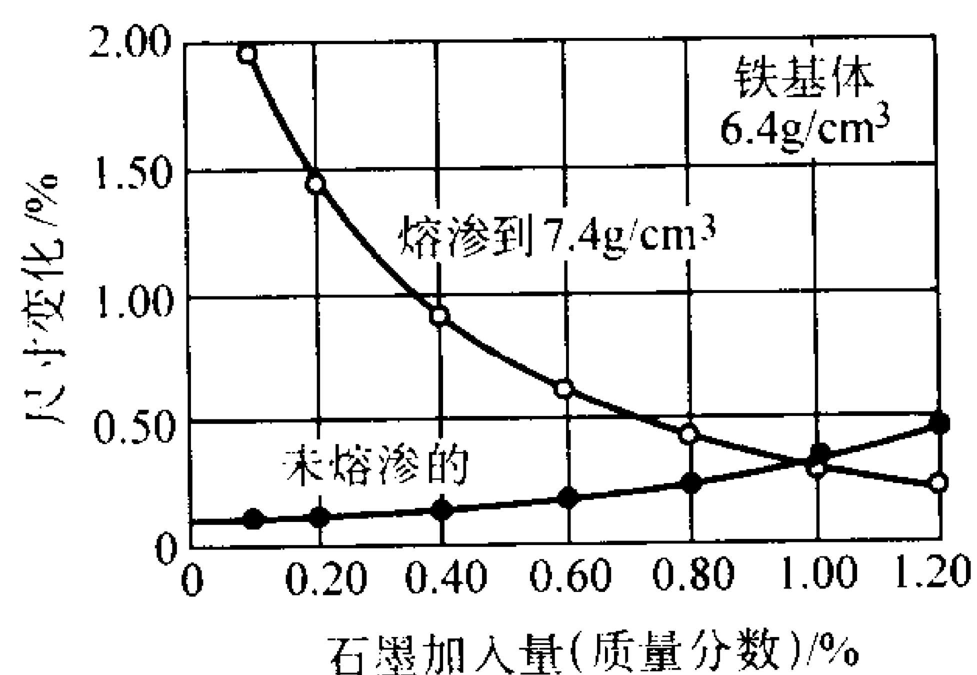


图 16.1-22　石墨加入量对渗铜与不渗铜烧结钢尺寸变化的影响

基体材料的孔隙体积与孔隙结构控制着其毛细管，因此，对孔隙的熔渗充填程度有强烈影响。即使生坯密度相同，但铁粉的粒度与粒度分布不同时，其使用性能都可能不同。

将还原铁粉压坯于 1 120℃下烧结 60 min，再于 1 100℃下用铜熔渗 30 min 时，烧结铁骨架的密度和铜的熔渗率与渗铜烧结钢的抗拉强度的关系示于图 6.1-23。由之可看出，烧结铁骨架的密度虽不同，但都是在铜的熔渗率达到一定值之前，抗拉强度因熔渗率增大而急剧增高。其后，抗拉强度的增大稍微减缓。图 6.1-24 是同样试验的结果，所不同者是在还原铁粉中混入了 7.5% 铜粉。比较二者可看出，后者抗拉强度因渗铜率之增高较缓慢。这可能是以铜熔渗纯铁粉烧结件时，起初铜固溶于铁中，因此抗拉强度急剧增高；固溶饱和后（于 1 000℃下，8.5% Cu），铜即仅只充填孔隙，从而抗拉强度的增高减缓。当以铜熔渗烧结 Fe – 7.5Cu 合金时，因基体金属中已固溶 7.5% Cu，因此，熔渗从一开始就仅只起充填孔隙的作用，所以，抗拉强度增高较缓慢。另外，充填于孔隙中的铜与其周围的铁相互溶解，冷却时产生析出硬化，也能大大增高渗铜烧结钢的强度。

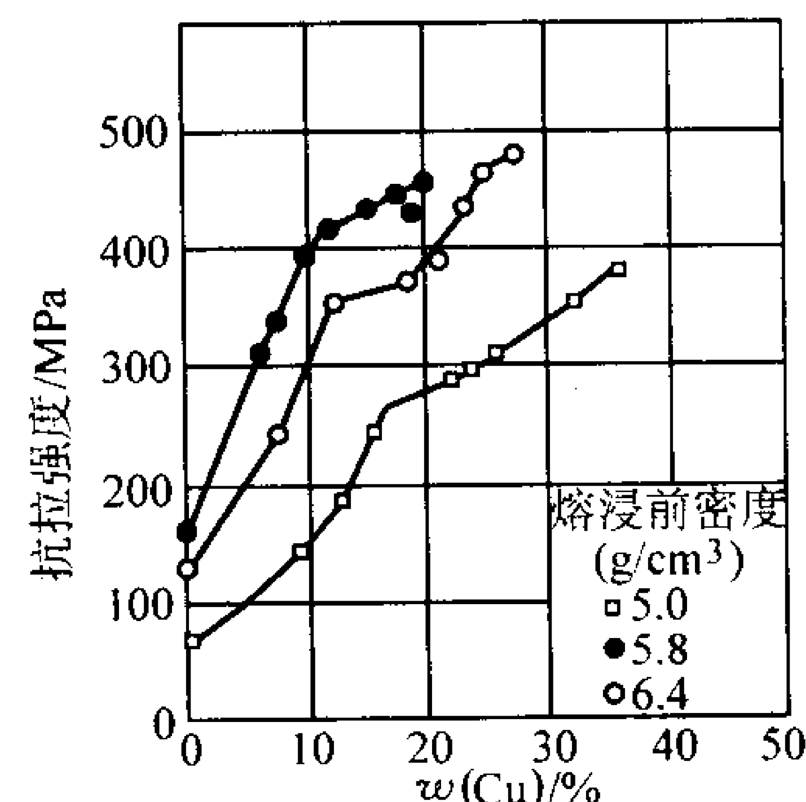


图 6.1-23　以铜熔渗纯铁烧结件时铜的熔渗率与抗拉强度的关系

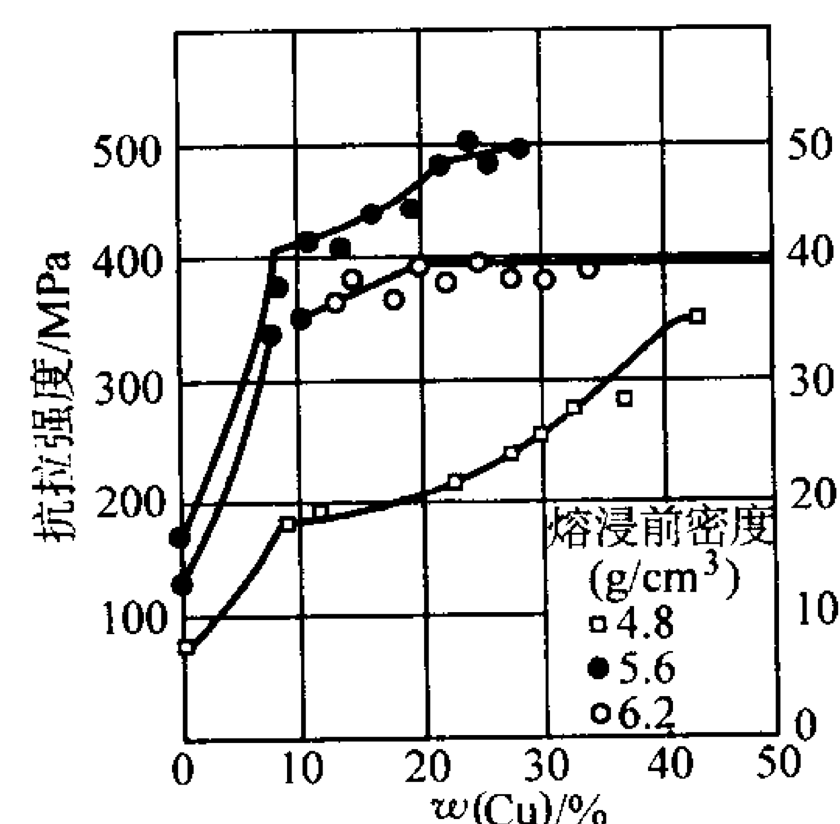


图 6.1-24　以铜熔渗烧结 Fe-7.5Cu 合金时铜的熔渗率与抗拉强度的关系

(2) 熔渗剂

其主要由铜粉（质量分数大于90%）与少量铁粉及锰粉、石墨等组成。含铁量一般为2%～5%，使铜熔液在熔渗之前被铁饱和，将铜熔液从邻接基体中溶解的铁减少到最低限度以免浸蚀基体。铁可以预合金化状或混合状加入熔渗剂中。一般最好选用预合金化的铁，因为其组成不会因粉末偏聚而发生变化，也不会产生无铁铜熔液与基体相接触的危险。

工业用熔渗剂都含有各种添加剂，一些是有专利权的。这些添加剂的功能主要是改善铜熔液的流动性，并有助于形成不粘附的残渣。大部分工业用熔渗剂的设计都是为了形成不同尺寸的熔渣。熔渗期间，铜熔液存储于溶渣中，便于基体材料逐渐吸收液体。这可防止铜熔液漫流，越过基体边沿，或进入诸如齿轮齿之间的或齿轮的减重孔之类的狭窄缝隙中。熔渗后，由于海绵状残渣的毛细作用，通常有少量铜合金留在残渣中。倘若因零件生坯间重量变动或密度差异，致使渗铜用的熔渗剂过量时，多余的熔渗剂将存留于残渣中。形成之残渣应易于从基体上清除，在对渗铜烧结钢零件进行滚磨光饰时，应能从熔渗的零件上脱落。

有几种工业用熔渗剂不形成残渣。使用这些熔渗剂时，必须精心控制熔渗条件，特别是熔渗温度，因为铁在铜熔液中的溶解度因温度而异。温度失控时，会产生熔渗不充分或过份浸蚀。锰在形成残渣中的作用在于其氧化倾向较强。可是，若烧结气氛的露点很低（＜13℃）时，有一些或全部锰可能以金属状存在于铜熔液中，并可能进入铁基体中。这可能导致残渣粘附在基体上和钢基体过份硬化。

熔渗剂一般采用粉状的，以便根据零件的几何形状来设计熔渗剂块，和利用零件的压制成形模具来成形熔渗剂块，以及有助于形成海绵状残渣。

表6.1-20示美国SCM金属制品公司生产的铜基熔渗粉末的牌号与说明。表6.1-21示美国SCM金属制品公司生产的铜基熔渗剂粉末的性能。

表6.1-20 SCM金属制品公司铜基熔渗粉末的牌号与说明

牌号	说明
IP-96	为在包括低露点工况在内的多种不同气氛中熔渗而设计的一种低浸蚀性铜基熔渗粉末。这种熔渗剂的熔渗效率约为96%，剩下脆弱的不粘附的熔渗块残渣
IP-147	为在高露点气氛（对于吸热性煤气特别好）中熔渗而设计的一种低浸蚀性铜基熔渗粉末。不黏附熔渗块残渣为10%～12%，其功能是防止铜液流入减重孔或流入其它关键的零件区域，诸如齿轮齿部
IP-190	IP-174的姊妹牌号，但它是为用于较大的零件或在或多或少还原性气氛中熔渗而设计的，因为这时其流动性有所改善，其它性能和IP—174相同
IP-195-LD	为在露点一般低于2℃的N_2基与分解NH_3合成气氛中应用而设计的，一种高效率（最低95%）的，整体熔渗块残渣型熔渗粉末
IP-204	这种高效率的熔渗粉末（高于98%）是为将浸蚀性减小到最低限度而设计的。在低露点的合成气氛和在分解氨中熔渗可获得最佳性能。推荐用于对浸蚀要求严格处和与SCM金属制品公司的高性能熔渗工艺一并使用

表6.1-21 SCM金属制品公司的铜基熔渗粉末的性能

牌号	松装密度 /g·cm^{-3}	流动性 /s·(50 g)$^{-1}$	压制压力 /MPa	生坯密度 /g·cm^{-3}	生坯强度 /MPa
IP-96	3.0	31	300	6.7	5.2
IP-174	3.0	31	300	6.7	5.2
IP-190	3.0	31	300	6.7	5.2
IP-195-LD/HD	3.5	45	220	6.8	3.5
IP-204	3.6	40	200	7.0	4.7

2.4 熔渗工艺过程

渗铜烧结钢零件的密度决定于零件（基体）生坯的密度与熔渗剂用量。熔渗剂用量往往用熔渗剂块对基体之比来表示。对于一给定的渗铜烧结钢零件，根据其密度和熔渗剂生产者提供的列线图，就能确定所用牌号熔渗剂的理想的熔渗剂块—基体之比。图6.1-25示这种列线图的一例。通常将熔渗剂块压制到密度6.5～6.8 g/cm³。这个密度范围有助于形成粘附性最小的，最佳的多孔性海绵残渣。

熔渗剂块放置在基体上的位置决定于许多因素：零件（基体）表面粗糙度的临界值，熔渗剂流动的距离及基体生坯的密度分布。

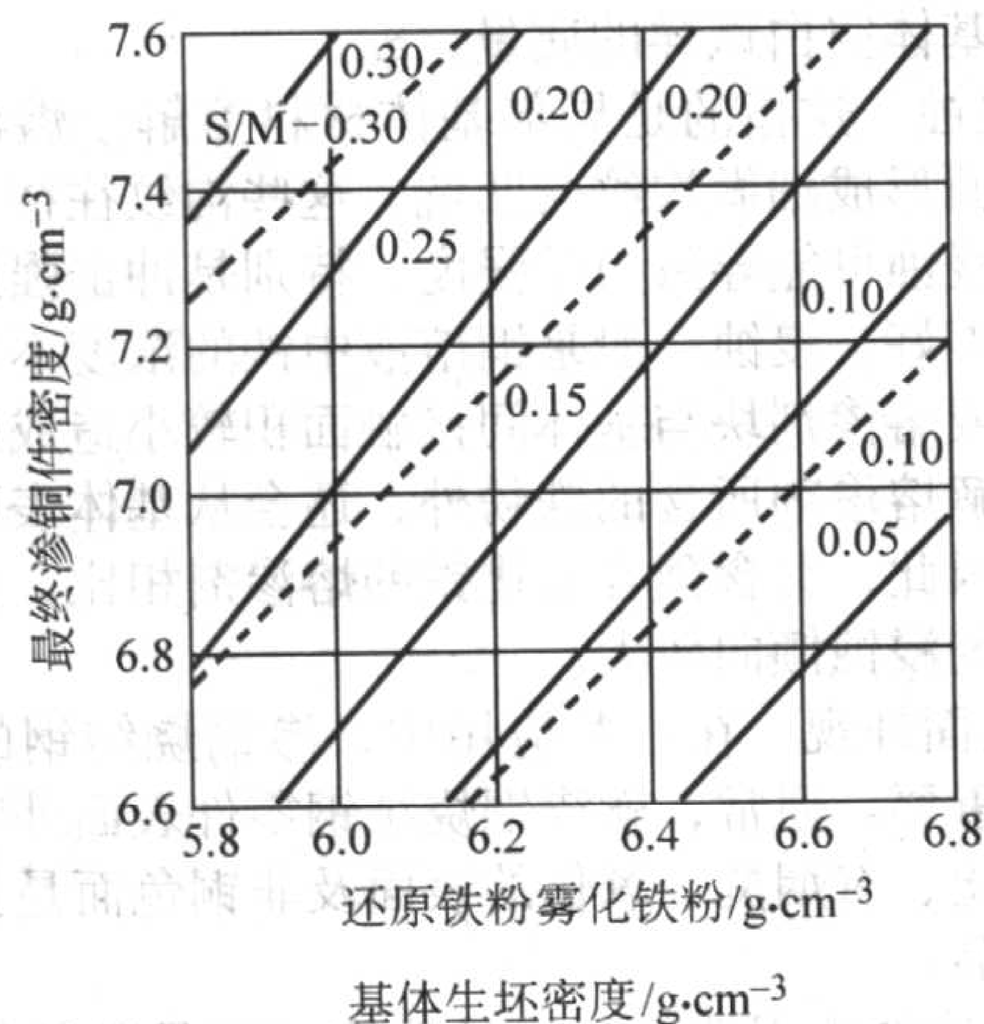
基体—熔渗剂块生坯组合件的烧结与熔渗都是在连续带式炉中，通过一步或二步作业完成的。二步作业是，先将基体生坯进行烧结，然后，再将熔渗剂块置于烧结过的基体上送入炉内进入熔渗处理。鉴于一步作业比较经济，一般能满足多种零件的技术要求，因而在实际工业生产中，大多采用一步作业法进行渗铜。

在熔渗过程中，熔渗的温度与时间十分关键。彻底烧除基体中的润滑剂很重要。对于大型零件（基体）特别需要关注润滑剂的烧除。为了有效地烧除润滑剂，零件（基体）生坯一般在425～650℃温度范围内至少要保温10 min。

需要注意的另外一个关键因素是，在熔渗剂熔化之前，必须使混入的石墨溶解于铁基体中。这个反应发生在高于980℃的温度。若在熔渗剂熔化之前，混人的石墨未溶解于铁中，则将影响铜熔液对基体内孔隙表面的润湿，致使熔渗不充分。只有当熔渗剂块-基体组合件的温度处于或高于熔渗剂熔点时，熔渗过程才能顺利进行。依据零件（基体）大

46

小，熔渗剂的流动性和基体的密度与孔隙结构，熔渗过程需要进行几分钟，才能使铜熔液充满孔隙。大部分熔渗剂是为在温度 1120℃下熔渗而设计的。于 1120℃下，大部分熔渗时间往往需要 20 ~ 30 min。若使用的温度较高时，在熔渗剂块—基体邻接处会产生浸蚀。若采用的温度较低，则熔渗可能不充分，同时熔渗剂块有可能牢固地黏附在基体上。



基体生坯密度/$g·cm^{-3}$

图 6.1-25　确定达到理想熔渗密度所需熔渗剂块重量的导引卡

实线为牌号 IP – 174 与 IP – 190；虚线为牌号 IP195 – LD/HD 与 IP – 204。为找出合适的熔渗剂块—基体比（S/M），在要求的渗铜零件密度处在图上画一横向平行线。然后，在基体密度处画一垂直线，二条直线相交处即所求的 S/M 比。将 S/M 比乘以基体重量，即可估算出熔渗剂块质量

熔渗时，将熔渗剂块叠置于烧结件上，用氧化铝粉埋好，并轻轻捣紧，以防止熔渗剂熔化时漫流。以黄铜作熔渗剂时，熔渗温度可取 1 020 ~ 1 030℃。以铜作熔渗剂时，熔渗温度可取 1 100 ~ 1 250℃。

熔渗时间可根据下式确定：

$$t=\frac{4\eta l_0^{\,2}}{r\cos\theta\sigma_{液-气}\pm\frac{gV_{孔}d_L}{W}\times r^2}$$

式中，η 为熔渗剂溶液在熔渗温度下的黏度，Pa·s；l_0 为被熔渗件的厚度，mm；r 为孔隙的半径（实际的），mm；$\sigma_{液-气}$ 为液相—气相界面处液体的表面张力，dyn/cm^2；d_L 为溶液密度，g/cm^3；$V_{孔}$ 为孔隙体积，cm^3；g 为重力加速度，m/s^2；W 为被熔渗件的断面面积，mm^2；θ 为边界润湿角，(°)。

被熔渗件的尺寸为 12 mm × 12 mm × 75 mm 时，熔渗时间约为 10 min；被熔渗件的尺寸为 ϕ75 mm × 25 mm ~ 50 mm 时，熔渗时间约为 45 min。根据被熔渗零件大小，熔渗时间一般为 0.5 ~ 1 h。

在熔渗过程中，烧结气氛的露点具有关键作用。一般说来，对于每一种熔渗剂都有一特定的露点范围，见表 6.1-20。若对于某种熔渗剂，使用的气氛露点低于推荐的值，则不能形成期求的残渣，和导致残渣粘附在基体上。低的露点还可能导致形成烟垢，也阻碍润湿和导致形成铜珠。露点很高，会使基体材料脱碳和烧结不充分。

2.5　充分熔渗的渗铜烧结钢

在熔渗过程中，铜熔液若能实际充满基体内的全部连通孔隙，则渗铜烧结钢就能达到铸锻钢性能范围的下限。这项工艺在经济与性能二方面都填补了压制 – 烧结钢与完全致密钢之间的间隙。这项工艺采用了常规的先进的粉末、成形压机及烧结设备。关键在于通过以下措施来控制缺陷的产生：

1）选用高纯度铁粉与不产生浸蚀的铜熔渗剂；
2）通过作业来控制最大孔隙的尺寸；
3）通过作业来保证铜熔液充满最大孔隙；
4）通过热处理形成的显微组织来增高断裂韧度（凹痕断裂）（dimplerupture）。

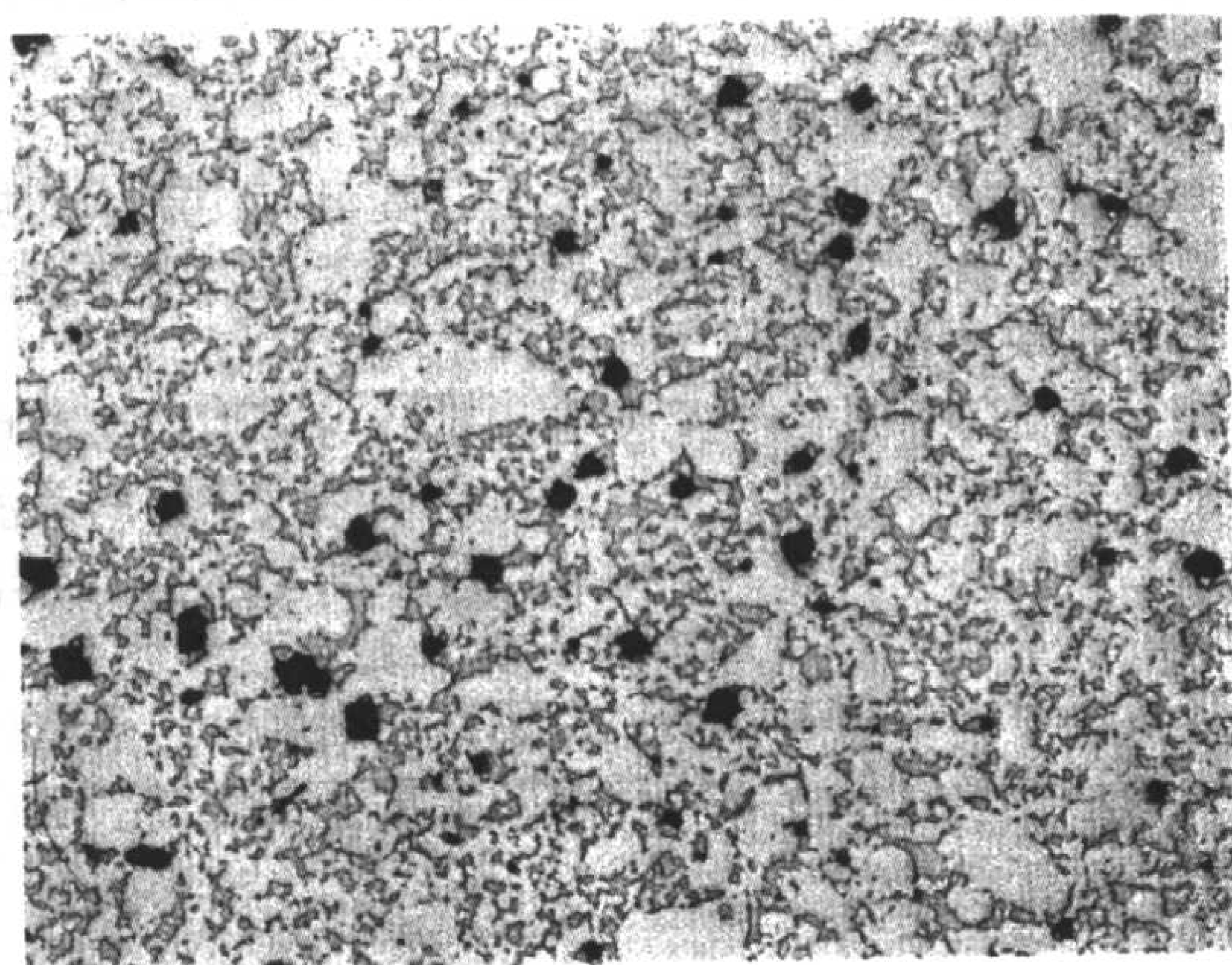
通过选择熔渗剂/基体之比，使之完全熔渗而不留存过量的铜，可将粘附减低到最小限度

这些熔渗充分的渗铜烧结钢的力学性能，以及断裂韧度与疲劳强度的数据见表 6.1-22。图 6.1-26a 与图 6.1-26b 分别示常规（部分）的与熔渗充分的渗铜钢的显微组织。

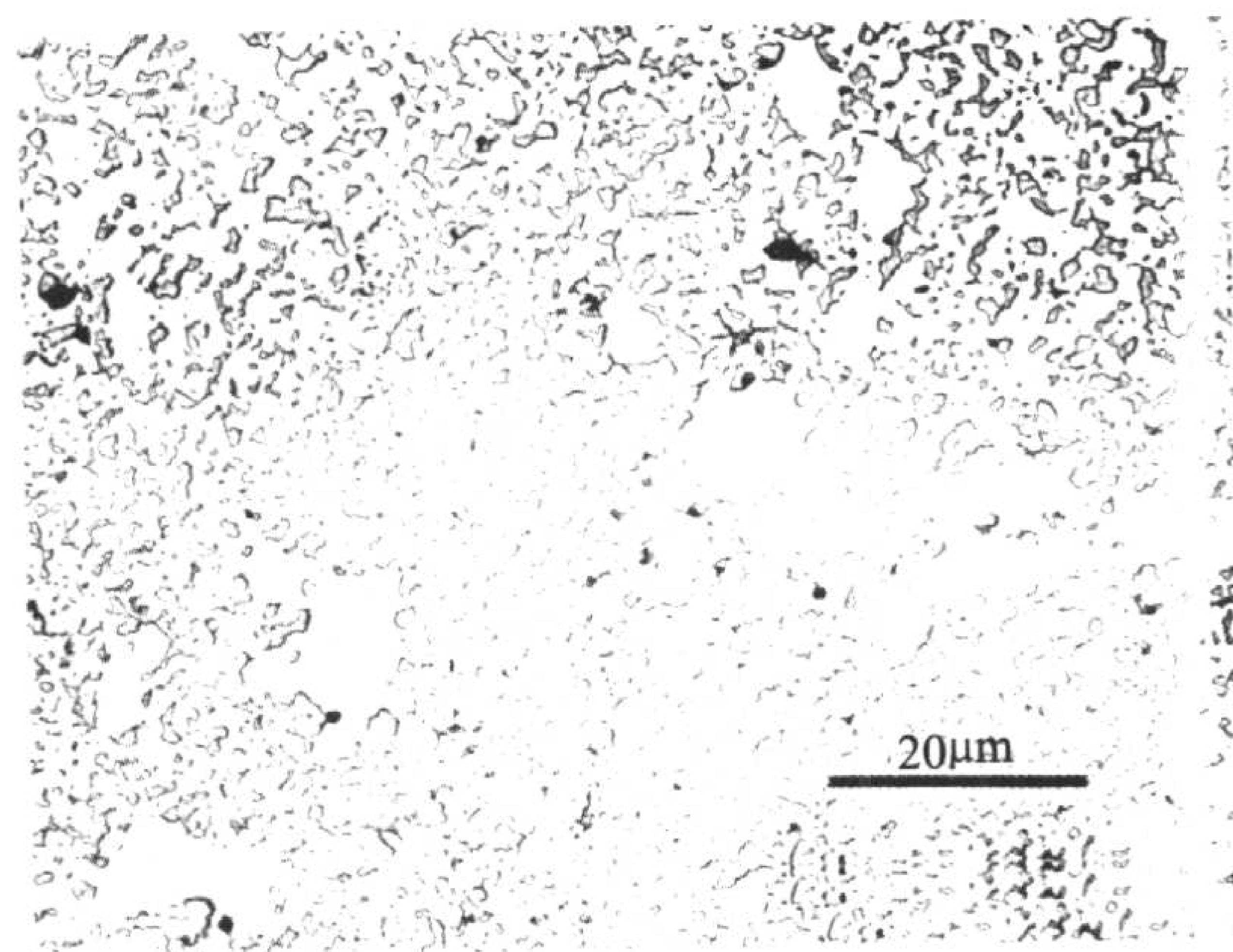
表 6.1-22　高性能渗铜碳钢的性能

性　能	回火温度/℃		
	177	621	704
抗拉强度/MPa	1 241	1 034	758
屈服强度/MPa	1 206	965	655
伸长率（25 mm 内）/%	< 2	5	10
无凹口锤式冲击能量/J	34		
疲劳极限①/MPa	448	345	276
硬度	50HRC	30HRC	95HRB

① $R = -1$；133 Hz；切削加工并经过抛光。



(a) 部分孔隙被充填的常规(部分)渗铜钢的显微组织(未腐蚀) 75 ×



(b) 孔隙充分充填的熔渗充分的渗铜钢的显微组织(未腐蚀) 75 ×

图 6.1-26　常规的与熔渗充分的渗铜钢显微组织

2.6 熔渗零件评定

可根据几项准则来评定熔渗过程的效能。依据应用，一些准则可能比另外一些重要。下面仅对一些主要准则予以说明。

1）熔渗的充填性与均一性　在一般熔渗中，对基体的孔隙皆充填到渗铜烧结钢零件的相对密度约为93%～94%。含有大孔隙的生坯密度低的区域，一般由于毛细作用较弱，熔渗不充分。因此，密度梯度大的零件，熔渗后，硬度范围较大。熔渗温度低于推荐的温度或熔渗时间不够长时，或因氧化而未能使石墨全部扩散到铁基体中，或因产生烟垢而使铜熔液对基体材料润湿性差时，或熔渗剂流动性不好时，都会使渗铜烧结钢的硬度低于预期值和熔渗效率低。

2）残渣粘附　牢固粘附在基体上的熔渗剂残渣可能需要用切削加工、磨加工或削掉的方法将之除去。导致残渣粘附的一般原因是，使用的熔渗剂过量，形成残渣的组分氧化不充分，基体表面的某些凸起周围残渣的收缩，与温度相关的熔渗剂的铁含量过高，熔渗不充分及基体密度不合适。

3）熔渗效率　熔渗时，熔渗剂实际充填进入基体内孔隙的量是检验其好坏的一种尺度。因此，任一数量的熔渗剂合金，熔渗后以铜珠或残渣组分状存留下来，都直接说明其熔渗效率低下。依据熔渗剂组成与熔渗条件，预计每一种熔渗剂都可达到特定的熔渗效率。含有大量残渣形成元素的熔渗剂通常估计效率为90%～92%，而设计的低残渣含量熔渗剂，熔渗效率为99%。若某种工艺的实际熔渗效率低于设计的熔渗剂值，则表明该种工艺无效。

通常，导致熔渗效率低下的工艺变量有：产生烟垢，致使形成铜珠；烧结温度太低或熔渗时间太短，致使熔渗不充分；熔渗剂块用量对基体之比过高。

测定熔渗效率的一个简便方法是，对所用熔渗剂块的质量与生成残渣的质量进行比较。这需要回收完整的残渣与精确称量，但往往不易做到。因此，可根据基体生坯与熔渗剂块生坯的质量及熔渗后基体的质量来确定熔渗效率。这时，在计算效率时，必须考虑到，由于润滑剂烧除，基体材料中氧化物的还原及其他挥发物导致的失重。这通过“空白”试验，即在熔渗条件下只烧结基体而不对之进行熔渗，很容易做到。这时，可利用下列方程来计算熔渗效率：

$$熔渗效率=\frac{M_1-M_G(M_{BS}/M_{BC})}{I_G}\times100\%$$

式中，M_G 为基体生坯试样的质量，g；I_G 为熔渗剂块生坯的质量（置于基体试样之上的），g；M_1 为熔渗后无残渣试样的质量，g；M_{BC}为烧结前基体空白试样的质量，g；M_{BS}为烧结后基体空白试样的质量，g。

4）浸蚀　这指的是局部基体材料溶解于熔渗剂中，致使基体表面形成细微沟纹与凹坑。这些沟纹往往大到可用肉眼看出。浸蚀可能导致力学强度，特别是冲击强度减低，另外，外观不好。浸蚀一般是铜熔液中铁的浓度不当，熔渗温度太高，或熔渗剂块与基体间接触面积较小造成的，鉴于铜熔液除溶解熔渗剂所含的铁粉外，还会从基体表面溶解很少量的铁，因此，和含预合金化铁的熔渗剂相比，含有混入铁粉的熔渗剂浸蚀倾向较大。

5）表面外观　在一些应用中，渗铜烧结钢的表面外观可能十分重要。通常，就渗铜烧结钢零件表面外观而言，铜闪蒸、脏化、有烟炱、氧化的表面及非铜色而是钢灰色的都是不合格品。

6）残渣的牢固性　生成的残渣可能是坚硬的也可能是软质的海绵体。在一些应用中，鉴于残渣可能会陷入（诸如齿轮的齿间或减重孔）空隙处，致使零件最后组装时产生问题，因此，不希望形成坚硬残渣。虽然，一般推荐选用软质的海绵状残渣，但若残渣过于倾向屑粒与细小化，则在滚磨饰光时会产生过多粉尘。

熔渗剂与熔渗工艺参数（基体材料、生坯密度、熔渗剂块对基体之比、炉子气氛、露点、温度与时间等）的选择系基于具体的使用性能要求与整个工艺过程的经济性。零件的几何形状与大小影响密度分布与零件加热的均匀性，还影响到熔渗剂块放置位置的可用性，因此，往往影响工艺参数与熔渗剂的选择。

编写：韩凤麟（中国机械通用零部件工业协会粉末冶金分会）

第2章　粉末冶金不锈钢与工具钢

1　粉末冶金不锈钢

1.1　粉末冶金不锈钢的发展和分类

1.1.1　不锈钢的分类

不锈钢具有不锈和耐蚀特性，并有其他许多优良性能。不锈钢自20世纪初问世以来，已获得了广泛而大量应用。主要用于化工、石油、湿法冶金、航天、航空、核工业、交通运输、轻工业、纺织、电子等工作部门，同时也大量用于日常生活。不锈钢虽然主要是作为耐蚀材料，但也可作为耐热材料、低温材料、无磁材料、耐磨材料和功能材料等。

不锈钢钢种很多，性能又各异。一般采用按化学成分和组织结构特点相结合的方法分类：

马氏体不锈钢包括马氏体Cr不锈钢和马氏体Cr－Ni不锈钢；

铁素体不锈钢；

奥氏体不锈钢包括Cr－Ni和Cr－Mn－Ni（－N）奥氏体不锈钢；

α＋γ双相不锈钢。

1）马氏体不锈钢　马氏体不锈钢是一类可以通过热处理（淬火-回火）对其性能进行调整的不锈钢。这就要求在平衡相图中必须有奥氏体相区存在，而且铬含量必须在10.5%以上，以使合金形成耐腐蚀的钝化膜。

根据钢中合金元素的差别，马氏体不锈钢分为马氏体铬不锈钢和马氏体铬镍不锈钢两大类型。前者又可分为低碳、中碳和高碳3类，后者又可分为普通马氏体铬镍不锈钢、沉淀硬化不锈钢和马氏体时效不锈钢。

2）铁素体不锈钢　铁素体不锈钢系指铬含量在11%～30%，具有体心立方晶格结构，在使用状态下以铁素体组织为主的不锈钢。铁素体不锈钢可根据钢中含铬量的不同大致分为Cr11%～15%，Cr 16%～20%和Cr21%～30%三类。与奥氏体不锈钢相比，铁素体不锈钢不含镍或仅含少量镍，因而是一种节镍不锈钢。

3）奥氏体不锈钢　奥氏体不锈钢可分为铬镍不锈钢和铬锰不锈钢两大系列。铬镍不锈钢以镍为主要奥氏体化元素，是奥氏体不锈钢的主体。与铁素体、马氏体不锈钢及铁素体－奥氏体不锈钢相比，它在多种腐蚀介质中具有优秀的耐蚀性，并且综合力学性能良好，工艺性和可焊接性优良。因而在多种化学加工及轻工等领域获得了广泛的应用。奥氏体不锈钢的非铁磁性和良好的低温韧性也进一步扩大了其应用范围。

4）奥氏体＋铁素体双相不锈钢　奥氏体＋铁素体不锈钢系指不锈钢中既有奥氏体又有铁素体组织结构的钢种，而且此二相组织要独立存在。目前获得广泛应用的是含有约50%奥氏体和约50%铁素体的双相不锈钢。与一般奥氏体不锈钢相比，Cr－Ni双相不锈钢的成份特点是含有较高的铬量和较低的镍量，Cr－Mn－N双相不锈钢的成分特点是含镍量低或不含镍，因此双相不锈钢也是一类节镍不锈钢。双相不锈钢具有α＋γ双相组织结构，其性能特点是兼有奥氏体不锈钢和铁素体不锈钢的特性。含氮的Cr－Ni双相不锈钢的出现，使Cr－Ni双相不锈钢获得了前所未有的大量生产和广泛应用。

1.1.2　不锈钢化学成分中的合金元素

至今铬仍是不锈钢的最重要的合金元素。当铬含量高于12%时，钢的表面形成具有钝化作用的非晶态表面层。此外，所有其他合金元素不同程度上起着重要的作用（表6.2-1）。根据对钢的显微组织的作用合金元素可以分为：

铁素体形成元素稳定体心立方铁素体晶（α－铁）；

奥氏体形成元素，稳定面心立方奥氏体晶（γ－铁）。

表6.2-1　不锈钢中的合金元素

合金元素	形成组织	作　　用
铬	铁素体	使钢钝化的主要合金元素；12%
钼	铁素体	提高还原介质中的耐腐蚀性；提高存在氯离子时的耐点腐蚀性；提高热强度
硅	铁素体	提高抗氧化皮形成能力；提高抗高浓度HNO_3（高硅含量）能力
钛	铁素体	提高耐晶间腐蚀性（与碳和氮结合）
铌	铁素体	提高耐晶间腐蚀性（与碳和氮结合）
镍	奥氏体	和铬同为主要合金元素；扩大奥氏体相区；提高耐腐蚀性；提高耐应力腐蚀性
锰	奥氏体	提高在Cr－Ni钢中抑制奥氏体转化为α′－马氏体的能力
碳	奥氏体	重要的伴同元素；在奥氏体和铁素体中尽可能低；决定马氏体钢的硬化
氮	奥氏体	提高奥氏体的强度（相同韧性时）；与碳相似
铜		提高奥氏体的耐腐蚀性；在镍马氏体中为沉淀硬化
硫		改善切削加工性；降低耐腐蚀性

1.1.3　粉末冶金不锈钢的发展史

20世纪初不锈钢的发明是世界冶金史上的一项重大成就。

采用粉末冶金工艺生产不锈钢制品可以追溯到20世纪30年代初。当时是把铁、镍和铬等元素粉末混合后压制烧结。为了得到充分合金化的奥氏体组织需在1 300℃纯净氢气中烧结长达44 h，显然这是很不经济的。随后也出现过采用高碳不锈钢屑晶间腐蚀法（化学腐蚀或电化学腐蚀）得到

不锈钢粉，应用于生产多孔过滤器和结构件。还采用过旋风破碎法制取不锈钢粉，但终因生产率低，质量不稳定等原因，很难批量生产。

粉末冶金不锈钢的工业化生产始于20世纪50年代末期，并在1950年到1970年间获得了工业生产的价值。20世纪50年代美国Vasco公司建成了450 kg感应炉的水雾化设备。水雾化不锈钢粉末几乎是唯一的工业规模产品。20世纪70年代中期，瑞典的Nyby公司与ASEA公司合作试验成功气雾化不锈钢粉末装包套—冷等静压—热挤压生产粉末冶金不锈钢无缝管和棒材的工艺，并于1981年建成了年产能力为9 000吨的气雾化生产不锈钢粉的工厂。

1990年不锈钢粉末的世界总产量为1.5万吨。绝大部分是水雾化和气雾化法生产的。但这也仅仅是铸锻不锈钢的一小部分（1990年世界不锈钢的产量已超过1 100万吨）。

因生产的粉末冶金不锈钢的产品的用途不同而采用不同的工业生产工艺，归结为以下几种：

1）模压－烧结工艺直接生产不锈钢零件，一般采用水雾化不锈钢粉；

2）冷等静压－热挤、热等静压工艺生产粉末冶金不锈钢管、棒等冶金材，一般采用气雾化不锈钢粉；

3）金属注射成形工艺生产三维形状复杂的不锈钢零件，一般采用水雾化和/或气雾化小于20 μm的微细不锈钢粉（参照第4篇第2章“金属粉末注射成形”）。

1.2　粉末冶金不锈钢的制取工艺

粉末冶金不锈钢零件的制取工艺与传统的粉末冶金模压—烧结工艺基本相同，其工艺流程如下：水雾化不锈钢粉—添加润滑剂—模压—预烧结（除去润滑剂）—烧结—（必要时机加工或整形）—热处理—后续处理（抛光等）—烧结不锈钢零件。

1.2.1　压制用不锈钢粉

在20世纪50年代，水雾化才成为生产常规模压和烧结用不锈钢粉的既定方法。多年来，对现有锻轧材料的成分稍加改变，就改进了粉末的压制性能。近年来，进一步改进成分的同时采取了处理措施，从而改进了耐腐蚀性。

在开式空气或真空感应炉中熔化纯净原料。在用惰性气体（氮）吹洗的雾化筒中进行水雾化时，合金的含锰量低（小于0.3%），同时由于用硅铁脱氧，合金中硅含量达0.7%～1.0%，这可防止粉末过分氧化。对于生产大部分为－80目的粉末，通常水的压力约为14 MPa。相当大量的粉末是用专有的气体雾化工艺生产的。

工业级不锈钢的典型粉末性能列于表6.2-2，虽然可将马氏体级粉末进行退火，以改善其生坯强度和压缩性，但这些粉末通常都是以雾化态应用的。可通过控制颗粒形状和其它粉末特性来制取松装密度为2.5～3.2 g/cm³，具有足够的生坯强度的压缩性好（图6.2-1）的粉末。

表6.2-2　工业用粉末冶金级不锈钢粉

合金	化学成分（质量分数）/%											氧含量/10^{-6}	筛分析/%		松装密度/g·cm^{-3}	流动性/s·(50 g)$^{-1}$
	Cr	Ni	Si	Mo	Cu	Sn	Mn	C	S	P	Fe		+100（>150 μm）	−325（<44 μm）		
奥氏体类																
303	17～18	12～13	0.6～0.8				<0.3	<0.03	0.1～0.3	<0.03	余		<3	40～60	3.0～3.2	24～28
304L	18～19	10～12	0.7～0.9				<0.3	<0.03	<0.03	<0.03	余	1 000～2 000	1～4	30～45	2.5～2.8	28～32
304LSC	18～20	10～12	0.8～1.0		2	2	<0.3	<0.03	<0.03	<0.03	余		<3	30～45	2.7～2.9	26～30
316L	16.5～17.5	13～14	0.7～0.9	2～2.5			<0.3	<0.03	<0.03	<0.03	余	1 000～2 000	1～4	35～45	2.6～3.0	24～32
马氏体类																
410L	12～13		0.7～0.9				0.1～0.5	<0.05	<0.03	<0.03	余	1 500～2 500	<3	30～45	2.6～2.9	26～30
铁素体类																
430L	16～17		0.7～0.9				<0.3	<0.03	<0.03	<0.03	余		<3	30～45	2.5～2.9	26～32
434L	16～18		0.7～0.9	0.5～1.5			<0.3	<0.03	<0.03	<0.03	余		<3	30～45	2.5～2.9	26～32

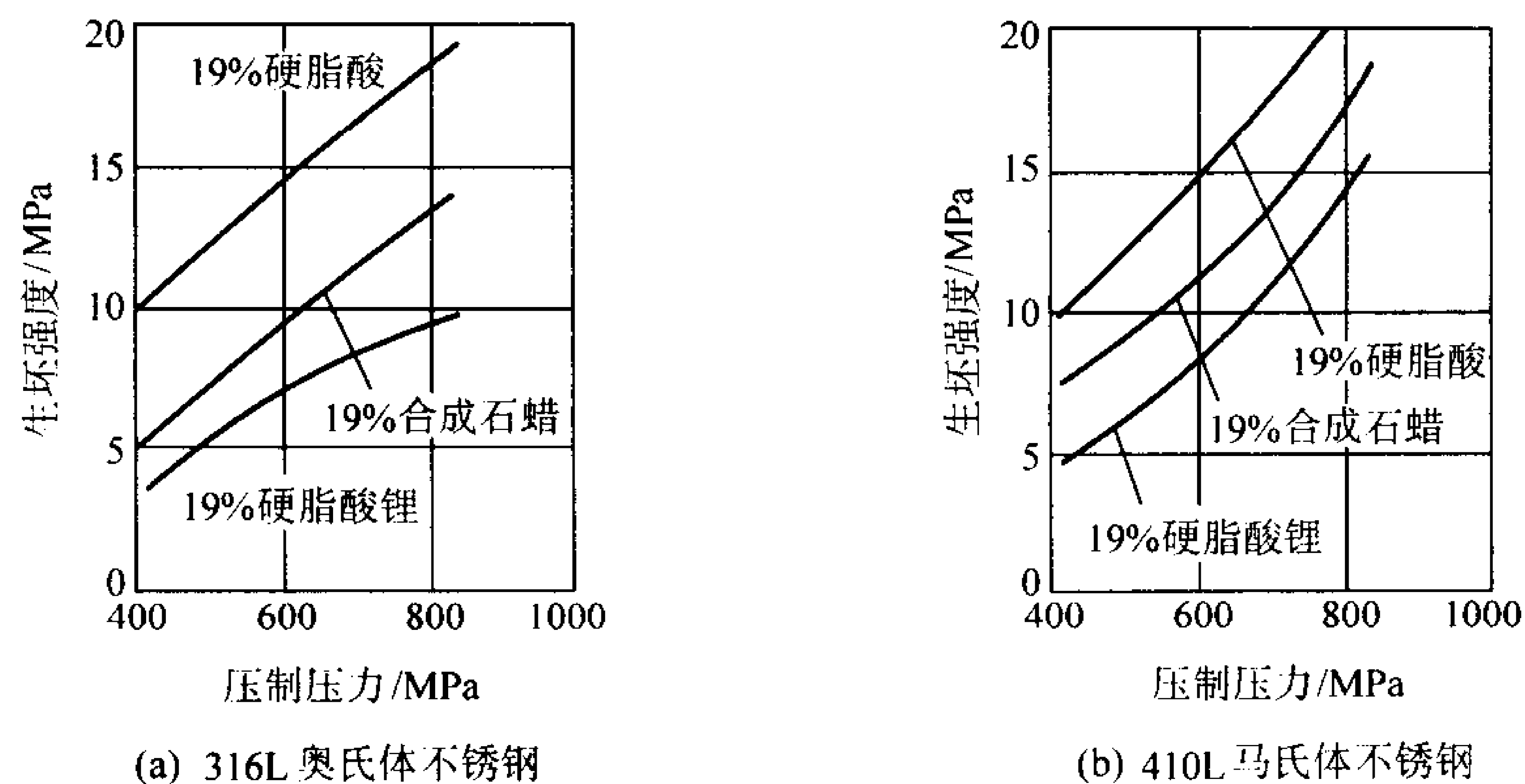
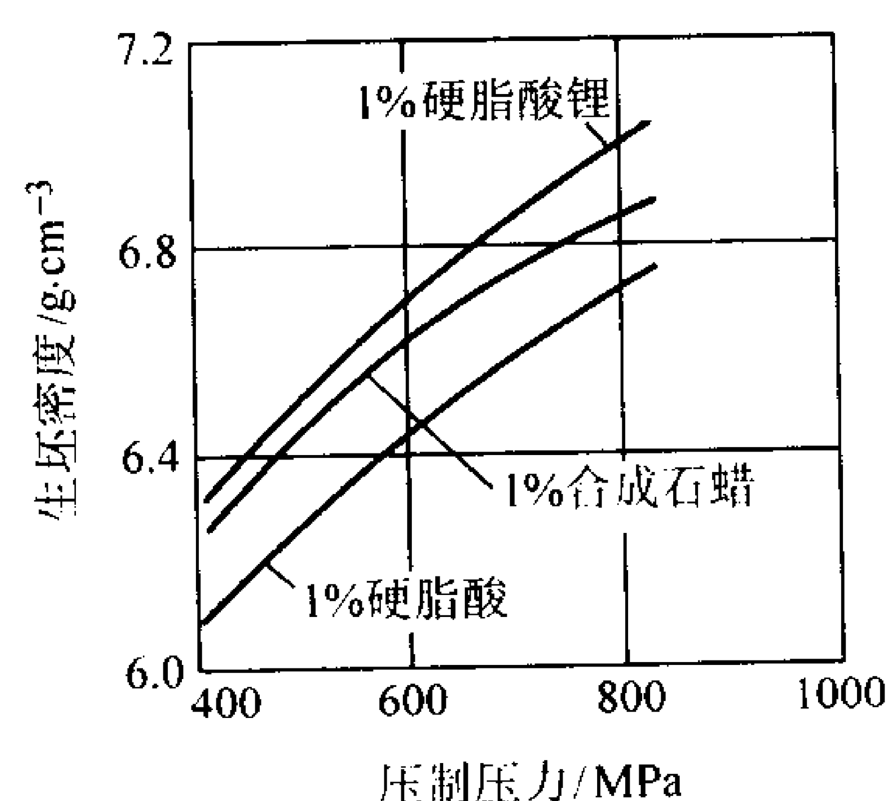


图6.2-1　润滑剂和压制压力对不锈钢粉末生坯强度的影响

1.2.2 不锈钢粉的压制

不锈钢粉末冶金零件的设计、制造和工艺应主要考虑的事项，与其他粉末冶金材料一样。然而，与低合金铁基粉末相比，不锈钢粉末需要的压制压力较高，而生坯强度较低。奥氏体类和马氏体类不锈钢粉末的典型压制特性示于图 6.2-2。在工业生产中通常使用的压制压力为 550～830 MPa。

粉末冶金不锈钢压坯的生坯强度约为粉末冶金铁基压坯的一半。压制压力和润滑剂的种类对其生坯强度都有影响，使其得到高生坯强度的润滑剂，例如硬脂酸（见图 6.2-1），一般都减小压缩性（图 6.2-2）。因此，就粉末冶金不锈钢的成功应用和生产，润滑剂的选择是一个重要因素。不锈钢粉末比铁或铜之类的纯金属粉末硬，所以应使用硬质合金模具。粉末冶金不锈钢的压坯强度较低，对于形状复杂的零件在脱模和搬运时，要特别小心。



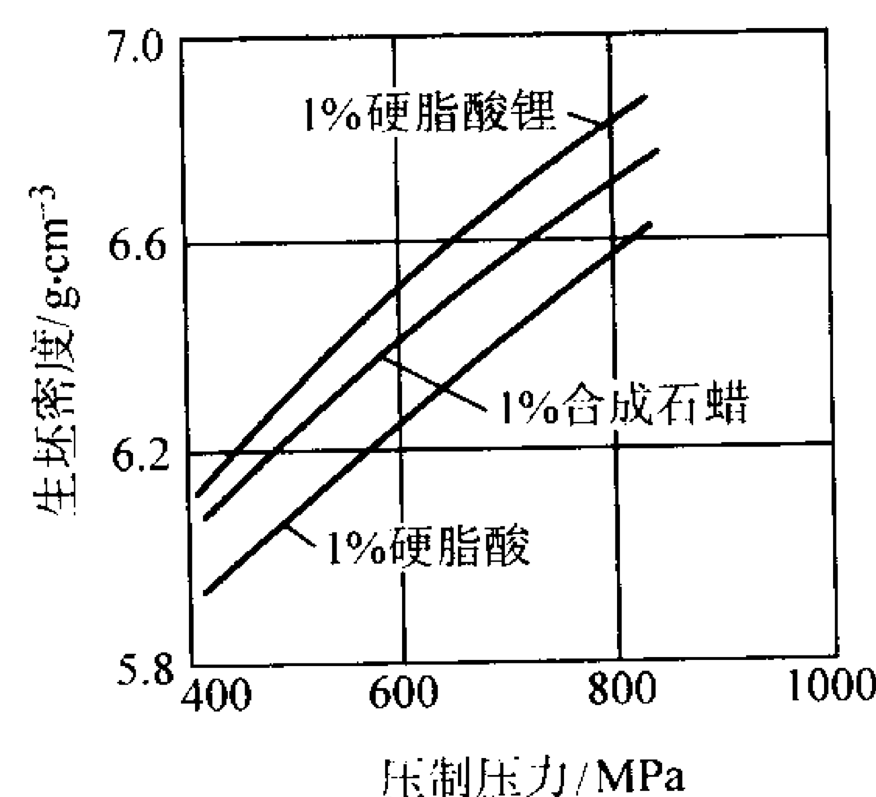


图 6.2-2　不锈钢粉末的压缩性

低碳和低氮含量不锈钢粉的硬度较低，能改善压缩性和压坯强度。日本烧结用不锈钢粉的用量超过 1 800 吨/年，其中 60%是不含镍的 400 系列粉末。这样的粉末需求量和要求较高的力学性能，导致采用低碳、氮含量和较好压缩性的 410L 粉末（图 6.2-3）。在相同碳、氮含量时，粉末退火也提高生坯强度（图 6.2-4）。

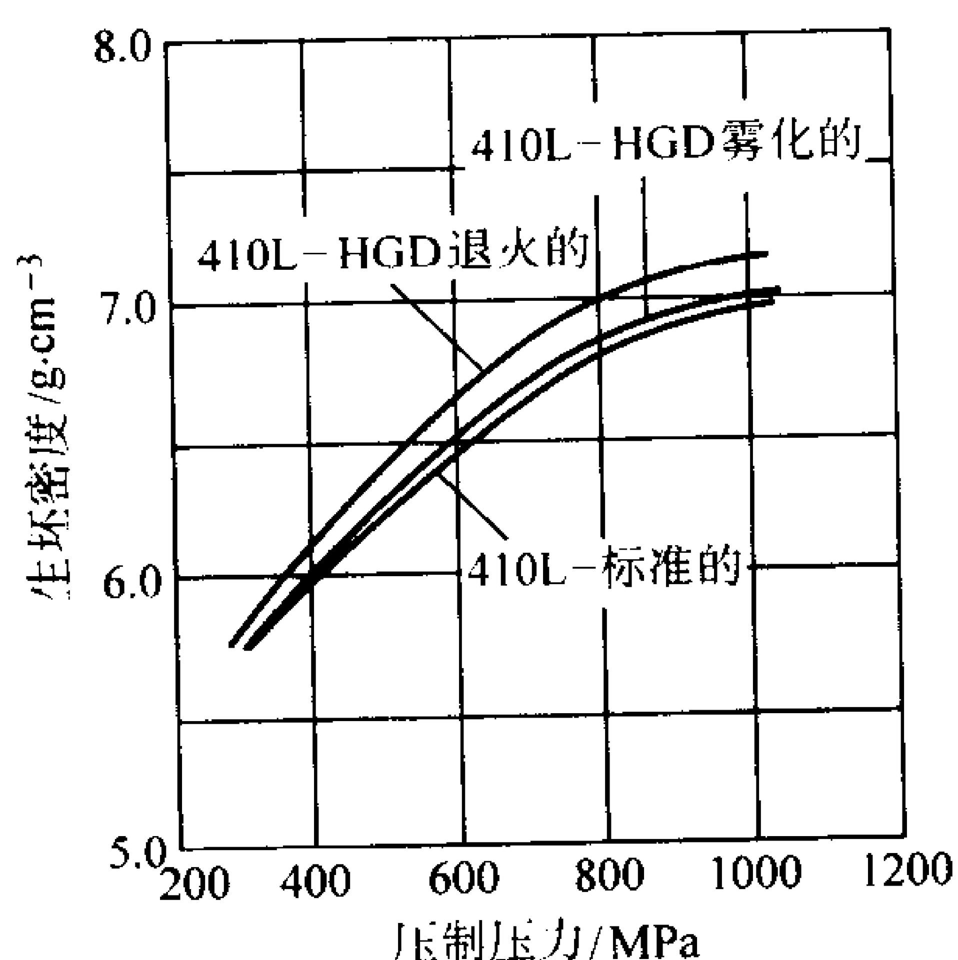


图 6.2-3　压制压力对混有 1%硬脂酸锌的 410L 和低碳、氮量、高生坯密度类 HGD 的生坯密度的影响

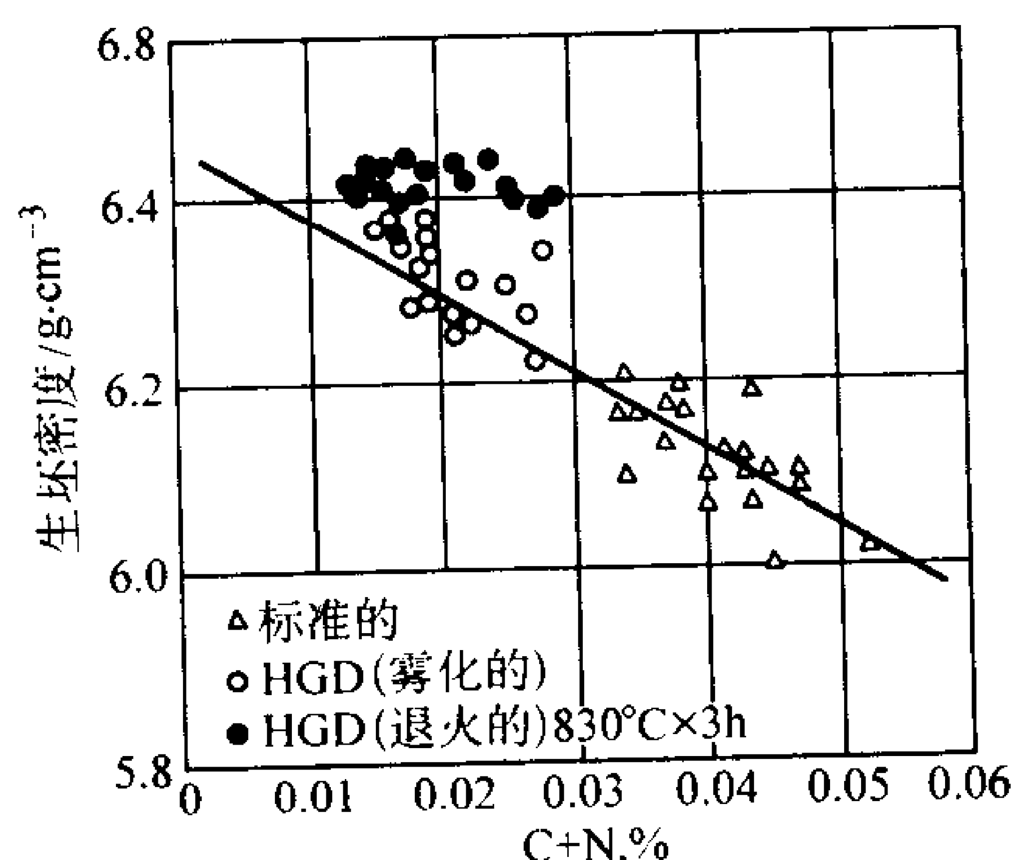


图 6.2-4　退火对与 1%硬脂酸锌混合 490 MPa 压制的 410L－HGD 生坯密度的影响

1.2.3 不锈钢的烧结

在不锈钢零件的生产过程中烧结是最关键的工序。在这一处理过程中，润滑剂必须被清除，而且粉末颗粒必须粘结在一起，烧结不锈钢的平均温度范围是 1 120～1 150℃。当进一步要求改善其力学性能和耐蚀性能时，使用的烧结温度应高达 1 315℃或更高的温度。

连续式网带烧结炉适合在 1 150℃左右烧结。而在更高的温度下烧结，就要使用推杆式、步进梁式或真空烧结炉。

（1）预烧结

生坯通常要在空气或氮气中于 425～540℃进行预烧结，以挥发和烧除压制时加入的润滑剂。如果使用更高的温度，那就需要保护气氛。润滑剂必须清除，因为在烧结过程中它会引起合金渗碳，而使奥氏体合金的机械加工性能和耐蚀性能下降，那些为了硬化而加有碳的马氏体合金必须在氮气中进行预烧结。

（2）烧结气氛

在工业生产中烧结不锈钢最广泛使用的气氛是分解氨。由于分解氨价格上涨，也经常使用含低至 3%氢气的氮基气氛。真空是可以取代分解氨和氮基气氛的主要选择对象。氢气氛虽然可行，但由于价格更高，所以工业上没有大范围使用。

1）分解氨　为了防止氧化，在分解氨中烧结不锈钢时，要求其露点为－45～－50℃。氧化铬的氧化－还原曲线（图 6.2-5）表明：如果要维持还原环境，则烧结温度越低，要求气氛的露点也越低。为了保证在冷却过程不发生污染点，

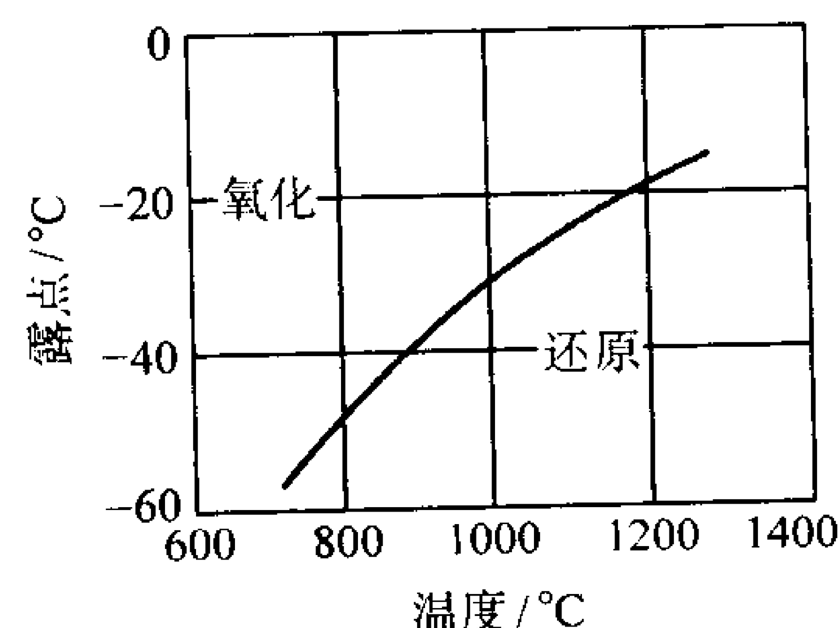


图 6.2-5　氧化铬在氢中的氧化－还原曲线

以及允许在烧结过程中有一定的变动范围，有时要求将分解氨引入炉内之前，将其干燥到露点 - 62℃或更低。表 6.2-23 中对 316L 不锈钢在分解氨和氢气氛中烧结后所得到的力学性能进行了比较。

2）氮基气氛　由于氨的价格贵，所以氮基气氛的应用正日益增加。已经证实在生产中许多零件可以在含低至 3% 氢的氮基气氛中成功地进行烧结，所得到的结果可以与含 75% 氢气的分解氨气氛中进行烧结者相比较。

表 6.2-3　烧结气氛对压坯密度 6.8 g/cm³ 的 316L 型号不锈钢的力学性能的影响

性　能	分解氨中烧结	氢中烧结
极限拉伸强度/MPa	365	290
屈服强度/MPa	275	185
伸长率（标距 25 mm）/%	7.0	10.9
表观硬度，HRB	67	47

注：压坯在 1 120℃下烧结 30 min。

合金中的氮含量是与氮气的正压力的平方根成比例。在含 90% 或更多的氮气的气氛中烧结时，合金的氮含量几乎是分解氨中烧结时氮含量的两倍。缓慢冷却会引起氮含量增加，其原因部分是由于温度降低至大约 1 095℃时，氮的溶解度会增加。但是，在此温度以下伴随着氮化铬的析出氮的溶解度也会下降。在分解氨中烧结的 316L 不锈钢的典型拉伸性能示于图 6.2-6。

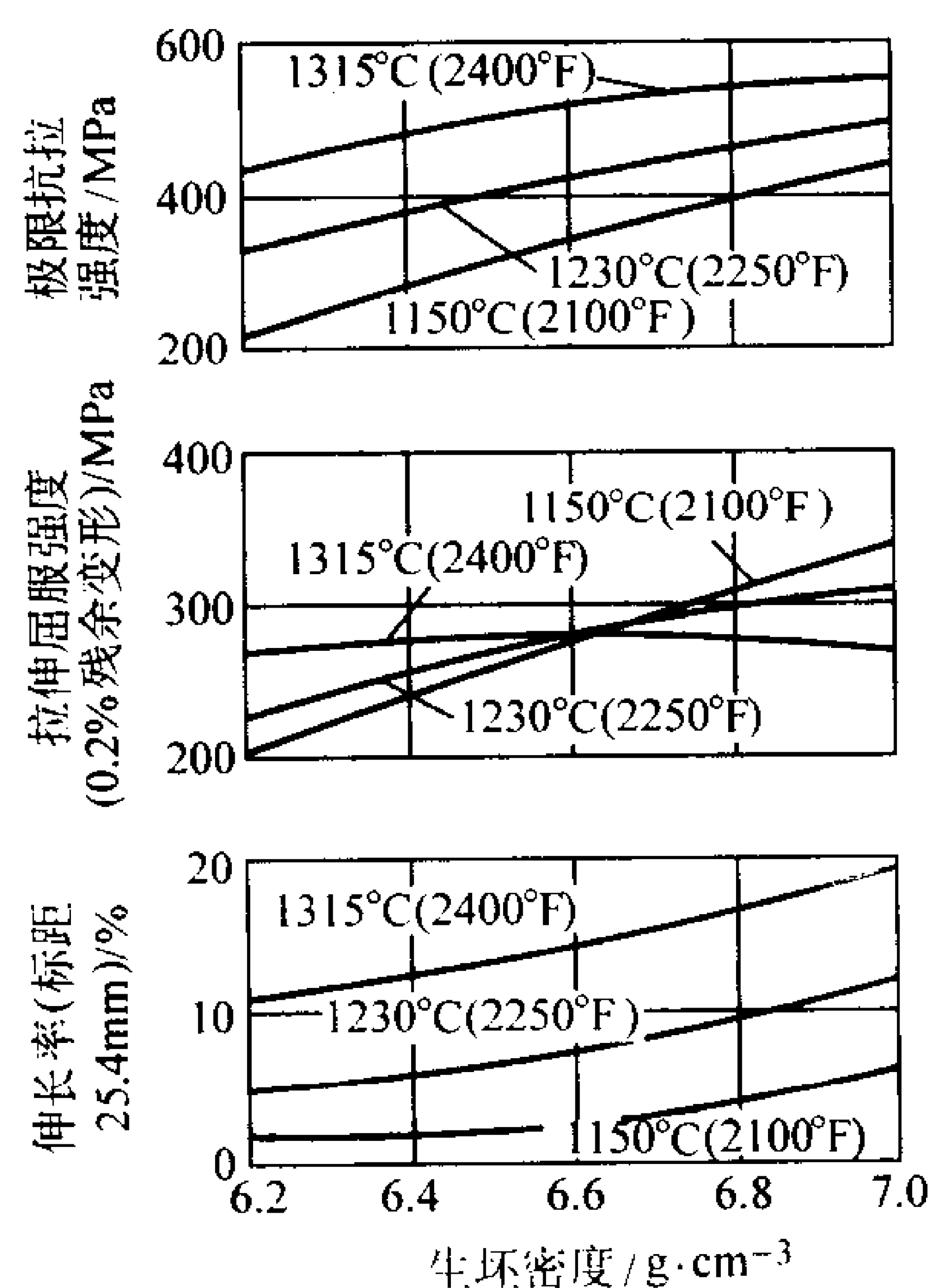


图 6.2-6　标准 316L 烧结不锈钢的拉伸性能

（将试棒压制到指定的密度，并在空气中烧除润滑剂后，于露点为 - 40℃的分解氨中烧结 45 min）

3）真空　可以取代分解氨和氮基气氛的主要对象是真空。出于能量节约和环保的考虑，真空烧结的广泛应用正日益增加。这种操作更为正确地说应是在分压下的烧结。在烧结温度下一些元素（例如铬）的蒸气压力接近于只备有机械真空泵系统的工业真空烧结炉所能达到的压力。

如果炉内的压力低于铬的蒸气压，则铬会蒸发，从而合金的耐蚀性会显著降低。在通常的真空烧结工艺的条件下，倘若真空度没有正确控制，则不锈钢中的铬含量实际上可能会发生贫化。

在真空炉膛内通过反充以适当的气体，并使其分压大于合金中任一元素的蒸气压，则所要求的控制是可以达到的。对于在 1 315℃烧结不锈钢，通常采用的气体的压力为 27 ~ 67 Pa（20 ~ 500 μmHg），如果氩气被用来作为反充气体，则所得到的力学性能与在氢气中烧结所得到的相似。当使用氮气作为反充气体时，烧结后所得到的性能可以与在分解氨中烧结得到的相比较。

烧结零件的密度、烧结温度和气氛对真空烧结的 316L 不锈钢的拉伸强度的影响示于图 6.2-7。当用氩作反充气体时，零件的强度随其密度和烧结温度提高而增高。此外，当用氮作反充气体时，特别是密度较低时，它对强度差不多有加倍的影响。因此，当设计一种强度是关键因素的 316L 不锈钢零件时，烧结密度并不是唯一要考虑的因素。为了确定拉伸强度，必须了解烧结温度和烧结气氛的影响。

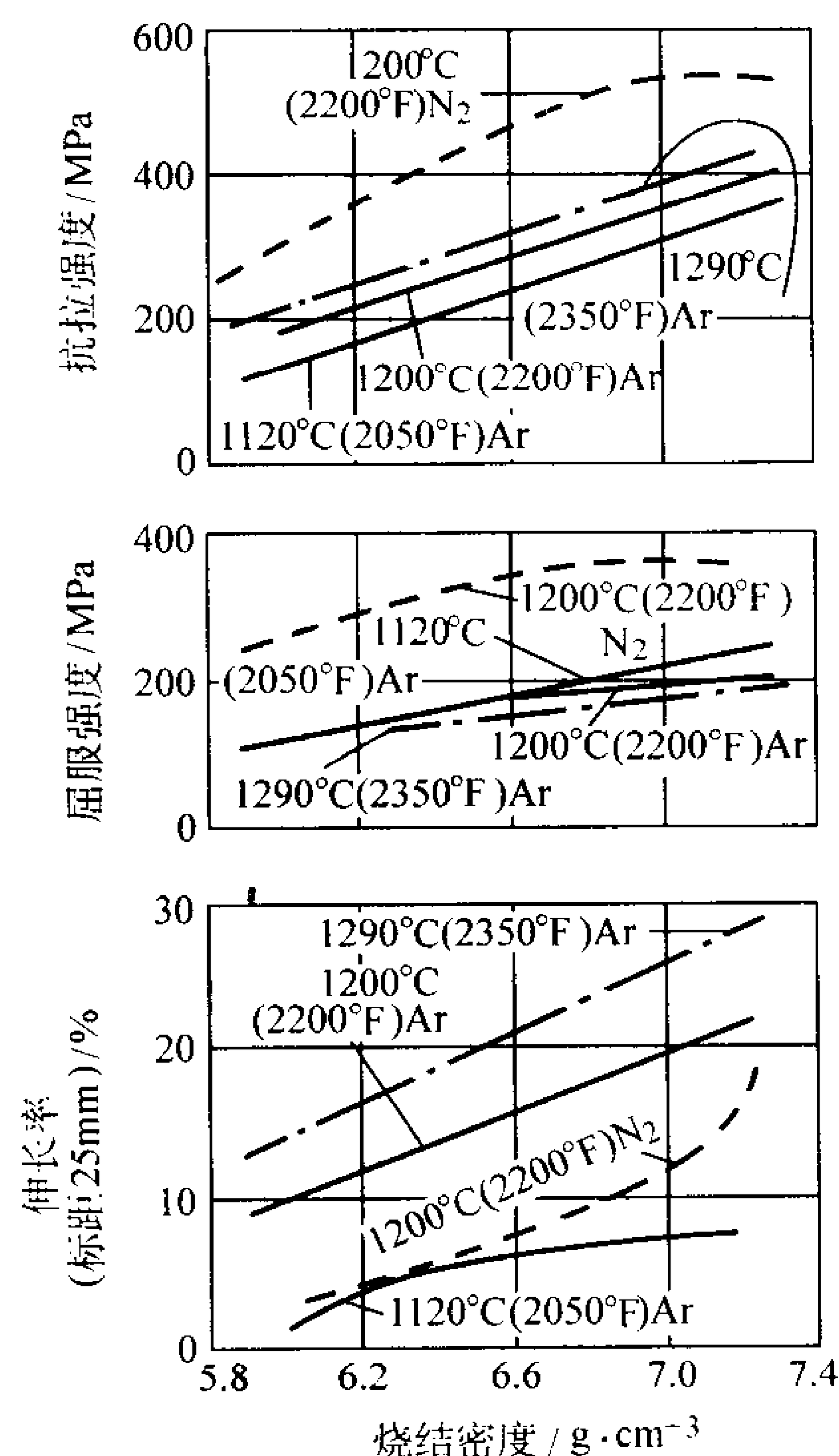


图 6.2-7　标准 316L 烧结不锈钢的拉伸性能

（试棒在真空中烧结 2 h，以氩和氮作反充气体。为阻止铬气化，使用的分压为 400 μmHg，1 μmHg = 133.3 Pa）

在这种场合下，烧结温度对屈服强度的影响不如对拉伸强度那样显著。但是，氮对奥氏体不锈钢的强化作用是明显的。还应注意到，在氮气保护的烧结条件下，当密度高于 6.8 g/cm³ 时，屈服强度曲线变平。

烧结条件对 316L 不锈钢的延性影响最大。虽然已认识到，烧结零件的最终密度是确定延性的一个控制因素，但没有强调烧结温度的作用。比较图 6.2-7 中的延性曲线可看出，在 1 120℃烧结的，密度为 7.2 g/cm³ 的零件，其延性比在 1 200℃烧结的，密度为 6.6 g/cm³ 的零件低。还应注意到，在 1 290℃下烧结的，密度高于 7.0 g/cm³ 的零件，其延性显著增高。

在高密度条件下，粉末冶金不锈钢的延性开始接近锻轧材料。烧结时用氮作反充气体，会减低粉末冶金不锈钢的延性，特别是密度低时。可是，正如密度高于 6.8 g/cm³ 时屈服强度曲线变平一样，当密度高于 6.8 g/cm³ 时，氮气作反充气体的粉末冶金不锈钢的延性开始迅速增高，并接近在 1 200℃下烧结和用氩气作反充气体的延性。密度较高时，氮的扩散将受到体积扩散速率的限制，同时氮不再能够通过逐渐减小的连通孔隙网络渗入到合金内部。

普遍采用循环气体进行急冷以求得到所希望的高的冷却

速率。在加热和保温过程中气体的成分应该与用来维持其分压的气体成分相同。

4）氢气 在可使用的所有烧结气氛中，氢气是最强烈的还原气体。使用氢气烧结的316L不锈钢的力学性能已在表6.2-3中给出。在烧结和冷却过程中，氢与水的比值通常决定了还原表面铬的氧化程度。

控制还原—氧化反应的露点决定于温度。当温度升高时，对于还原所要求的露点就不太严格。从理论上讲，在1 120℃为了还原粉末表面所要求的露点应低于－22℃，而在1 315℃露点为－10.6℃是满意的。

在实际操作中，为了维持还原的条件，要求在炉子中的露点至少为－34～－40℃。因为在还原过程中会形成水蒸汽，所以要求气体应有足够的流量，以便连续地将这种水份排除。水份是由氢气与空气间发生反应所形成的，而空气是由零件和通过炉子的开口引入炉内的。

(3) 烧结工艺循环

拉伸强度随烧结温度的升高和时间的延长而增加，而屈服强度却随烧结温度的升高而下降，但随烧结时间的延长而增加。在烧结的早期阶段，当表面氧化物被还原后，颗粒就可通过固态扩散而彼此粘结在一起。紧接着粘结的部分就会逐渐增加，晶粒会长大。这两种现象会同时发生，但烧结时间和温度对它们的长大速率却有着不同的影响。

粘结表面的增长决定于时间和温度两个因素，而晶粒的长大主要决定于温度。当粘结面积增加时，由于粘结的实际横截面积增加，所以屈服和拉伸强度增高。然而，对于某一给定的材料，屈服强度却随晶粒的长大而下降。这两种效应综合在一起，就会使烧结材料的拉伸强度随烧结温度的升高和烧结时间的延长而增加；而其屈服强度随烧结时间延长而增加，但随烧结温度的升高而下降。

图6.2-8和图6.2-9表示了烧结温度和气氛对316L型不锈钢的力学性能和尺寸变化（根据压模尺寸进行计算）的影响。屈服强度的下降和延伸率的增加是十分明显的。当在较高的温度下烧结时，特别是在氢气中，收缩率大也是明显的。延长烧结时间会增加所有的拉伸性能和收缩量。

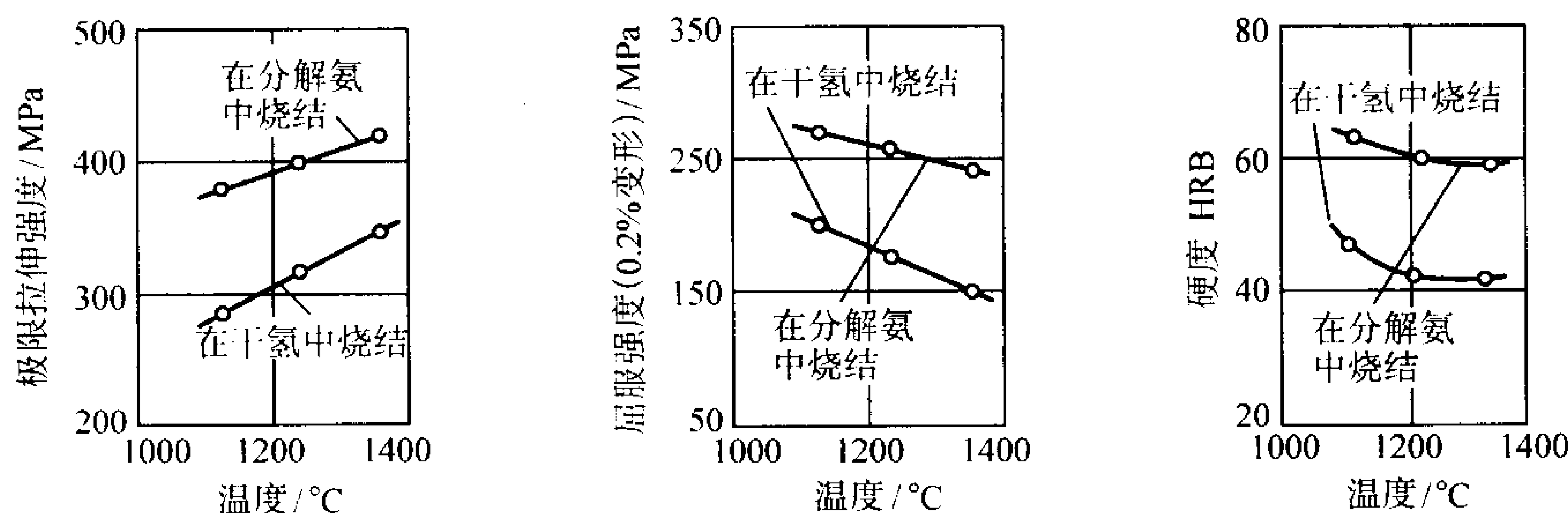


图6.2-8 烧结温度对316L型不锈钢的拉伸和屈服强度及表观硬度的影响

（压坯密度为6.8 g/cm³，烧结30 min）

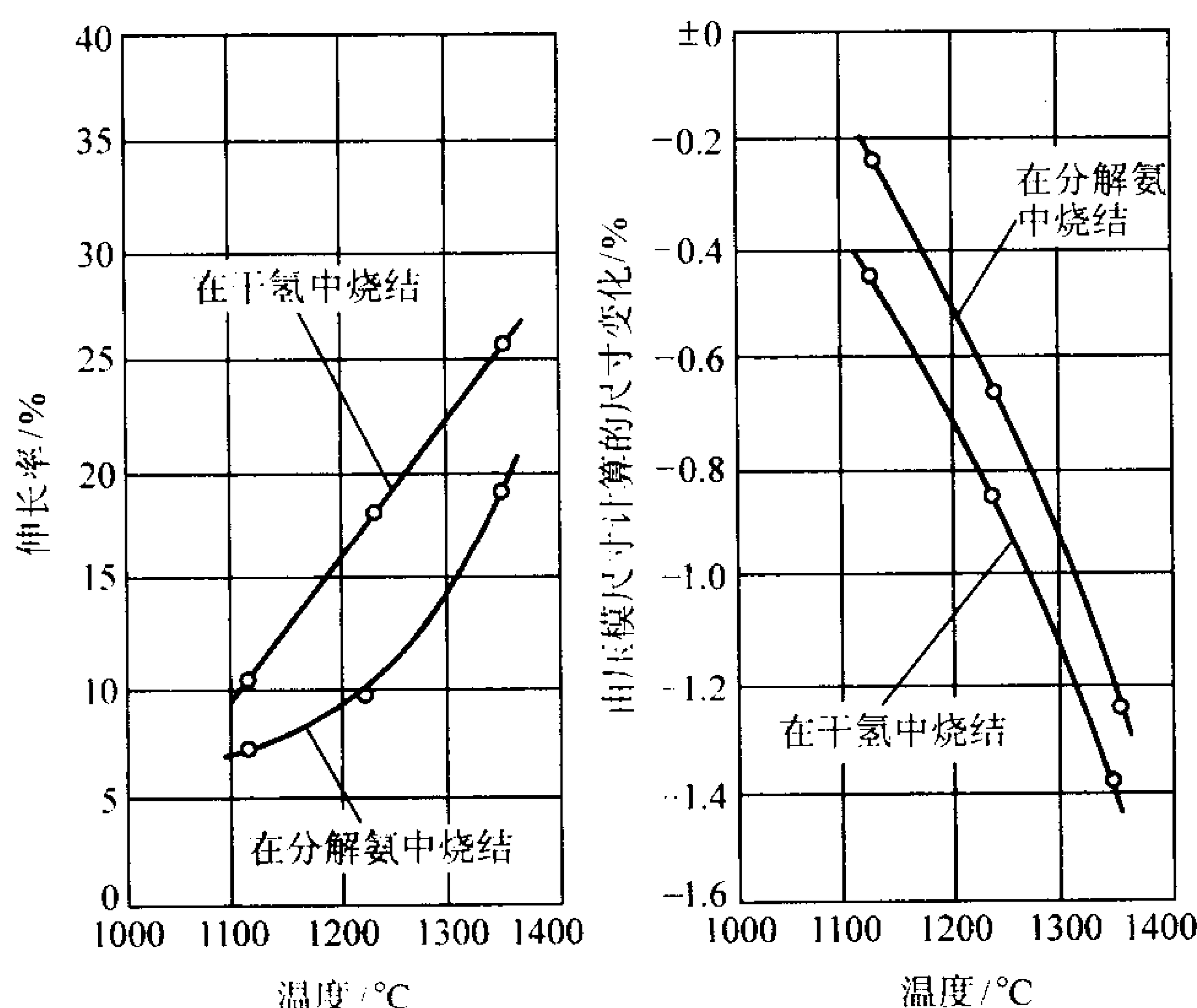


图6.2-9 烧结温度对316L型不锈钢在烧结过程中的伸长率和尺寸变化的影响

（压坯密度6.85 g/cm³）

1.3 粉末冶金不锈钢钢种及性能

1.3.1 粉末冶金不锈钢的成分

美国MPIF于1997年制定的标准35中的粉末冶金不锈钢的成分范围列于表6.2-4。

1.3.2 粉末冶金不锈钢的特性

对于一定的用途，粉末冶金不锈钢的选择是基于一系列考虑。像对锻造不锈钢一样，对于大多数粉末冶金不锈钢应用，耐腐蚀性是关键的性能；选择粉末冶金不锈钢的其它因素是磁性和非磁性的比较；力学性能（室温和高温）、可切削性和硬化性能、制取工艺的难易和原材料的价格也必须予以考虑。表6.2-5汇总了广泛采用的粉末冶金不锈钢的主要特性。

1.3.3 粉末冶金不锈钢的耐蚀性能

耐蚀性指不锈钢抵抗介质腐蚀破坏的能力。耐蚀性包括不锈性和耐酸、碱、盐等腐蚀介质的性能以及高温下抗氧化、硫化、氯化、氟化等的性能，选择粉末冶金不锈钢除了重视不锈钢的一般耐腐蚀性能以外，还必须重视具体使用条件下局部腐蚀，例如，应力腐蚀、孔蚀等的敏感性。

烧结不锈钢的耐蚀性取决于一系列因素，特别与烧结有关。图6.2-10出示了不同烧结条件对表6.2-4中所列钢种耐蚀性的影响。

不锈钢粉末中的夹杂和碳、氧、氮等的含量对烧结后的不锈钢的耐蚀性有重要影响，应尽量减少它们的含量。模压成形时的润滑剂必须完全脱除，防止润滑剂残留物，特别是碳对耐蚀性的不利影响。

烧结不锈钢中存留的孔隙对耐蚀性的严重不利影响是显而易见的。所以通常以提高烧结温度或其它活化烧结的措施提高不锈钢的相对密度来改善耐蚀性。

烧结不锈钢显微组织中存在的夹杂物、碳化铬、氮化铬、氧化硅等和烧结后冷却时在表面形成的氧化物、氮化物均降低耐蚀性，应尽量减少。

表 6.2-4　标准粉末冶金不锈钢的成分

材料牌号	化学成分（质量分数）/%										
	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	S	C	P	Mo	N	Nb
奥氏体类											
SS-303N1，N2	余量	17.0~19.0	8.0~13.0	0~2.0	0~1.0	0.15~0.30	0~0.15	0~0.20	—	0.20~0.60	—
SS-303L	余量	17.0~19.0	8.0~13.0	0~2.0	0~1.0	0.15~0.30	0~0.03	0~0.20	—	0~0.03	—
SS-304N1，N2	余量	18.0~20.0	8.0~12.0	0~2.0	0~1.0	0~0.03	0~0.08	0~0.045	—	0.20~0.60	—
SS-304L	余量	18.0~20.0	8.0~12.0	0~2.0	0~1.0	0~0.03	0~0.03	0~0.045	—	0~0.03	—
SS-316N1，N2	余量	16.0~18.0	10.0~14.0	0~2.0	0~1.0	0~0.03	0~0.08	0~0.045	2.0~3.0	0.20~0.60	—
SS-316L	余量	16.0~18.0	10.0~14.0	0~2.0	0~1.0	0~0.03	0~0.03	0~0.045	2.0~3.0	0~0.03	—
铁素体或马氏体类											
SS-409L	余量	10.5~11.75	—	0~1.0	0~1.0	0~0.03	0~0.03	0~0.04	—	0~0.03	8XC-0.80
SS-410	余量	11.5~13.5	—	0~1.0	0~1.0	0~0.03	0~0.25	0~0.04	—	0.20~0.60	—
SS-410L	余量	11.5~13.5	—	0~1.0	0~1.0	0~0.03	0~0.03	0~0.04	—	0~0.03	—
SS-430N2	余量	16.0~18.0	—	0~1.0	0~1.0	0~0.03	0~0.08	0~0.04	—	0.20~0.60	—
SS-430L	余量	16.0~18.0	—	0~1.0	0~1.0	0~0.03	0~0.03	0~0.04	—	0~0.03	—
SS-434N2	余量	16.0~18.0	—	0~1.0	0~1.0	0~0.03	0~0.08	0~0.04	0.75~1.25	0.20~0.60	—
SS-434L	余量	16.0~18.0	—	0~1.0	0~1.0	0~0.03	0~0.03	0~0.04	0.75~1.25	0~0.03	—

表 6.2-5　不同类别粉末冶金不锈钢的特性

牌号	说明	特　性
303L	易切削奥氏体类	用于需要较多后续机加工的零件。具有高强度和硬度。具有一定的耐蚀性。加入硫以改善可切削性
303LSC Ultra 303L①	对比 303L 提高了耐蚀性	用铜和锡改性的 303L，具有 303L 的所有性能，但改善了耐蚀性。综合了耐切削性和中等耐蚀性
304L	基本奥氏体类	最经济的奥氏体类。当材料成本占总制造成本的大部分时采用。具有比 303L 更好的耐蚀性，可切削性佳。加铜和锡改性 304L（304LSC 和 Ultra304L）耐蚀性改善
316L	标准奥氏体类	具有比 304L 更好的耐蚀性和可切削性。经仔细加工能够满足更苛刻用途对于耐蚀性的要求。加铜和锡改性 316L 具有比 316L 更好的耐蚀性
317L	高级奥氏体类	这是较高钼含量的奥氏体类，具有优越的耐蚀性，特别是抗裂隙腐蚀（超过 316LSC 和 Utra316L）
SS-100	超优奥氏体类	高合金奥氏体类，其耐蚀性超过其他所有粉末冶金不锈钢类。其耐蚀性与铸锻 316L 相当。在不是最佳烧结气氛下烧结时，与其他粉末冶金不锈钢比较，耐蚀性稍有损失
409L	可焊铁素体类	可焊不锈钢类，含有防止敏化的铌。不推荐在此类钢中添加碳。是磁性合金，具有好的韧性和还算好的耐蚀性
410L	标准铁素体/马氏体类	加入少量碳，铁素体钢可以容易地转变为马氏体钢，使其能热处理。在铁素体状态是韧性的、可机加工，而在马氏体状态是硬的，韧性降低，作耐磨用途。两种状态均为磁性，其马氏体状态是在所有粉末冶金不锈钢中耐蚀性最差
430L/434L	高级铁素体类	要求一定耐蚀性的应用，但要求经济和磁性，而不宜采用奥氏体类时。在标准成分的碳和氮水平之内（表 6.2-26），这类钢通常不能转变为马氏体钢。其颜色似镀铬，耐蚀性比 410L 好。可切削性比 410L 稍好

① LSC 和 Ultra 是美国 QMG 和 Ametek 相应的专利牌号。

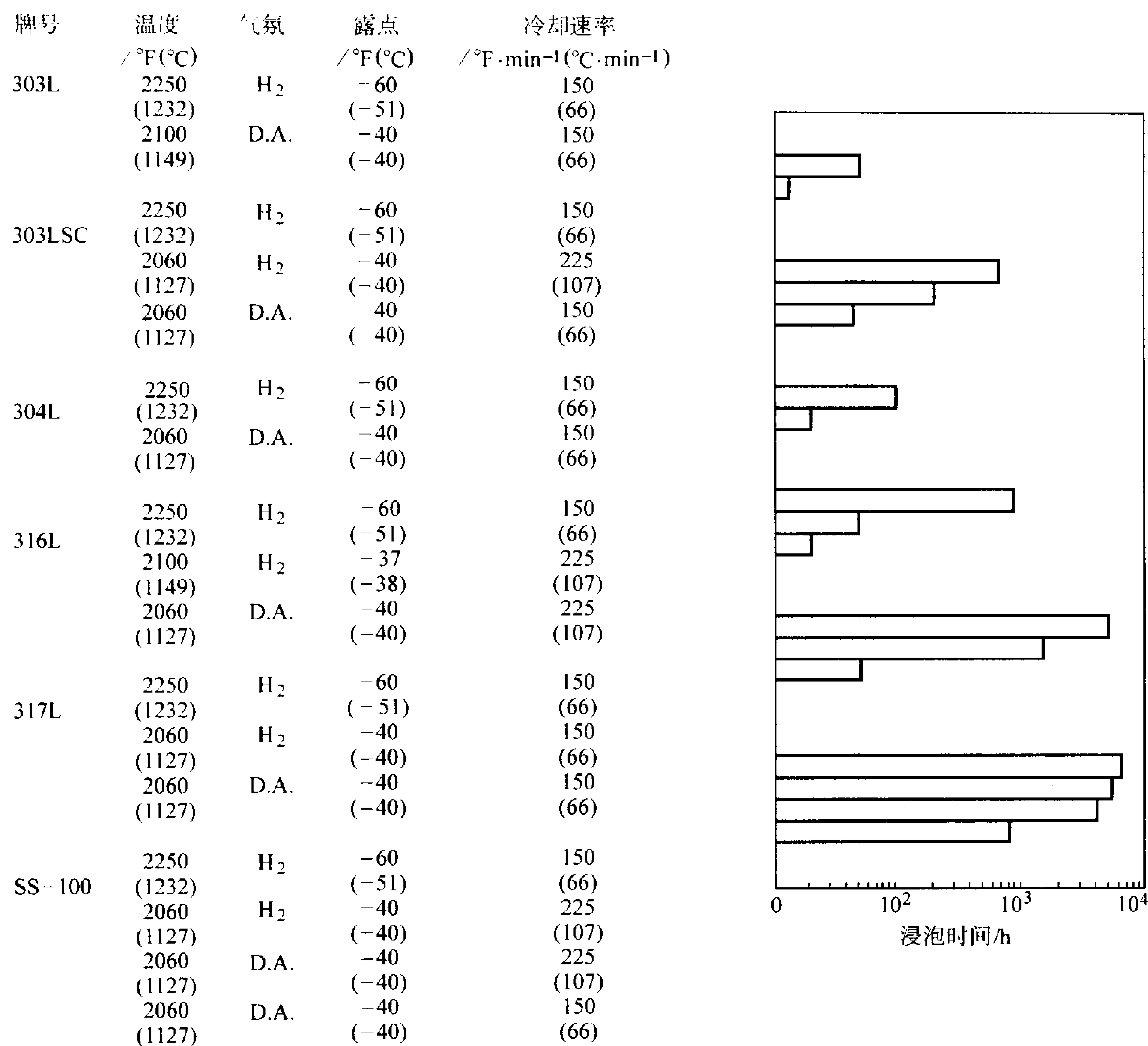


图 6.2-10 各种粉末冶金不锈钢的耐蚀性

横坐标为在 5% NaCl 溶液中浸泡到 1% 表面被锈蚀覆盖的小时数

D.A.—分解氨

现在还没有烧结不锈钢耐蚀性的有关标准，各种手册中有关耐蚀性数据只是一些实验室内的试验结果，与实际介质环境常常有较大的差异，因此应进行实际应用的专门的耐蚀性测试。

1.3.4 粉末冶金不锈钢的力学性能

粉末特性、烧结密度和烧结参数决定粉末冶金不锈钢的力学性能，MPIF 标准（1997 年版）列出了标准粉末冶金不锈钢典型和最低的力学性能，列于表 6.2-6。

表 6.2-6 标准粉末冶金不锈钢的力学性能

材料牌号	最小值		典型值										
	屈服极限 /MPa	伸长率 (25.4 mm) /%	拉伸性能			弹性常数		无缺口夏比冲击功 /J	横向断裂强度 /MPa	压缩屈服强度 (0.1%) /MPa	硬度 HRC		密度 /g·cm⁻³
			极限强度 /MPa	屈服强度 (0.2%) /MPa	伸长率 (25.4 mm) /%	弹性模数 /GPa	泊松比				宏观（表观）	微观（换算）	
400 系列（铁素体和马氏体）类													
SS-410-90HT	620	0	720		<0.5	125	0.25	3	780	640	23HRC	55HRC	6.5
SS-410L-20	140	10.0	330	180	16.0	165	0.27	68	N/A	190	45HRB	N/A	6.9
SS-430N2-28	190	3.0	410	240	5.0	170	0.27	34	N/A	230	70HRB	N/A	7.1
SS-430L-24	170	14.0	340	210	20.0	170	0.27	108	N/A	230	45HRB	N/A	7.1
SS434N2-28	190	4.0	410	240	8.0	165	0.27	20	N/A	230	68HRB	N/A	7.0
SS-4341-24	170	10.0	340	210	15.0	165	0.27	88	N/A	230	50HRB	N/A	7.0
300 系列奥氏体类													
SS-303N1-25	170	0	270	220	0.5	105	0.25	5	590	260	62HRB	N/A	6.4
SS-303N2-35	240	3.0	380	290	5.0	115	0.25	26	680	320	63HRB	N/A	6.5

续表 6.2-6

材料牌号	最小值		典型值										
	屈服极限/MPa	伸长率(25.4 mm)/%	拉伸性能			弹性常数		无缺口夏比冲击功/J	横向断裂强度/MPa	压缩屈服强度(0.1%)/MPa	硬度HRC		密度/g·cm^{-3}
			极限强度/MPa	屈服强度(0.2%)/MPa	伸长率(25.4 mm)/%	弹性模数/GPa	泊松比				宏观(表观)	微观(换算)	
300系列奥氏体类													
SS-303N2-38	260	6.0	470	310	10.0	140	0.27	47	N/A	320	70HRB	N/A	6.9
SS-303L-12	80	12.0	270	120	17.5	120	0.25	54	570	140	21HRB	N/A	6.6
SS-303L-15	100	15.0	330	170	20.0	140	0.27	75	N/A	200	35HRB	N/A	6.9
SS-304N1-30	210	0	300	260	0.5	105	0.25	5	770	260	61HRB	N/A	6.4
SS-304N2-33	230	5.0	390	280	10.0	115	0.25	34	880	320	62HRB	N/A	6.5
SS-304N2-38	260	8.0	480	310	13.0	140	0.27	75	N/A	320	68HRB	N/A	6.9
SS-304L-13	90	15.0	300	120	23.0	120	0.25	61	N/A	150	30HRB	N/A	6.6
SS-304L-18	120	18.0	390	180	26.0	140	0.27	108	N/A	190	45HRB	N/A	6.9
SS-316LN1-25	170	0	280	230	0.5	105	0.25	7	740	25	59HRB	N/A	6.4
SS-316N2-33	230	5.0	410	270	10.0	115	0.25	38	860	300	62HRB	N/A	6.5
SS-316N2-38	260	8.0	480	310	13.0	140	0.27	65	N/A	320	65HRB	N/A	6.9
SS-316L-15	100	12.0	280	140	18.5	120	0.25	47	550	150	20HRB	N/A	6.6
SS-316L-22	150	15.0	390	210	21.0	140	0.27	88	N/A	200	45HRB	N/A	6.9

注：1. N1—氮合金化钢种，强度好，伸长率低（1 149℃分解氨中烧结）；N2—氮合金化的钢种，强度高，中等伸长率（1 088℃分解氨中烧结）；L-低碳钢种，强度较低，伸长率最高（1 288℃部分真空中烧结，冷却时避免吸收氮）。
2. N/A-不适用。

生产中等密度的不锈钢（6.2~6.6 g/cm^3）通常是以415到825 MPa压制，在1 120℃到1 150℃于分解氨、氢或真空中烧结。在较高温度1 260℃到1 315℃下烧结，可得到优良的伸长率、抗冲击韧性和耐蚀性。较高的烧结温度和延长烧结时间导致孔的圆化和晶粒长大，这都改善零件的塑性和冲击强度。降低碳、氮和氧含量也改善塑性。

烧结气氛影响粉末冶金不锈钢的力学性能。分解氨[（体积分数）75%氢和（体积分数）25%氮]是烧结不锈钢最常用的气氛。在含氮气氛中烧结导致吸收相当多的氮，而使强度和硬度增加，塑性下降，与在氢气或真空中烧结比较收缩小许多。烧结气氛对奥氏体316L的影响见表6.2-3，对两种马氏体不锈钢的影响见表6.2-7。

表 6.2-7 1 230℃烧结的马氏体不锈钢的性能

工艺	410材料		420材料	
碳/%	0	0.15	0.15	0.30
气氛	分解氨	H_2	分解氨	H_2
烧结后在305℃回火				
极限拉伸强度/MPa	660	690	900	900
屈服强度/MPa	580	570	830	830
伸长率/%	1.1	1.2	0.5	0.8
表观硬度 HRC	30	27	30	28
颗粒硬度 HV（HRC）	606（55）	656（58）	678（59）	715（61）
热处理态极限拉伸强度/MPa		830	900	970
屈服强度/MPa		720	830	900
伸长率/%		1.5	0.5	0.8
表观硬度 HRC		30	32	33
颗粒硬度 HV（HRC）		609（55）		628（56）

注：在1 010℃下奥氏体化，淬火后在315℃下回火。

不同温度和气氛烧结的奥氏体 316L 和铁素体（434L）不锈钢的密度范围较宽，其力学性能和尺寸变化示于图 6.2-11 ~ 图 6.2-14，在较低露点的氢中烧结使致密度和塑性增加。

真空烧结与氢气中烧结的不锈钢的力学性能相似，如果在低氧含量（600 ~ 800 × 10^{-6}）粉中添加最合适的石墨量，则经真空烧结将改善塑性和韧性。为使间隙原子（氧、碳、氢）最少，高温真空烧结（带氢分压）优于高温氢中烧结。

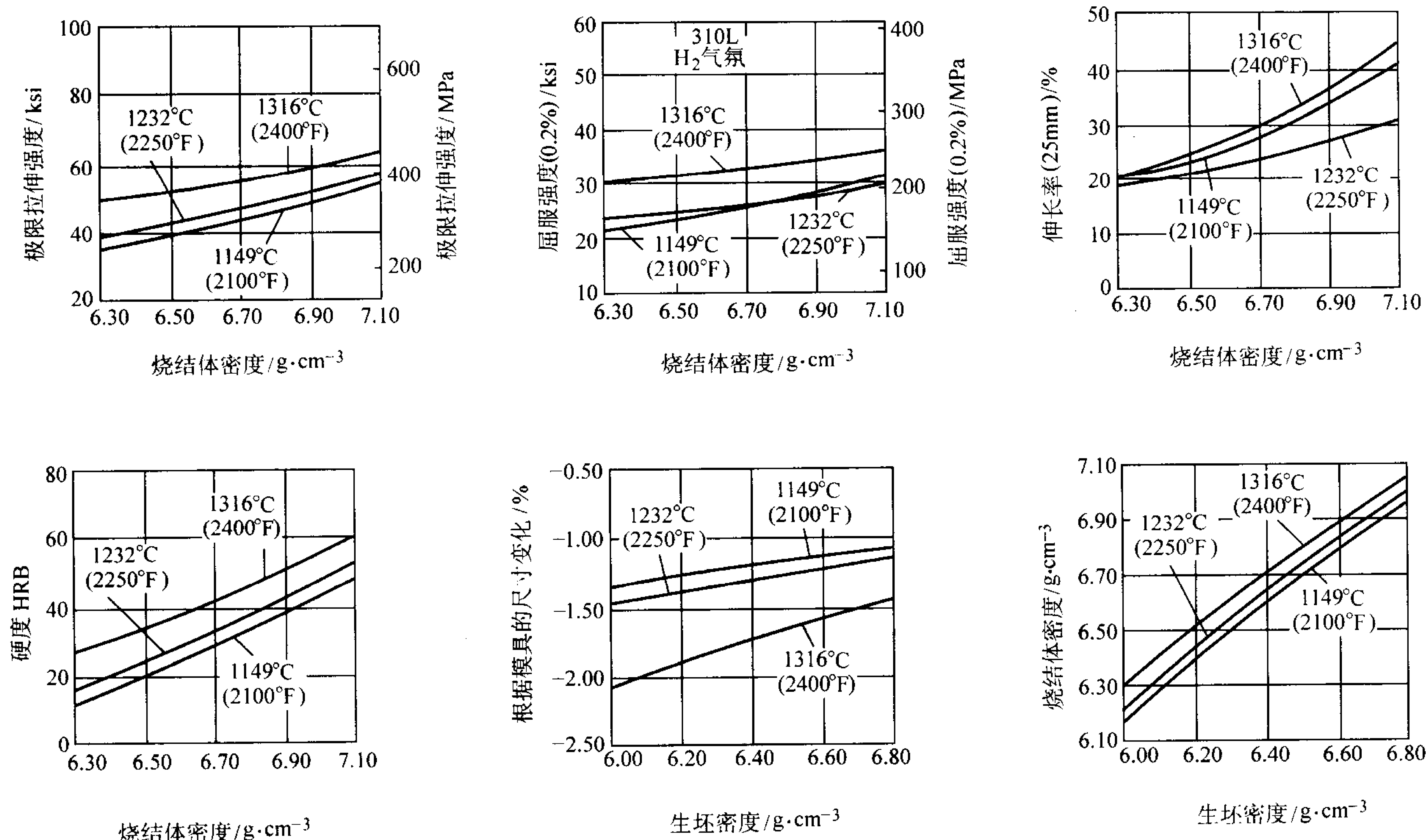


图 6.2-11 烧结 316L 的力学性能和致密化行为与烧结温度和密度的关系
（在露点约 －45℃的氢气中烧结 45 min。）

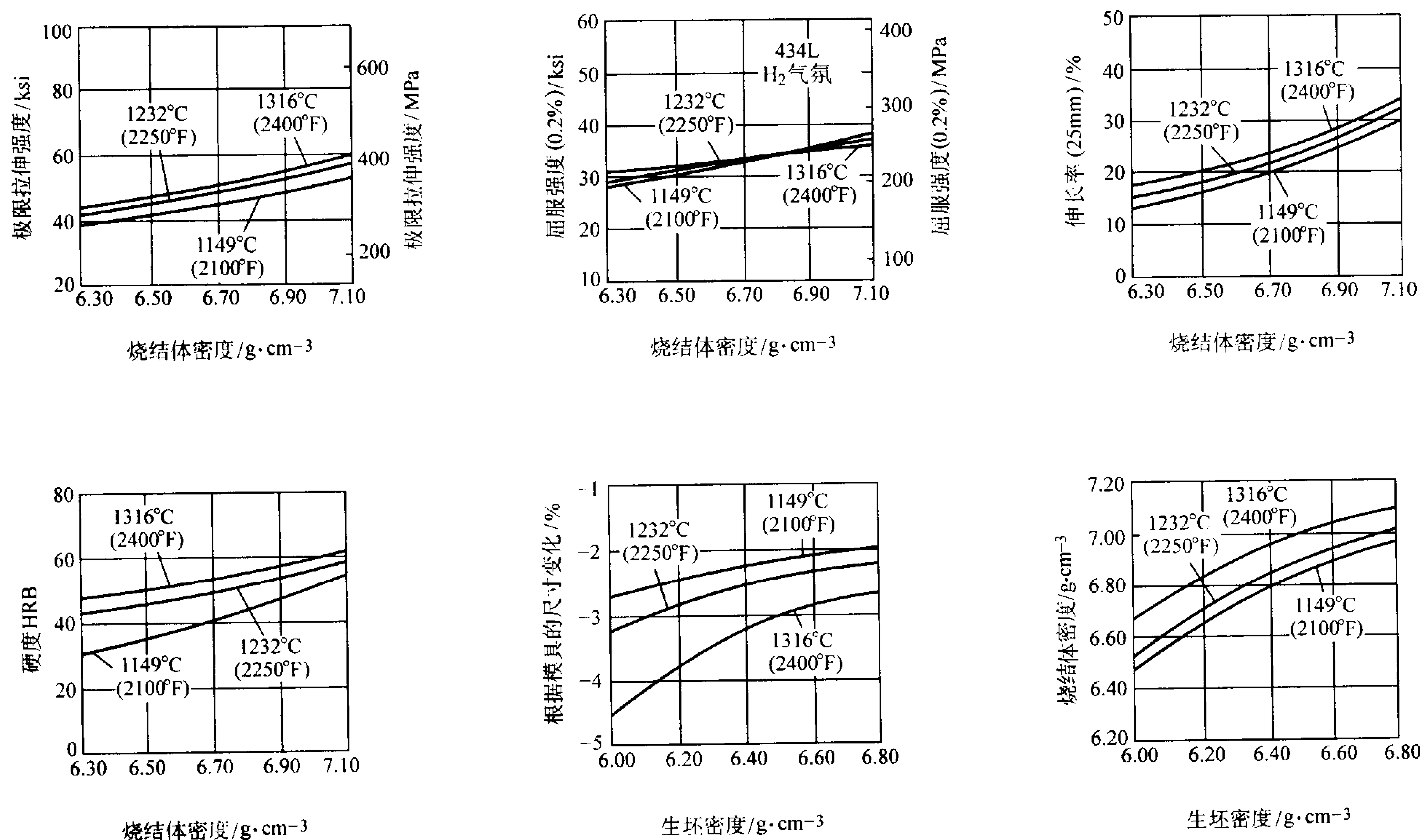


图 6.2-12 烧结 434L 的力学性能和致密化行为与烧结温度和密度的关系
（在露点约 －45℃的氢气气氛中烧结 45 min）

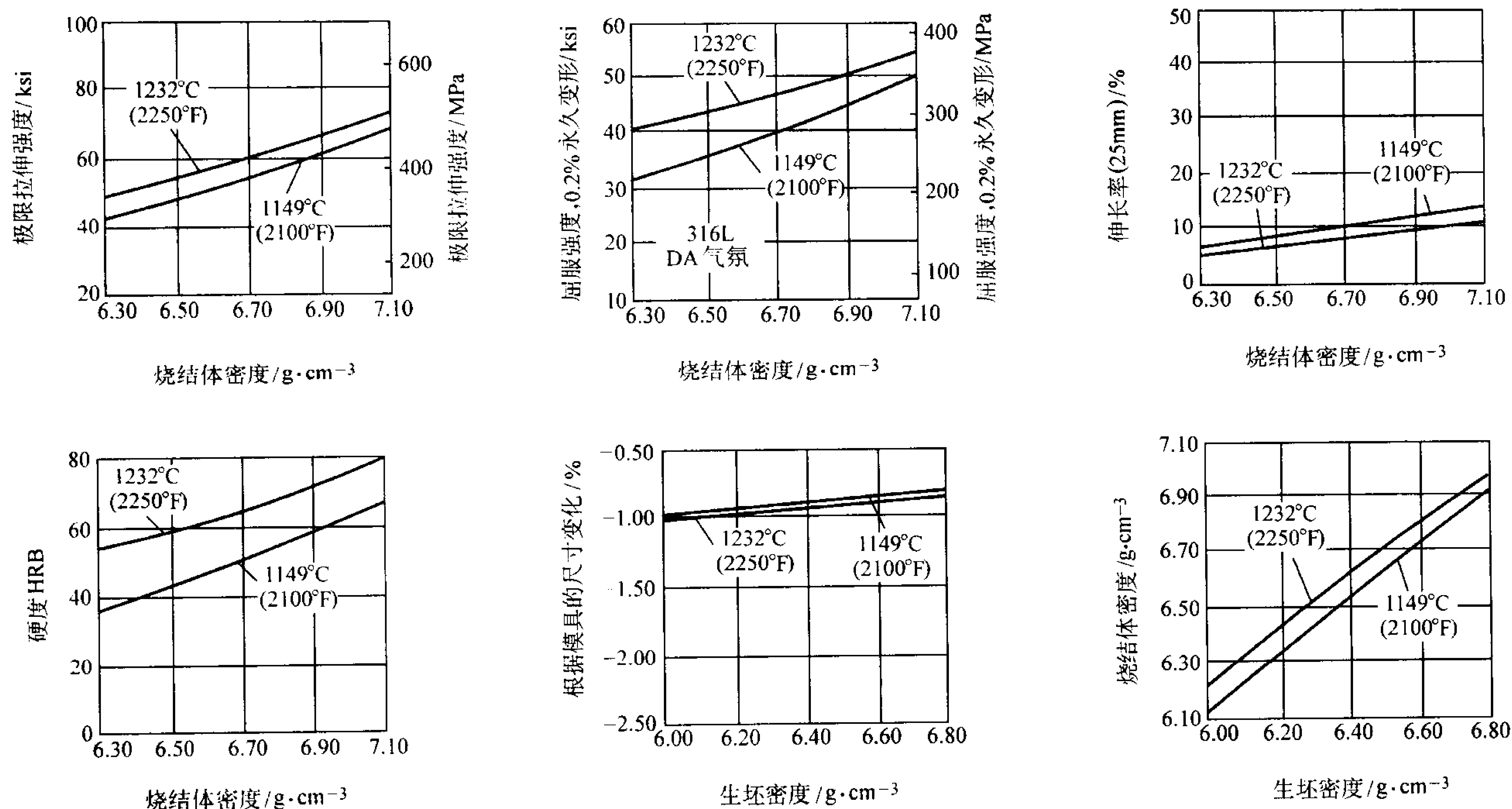


图 6.2-13　烧结 316L 的力学性能和致密化行为与烧结温度和密度的关系
（在露点约 -45℃的分解氨气氛中烧结 45 min）

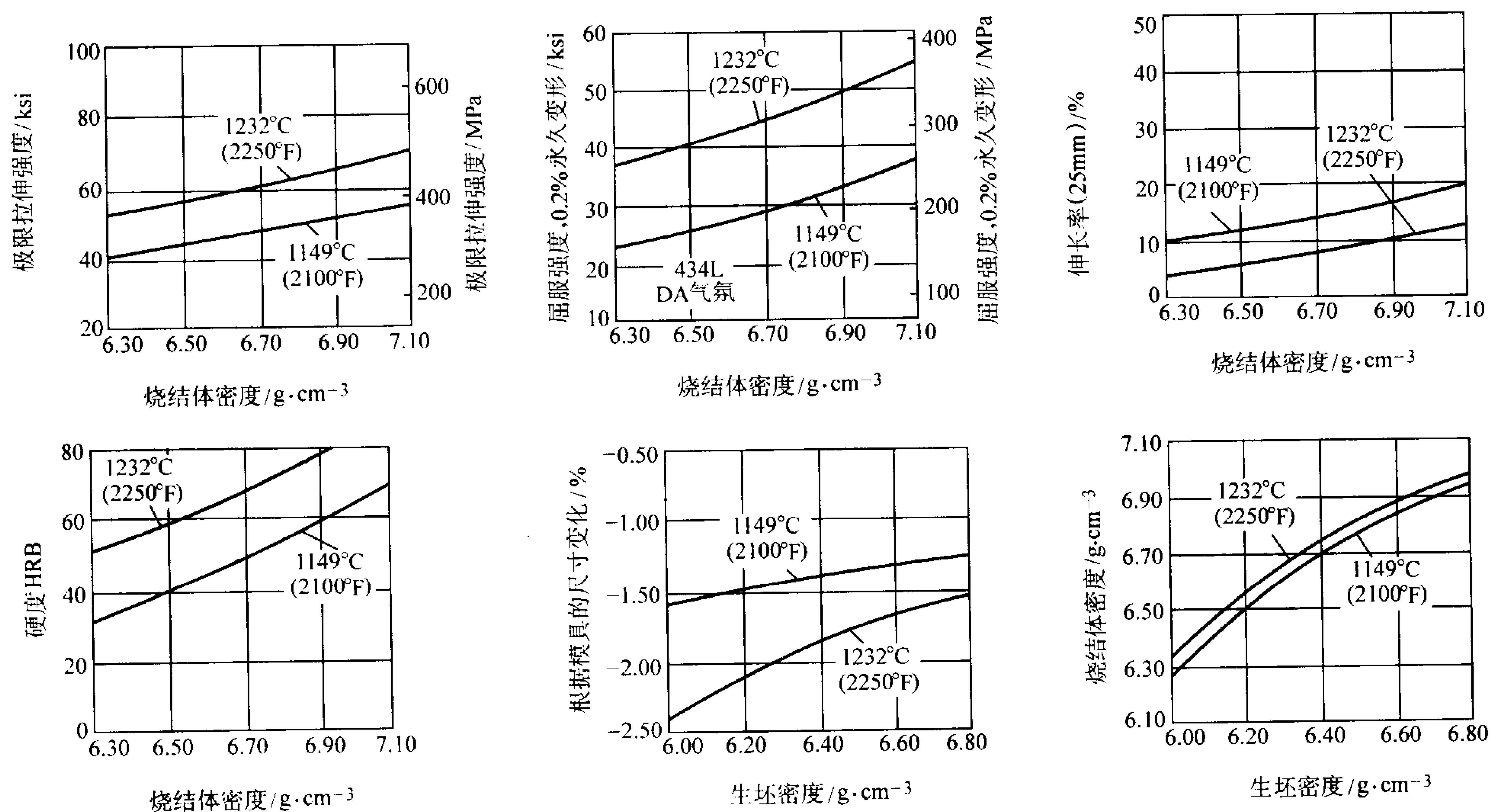


图 6.2-14　烧结 434L 的力学性能和致密化行为与烧结温度和密度的关系
（在露点约 -45℃的分解氨气氛中烧结 45 min）

1.3.5　铁素体不锈钢的磁性能

粉末冶金材料零件的软磁性能本质上取决于杂质含量、最终密度和烧结条件。最大的密度、最高的烧结温度和最少的碳、氮、氧杂质才能得到最佳的软磁性能。表 6.2-8 和表 6.2-9 比较了两种不锈钢经不同条件烧结后的磁学和力学性能。真空烧结生产的不锈钢具有最佳的软磁性能。这是由于氮和碳均保持在 50×10^{-6} 以下，而氧则低于数百 ppm ($1\ \text{ppm} = 10^{-6}$)。

低铬铁素体不锈钢在含氮气中烧结促进冷却时形成马氏体，导致低韧性、高硬度和较低的磁性能。高温真空烧结（带氢分压）改进了铁素体不锈钢的力学和磁学性能，见表 6.2-10。

1.3.6　粉末冶金不锈钢烧结时的尺寸收缩

不锈钢在烧结时的收缩大于粉末冶金铁。图 6.2-15 示出了 304L 在分解氨中烧结后的尺寸变化。可以看出，不论在氢或真空中烧结均导致较大的收缩，随温度提高收缩增加。在氢或真空中烧结低和中密度零件，产生显著收缩，特别在较高烧结温度下和对于铁素体不锈钢更是如此。这损及零件的尺寸精度。因此，对这样的零件，在烧结后经常要进行精整。

表 6.2-8　410L 不锈钢的软磁性能和力学性能

磁学性能								碳	氧	氮	烧结密度	烧结气氛	时间	温度	屈服应力	极限拉伸强度	伸长率	硬度
H_c /Oe	μ_{max}	B_m 15Oe/G	B_m 25Oe/G	B_m 100Oe/G	B_r 15Oe/G	B_r 25Oe/G	B_r 100Oe/G	/%	/%	/%	/g·cm^{-3}		/min	/℃	/MPa	/MPa	/%	HRB
2	2 200	10 400	10 900	13 000	9 200	9 400	10 500	0.005 7	0.210 0	0.002 1	7.1	真空	45	1 260	205	350	9	53
6.8		1 500	2 800	8 100	1 100	2 100	6 300	0.014 4	0.180 0	0.110 0	6.9	氢	45	1 290	430	630	3	84
		350	600	5 000	300	400	3 800	0.066 7	0.260 0	0.280 0	6.5	75% H_2 + 25% N_2	45	1 250				96
48	50	400	700	4 500			3 500	0.029 3	0.270 3	0.413 8	6.8	分解氨	45	1 120		205	0	97
59	50	400	900	5 200			4 200	0.042 4	0.277 1	0.136 0	6.9	分解氨	45	1 200		360	0	100
42	90	1 150	2 350	7 450			5 800	0.028 3	0.300 0	0.140 0	7.1	分解氨	45	1 290		660	1	100
58	40	300	600	4 000			2 800	0.046 2	0.217 6	0.247 5	6.8	氢	45	1 120		115	0	95
63	60	400	800	5 600			4 200	0.050 4	0.254 6	0.226 0	7.0	氢	45	1 200		460	0	95
74	320	4 300	5 600	10 200			7 000	0.009 4	0.225 0	0.080 8	7.1	氢	45	1 290	295	470	4	74

注：1. B_m 最大磁感应强度，B_r 残余磁感应强度；

2. 1 G = 10^{-4} T；1 Oe = 79.577 5 A/m。

表 6.2-9　434L 不锈钢的软磁性能和力学性能

磁学性能								碳	氧	氮	烧结密度	烧结气氛	时间	温度	屈服应力	极限拉伸强度	伸长率	硬度
H_c /Oe	μ_{max}	B_m 15Oe/G	B_m 25Oe/G	B_m 100Oe/G	B_r 15Oe/G	B_r 25Oe/G	B_r 100Oe/G	/%	/%	/%	/g·cm^{-3}		/min	/℃	/MPa	/MPa	/%	HRB
2	1 700	9 500	10 100	12 000	8 000	8 400	9 300	0.006 8	0.240 0	0.003 7	7.0	真空	45	1 260	200	370	14	61
3.70	450	4 800	6 100	9 700	3 800	4 400	6 400	0.036 9	0.237 2	0.060 0	6.9	氢	45	1 290				
7.60	100	1 400	2 300	6 300	1 100	1 700	4 600	0.023 9	0.300 0	0.210 0	6.8	75% H_2 + 25% N_2	45	1 250				
77	20	200	350	2 200			1 600	0.029 4	0.311 8	0.643 8	6.7	分解氨	45	1 120	115	170	1	93
66	34	300	600	3 400			2 500	0.035 3	0.307 1	0.172 0	6.8	分解氨	45	1 200		325	0	100
17	250	3 700	4 950	8 700			5 900	0.009 0	0.300 0	0.120 0	7.0	分解氨	45	1 290	470	475	3	80
9.2	90	1 300	2 200	6 200			4 500	0.030 1	0.277 4	0.261 9	6.7	氢	45	1 120	150	195	1	64
6.46	300	4 000	5 200	8 500			5 800	0.010 8	0.263 2	0.156 6	6.9	氢	45	1 200	165	205	1	63
2.76	450	5 000	6 500	10 400			6 700	0.015 6	0.248 9	0.126 6	7.1	氢	45	1 290		195	1	64

注：同表 6.2-8。

表 6.2-10　两种铁素体不锈钢的磁学和力学性能
（氢分压下 1 260℃真空烧结）

磁学和力学性能	410L	434L
15Oe，G 应用场的磁感应	10 500	9 700
残余磁感/G①	8 000	7 700
相对最大磁导率	1 900	1 600
矫顽力/Oe②	1.8	1.8
烧结密度/g·cm^{-3}	7.25	7.35
极限拉伸强度（0.2%）/MPa	365	400
屈服强度/MPa	230	255
伸长率/%	25	28
表观硬度 HRB	54	56
残余元素（质量分数）/%		
C	0.001	0.009
S	0.004	0.009
N	0.007	0.015
O	0.063	0.012

注：同表 6.2-8。

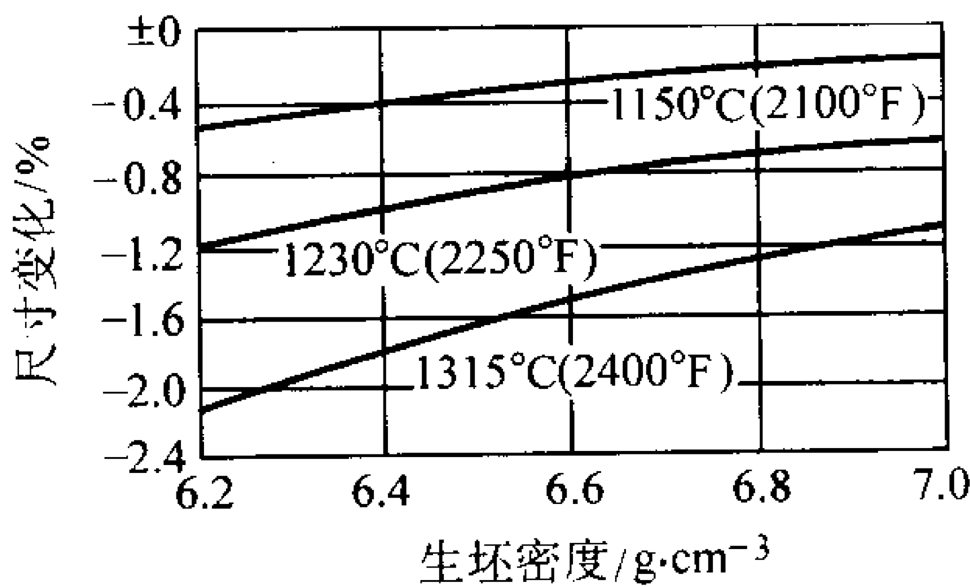


图 6.2-15　304L 不锈钢的尺寸变化
（用 -40℃露点分解氨中烧结 45 min 的抗弯断裂试棒测定，根据模具尺寸计算）

1.3.7　粉末冶金不锈钢的切削性

烧结不锈钢的切削性与锻造不锈钢相同。高温烧结和在氢或真空中烧结使切削性改善。而在含氮气氛中烧结，由于吸收氮使硬度较高而损害切削性。在工业生产中，可在304L中添加硫化锰以改善切削性。然而这将损害耐蚀性。锡改性的303L具有切削性和耐蚀性的良好综合。

1.3.8　粉末冶金不锈钢的高温性能

用于与汽车排气法兰盘连接的烧结不锈钢零件，其高温性能显得重要。图6.2-16示出密度为7.17 g/cm³ 的氢气烧结的3种铁素体不锈钢的室温和高温的极限拉伸强度、屈服强度和伸长率，并与相应的铸锻不锈钢进行了比较。密度7.04～7.15 g/cm³ 的两种铁素体和两种奥氏体不锈钢的675℃蠕变断裂强度的数据示于图6.2-17。

类似于汽车排气的周期性高温氧化腐蚀测试表明，400系列不锈钢的密度应高于7.2 g/cm³ 才可用作热循环条件下的排气系统零件，并且表观相当好。而奥氏体300系列不锈钢在260℃周期性应用时很容易裂纹和损坏。但是与400系列比较，奥氏体300系列具有较高的高温强度。铁素体类比奥氏体类有较好的抗热震性，这是因为铁素体类的导热性较高。奥氏体类的塑性随温度而下降，而铁素体类的塑性在高于500℃时增加。

1.4　粉末冶金不锈钢的应用

选用粉末冶金不锈钢的主要原因是其耐蚀性好。

粉末冶金不锈钢零件主要是用300系列奥氏体和400系列铁素体不锈钢粉末生产的。奥氏体系列一般在要求良好耐蚀性方面应用，而铁素体系列则应用于要求磁性能或良好导热性和热循环耐久性的场合。

粉末冶金不锈钢零件有着十分广泛的应用范围，应用市场不断扩大。表6.2-11列出粉末冶金不锈钢各类零件的一些实例。

汽车零件是烧结不锈钢的主要应用领域。烧结不锈钢在汽车上的第一个主要应用零件是后视镜座，是1960年代开发的。是430L和434L不锈钢，烧结后密度约为7.1 g/cm³。因是粘在挡风玻璃上，座的热膨胀系数应与玻璃近似。

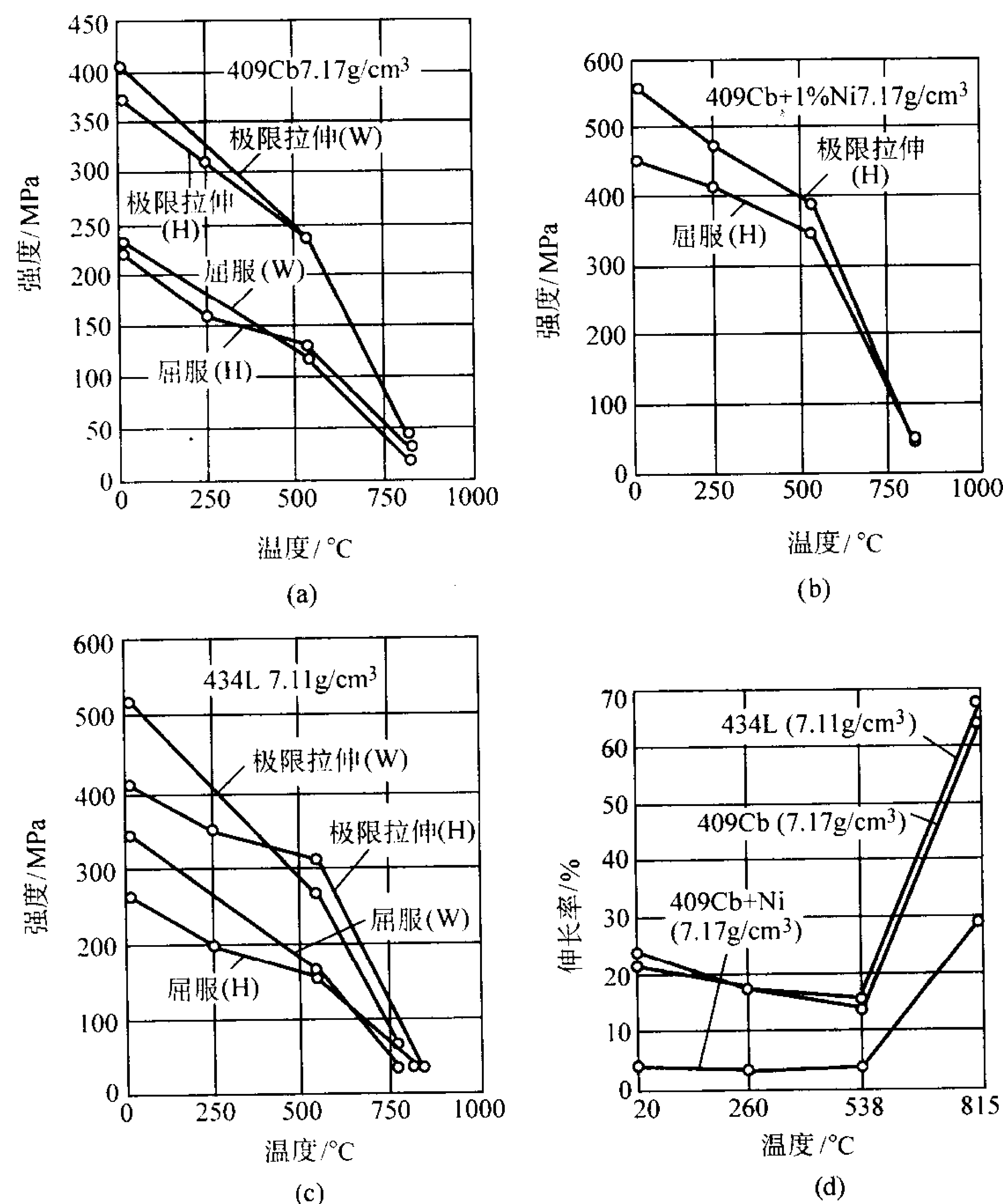


图6.2-16　锻造（W）和氢气中烧结的409Cb、434L不锈钢的拉伸强度

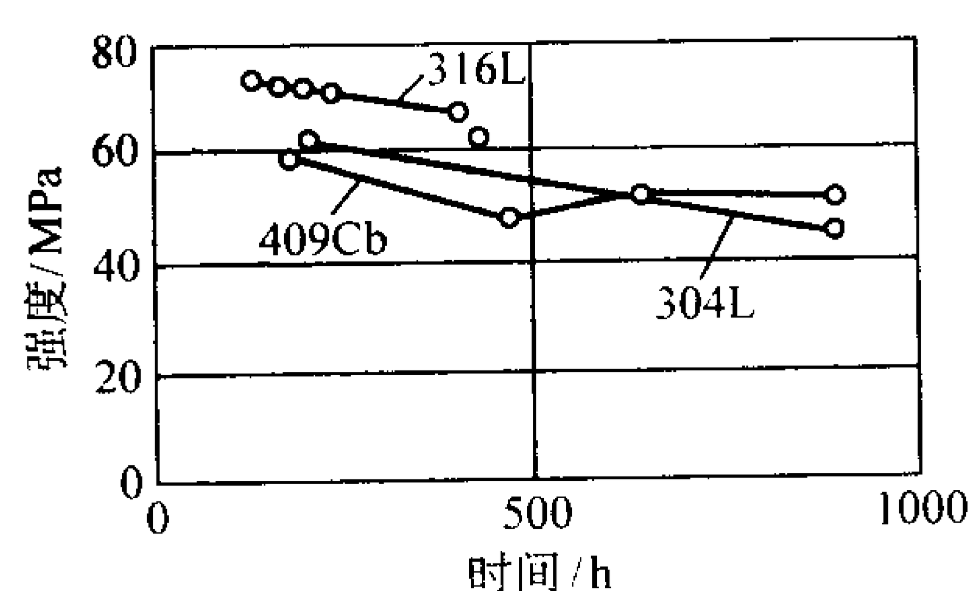


图6.2-17　氢气中烧结的304L、316L、434L粉末冶金不锈钢在675℃时的蠕变强度

防抱死刹车系统（ABS）传感器环是第二个应用于汽车的主要不锈钢件，于20世纪80年代开发，现在约占所有汽车用烧结不锈钢件的约25%。传感器环除了应具有满足要求的强度、韧性和尺寸精度外，还必须具有满足要求的磁性能，以及暴露在道路条件下工作的良好耐蚀性。以前传感器环由低碳软钢制造，为了抗磨损和抗腐蚀，需要保护涂层。现在，大部分ABS传感器环由在氢或真空中烧结的410L、434L和改性434L（18Cr、2Mo）制造。氮含量最好 $<50\times10^{-6}$，以保证良好的磁性能和足够的对盐酸的耐蚀性，烧结密度7.0 g/cm³ 到7.2 g/cm³。经跨美国和加拿大不同地区的广泛野外试验后，经10年后和/或10万英里后仍有效工作，

表 6.2-11　粉末冶金不锈钢各类零件的应用市场

零件	合金	零件	合金
航空航天		化工用品	
座位靠背托架滑板	316L	过滤器	304L－Si，316L
厨房碰锁	316L	高耐腐蚀过滤器	830
喷气飞机燃料的加油叶轮	316L	筒式组件	316L－Si
泡沫发生器	316L	电气和电子元件	
器具		限位开关	410L
自动洗碟机零件	304L	G－基座马达套管	303L
自动洗衣机零件	304L	旋转开关	316L
垃圾处理零件	410L	磁性离合器	410L，440A
壶手柄	316L	蓄电池螺母	830
咖啡过滤器	316L－Si	电气试验试样夹头	316L
电工刀	316L	金属构件	
混合器	303L	锁零件	304L，316L
罐头开启工具	410L	带螺纹的紧固件	303L
汽车		紧固件	316L
后视镜托架	316L，434L	快速分离杆	303L，316L
制动器零件	434L	隔板和垫片	316L
座位安全带闭锁	304L	工业	
挡风玻璃刮水器齿轮	410L	水表和煤气表零件	316L
排气系统法兰盘	409L，434L	液体和气体过滤器	316L－Si
传感器毂	409L，434L	燃料记录表	303L
ABS 传感器环	410L，434L	燃料流量计量器	410L
刹车部件	434L	管法兰夹钳	316L
挡风玻璃刮水器支架	316L	高分子聚合物过滤器	
歧管加热控制阀	304L	装饰品	
建筑和结构		硬币、奖章、大奖章	316
铅锤测量的夹具	303L	表毂	316L
垫片和垫圈	316L	表带零件	316L
自动浇灌系统喷嘴	316L	办公机械	
喷头	316L	非磁性卡片挡板	316L
窗户的金属构件	304L，316L	口述记录机开关	316L
恒温器	410L	计算机按钮	316L
医疗器械		娱乐器材	
离心推进的联接器	316L	钓鱼竿导钩	304L，316L
牙科设备	304L	钓鱼竿传动棘轮	316L
助听器	316L	照相机	316L
麻醉药蒸发器	316L	软饮料出售机	830，316L
船舶		旅行拖车的水泵	316L
螺旋桨止推毂	316L	农业	
凸轮系缆枕	304L	杀菌剂喷雾设备	316L

仅有少量锈蚀。强度和韧性没有下降。为了美观，这些环可以镀镍或铬。

由于较严酷的环境条件考虑和用户对延长使用寿命的要求，排气系统的法兰和传感器毂不锈钢零件用粉末冶金工艺生产更为有利。由各种 300 和 400 系列不锈钢制造的法兰基本通过了“凝聚腐蚀”测试。法兰密度由 6.9～7.15 g/cm^3

提高到 7.2～7.3 g/cm³，能克服“高温氧化－腐蚀”试验中因发裂导致的破裂。较高的密度范围也能减缓氧化速度，使氧化限制在法兰表面，还提高了法兰强度。

1.5 全致密粉末冶金不锈钢

全致密粉末冶金不锈钢主要由惰性气体雾化的球形不锈钢粉用热挤压、热等静压和金属注射成形制备。当高动力学性能是很重要时和/或制品形状复杂时，采用这些工艺技术。瑞典不锈钢生产者用相当大量的气雾化不锈钢粉以挤压法生产无缝管。用热等静压法制造法兰、接头、阀体和泵件。

用这些技术生产的零件的力学性能和耐蚀性一般与铸锻件相近。与铸锭冶金比较，由于粉末冶金不锈钢显微组织较均匀，硫含量低和球形硫化物形貌，对于高合金成分的不锈钢，就具有优越的断裂强度和优良的耐蚀性，特别是耐点蚀性。

粉末冶金锻造可以生产高致密度不锈钢。高温烧结，如 1 315℃到 1 425℃烧结奥氏体和铁素体不锈钢，可得到高致密度。压制和高温烧结的不锈钢件可接近理论密度。表 6.2-12 列出了接近全致密（＞98%理论密度）不锈钢的典型力学性能。

表 6.2-12 全致密粉末冶金不锈钢的典型力学性能
（试样经高温烧结）

合金	状态	极限拉伸强度 /MPa	0.2%屈服强度 /MPa	伸长率 (25mm) /%	硬度	冲击强度 /J	密度 /g·cm⁻³	理论密度 /g·cm⁻³
Ultimet04，304	烧结	590	250	36	80HRB	10.8①	7.8	7.9
Ultimet16，316	烧结	690	310	26	94HRB	8.1①	7.7	7.8
	固溶处理和淬火	680	330	45	90HRB	5.4①	7.7	7.8
Ultimet40C，440C	烧结	—	—	—	20～30HRC	2.7②	7.6	7.7
	淬火和回火	—	—	—	50～60HRC	2.7②	7.6	7.7

① 夏比 V 缺口；② 无缺口。

1.5.1 冷等静压—热挤压粉末冶金不锈钢管

瑞典 ASEA 和 Gränges Nyby 公司协作研发了艾西亚－尼比（ASEA－Nyby）法生产粉末冶金不锈钢无缝管的工艺，其工艺流程见图 6.2-18。

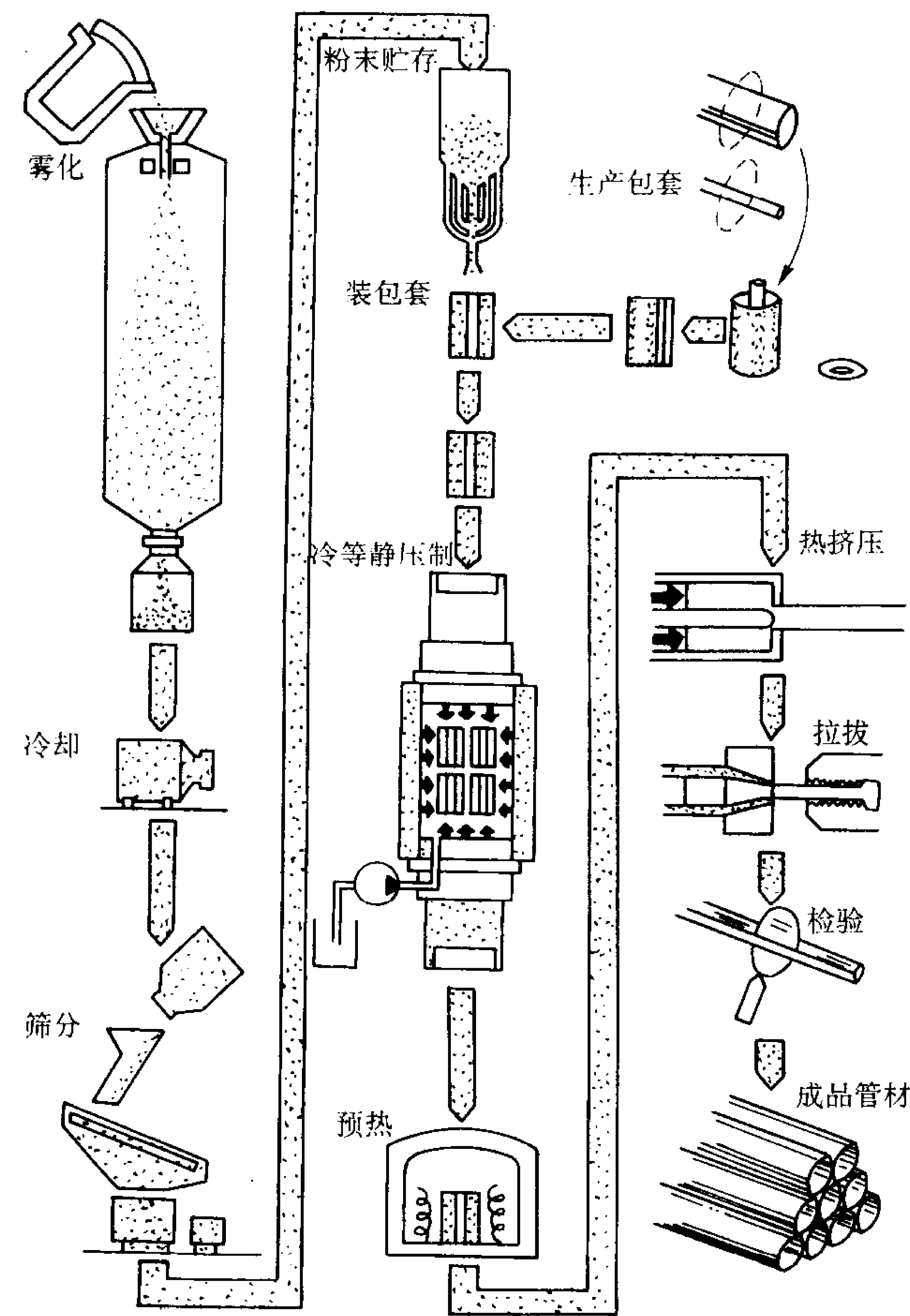


图 6.2-18 ASEA－Nyby 法生产粉末冶金不锈钢管材工艺流程

在感应炉内熔炼。用氮气或氩气雾化制得成分均匀的不锈钢球形粉末，在保护气氛中冷却。粉末颗粒最大粒径 0.1 mm，过筛后合格的粉末装入低碳钢的中空环形包套中。振实后可达到 70%理论密度。包套加盖焊封，在 400～500 MPa 下冷等静压到 85%～90%理论密度。然后在 1 200℃左右温度下进行热挤压。包套用玻璃润滑，挤压比为 4:1 或更大。挤压的无缝钢管接近完全致密。可进一步按一般方法轧、拔成各种尺寸规格型材。

艾西阿－尼比法生产的不锈钢管具有均匀的细晶组织，完全消除了偏析。夹杂也以细小质点均匀分布，因而其冲击韧度较一般不锈钢高。其它力学性能，如伸长率、强度性能也优于同成分的铸锻钢，而且成品性能的波动范围较小。耐腐蚀性优于或等于同成分铸锻钢。

艾西阿－尼比法的材料利用率可达 77%（一般方法约为 47%）。该工艺生产灵活性大，粉末可以长期贮存，可以随时根据需要制造包套，挤出所需形状和尺寸的成品。生产周期大约为一般方法的 50%，能耗也约为 50%，可减少操作人员，降低成本。该生产车间 20 世纪 80 年代的年生产能力可达 8 千吨管材。

表 6.2-13 给出了冷等静压－热挤压和热等静压不锈钢的力学性能，并与铸锻钢作比较。

表 6.2-13 全致密不锈钢的典型力学性能

性能	粉末冶金材料	锻材
由 15.5 mm 挤压出的 317LM 管（气雾化粉末，装包套、冷等静压和挤压）		
极限拉伸强度/MPa	690	690
0.2%屈服强度/MPa	325	355
面缩率/%	71	73
伸长率（25 mm）/%	47	50
316 型（热等静压）		
极限拉伸强度/MPa	580	—
0.2%屈服强度/MPa	290	—
伸长率（25 mm）/%	58	—

1.5.2 STAMP工艺

STAMP工艺是由两个瑞典公司（ASEA与Surahammars Bruk）共同发展的。此法是先制造坯料与半精制品，随后，再将它们热加工成最终型材。制造工艺包括卧式装置中气雾化粉末，预热和在高压下快速固结。

用这种方法可制造无缺陷的坯料，材料的成品率高，适用于由高合金耐热钢、不锈钢及高速工具钢制造的制品。

制造工艺工序 STAMP法是熔融金属制造全密实坯料的一个完整过程。对于这种工艺，可采用已有冶炼设备，另外再增添一些装置，或者建造一套独立的STAMP系统。根据所制造的材料；熔炼装置可以是真空感应熔炼炉或空气熔炼炉。也可用钢水包处理来控制炉渣夹杂。STAMP工艺图解示于图6.2-19。

将熔融金属倒入水平雾化装置的漏包中，用氮气或惰性气体雾化从漏包流下的液流，如图6.2-19a所示。不是使雾化的液滴在立式雾化塔中自由落下时凝固，而是用气体水平吹走液滴。在距喷嘴某一水平位移处将凝固的粉末收集起来。用使粉末颗粒水平位移取代垂直位移来进行凝固和冷却，可建造纵断面低的雾化装置。

将筛分装置置于水平室内，这样，将筛分的粉末装于贮存容器中就不会暴露于空气中。粉末颗粒是球形的，其含氧量相当熔炼法的水平（一般$<100\times10^{-6}$）。

然后，将筛分的粉末装于薄钢板制的圆筒形包套中，用焊接将包套密封（图6.2-19b，c）。包套尺寸决定于所要求的坯料尺寸。坯料重约50～2 500 kg，这取决于STAMP固结用压机的能力。

将装于包套中的粉末加热到1 100℃左右，然后，传送到固结用的液压压机（图6.2-19d，e）。图6.2-20示3种不同的固结方法的固结压力、温度、保压时间与最终密度间的关系。若初始压制后进行最低限度的热加工，则压力、温度与时间的组合必能制成100%密实的材料。在图6.2-20中，右边的曲线（P_3）代表于大气压力下烧结；中间的曲线（P_2）代表较高的压力，如像在热等静压中所达到的压力；左边的曲线（P_1）代表高压力，如像在STAMP工艺中于1 100℃下所达到者。要求的压制周期不大于10 min。工艺过程的生产周期比热等静压短，因为热等静压制的压力低。

固结时，金属的流动受到粉末体与阴模型腔密接的限制，因此，制成的坯料在冶金上与热等静压者相似。用STAMP法固结后（图6.2-19f）还要进行热加工的坯料，其固结态的密度高于95%理论值者是可以接受的。STAMP固结材料的显微组织均匀且各向同性。

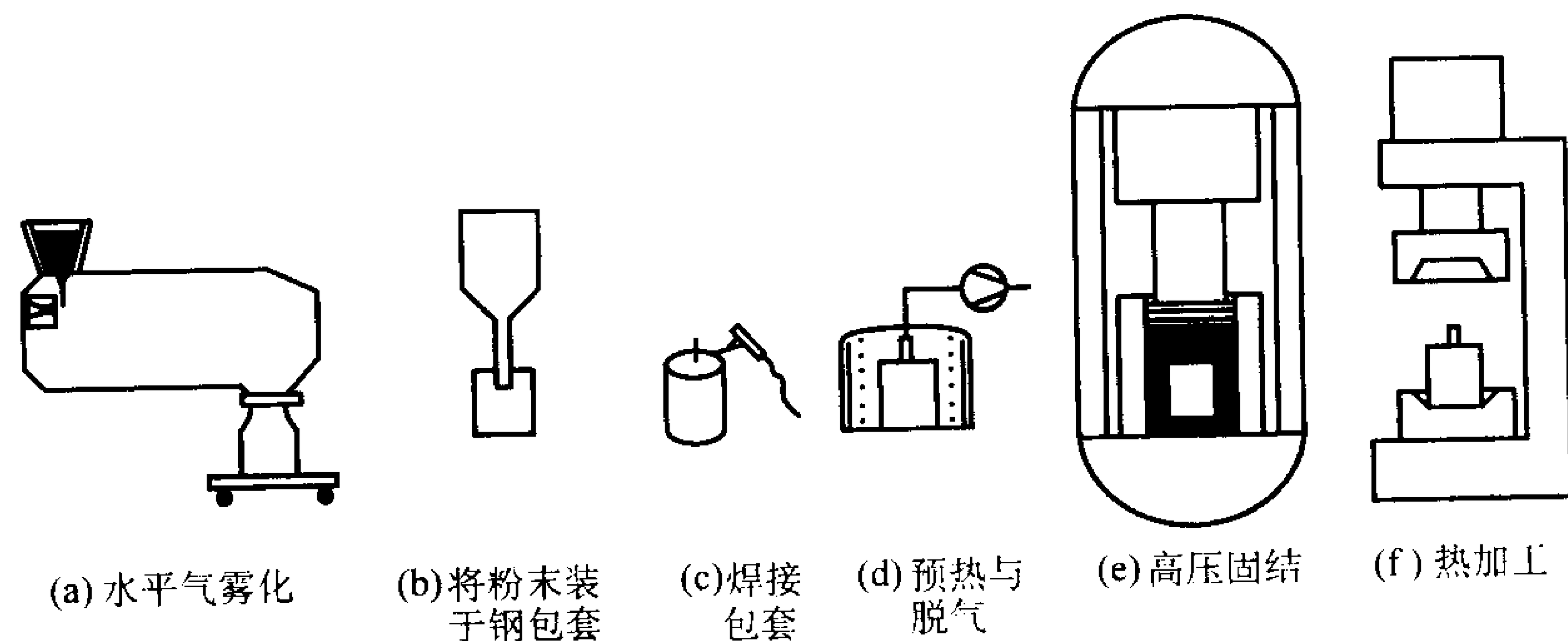


图6.2-19　STAMP工艺

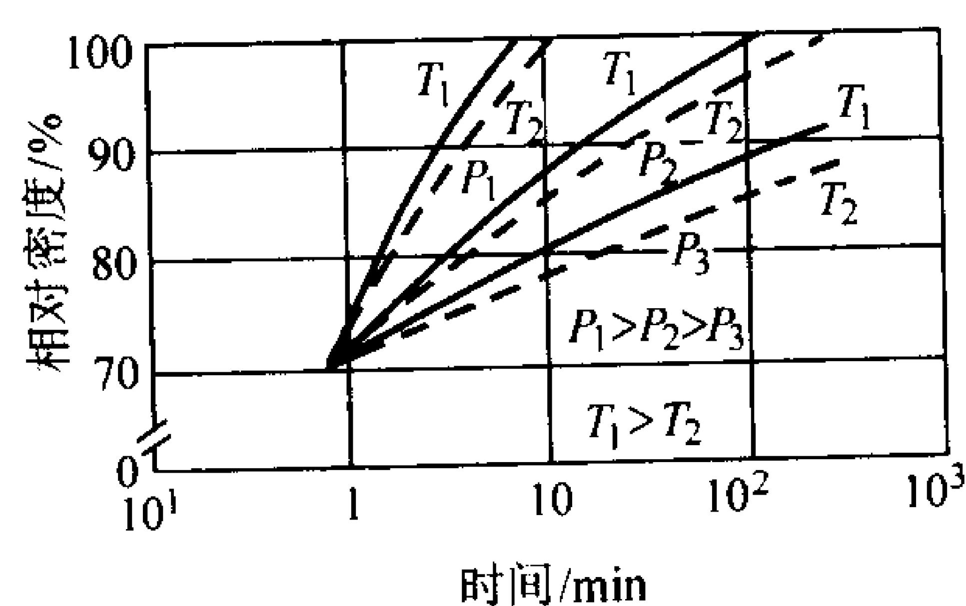


图6.2-20　使钢粉达到100%密实的压力（P）、温度（T）与时间的关系

P_1—STAMP法；P_2—热等静压；P_3—大气压力下烧结

用STAMP法加热加工工艺由AISI 422铁素体不锈钢粉制造过蒸汽涡轮机的盘与环。这种制品的含氧量低于30×10^{-6}，这于真空脱气或电渣重熔的422不锈钢的常规水平。用STAMP法制造的与用电渣重熔制造的422钢的力学性能示于表6.2-14。

用STAMP法制造的材料，其轴向与切向试验方向的性能和电渣重熔钢相似。用STAMP法制造的钢在轴向试验方向的冲击韧性几乎和切向方向相同，这表明用STAMP法制造的钢的各向同性比电渣重熔钢好。

将以STAMP法固结的与AISI 329相似的铁素体-奥氏体不锈钢制成了分离器的环与筒体。钢的化学组成如下（%）：

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Fe
0.35	0.70	0.50	0.018	0.012	23.3	5.1	2.9	0.16	余量

表6.2-14　用STAMP法和电渣重熔制造的422不锈钢的性能比较（用于制造燃气涡轮的环）

工艺类别	拉伸强度 /MPa	屈服强度（0.2%）残留变形 /MPa	伸长率在50 mm内 /%	断面收缩率 /%	冲击能① /J
STAMP法②	830～840	650～680	19～21	62～69	70～80
电渣重熔②	840	670	19	58	75

① 示切向试验方向的值。STAMP法制造的制品在轴向试验方向的冲击能65～70 J；电渣重熔钢轴向试验方向的冲击能值为50 J。

② 轴向与切向试验方向。

超声探伤表明，这是一种无疵的冶金洁净的材料。表6.2-15中比较了用STAMP法、热等静压加锻造和普通电渣重熔制造的这种合金的锻件的力学性能。STAMP制品的力学性能与电渣重熔的产品相当。两种粉末冶金制品的韧性与延性都具有较明显的各向同性。STAMP制品的耐蚀性与电渣重熔的产品相似。粉末冶金STAMP制品中无偏析，因此，比普通生产的产品晶间腐蚀强度高和对回火脆性较不敏感。

可用STAMP法制造只能用粉末冶金工艺制造的新合金，AISI 329不锈钢的代用品就是一个例子。由于添加大量的合金元素铬、钼及氮，形成了独特的粉末冶金组成。这个新钢种对铸锭开裂敏感，在铸态加工性差，因此，不能用铸锭冶金法制造。可是，作为一种粉末冶金制品，其显微组织细且均匀，是可加工的。粉末冶金制品的静强度和疲劳强度比普通产品高。此外，粉末冶金制品的耐蚀性较好，特别是晶间腐蚀与点蚀的抗力较好。

表6.2-15 用粉末冶金与普通方法制造的铁素体－奥氏体不锈钢锻件的性能比较

工艺类别与试验方向	拉伸强度 /MPa	屈服强度 (0.2%) 残留变形 /MPa	伸长率 (50 mm) /%	断面收缩率 /%	冲击能 /J
STAMP					
切向	680	510	30	62	37
径向	670	500	28	58	32
热等静压与锻造					
切向	670	490	29	59	36
径向	660	490	28	58	34
电渣重熔					
切向	630	480	26	54	32
径向	620	470	22	46	28

1.5.3 金属注射成形

金属注射成形技术用于生产三维复杂形状的各种合金零件。其烧结后密度达95%理论密度以上，性能优秀。粉末冶金不锈钢件是金属注射成形的主要产品，用金属注射成形生产不锈钢制品，大大扩展了其应用领域。详见第4篇第2章金属粉末注射成形。

2 粉末冶金高速工具钢

2.1 概述

高速钢是高速工具钢的简称。高速钢属于高碳高合金莱氏体钢，是特殊钢中通过特殊热处理可以获得高硬度（HRC 63～70），而且在550～600℃仍可保持高硬度（HRC 60以上）和高耐磨性的耐热耐磨钢类，其主要用途为制造各种机床的切削工具、也部分用于高载荷模具、航空高温轴承及特殊耐热耐磨零部件等。

高速钢自1900年问世以来，生产大多采用传统冶金方法，即铸锭－锻轧工艺。由于钢的合金量高，化学成分复杂，铸锭尺寸大，冷却速率缓慢等缘故，在其凝固时不可避免地会产生粗大的莱氏体碳化物偏析组织。碳化物偏析是高速钢中存在的一个严重的质量问题，偏析的存在不仅给钢的锻、轧等热加工造成困难，而且还明显地损害了钢的各种性能，限制了高速钢合金含量的增加，影响了高速钢的发展。

20世纪60年代以来，粉末冶金领域雾化法制取高质量预合金粉末得到了迅速发展，加上冷、热等静压机的问世和应用，使得采用粉末冶金工艺生产高性能合金材料成为可能。粉末冶金高速钢就是采用这种全新工艺而得到新型高合金钢的成功先例。粉末冶金工艺不仅解决了传统冶金工艺中存在的碳化物组织质量问题，而且还开辟了一条一般铸锻工艺难于或不可能生产的超高合金含量的高速钢的新途径。粉末冶金高速工具钢由于其制造工艺的独特性，与铸锻高速钢比较，具有一系列优异性能：

1）无偏析，晶粒细小，碳化物细小；
2）热加工性好；
3）可磨削性好；
4）热处理变形小；
5）力学性能（韧性，硬度，高温硬度）佳；
6）扩大高速钢合金含量，创造新的超硬高速钢；
7）扩大使用领域。

因此，粉末冶金高速钢作为一种新型钢类在高速钢中占有重要的地位。

高速钢材世界年产量约25万吨。1998年全球（不包括中国和苏联）粉末冶金工具钢的年消耗量超过1万吨，其中粉末冶金高速钢的消耗量约占75%，粉末冶金冷作工具钢和塑料模具钢的消耗量约占25%。

世界上生产粉末冶金高速钢的主要公司及其年产量（苏联的厂未列入）列于表6.2-16。粉末冶金高速钢与铸锻高速钢的性能比较列于表6.2-17及图6.2-21。

表6.2-16 世界上生产粉末冶金高速钢主要公司及其产量

公司名称	国别	牌号	产量 /t·a^{-1}
Crucible Materials Co.	美国	CPM	约7 000
Carpenter Technology Corporation	美国	Micromelt PM	约4 000
Boöhler/Uddeholm Corporation	奥地利	Vanadis/Isomatrix PM	约4 000
Erasteel Kloster AB	瑞典	ASP	约2 000
Bodycote Powdermet AB	瑞典	APM	约2 000
Hitachi Metals	日本	HAP	约1 000
Daido Steel	日本	DEX	约500
Nachi Fujikoch	日本	FAX	
Kobe Steel	日本	KHA	约2 000

表 6.2-17　各种生产工艺对高速钢特性的影响

特性		气雾化热等静压工艺	水雾化烧结工艺	铸锻工艺
显微组织	碳化物尺寸	+	○	-
	均匀性	+	+	-
	冶金清洁度	+	○	○
力学性能	韧性　横向	+	○	-
	纵向	+	+	+
	强度　横向	+	○	-
	纵向	+	+	+
工艺性能	可磨削性	+	○	-
	热处理变形	+	+	-
	硬度均匀性	+	+	-
经济性	材料利用率	○	+	-
	能　耗	-	+	-
	价　格	-	○	+

注：+好、○中、-差。

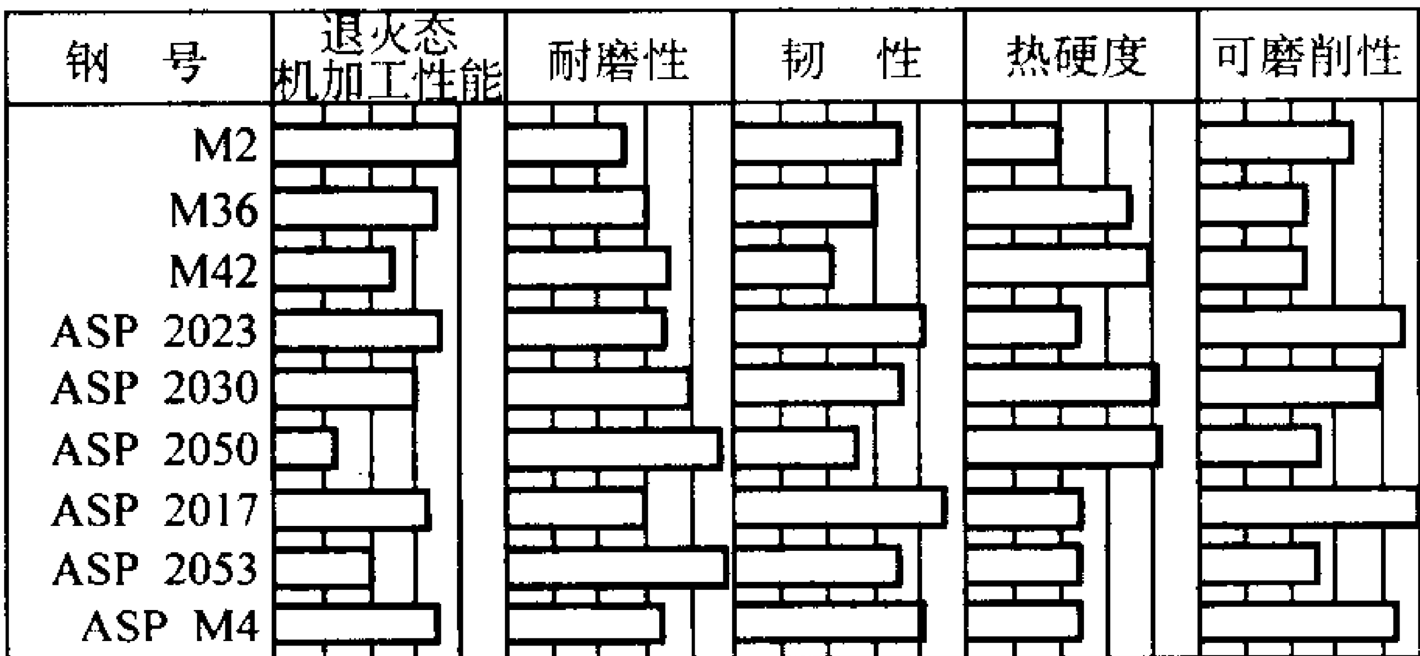


图 6.2-21　某些粉末冶金高速钢和铸锻钢的性能比较

我国钢铁研究总院和重庆特殊钢厂合作，于 1985 年率先在国内完成了热等静压 T15 粉末冶金高速钢的中试生产。氮气雾化粉末的含氧量小于 100×10^{-6}，热等静压机缸体一次装 ϕ220 mm × 1 000 mm 粉末包套 5 支，成功压制出 ϕ200 × 930 mm T15 粉末冶金高速钢钢锭，单锭质量（单重）240 kg，相对密度 100%。后经 SX40 型（8 MN）精锻机加工成 ϕ120 mm 大截面材。钢铁研究总院的热等静压机的主要规格是：缸体内尺寸 ϕ690 mm × 1 200 mm，最大工作压力 150 MPa（1500 bar），t_{max} 1 500℃。

2.2　粉末冶金高速钢的生产工艺

20 世纪 70 年代初期以来，已研制出几种生产高速工具钢的粉末冶金工艺，其中有可控喷射沉积法、快速全向压制法，但主要的生产工艺是用惰性气体雾化生产合金粉末，接着用等静压制成形的方法。这些方法有瑞典 Stora Kopparberg 和 ASEA 研制出的无偏析法（ASP）和美国 Crucible Inc 发展的 Crucible 颗粒冶金（CPM）法，以及美国的 Consolidated Metallurgical Industries Inc 发展的使用水雾化粉末进行压制，然后在真空中进行烧结的 FULDENS 法。

2.2.1　高速钢粉末

高速钢粉末是用感应炉熔化纯净原材料和/或废钢生产的。采用气雾化或水雾化工艺将熔液制成粉末。气（氩或氮）雾化的工具钢粉松装密度高（约 6 g/cm³），颗粒呈球形，氧含量低于 200×10^{-6}。将这些粉末热等静压成全密度的半成品状。形成复杂的异形件可先用冷等静压制，随后进行热等静压制。气雾化高速钢粉的标准和专利性成分列于表 6.2-18。

水雾化高速钢粉的颗粒呈不规则状，并适于常规模压和烧结到高的或理论的密度。与不锈钢粉和低合金钢粉不同，水雾化工具钢粉都要进行真空脱氧和真空退火，以改善其压制性能。脱氧是在高温下，以各个颗粒内的氧和碳之间的固态反应进行的，这可将粉末的氧含量由约 $1\ 500\sim3\ 000\times10^{-6}$ 减低到 $<1\ 000\times10^{-6}$。退火可将硬度从 700HV 减低到 <300HV，烧结时进一步将氧减低到 $<100\times10^{-6}$。为了制取很细的粒度和加速烧结，可将水雾化工具钢粉进一步粉碎。

表 6.2-18　气雾化工具钢粉的标称成分组成

合金	成分（质量分数）/%									
	C	Mn	Si	Cr	W	Mo	V	Co	S	Fe
M2S	1.00	0.30	0.30	4.15	6.40	5.00	1.95	—	0.12	余量
M4	1.35	0.30	0.30	4.25	5.75	4.50	4.00	—	—	余量
M42	1.10	—	—	3.75	1.50	9.50	1.15	8.00	—	余量
T15	1.55	0.30	0.30	4.00	12.25	—	5.00	5.00	—	余量
CPM 76	1.50	0.30	0.30	3.75	10.00	5.25	3.10	9.00	—	余量
CPM10V	2.45	0.50	0.90	5.25	—	1.30	9.75	—	0.07	余量
CPM Rex25	1.80	0.30	0.35	4.00	12.25	6.50	5.00	—	0.07	余量
M3 型 2	1.27	0.30	0.30	4.20	6.40	5.00	3.10	—	—	余量
ASP 302	1.27	0.30	0.30	4.20	6.40	5.00	3.10	8.50	—	余量
ASP 602	2.30	0.30	0.40	4.00	6.50	7.00	6.50	10.50	—	余量

对于高速钢粉末，粉末的洁净度很重要。粉末生产者通过控制熔炼炉龄、生产设备专用、采用粉末清洁设备和精心管理可提供高标准洁净度的粉末。

水雾化高速钢粉的典型成分和粉末性能列于表 6.2-19。有时，将少量石墨（0.15%～0.2%）加入粉末中以调整或提高烧结制品的碳含量。

表 6.2-19 水雾化高速工具钢粉的成分和性能

性能	M2	M3 型 2	M42	T15
成分（质量分数）/%				
碳	0.85	1.20	1.10	1.60
铬	4.15	4.10	3.75	4.40
钨	6.30	6.00	1.50	12.50
钼	3.00	5.00	9.50	—
钒	1.85	3.00	1.15	—
钴	—	—	8.00	5.00
铁	余	余	余	余
氧含量/10^{-6}	<1 000	<1 000	<1 000	<1 000
物理性能				
松装密度/$g \cdot cm^{-3}$	2.2	2.1	2.3	1.8
振实密度/$g \cdot cm^{-3}$	3.1	3.0	3.3	2.4
流速/$s \cdot (50\ g)^{-1}$	45	40	30	50
筛分析（泰勒）/%				
+100 目（<150 μm）	—	—	—	—
-100+150	13	13	13	13
-150+200	22	22	22	22
-200+325	30	30	30	30
-325（<44 μm）	35	35	35	35
生坯密度①/$g \cdot cm^{-3}$				
620 MPa 压制	6.2	6.0	6.0	6.15
830 MPa 压制	6.6	6.4	6.3	6.55
生坯抗弯强度①/MPa				
620 MPa 压制	23	24	21	43
830 MPa 压制	52	45	41	69

① 生坯性能是用模壁润滑压制的压坯测定的。

2.2.2 无偏析工艺

无偏析工艺，也叫做 ASEA－STORA 法（ASP）。这种方法是：将合金钢熔体在惰性气体中雾化成粉末，然后，将球形粉末装于薄钢板制的圆筒形包套中，尽量使颗粒振动密实，然后将空气抽出后，将盖焊接在包套上，以 400 MPa 压力将包套和装于其中的粉末进行冷等静压制。

随后，在 100 MPa 和 1 150℃下，将包套热等静压到完全致密。压制后，按常规用锻造和轧制将钢坯加工成所要求的尺寸。图 6.2-22 比较了普通（锻轧）工具钢与 ASP 工具钢的生产工艺。

用这种工艺生产的工具钢是一种晶粒细小和碳化物细小，分布均匀，完全无偏析的均质材料，不管钢材的尺寸和合金含量如何，其组织结构往往相同。

瑞典 Söderfors 工厂是世界上生产粉末冶金高速钢的最大厂家，于 1970 年建成投产气雾化热等静压粉末冶金生产线。到 1978 年，年产量已达 4 000 t/a，热等静压锭单体重 1.5～1.6 t。后续的锻、轧、退火等工序与普通铸锭高速钢相同。其产品牌号均冠以 ASP（ASEA－Stora Process），如 ASP 23，ASP 30，ASP 60 等。其工艺流程如图 6.2-23 所示，并简要介绍如下：

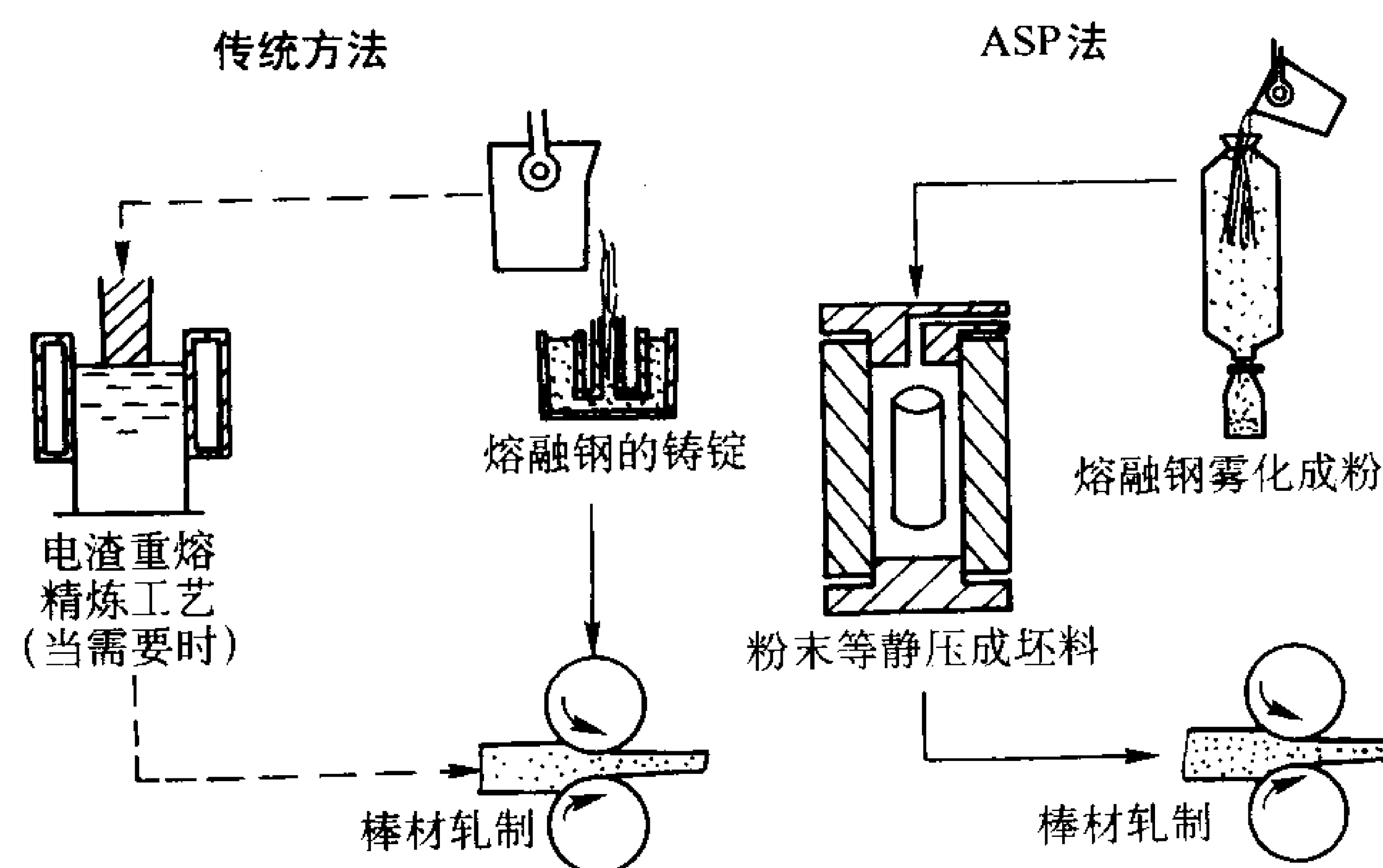


图 6.2-22 常规（锻轧）工艺生产的工具钢与 ASP 工具钢的生产工艺的比较

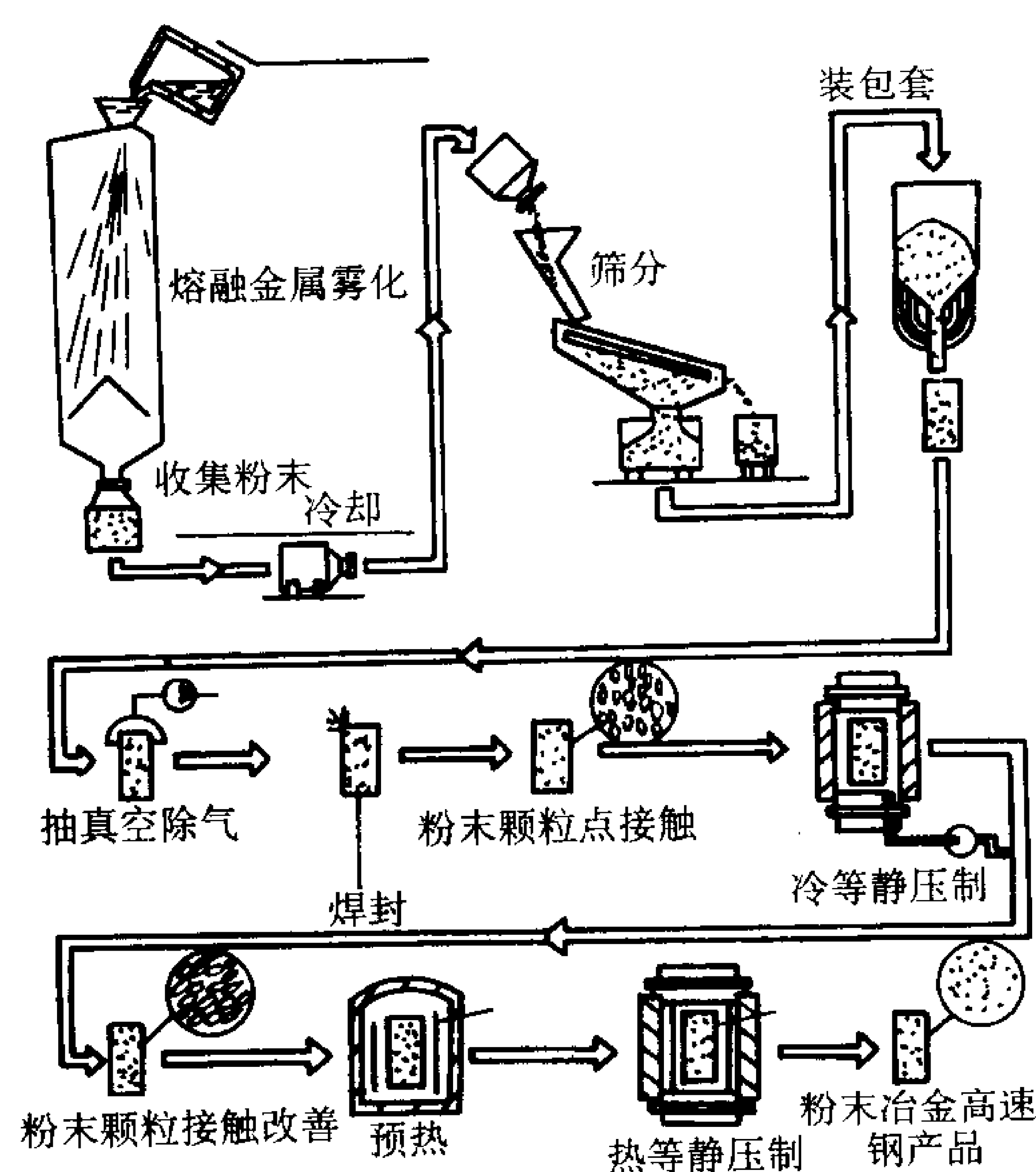


图 6.2-23 瑞典 Söderfors 工厂生产粉末冶金高速钢工艺流程

（1）雾化制粉

Söderfors 雾化车间占地 400 m^2，厂房 4 层高 13 m，熔炼用 2 t 中频感应炉。生产时，将化学成分合格的高速钢液倒入雾化塔顶部的漏包中，钢液通过 ϕ6 mm 漏眼流经喷嘴时被高压氮气雾化，落到塔底冷凝成粉末。粉末颗粒的显微组织取决它的化学成分和雾化时的冷却速率，大体上由碳化物、淬火马氏体及残留奥氏体构成。冷却速率愈快，颗粒尺寸愈小，其晶粒尺寸亦愈细小。高速钢液被雾化成细小的液滴后，因表面张力作用形成球形颗粒，可以使粉末的松装密度加大，摇实密度提高，流动性好。这些特点对下一道工序（粉末装包套）提高产量极为有利。

（2）粉末装包套和密封

预先用厚 2～2.5 mm 钢板螺旋焊成 ϕ500 mm×1 600 mm 圆筒状包套。用装料机将合乎要求的粉末均匀地装入包套中。这种特制的装料机构在料仓漏斗部位设有多根输粉支管，以防粉末颗粒输入时改变其大小随机分布的状态而产生不均匀。包套与震动器相连，边装粉边震动，使粉末在筒内摇实。震动 10 min 后，摇实密度可达 70%，再延长震动时间，摇实效果并不明显。该车间拥有 3 台震动装料机，料仓高度 7 m，容积 2.5 m^3。每个包套装粉后重达 1.6 t，包套装满粉后加顶盖，于抽真空条件下用钨极自动电弧焊枪旋转封焊顶盖，必须确保封焊后不漏气。包套抽真空的目的是去除

粉末颗粒间储存的空气及颗粒表面吸附的气体，否则会使粉末氧化，并妨碍致密化。据称包套内残留 133 Pa（1 Torr）压力的空气会使热等静压后产品的含氧量增加 20×10^{-6}。为使颗粒表面吸附的气体被有效地脱除，抽真空时可将包套加热到 400～500℃，进行抽真空，或采用充氮重复抽真空的办法。

（3）冷等静压

美国 CPM 工艺生产粉末高速钢时不强调冷等静压工序，瑞典 ASP 工艺则采用把包套抽真空脱气密封后先进行冷等静压。目的是使粉末颗粒间进一步扩大接触面积，提高粉末的导热性，以缩短热等静压时的的预热时间，提高生产效率。经冷等静压后的粉末由原来颗粒之间的点接触变成面接触，球粒也产生变形。包套内的粉末密度可达理论密度的 73%～75%，其热导率随冷等静压压力的提高而增大。Söderfors 厂的冷等静压机规格为：缸体内尺寸为 ϕ500 mm × 2 000 mm，最高压力为 400 MPa（4 000 bar），压力介质为含油 10%的水。

（4）热等静压

热等静压是生产粉末冶金高速钢的最后一道工序，也是最关键的工序。为了缩短热等静压机的工作周期，提高设备的生产能力，特将冷等静压后的包套先用感应炉或电阻炉进行预加热。瑞典 ASP 工艺分两段预热，低温预热 600℃，然后加热到热等静压温度 1 150℃预热，待热等静压机上一个周期工作卸压出锭后，立即将高温预热的包套装入压机。Söderfors 厂拥有 3 台低温预热炉（t_{max}650℃）和 3 台 1 200℃的高温预热炉。热等静压采用下开塞式装料，即将预热好的包套迅速装到出料后的压机下塞上，然后油压机构使下塞上升，进入压机缸体内密闭。由于缸体内压力介质氩气为正压力状态，并且在操作时不断向预热包套和缸体吹氩，故在装料时空气很难进入缸内。热等静压机密闭后即可通电升温升压，热装料升温升压曲线示于图 6.2-24。

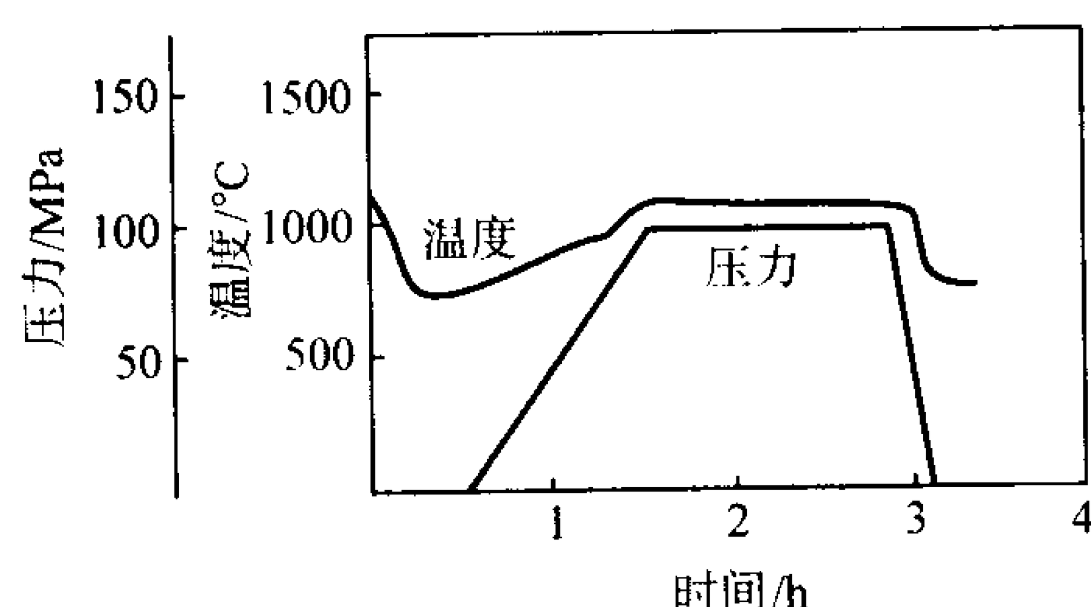


图 6.2-24　瑞典 ASP 工艺热等静压工艺曲线

1 个 1.5～1.6 t 的粉末包套的热等静压周期约需 3 h，即装料 0.5 h，升压 1 h，恒压保温 1.5 h。ASP 工艺的热等静压温度为 1100℃，压力为 100 MPa（1 000 bar）。热等静压后粉末冶金高速钢的相对密度达 99.99%，号称 100%。ASP 工艺的生产线如图 6.2-25 所示。其热等静压机的主要参数为：缸体内尺寸 ϕ570 mm × 1 850 mm；最高压力 160 MPa（1 600 bar）。

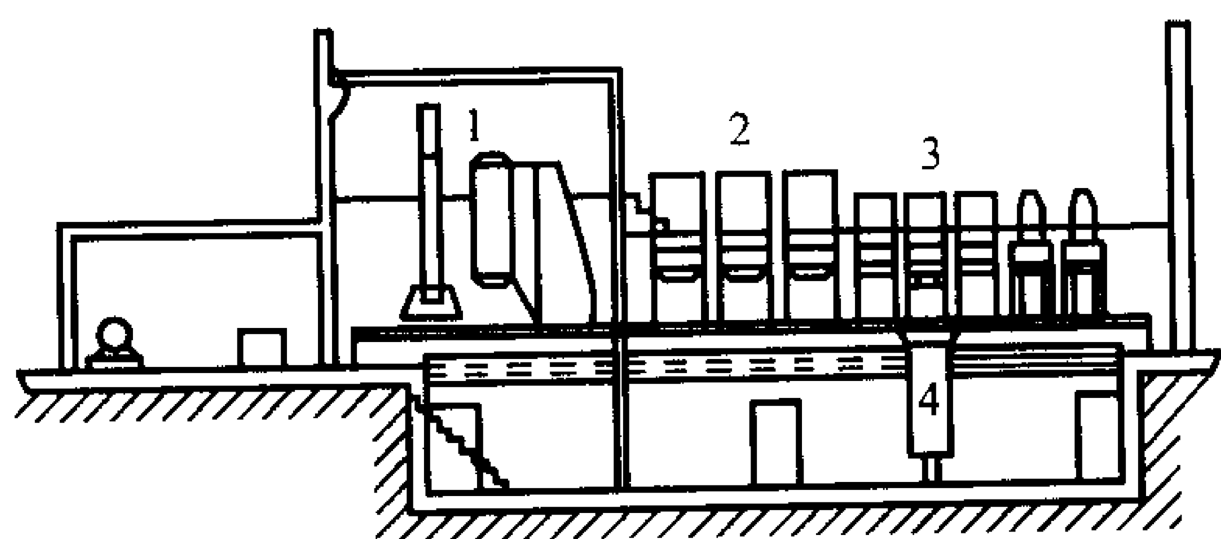


图 6.2-25　瑞典 Söderfors 工厂热等静压生产线

1—第 1 段预热；2—第 2 段预热；
3—昆塔斯热等静压机；4—输送器

由于钢的抗弯强度与极限缺陷直径的平方根成反比，所以，消除大的夹杂物是提高钢材质量的根本途径之一。Söderfors 粉末公司致力于消除直径 25 μm 左右，甚至尺寸更小的夹杂物。该公司采用的所谓 ESH 技术就是与此相关的最新成果，即由奥地利 Inteco 公司开发成功的带有电渣加热和吹氩设备的中间包系统。Söderfors 公司于 1991 年建造了第 1 台拥有 7 t 容量的生产系统。在 ESH 过程中，2 个石墨电极浸入碱性渣内，交流电通过非自耗电极由渣进入钢水，再经过渣返回第二根电极。当电流流过导电渣时，欧姆电阻使钢水表面的活性渣产生热量。这种加热方式可保证 3 h 内高速钢钢水雾化过程中温度稳定，又可给钢水上面提供一层碱性渣，使钢水脱硫，脱氧。同时吹氩搅拌，既即使中间包钢水温度均匀化，又促使钢水净化反应。实践表明，采用 ESH 技术改善了粉末冶金高速钢的洁净度，明显减少了非金属夹杂物含量，提高了 ASP 高速钢的质量。例如夹杂物含量减少 9/10，从 ϕ100 mm 材上取样，热处理至 HRC 65，抗弯强度由原来的 3 500 MPa 提高到 4 000 MPa 以上。1994 年 Söderfors 公司将用此工艺生产的 ASP 粉末冶金高速钢列入 ASP 2000 系列，例如 ASP 2017、ASP 2023、ASP 2030、ASP 2053 及 ASP 2060 等，较 80 年代工艺生产的 ASP 23、ASP 30 和 ASP 60 钢等的抗弯强度有明显的提高。

2.2.3　Crucible 颗粒冶金法

生产工具钢材料的另一个粉末冶金方法是 Crucible 颗粒冶金法．这个方法是：感应熔化和雾化，筛分，将预合金颗粒装于包套中，随后热等静压制到完全致密化。图 6.2-26 示工艺过程各工序的简图。将所要求的化学组成的材料进行熔化，使钢水注入雾化室，在雾化室高压气流将之粉碎成球形液滴，液滴快速急冷至室温。将粉末从雾化室取出，进行干燥，筛分，以得到所要求的粒度级。然后，将粉末装入圆筒形钢包套中，抽真空后进行密封。将包套加热到规定的温度进行热等静压，以制成完全致密的制品。用常规的轧制和锻造方法，将压坯加工成所要求尺寸的坯料和棒料。

常规生产的高合金工具钢的最有害的倾向是铸锭凝固时合金成分与碳化物的高度偏析。这种偏析不仅减低这些合金的热加工性和制造性能，而且降低力学性能和工具的使用性能。增高碳和合金含量时，偏析加剧，热加工后产品的成品率低。

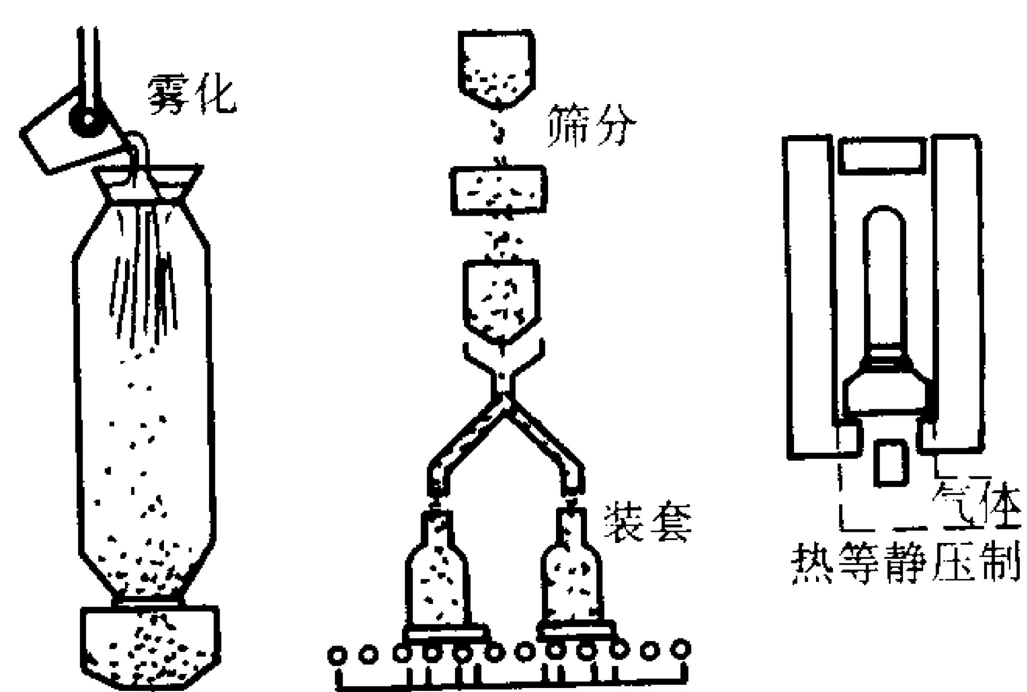


图 6.2-26　CPM 工艺示意图

CPM 工艺是为将标准合金工具钢中的合金成分偏析减至极小而研制的，此外，与用常规工艺生产相比，用 CPM 法可生产合金元素含量较高的工具钢。

T15 合金（Fe－1.55C－4Cr－5.0V－12.25W－5Co）表明了 CPM 法的优点。这种高速钢是美国钢铁学会（AISI）标准工具钢材料中最耐磨和最耐热的合金牌号之一。然而，T15 的用途一直受到常规生产的限制。这种高合金富碳化物工具钢很难生产，而 CPM 工艺使生产这种工具钢变成了可能。

对用 CPM 法和常规工艺生产的 T15 合金的主要碳化物的尺寸分布进行过测量。CPM 高速钢中的大多数碳化物尺寸

都小于 3 μm，而常规高速钢中的碳化物，其尺寸分布涉及到达到 34 μm 的整个尺寸范围，平均尺寸为 6 μm。

2.2.4　冷压烧结法

这是一种传统的粉末冶金制品生产方法。采用水雾化高速钢粉末，经还原退火，用冷模压制成形，或者在可变形的橡皮模型中使用冷等静压制，以制成工具或零件的生坯。然后在保护气氛或真空条件下烧结致密化，生产出近终形粉末冶金高速钢预形坯。因为水雾化粉末的冷凝速率比气雾化快，颗粒呈不规则形状，故具有良好的压制成形性能，但氧含量偏高，达 600×10^{-6}以上。这种粉末用冷压成形，经过烧结达到致密化，其技术关键在于粉末的脱氧处理和烧结温度的合理选择及控制。烧结温度低则达不到100%理论密度，温度过高又会引起颗粒界熔化过量，碳化物颗粒长大及晶粒粗化。因此，适宜的温度范围很窄，不易准确控制。为了达到烧结品的全密度，可采用的方法为：形成极少量液相或烧结后再经热等静压处理。英国 Powdrex 公司，德国的 Krobsöge 公司和印度的 BISL 公司均采用此工艺。不过，烧结高速钢的品种目前还仅限于 AISI 标准范围内，如 M2、M42Si、T15、M42 等。产品单件为 0.001 ~ 10 kg，多为接近最终形状尺寸的预形坯．

一般说来，在烧结至完全致密之前，要将零件压制到70% ~ 85%的理论密度。压制密度较低时，为得到完全致密的温度下保温时间就要较长些，其结果是使其显微组织结构粗化。

1）烧结机理　对烧结作出重要贡献的是扩散和粘性流动。扩散速率随着温度的升高而增加，这是因为升高温度会增加空位的数量，而空位却会促进具体合金元素的扩散。为了在合理的时间内达到完全致密，烧结温度必须保持接近固态线的温度。据报道，当烧结温度较固态线高出 5.5℃ 到 11℃时会形成少量的液相，液相允许有高的扩散速率，因而强化了烧结。在高温下，致密化进行得相当快。

2）影响烧结的因素　烧结是一复杂过程，致密化只是一个方面。当将一个生坯加热到烧结温度时，可能要吸附气体（氮、氢或氧）或者放出气体（氮、氢或一氧化碳）。当碳化物溶解和长大时，混入的碳会溶解和均匀化。当孔隙收缩和实际上消失时，晶粒长大也会发生。

3）烧结的时间和温度　升高烧结温度可减少达到完全致密所需要的时间。较高的烧结温度也会缩短达到理论密度和过烧之间的时间。这些关系示意地表示在图 6.2-27，M2 高速钢的烧结曲线表示在图 6.2-28，高速钢完全致密化烧结的工艺曲线示于图 6.2-29。

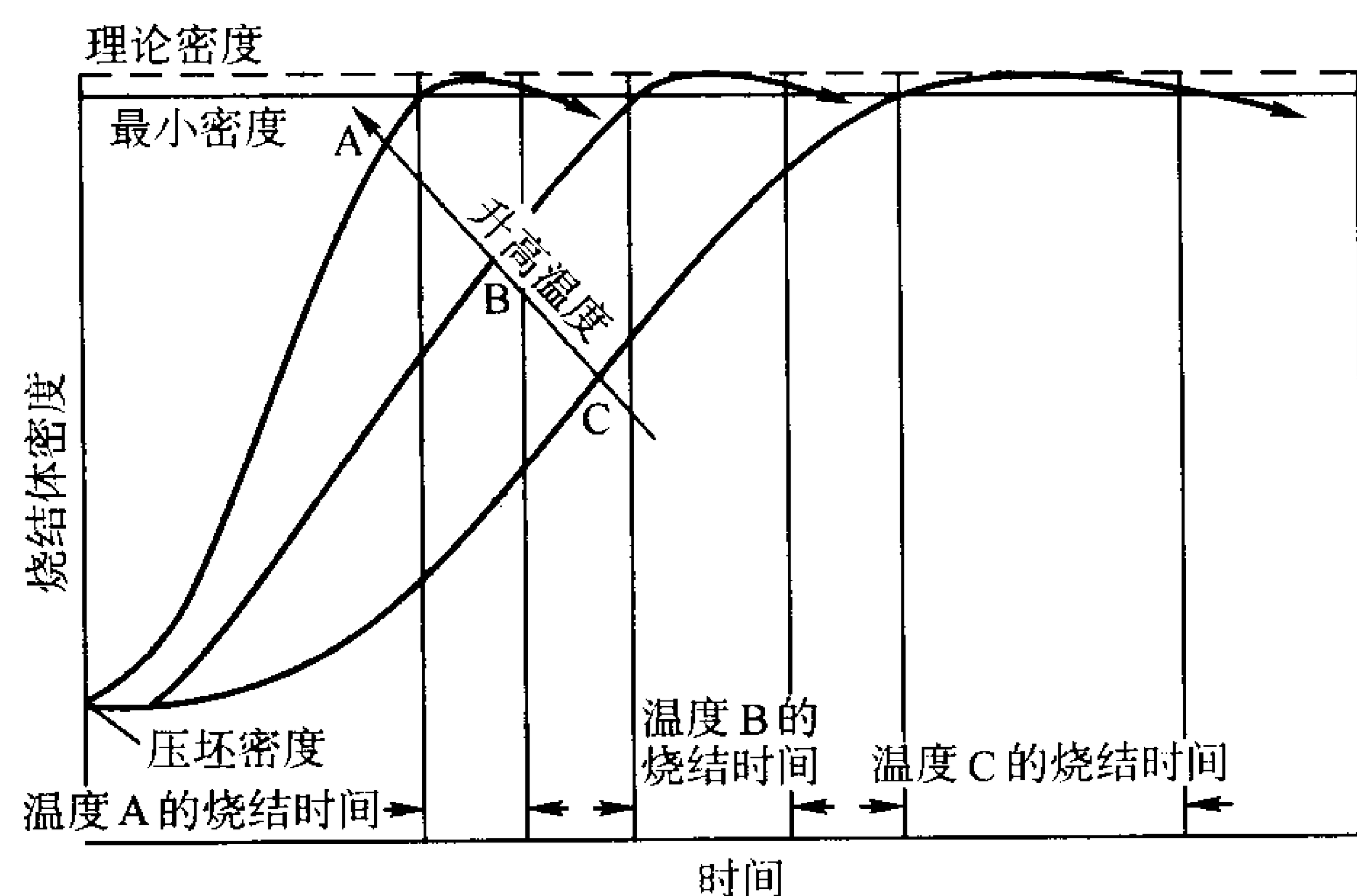


图 6.2-27　烧结体密度、烧结时间和烧结温度之间的关系

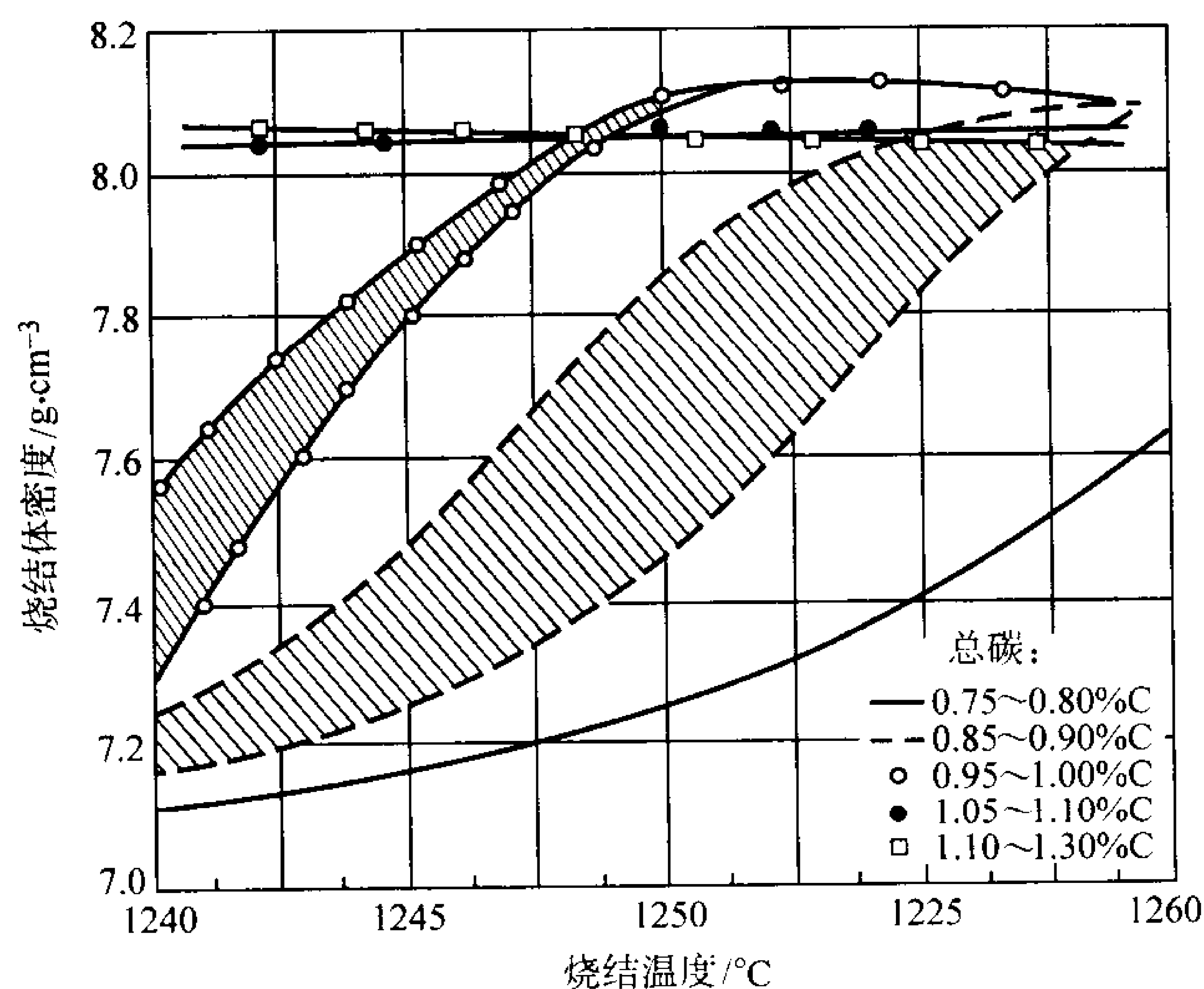


图 6.2-28　M2 高速钢压坯的烧结曲线

所有材料的烧结时间为 1 h

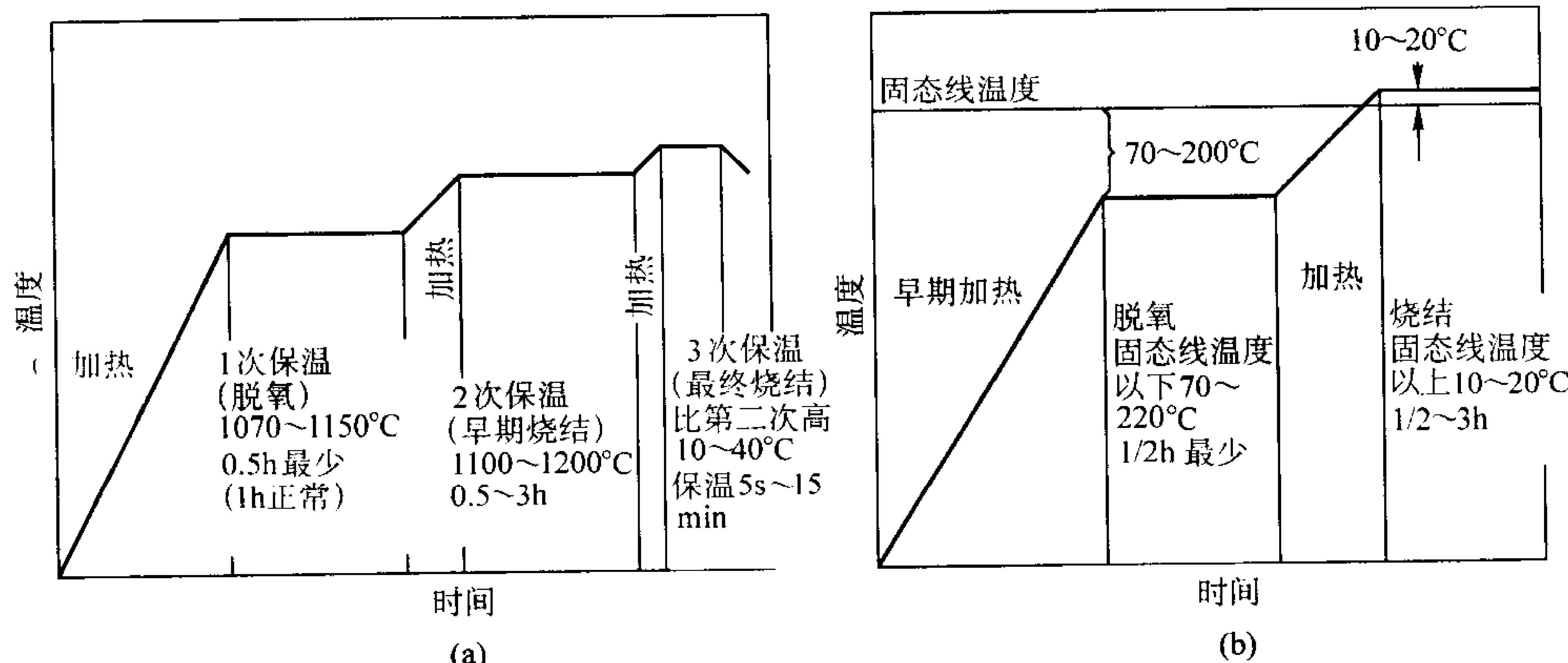


图 6.2-29　高速钢完全致密化烧结的工艺曲线

4）碳含量的影响　碳含量对烧结温度有着重要的影响，增加碳含量会通过降低固态线温度而降低烧结温度。

在压制之前，可以通过在粉末中混入石墨或炭黑来进行严格控制含碳量。碳会很快地溶解，在 980℃以上时，由于碳具有高的扩散速率可能会快速地均匀化。然而，当混入的碳多于 0.15%时，可能会产生严重的有害作用，例如碳的分布不均匀，烧结特性曲线的变化，零件与零件间密度的变化，以及零件的变形。

混入的碳大于 0.15% C 时，可以混入 0.05% ~ 0.30% 油，如矿物油。然而，混入的油会使粉末流动困难，而且在真空烧结过程中，会造成过量的放气。

混入的碳量对显微组织有着决定性的影响。对于一给定

的烧结工艺循环，碳含量不足会使烧结不完全，而碳含量过多会产生过烧。

5）氧含量的影响　在烧结过程中，氧通过降低碳含量影响工具钢的烧结。在烧结过程中来自退火粉末中的氧与碳发生反应形成一氧化碳。在退火粉末中每出现 0.01% 的氧，就大约有 0.01%C 会损失在气氛中。在真空烧结过程中，这种反应可以将氧含量降低到小于 200×10^{-6}。

6）碳化物形成剂的影响　对于烧结和热处理所需要的碳量随着钨、钼和钒的浓度而增加。钨、钼和钒与碳化合会形成碳化物，这样会使基体中的碳贫化，因为富钒 MC 碳化物是很稳定的，而且，在高的烧结温度下，不会溶解，所以钒是特别有效。

碳化钒的稳定性会有效地延缓晶粒的长大。通常，增加钒的含量（当正确地与碳平衡时）有利于烧结，含有 3% 或更高钒的高速钢（M3/2 型和 T15）可以烧结到理论密度，并具有比铸锻高速钢更细的显微组织。

在高速钢中，铬含量不会影响合金的烧结，因为碳化铬的稳定性与碳化钼、碳化钨和/或碳化钒比较是弱的，在退火材料中才会形成。只有当合金中的钒、钼或钨的含量较少时，如高铬模具钢，铬含量才会影响合金的烧结。

7）真空烧结到理论密度　真空烧结到理论密度的主要问题是，要使整个零件均匀地受到足够的温度和时间的作用。通常是这样进行的，为了防止过烧以及/或碳化物过分长大，根据所要求的密度选择最低的温度和最短的时间。

8）烧结工艺循环　典型的烧结工艺循环表示在图 6.2-28。压坯先在较低的温度下保持一定时间，接着在一个或多个更高的温度下保持一定时间，以使压坯致密化。

9）脱氧　加热到脱氧温度的加热速率并不严格。倘若装入工件的温度没有大大地超过脱氧的均热温度，则零件应该以最大的实际加热速率来加热，以尽可能减少在炉内的停留时间。间歇式真空炉可以用惰性气体或氢气进行反充到高于 46 kPa（350 Torr）的压力，以改进加工工件的加热速率和温度的均匀度（1 Torr = 133.3 Pa）。

脱氧阶段的主要任务是，氧与碳反应形成一氧化碳，而一氧化碳由真空泵排除掉。在粉末压坯中可能存在有氧、氮和其他气体，这些气体必须在与表面连通的孔隙被烧结封闭之前清除掉。一旦孔隙再也不相互连通了，则气体的释放就会引起鼓泡。

脱氧的均热或保温也会给加工工件的温度变得均匀提供一个机会。在加热到烧结保温之前，加工工件任何部分的温度变化范围都不应超过 ±9℃。可将工件在 1040℃ 保温数小时，以改进温度的均匀性，而不致严重影响其显微组织。

10）加热到烧结温度　为了保证温度的均匀性，要采用缓慢的，但又严格控制的加热到烧结温度，通常的升温速率是 0.5～5.5℃/min。

11）烧结均热　烧结处理可以是等温均热，或者是以缓慢的加热速率（通常 3～33℃/h）加热。对于成功的烧结，温度的均匀一致是很重要的。在加工工件中的任何局部地方的温度变化范围都不应该大于 8℃。对于几种合金钢，两种均热的烧结工艺循环的典型烧结温度在表 6.2-20 中给出。

工业生产的 M2、M35 和 T15 烧结高速钢的典型力学性能列于表 6.2-21。

表 6.2-20　几种高速钢的通常的烧结温度和组成

合金	烧结温度[①]	组成（质量分数）/%						相对烧结性[②]
	/℃	C	Cr	Mo	W	V	Co	
M32	1 245	2 270	0.85	4.2	5.0	6.3	1.9	
M2（高碳）	1 240	2 260	1.00	4.2	5.0	6.3	1.9	
M3/2 型	1 255	2 290	1.20	4.1	5.0	6.0	3.0	
M34	1 260	2 300	1.32	4.5	4.5	5.5	4.0	
M35	1 225	2 240	1.15	4.2	5.1	6.4	2.0	5.0
M42	1 220	2 230	1.10	3.8	9.5	1.5	1.2	8.0
T15	1 265	2 310	1.60	4.4		12.5	4.8	5.0

① 近似的烧结温度，粉末在常压下退火和 830 MPa 压力下压制。
② 1 表示最容易烧结，5 表示最难烧结，难易程度依序增加。

表 6.2-21　工业生产的 M2、M35 和 T15 烧结高速钢的典型力学性能

性能	牌　号		
	M2	M32	T15
密度/g·cm^{-3}	8.05～8.2	8.05～8.2	8.15～8.3
极限拉伸强度[①]/MPa	750～800	770～820	770～830
延伸率[①]/%	12～14	6～9	3～6
极限拉伸强度[②]/MPa	750～2 000	770～2 000	770～2 000
硬度 HRC	62～65	63～66	64～67

① 充分退火。
② 决定于热处理。

2.3　粉末冶金高速钢的热处理

粉末冶金高速钢的热处理工艺实际上与锻轧高速钢基本相同。化学组成相同的情况下，最佳热处理温度有可能不同。热处理由下列工序组成：

预热→奥氏体化→淬火→回火

以瑞典 ASP 钢为例，介绍粉末冶金高速钢的热处理工艺。

瑞典 ASP 钢有四种牌号，即 ASP 23、ASP 30、ASP 53、ASP 60（附加 ESH 法生产的钢，在数字前加 20，如 ASP 2023 等，称 2000 系列）。

ASP 钢应采用下列热处理工艺：

软化退火加热到 850～900℃，以 10℃/h 缓慢冷却到 700℃。ASP 23 的最高硬度值为 260HB，ASP 30 为 300HB，ASP 60 为 340HB。

消除应力于 600～700℃下加热，在此温度下保温约 2 h，缓慢炉冷到 500℃。

硬化淬火分两步预热，首先在 450～500℃，然后在 850～900℃（1 560～1 650 ℉）。在 1 050～1 180℃下奥氏体化。随后，最好在中性盐浴中淬火，冷却到室温。推荐的温度见表 6.2-22。

表 6.2-22　ASP23 钢的奥氏体化温度

硬度① HRC	温度② /℃	盐浴③ /min·in⁻¹	其它炉子④ /min
58	1 010	15	30
60	1 050	12	25
62	1 090	10	20
64	1 135	8	15
66	1 175	6	10

① 在 560℃下 3 次回火后，硬度值变化范围为 ±1%。
② 当使用真空炉或马弗炉时，要将淬火温度比推荐的温度提高 14℃。
③ 预热后，总的浸没时间，以 min/in 计（注：1 in = 25.4 mm）。
④ 工具达到最高温度后的保温时间（min）。

回火在 560℃或更高温度下，至少在最高温度下回火 3 次，每次 1 h。两次回火间要冷却到室温。

淬火和回火后 ASP 钢的硬度如图 6.2-30 所示。

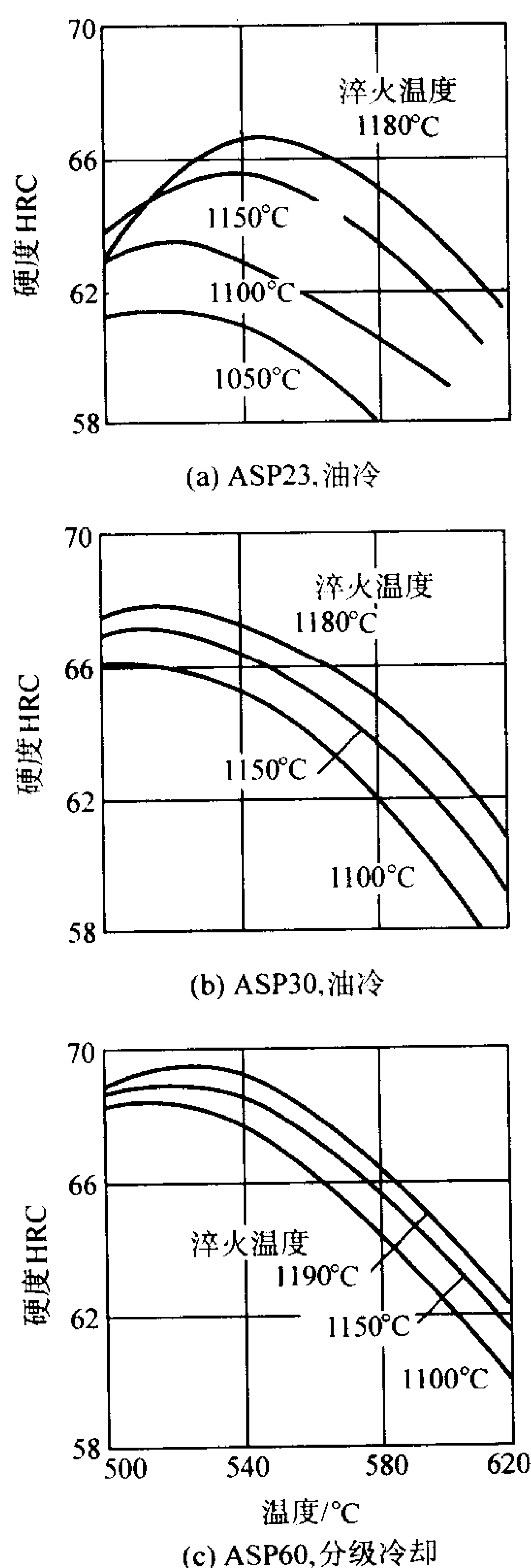


图 6.2-30　直径 25 mm 的 ASP 钢试样在淬火和回火（1 h，3 次）后的硬度

2.4　粉末冶金高速钢的质量特性

2.4.1　粉末冶金高速钢的牌号特性

用于刀具的粉末冶金高速钢，应具有高的耐磨性、室温硬度（热处理后硬度至少 64HRC），并且切削时承受刀具/工件界面的摩擦热时保持高的硬度（一般称之为红硬性）。

粉末冶金高速钢的有关性能强烈依赖于合金成分和热处理。高速钢中变化的主要合金元素是碳、钨、钼、钒和钴。所有高速钢都含有约 4% Cr，以得到热处理时大截面的良好淬硬性。碳对于热处理效应是必需的，碳与碳化物形成元素结合形成耐磨的一次碳化物。钨和钼是基本的合金元素以获得回火阻力，能够实现切削时的“高速度”。此两元素形成耐磨的 M_6C 一次碳化物，在热处理时部分溶解而后在回火时强烈析出，产生二次硬化。高钼（例如 9% ~ 10% Mo）时还可能形成某些 M_2C 碳化物。钨和钼的综合作用通常可用“钨当量”（Waq）计算，相当于钨含量加二倍的钼含量（W + 2Mo）。钒对热处理二次硬化也作贡献，但主要的作用还是形成耐磨的一次碳化物 MC。钴在高速钢中不形成碳化物。但对高温硬度和基体回火抗力有显著贡献，钴含量为 5% ~ 8%，甚至更高。

表 6.2-23 列出了一般公认的现今世界生产的粉末冶金高速钢化学组成。表中还包括了计算的钨当量（Weq）和可达到的硬度。表列的某些成分是普通方法生产的传统高速钢钢种的改性粉末冶金钢（如 M3，M4 和 T15），表中未列含 1% ~ 2% V 的商品 M1、M7 和 M42 等。虽然为了某些特定应用，这些粉末冶金高速钢也时而生产。在切削刀具工业中总的趋势是利用粉末冶金工艺获得优良可磨削性和韧性以提高高钒高速钢的性能。表列了 M2 改性的高碳高钒的 PM M3 和 PM M4，PM M35（M2 + 5Co）是例外，表上分类为“超高速钢”，它可以达到的高硬度（至少 66HRC）和综合优良耐磨和高红硬性。选择一种粉末冶金高速钢作为切削或切削加工工具取决于热处理硬度和热处理后显微组织中的一次碳化物的量和类型（硬度）。所有粉末冶金高速钢含有大量的钨、钼、钒，和碳形成相应的富钨或富钼 M_6C（有时某些 M_2C）和富钒 MC 一次碳化物。对于给定的热处理后硬度和总的一次碳化物体积含量额，具有较多较硬富钒（或富铌）MC 碳化物含量的高速钢具有较好的耐磨性。所以经常是简单地看钒的相对含量即可将表 6.2-23 中的粉末冶金高速钢按耐磨性排序。含 4% V 的粉末冶金高速钢一般比含 2% ~ 3% V 的普通或粉末冶金高速钢耐磨，含 5% ~ 6% V 比 4% V 的耐磨。在此钒含量“经验法则”之外的例子是特殊情况，即一次碳化物的总量份额显著增加，得到高硬度。例子之一是粉末冶金 M48（1.5C - 10W - 5Mo - 3V - 8.5Co），它含有 33% 的总合金含量，这种粉末冶金高速钢硬度能达到 67 到 69HRC，与较低合金含量的 PM M3、PM M4 和 PMM3 + 8Co 钢种相比有高得多的一次碳化物体积比。另一”经验法则”之外的例子是无钴粉末冶金超高速钢，与其欲取代的含钴高速钢比较，也有显著增加的 M_6C 一次碳化物体积比。

图 6.2-31 列出了一些粉末冶金高速钢的红硬性/初始硬度较高的高速钢，具有在实验温度下较高的高温硬度，也显示了热处理时较高的回火抗力。

Crucible Materials Co. 针对世界范围钴资源严重短缺，在 20 世纪 70 年代后期首先开发了特殊系列的无钴粉末冶金超高速钢。PM M61（1.8C - 12.5W - 6.5Mo - 5V）和 PM M62（1.3C - 6.25W - 10.5Mo - 2V）是同时设计的无钴高速钢，以取代 T15（1.5C - 12W - 5V - 5Co）和 M42（1.1C - 1.5W - 9.5Mo - 1V - 8Co）。从历史上讲 T15 和 M42 是用于航天工业等方面最重要的含钴切削刀具材料。为代替钴的固溶反应和高温性能，无钴高速钢首先是以钨和钼合金化以在退火的显微组织中形成合金碳化物，这些合金碳化物在热处理时部分溶解，在回火时得到强烈的二次或沉淀硬化。这样，Weq = 25.5 的无钴 PM M61 就具有和含钴 5% 的 T15 相匹配的热处理和回火抗力性能，还具有更好的耐磨性，因为在显微组织

表 6.2-23　粉末冶金高速钢标称成分

商业名称	牌号				成分（质量分数）/%					Weq	硬度 HRC
	AISI	UNS	JIS	Werk No.	C	W	Mo	V	Co		
含 3%～4%V 的耐磨损的高速钢											
ASP23，APM23 CPM M3，MicromeltM3， FAX 31， DEX20，KHA 32	M3	T11323	SKH53	1.334 4	1.3	6.25	5	3		16.25	65～67
CPM M4，Micromelt M4， Isomatrix S690，HAPM4	M4	T11304	SKH54		1.4	5.75	5	4		15.75	65～67
含 5%～12%Co 和 2%～6.5%V 的耐热超高速钢											
CPM M35	M35		SKH55	1.324 3	1	6	5	2	5	16	65～67
CPM REX 54					1.5	5.75	5	4	5	15.75	66～68
ASP30，APM30，CPM REX45，Micromelt HS30 Isomatrix S790， Fax38.DEX 40， HAP 40，KHA30					1.3	6.25	5	3	8	16.25	66～68
CPMT15，Micromelt T15， FAX55，DEX61， HAPT15，KHA50	T15	T12015	SKH10	1.320 2	1.6	12		5	5	12	66～68
CPM REX76， Micromelt HS 76	M48	T113 48			1.5	10	5.25	3	8.5	20.5	67～69
HAP 50，DEX62					1.5	8	6	4	8	20	67～69
Isomatrix S390					1.6	11	2	5	8	15	66～68
ASP60，APM60， KHA60				1.324 1	2.3	6.5	7	6.5	10.5	20.5	67～69
DEX 80					2.1	14	6	5.5	12	26	68～70
HAP 70					2.2	12	9	5	12	30	69～71
无钴超高速钢											
CPM REX 20	M62	T11362			1.3	6.25	10.5	2		27.25	66～68
CPM REX 25	M61	T11361			1.8	12.5	6.5	5		25.5	67～69

注：所有粉末冶金高速钢大型材均含 4%Cr 以得到淬硬性。硅、锰、硫的最高含量一般分别为 0.50%、0.30% 和 0.03%。对于要求改善可切削性的特别用途，硫含量增至 0.10% 或 0.22%，并相应增加锰含量。

中有更多体积比的一次碳化物。同理，Weq = 27.25 和无钴的 PM M62 和含 8%Co M42 比较，具有相等的可达到的硬度，多少好一点的回火抗力和显著好的耐磨性。这些高合金无钴高速钢如果不采用粉末冶金工艺，就不能够经济地生产和加工成刀具。

粉末冶金高速钢可达到的硬度，及碳化钒含量和总合金含量对性能的相对影响，汇总于定量比较图中，如图 6.2-32 所示。图 6.2-32 表明，总合金含量和相应的可达到的硬化能力增加，则红硬性提高。总的讲，随着总合金含量和可达到硬度的增加，耐磨性也提高。但是，高速钢各分类中，最耐磨的是较高钒含量的钢，诸如 PM M4 和 PM T15。图还表明，随合金含量的增加相对韧性下降。

2.4.2　粉末冶金 ASP 钢

测量高速钢韧性的一种方法是弯曲试验。弯曲屈服强度、极限弯曲强度及挠度都是用在其上施加负荷（直径 5 mm的试棒测定的。这些试验提供的都是关于材料在热处理后的性能资料，以实验室测量为基础的数值都已为工厂经验所确认。

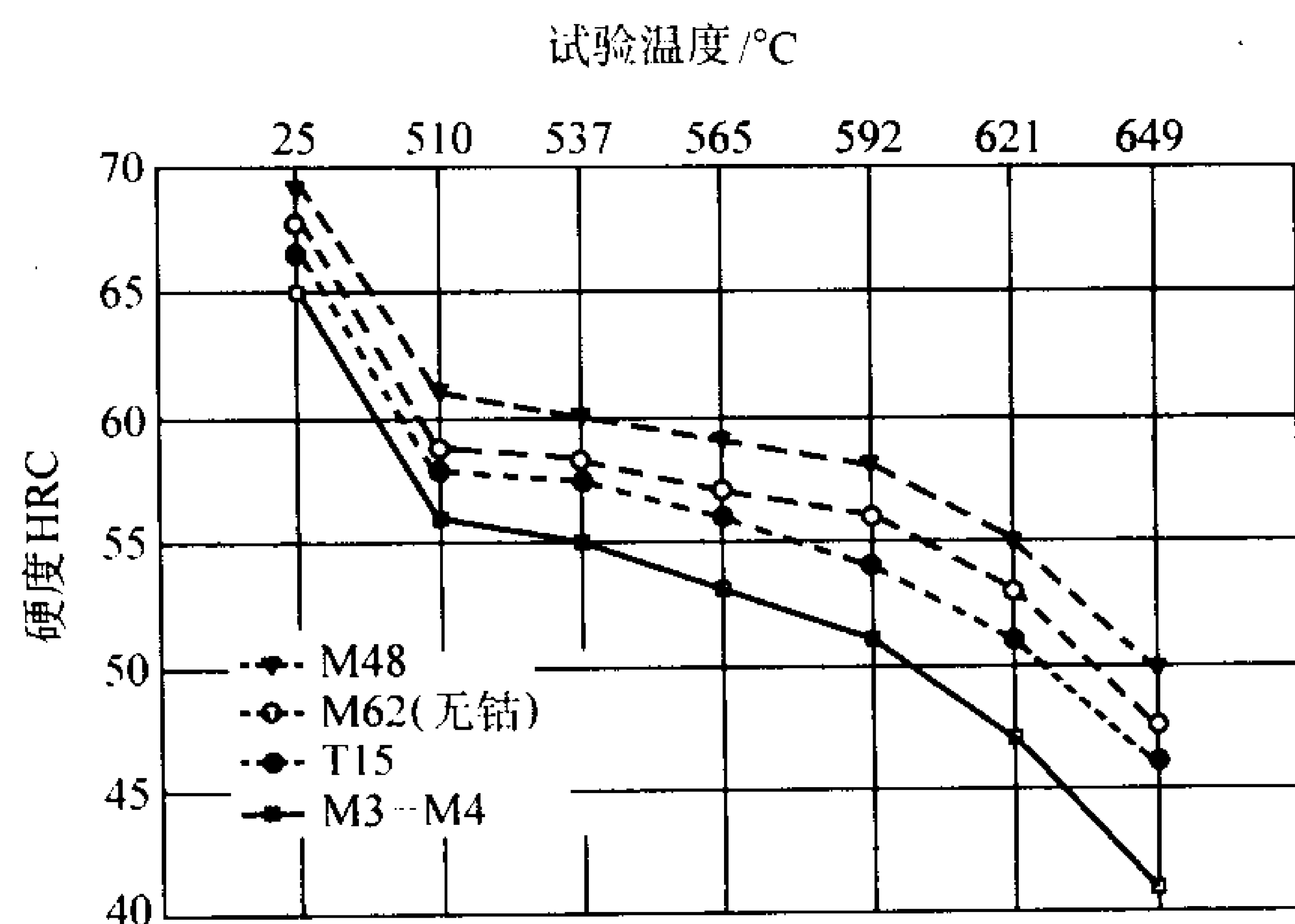


图 6.2-31　粉末冶金高速钢的红硬性

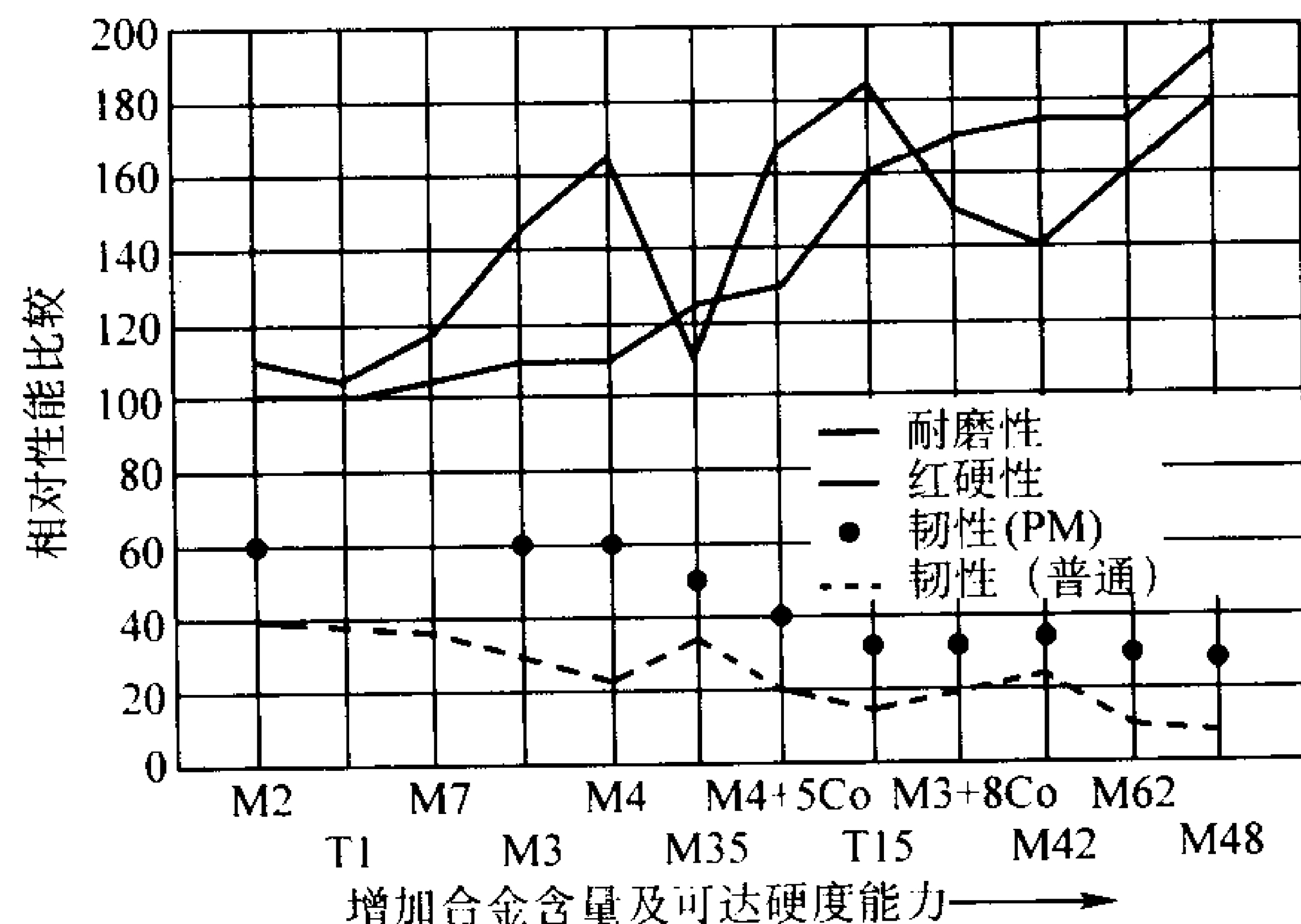


图 6.2-32　高速钢性能的图示比较

如图 6.2-33 所示，可用改变淬火温度来控制 ASP 钢的韧性和硬度。淬火温度低时，韧性好。提高淬火温度时，硬度增高，但韧性减低。

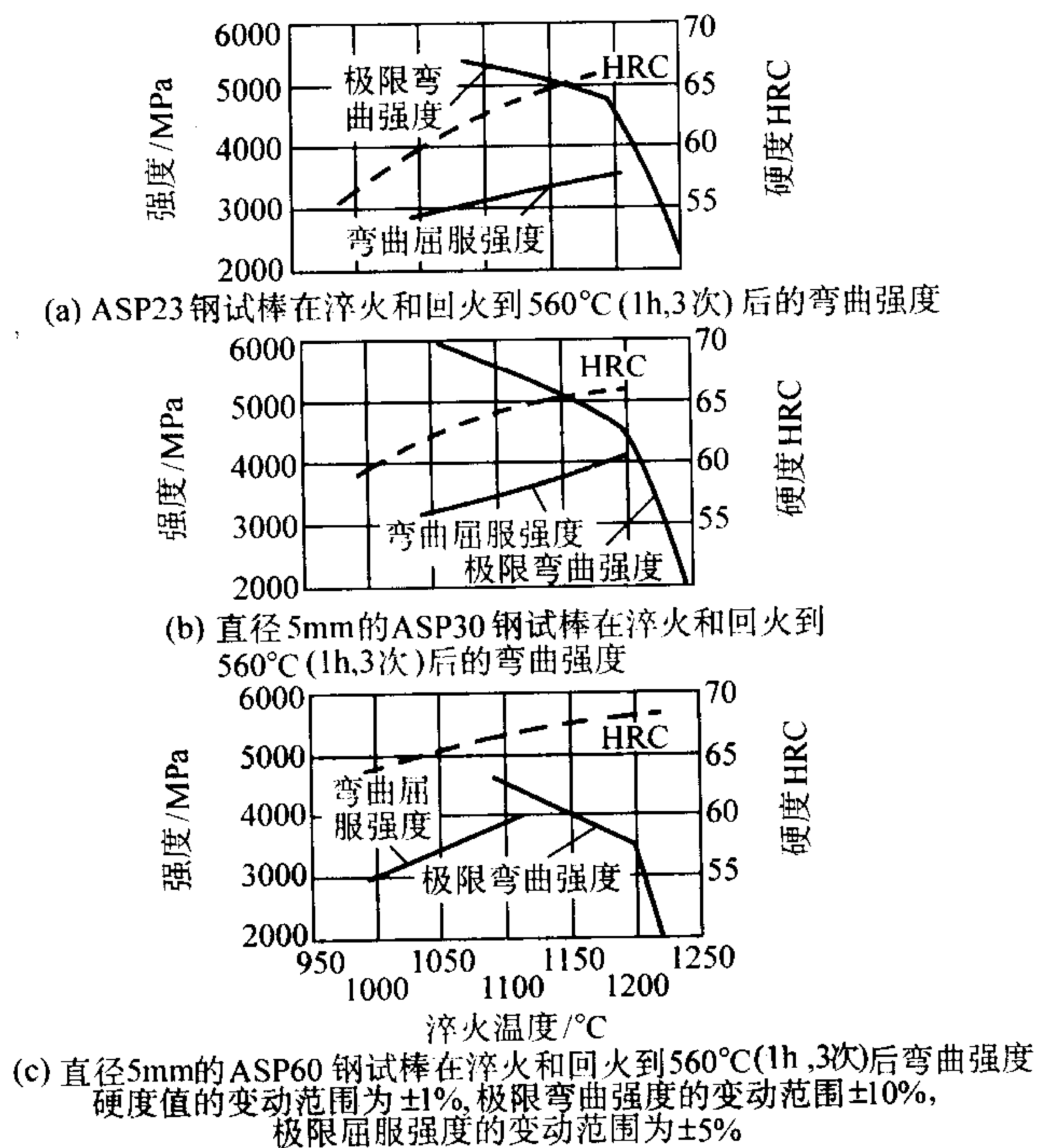


图 6.2-33　ASP 钢韧性的弯曲测定结果

硬度值的变动范围为±1%，极限弯曲强度的变动范围±10%，弯曲屈服强度的变动范围为±5%

ASP 钢的抗弯性能见图 6.2-34～图 6.2-37。采用 4 点弯曲法测定，试样 ϕ4.7 mm（原料 ϕ6.0 mm），相应回火工艺均为 560℃×1 h×3 次。

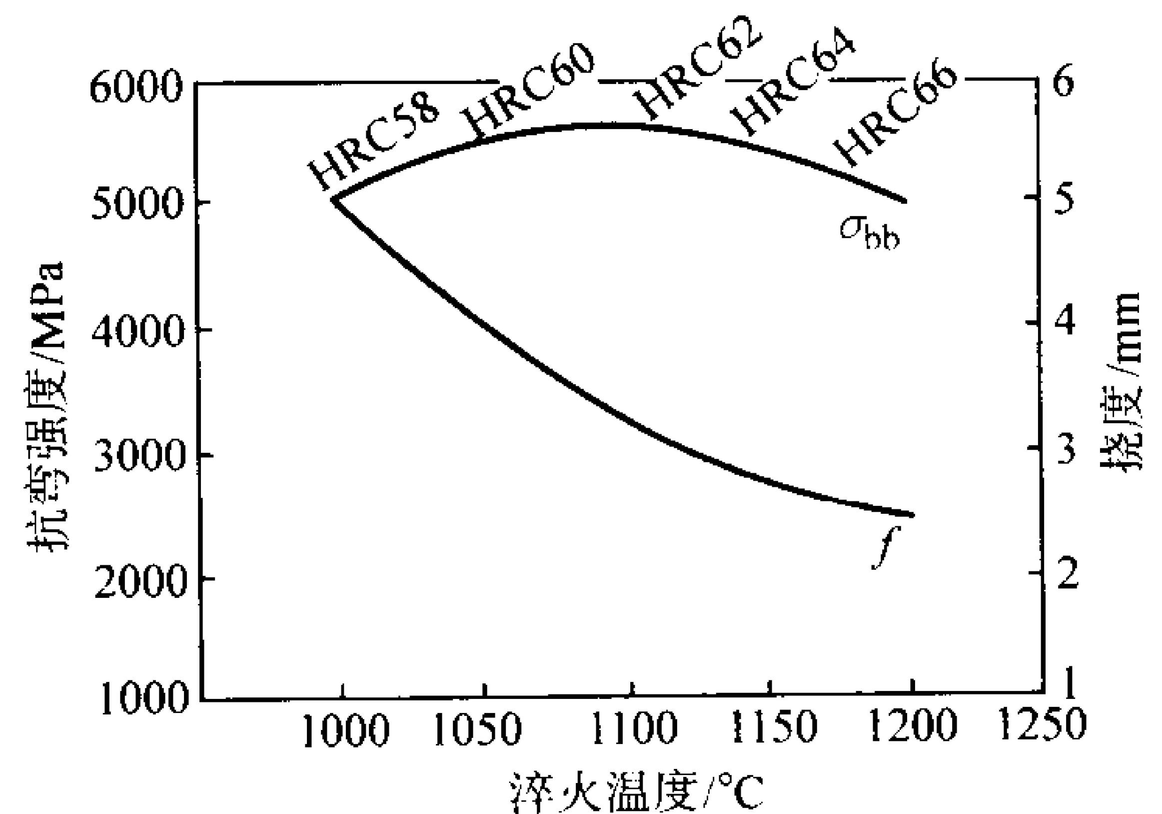


图 6.2-34　ASP2023 钢的 4 点弯曲强度

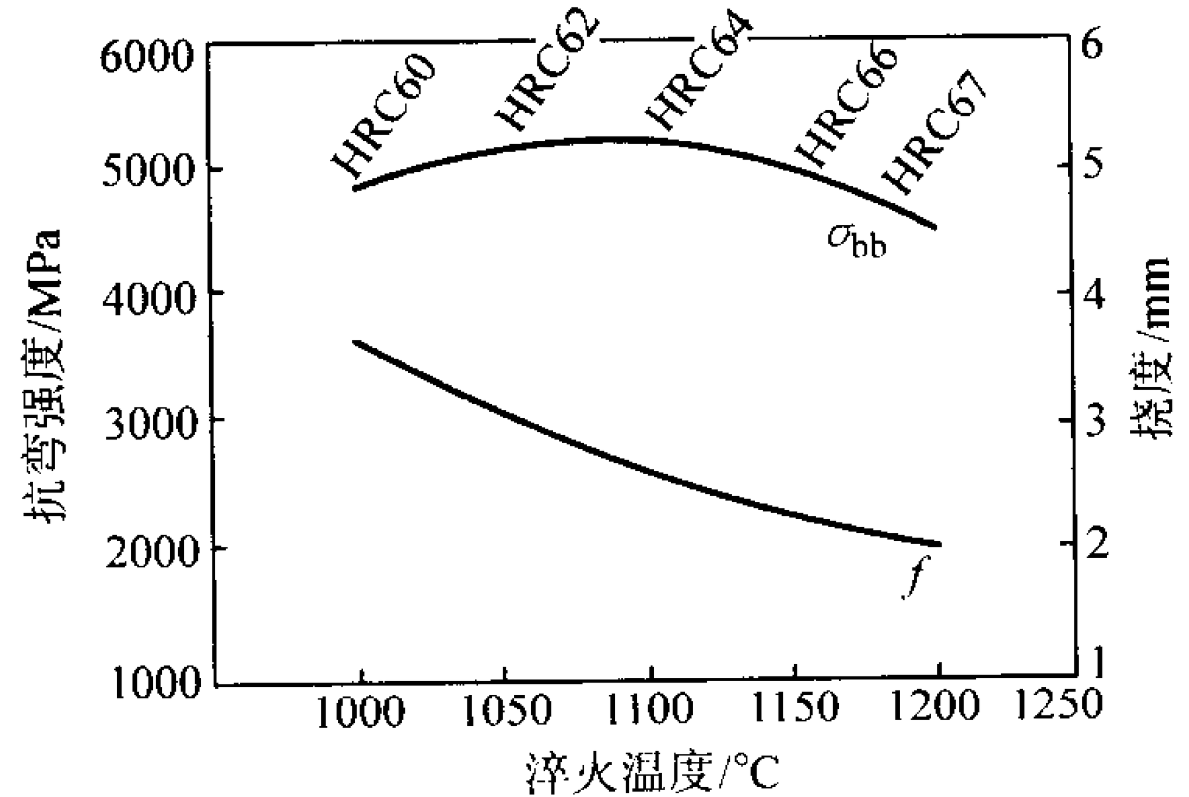


图 6.2-35　ASP2030 钢的 4 点弯曲强度

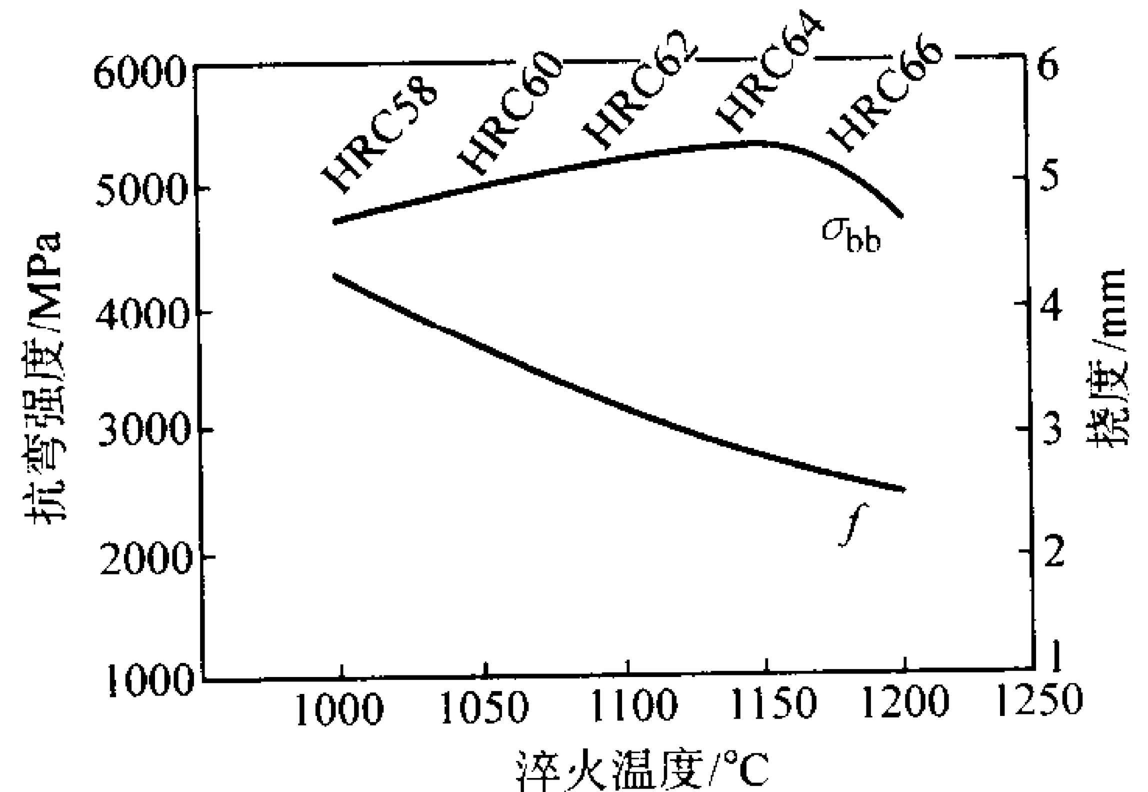


图 6.2-36　ASP2053 钢的 4 点弯曲强度

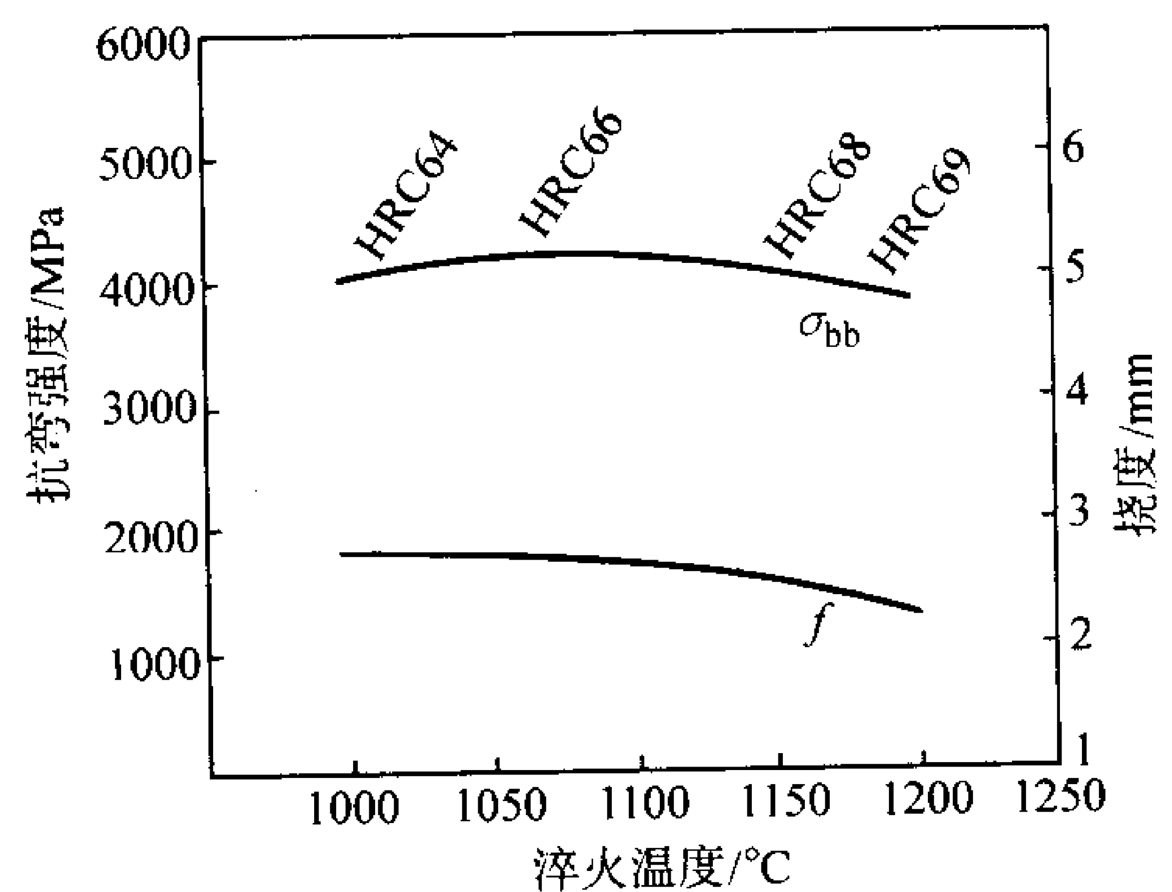


图 6.2-37　ASP2060 钢的 4 点弯曲强度

2.4.3　CPM 钢

（1）CPM Rex T15

T15 钢是美国标准（AISI）工具材料中最耐磨、耐热的高速钢钢种之一，但是因其合金度高，碳化物偏析严重，用

铸锻工艺生产困难，且磨削性很差，故应用受到限制。而采用粉末冶金工艺则圆满地解决了这些问题，所以 CPM Rex T15 钢应运而生。与常规生产的 T15 钢相比，其组织结构和热加工性能显著改善，磨削性大为提高，其抗回火稳定性、热硬度、力学性能如表 6.2-24 和表 6.2-25 所示。

表 6.2-24 CPM Rex T15 钢的抗回火稳定性

状态	原始①	595℃×2 h	595℃×(2+2+4 h)	650℃×2 h	650℃×(2+2+4 h)
硬度 HRC	67	65.5	64.5	61	54.5

① 1 230℃淬火，550℃回火 2 h×3 次。

表 6.2-25 CPM Rex T15 钢与常规 T15 钢力学性能对比

牌号	淬火温度/℃	硬度 HRC	抗弯强度/MPa
CPM Rex T15	1 230	67	4 670
T15	1 230	66	2 150

(2) CPM Rex 25

该钢的成分设计是以增添 Mo 提高钨当量，以减少或取代昂贵的钴而达到 CPM Rex T15 钢的性能水平。表 6.2-26 是该钢的抗回火稳定性。与 CPM Rex 15 钢相比（见表 6.2-25），完全相当。表 6.2-27 是 CPM Rex 25 钢与 CPM Rex T15、常规 T15 钢的力学性能对比。

表 6.2-26 CPM Rex 25 高速钢的抗回火稳定性

状态	原始①	595℃×2 h	595℃×(2+2+4 h)	650℃×2 h	650℃×(2+2+4 h)
硬度 HRC	68	66.5	65.5	62.5	55

① 1 230℃淬火，550℃回火 2 h×3 次。

表 6.2-27 CPM Rex 25 与 CPM Rex T15、常规 T15 钢力学性能对比

钢号	淬火温度/℃	硬度 HRC	C－缺口冲击值/J	抗弯强度/MPa
CPM Rex 25	1 230	68	12.9	3 640
	1 200	66.5	17.0	4 270
	1 180	66	15.0	4 300
CPM Rex T15	1 230	67	19.0	4 650
T15	1 230	66	5.4	2 140

注：淬火盐炉加热 4 min，油冷，回火 550℃3 次

由表 6.2-27 可见，CPM Rex 25 钢的二次硬度完全达到了 CPM Rex T15 钢的水平，但韧性稍逊于 CPM Rex T15 钢，仍然比 T15 钢高出许多。总而言之，无钴的 CPM Rex 25 钢的性能已基本相当于含钴的 CPM Rex T15 钢。

(3) CPM Rex 20

在航空发动机制造业中，能够加工高温合金和钛合金等难切削加工材料的，通常仅有 M42 钢和 T15 钢制成的刀具，它们分别含有 8%Co 及 5%Co。CPM Rex 20 合金的成分设计旨在设法取代 M42 钢中的高 Co 含量，其性能靠增加 W 当量及碳含量和钒含量来保持。表 6.2-28 是该钢抗回火稳定性的测定结果，表 6.2-29 则是力学性能数据，同时与粉末冶金 M42 钢及常规 M42 钢相比较。

表 6.2-28 CPM Rex 20 钢、CPM M42 钢、M42 钢的抗回火稳定性

钢号	热处理硬度① HRC	硬度 HRC			
		595℃ 2 h	595℃ 2+2 h	650℃ 2 h	650℃ 2+2 h
CPM Rex 20	67.5	66.0	65.5	60.0	57.0
CPM M42	67.5	66.5	65.0	59.0	55.5
M42	67.5	65.0	65.0	59.0	55.0

① 1 190℃淬火，550℃×2 h×3 次回火

表 6.2-29 CPM Rex 20 钢、CPM M42 钢、及 M42 钢力学性能对比

钢号	淬火温度/℃	硬度 HRC	抗弯强度/MPa	C 型缺口冲击值/J
CPM Rex 20	1 190	67.5	3 990	16.3
CPM M42	1 190	67.5	3 990	16.3
M42	1 190	67.5	2 550	6.8

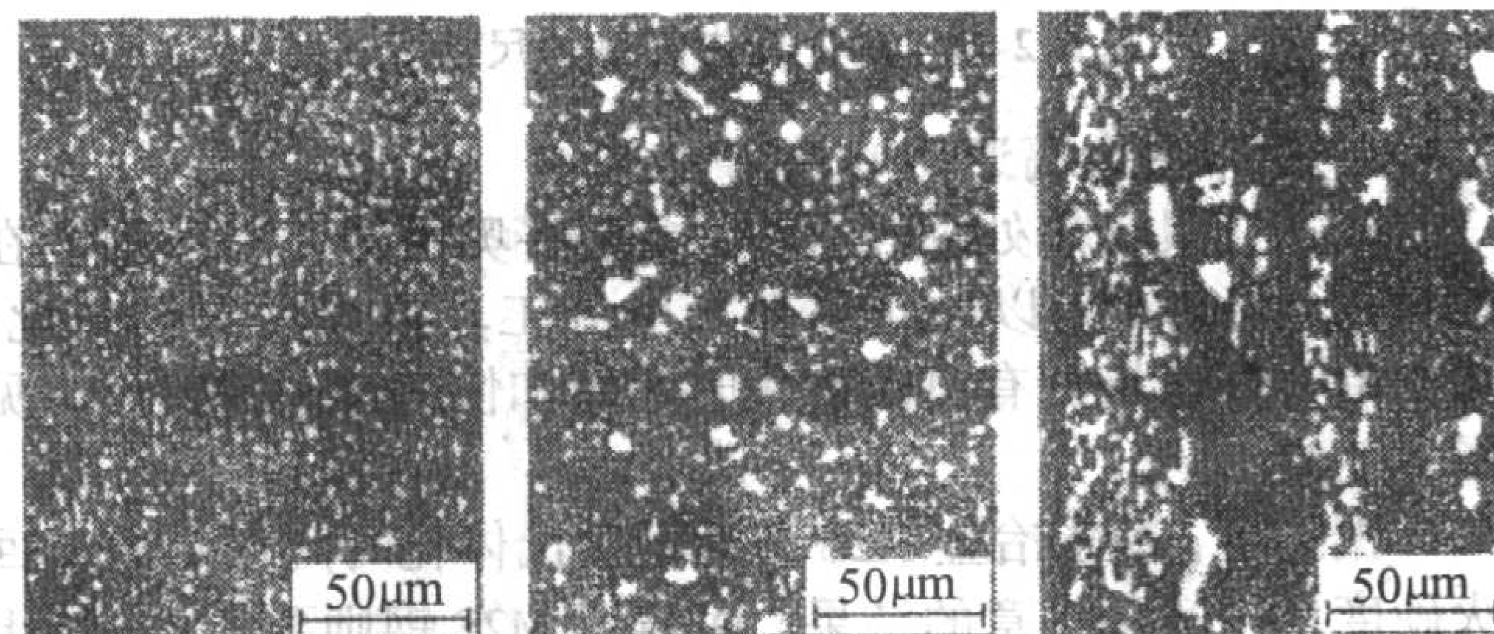
注：淬火盐浴加热 1 min，油冷，550℃回火 3 次

(4) CPM 10V

美国 Crucible 公司开发了钒含量 3% ~ 15%的一系列粉末冶金耐磨工具钢。这类钢退火态可以机加工，淬硬态可用氧化铝砂轮磨削，能制成形状复杂的耐磨零件，是用来代替硬质合金的抗磨损的理想材料。CPM 10V 是这类钢中最典型的牌号。其合金成分实质上为热作模具钢 H11 基础上添加碳和钒，再经过雾化粉末－热等静压致密化－热加工成材－热处理，最终满足使用要求。CPM 10V 的显微结构由细小球状碳化物均匀分布在强韧的空冷硬化合金钢基体上组成。这种合金在高达 480℃条件下，仍具有优越的耐磨性和强韧性综合性能，已成功地用作粉末冶金压模及其他多种模具，主要是替代价格昂贵的硬质合金耐磨工具。

2.4.4 粉末冶金高速钢的显微组织特征

粉末冶金高速钢保持了其雾化粉末的成分均一性，从组织上讲，就是碳化物细小且均匀分布的无宏观偏析的特性。热等静压粉末冶金高速钢的这种最佳碳化物质量是各向同性的，不受热加工方向和截面尺寸大小的影响。图 6.2-38 示出了 3 种工艺所生产的高速钢的显微结构，图 6.2-39 中所对比的两种工艺生产的 T15 钢的碳化物尺寸，CPM 工艺产品的碳化物最小尺寸不到 1 μm，最大尺寸小于 4 μm，铸锻工艺产品则相差甚远。也就是说，粉末冶金工艺使高速钢的质量得到了根本性的改善，进而使其拥有了许多独特的技术优势。



(a) 粉末热等静压法 (b) 粉末烧结法 (c) 铸锻法 (φ80mm材心部)

图 6.2-38 3 种不同工艺生产的 AISI T15 钢高速钢显微结构（淬回火状态）

与相同成分的一般铸锭和锻轧材料比较，粉末冶金高合金工具钢锻轧材的显著特征是：在由钢水雾化快速凝固成粉

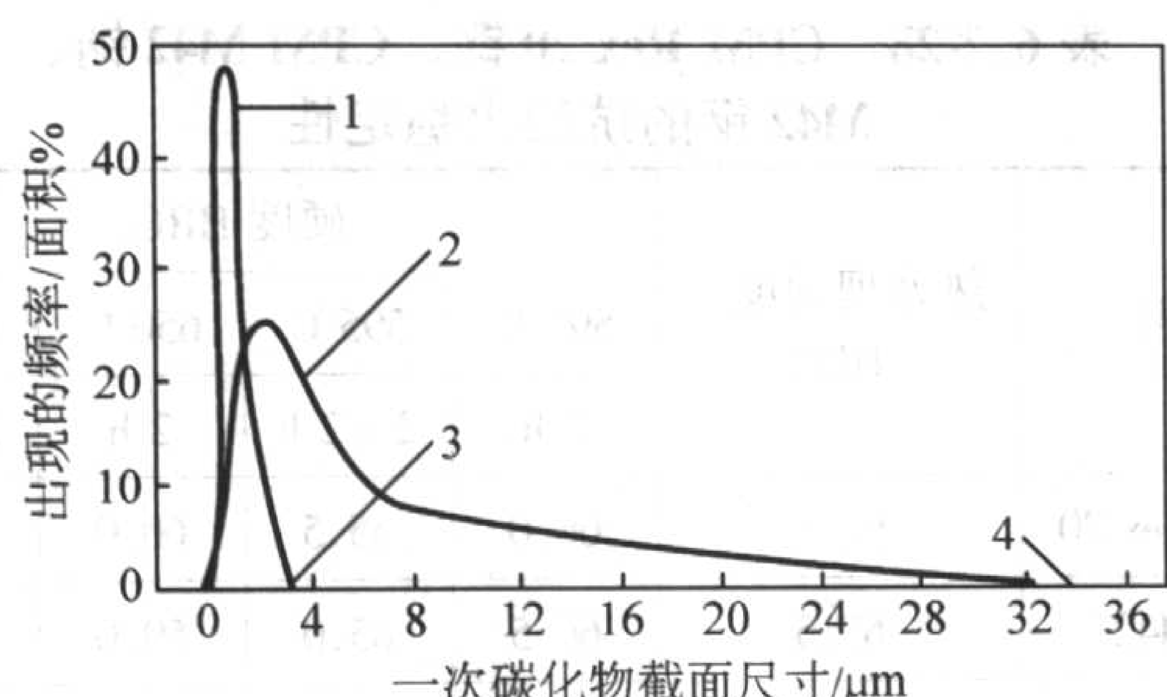


图 6.2-39 粉末冶金与铸锻 T15 高速钢种碳化物尺寸

1—粉末冶金；2—铸锻；3—最大尺寸 3.5 μm；4—最大尺 34 μm

末颗粒时形成的粉末冶金工具钢中的一次碳化物尺寸细小和均匀分布。图 6.2-40 示出了 PM T15 高速钢（1.5C－12W－5V－5Co）和普通 T15 直径 51 mm 锻轧材经热处理后的一次碳化物，它是富钒 MC 和富钨 W_6C 碳化物的混合物。粉末冶金高速钢显微组织在所有产品的截面上本质上是相同的。

而普通高合金工具钢的大截面上是相当粗大的碳化物，而且形成较明显的网状碳化物，这是由于铸锭的缓慢冷凝和热加工未能充分破碎铸态组织所造成的。

和 PM 工具钢中一次碳化物十分细小和均匀分布的原因相同，在冷凝时形成的硫化物也是如此。在不严重损害热加工性和抗弯强度时，再硫化至高水平的能力，是 PM 工艺的显著优点，对于要求好的切削加工性能时，这是常规的作法。

2.4.5 粉末冶金高速钢热处理时的尺寸稳定性

热处理时，在冶金上要经历 3 种变形：

1）因钢中相变而发生的常规容积变化；

2）因钢中的偏析在工具的不同部分发生的容积变化不同；

3）由于切削加工或热处理时的不均匀加热和冷却产生的残余应力而产生的扭曲变形。

然而，ASP 工具钢与常规生产的高速钢有重大差异，一般说来，ASP 工具钢的容积变化比常规高速钢小，但比冷作钢大，ASP 钢在各个方向的尺寸变化较均匀。ASP 钢完全无偏析，尺寸变化上相差小，因此，可较精确地预计淬火时发生的尺寸变化。常规生产的高速钢四周失圆。热处理时变形的程度取决于偏析的大小和类型。粉末冶金钢的各向异性较小。因此，精密圆形的工件经热处理后不圆度较小。图 6.2-40 示对直径 100 mm 的圆盘在淬火和回火后测量的典型结果。ASP 钢由于晶粒细小和组织均匀，开裂和硬度的变化都极小。

必须采取同样的措施来控制热处理时残余应力引起的扭曲变形。可在精密切削加工和热处理之前消除应力，来消除切削加工产生的机械应力。

如图 6.2-41 所示，ASP 高速钢的失圆度仅为铸锻钢 M2 的 13.6%。

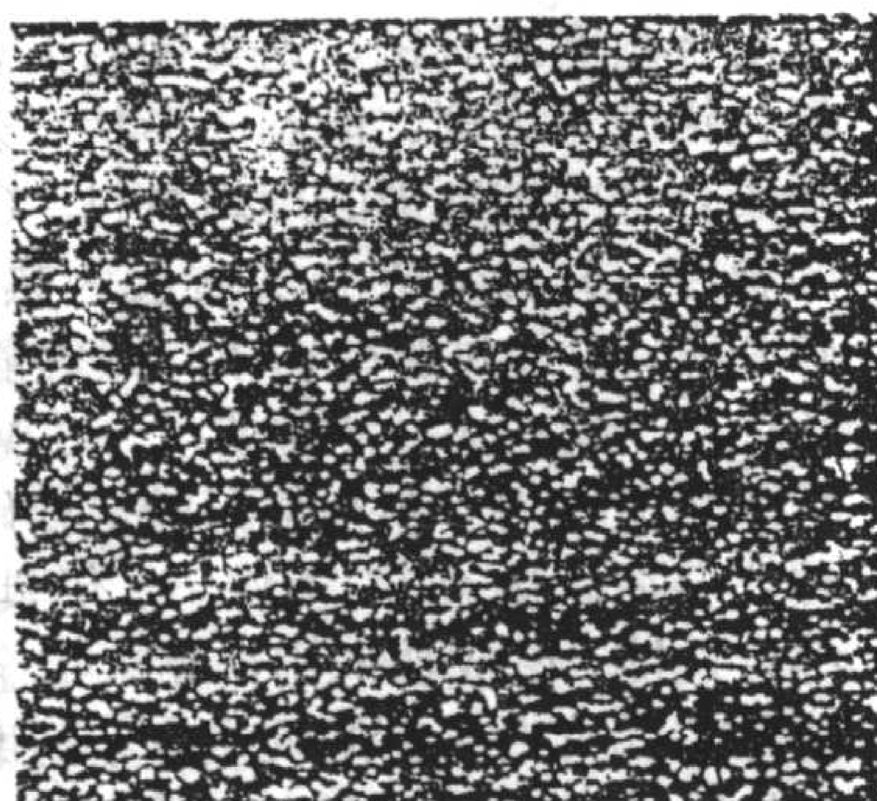




图 6.2-40 热处理后的粉末冶金 T15（左）和普通 T15（右）高速钢的一次碳化物 500×

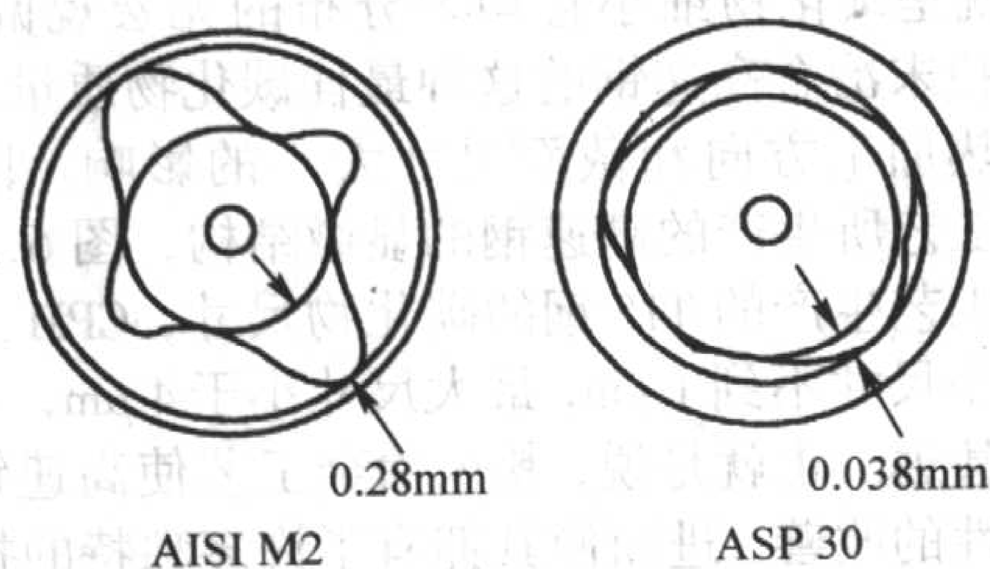


图 6.2-41 热处理失圆度的尺寸变化

图 6.2-42 粉末冶金高速钢与铸锻高速钢的热处理特性

1—粉末冶金钢，ϕ127 mm；2—铸锻钢，ϕ19 mm；3—铸锻钢，ϕ127 mm

2.4.6 粉末冶金高速钢的强韧性

高速工具钢热处理淬火时，希望将奥氏体化时间限制在较短的几分钟内，以防止晶粒长大和工具表面脱碳和氧化。粉末冶金高速钢则有奥氏体化时间短和快速淬硬的特点，见图 6.2-42。

据报道，粉末冶金 M2S 高速钢奥氏体化时间仅 1 min，回火硬度就可达到满意的结果，而铸锻 M2S 钢则要 4 min 以上的奥氏体化时间才能达到要求。据称，使用盐浴炉处理，粉末冶金高速钢要比铸锻钢减少奥氏体化时间 1/3 以上。粉末冶金 M2S 钢的二次硬度沿截面径向分布均匀，其硬度 HRC 且比铸锻高 1 个单位。这就意味着欲达到同等二次硬度，粉末冶金钢可采用较低的淬火温度（约降低 5～8℃），这样，既可节能又有利于韧性的提高。

高速钢的韧性与化学成分有关，并取决于碳化物分布和热处理制度。铸锻钢中碳化物偏析会降低抗弯强度。粉末冶金 M2 钢（HRC64.5）的韧性比同牌号铸锻钢高约 20%。粉末冶金 W6Mo5Cr4V3Co10 高速钢（HRC67.5）的韧性，比同种铸锻钢提高 80%。

在许多工业应用中，高合金工具钢成功应用的关键是良好的韧性。低的韧性或强度能引起灾难性的刀具破坏，或由于细小的显微崩刃而对刀刃有较微妙的负面影响。粉末冶金工具钢的切削刃相对均匀磨损，这也是表明刀具性质均匀和零件表面光洁度较高。表 6.2-30 列出了 M2、M4 和为增加磨

损抗力而含增量富钒一次碳化物的 T15 的纵向抗弯强度和冲击韧性试验结果。数据明确表明，给定成分的粉末冶金钢优点，而且粉末冶金高速钢可以避免因高钒工具钢成分使韧性随之恶化的结果。粉末冶金工具钢较好的韧性是由于消除了铸锭高合金工具钢所固有的合金偏析、条状分布碳化物、粗大碳化物和棱角状碳化物。

表 6.2-30　M2、M4 和 T15 的纵向强度比较

材料	硬度 HRC	C－缺口冲击 /J	弯曲断裂强度 /MPa
普通 M2	65	18	3 820
普通 M4	64	14	3 590
CPM M4	65	33	5 380
普通 T15	66	5	2 150
CPM T15	67	19	4 660

2.4.7　粉末冶金高速钢的可磨削性和耐磨性

ASP 钢的可磨削性优于化学组成相同的常规高速钢，这是由于不管棒材尺寸大小，ASP 钢的碳化物细小且分布均匀所致。图 6.2-43 比较了几种工具钢的可磨削性，这些数据都是基于实验室测量，测量结果也都已为工厂经验所证实。

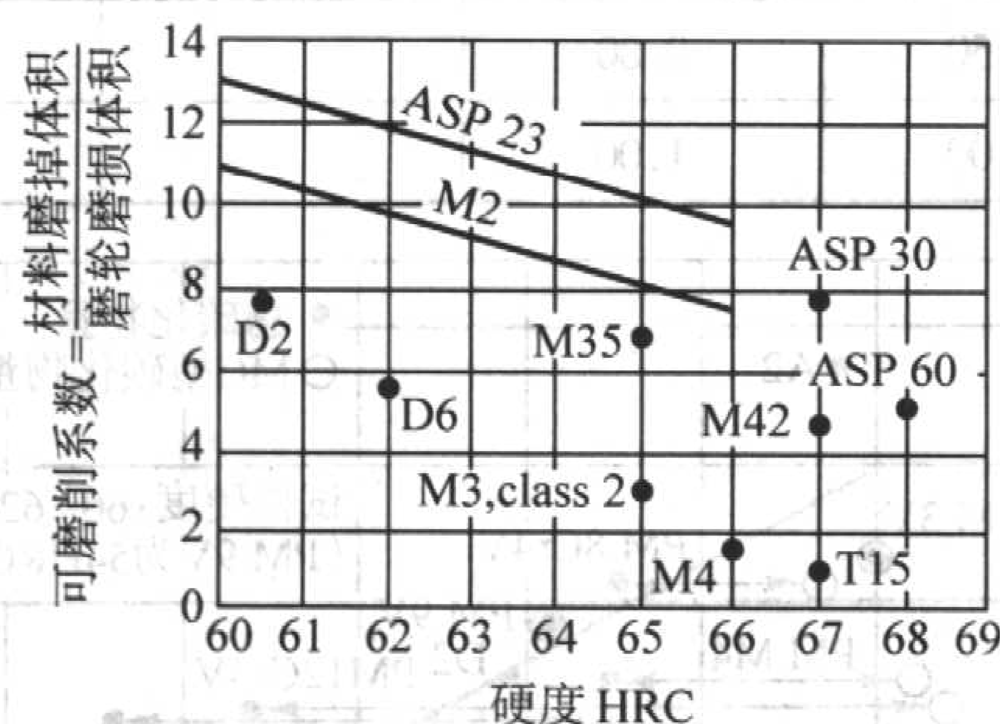


图 6.2-43　粉末冶金和常规高速钢材料的可磨削性

切削加工时处于承受严重的磨耗磨损状态，可能认为差的可磨削性对于磨耗磨损抗力不利。然而，在大多数机加工时的使用状态是滑动（粘附）和轻微磨耗磨损的结合。在这样的条件下，粉末冶金工具钢与相同成分热处理状态的普通工具钢比较，至少具有相同的耐磨抗力。图 6.2-44 列出 M2、M4 和含有较多 MC 碳化物总量和较高耐磨抗力的 T15 高速钢的截面柱实验室抗磨测试结果。结果表明，粉末冶金工具钢在具有优异可磨削性的同时，它们的金属－金属抗磨力至少与普通工具钢相当。

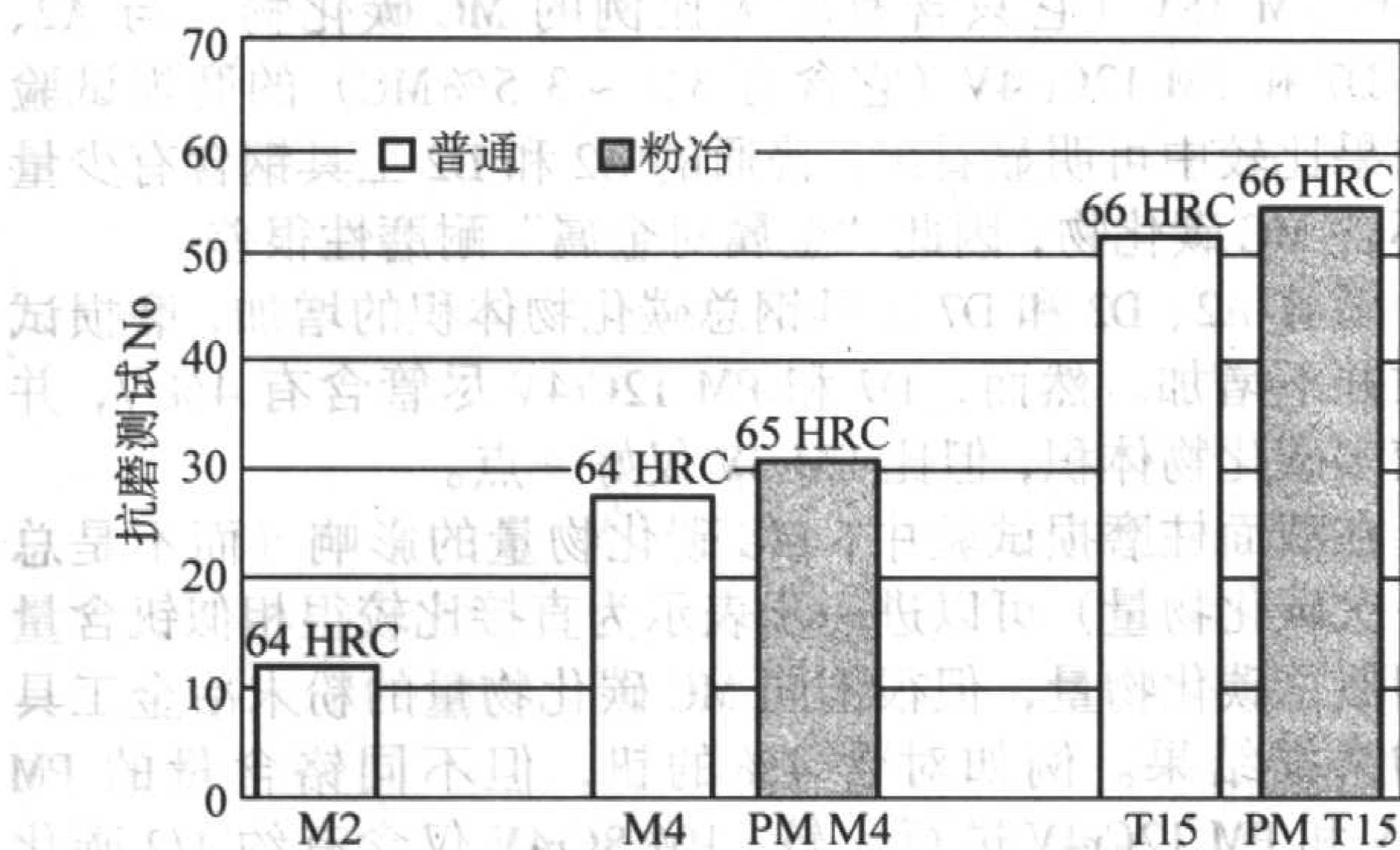


图 6.2-44　M2、M4 和 T15 高速钢的截面柱抗磨测试结果

高速钢的可磨削性能与其含钒量关系最大，一般铸锻钢含钒量达 3%已不好磨，超过 5%则很难磨。但是粉末冶金 T15 钢含钒量为 5%，仍有较好的可磨削性，见图 6.2-45。仅此而论，粉末冶金高速钢中的含钒量还可以大幅度增加，这样既不影响可磨削性还可提高耐磨性。如瑞典的 ASP60 含钒量为 6.5%，美国 CPM10V 钢则高达 9.8%。这样高的含钒量在铸锻高速钢中是不可能的。

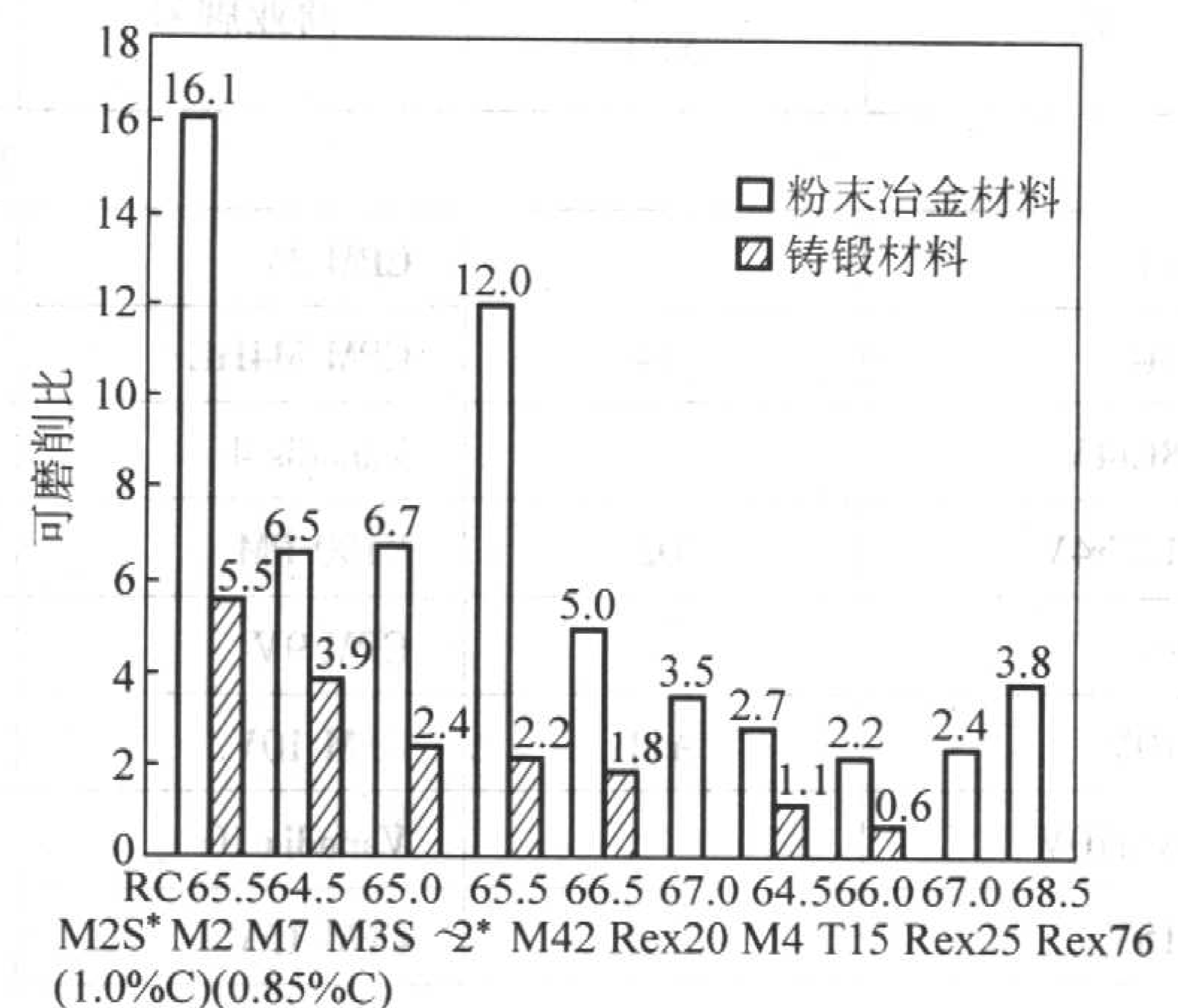


图 6.2-45　各种高速钢的可磨削性能
磨削比：磨失金属体积/磨失砂轮体积

2.5　粉末冶金工具钢的发展

粉末冶金工艺可以开发具有独特性能的新的和先进的工具钢种，而普通铸锭工艺是不可能经济的生产这些钢种，例如：超过 30%总合金量的超高速钢，含高铬高钒的耐磨耐蚀工具钢以及特殊用途的热（温）作工具钢。

粉末冶金工具钢在传统刀具和模具工业以及设备零件和其它非工具耐磨零件等方面有着广泛的应用。

粉末冶金工具钢总的应用可按以下分类：

高速切削和切削加工；

冷作加工；

工程塑料加工和成形；

热（温）作和模铸；

精密耐磨件（非工具用）。

2.5.1　粉末冶金冷作工具钢

许多粉末冶金高速钢也用作冷作钢，它要求高耐磨性和抗压强度（高硬度）的结合，PM M3 和 PM M4 特别适合冷作用途，因为在广的硬度范围内，极好地综合了耐磨性、韧性和可磨削性。

一些国际工具钢生产厂也利用粉末冶金工艺之优点开发了新的冷作工具材料，主要是通过高钒以得到最佳耐磨性。第一个作为高性能耐磨使用设计的这种材料是 Crucible PM CPM 10V（简称 PM 10V），1978 年商业规模生产。约在同时，还开发了较低基体碳和稍低钒的改性 PM 10V，叫 CPM 9V（简称 PM 9V），可达到的硬度较低，但比 PM 10V 的韧性好，也可用作要求抗热裂纹的热作钢。近来，粉末冶金工具钢的研发集中在下述几方面：①更耐磨的超高钒含量，含 15%～18%V，使一次 MC 型碳化物的体积含量达 30%；②低中碳化物体积含量材料，适中的钒、铬合金化，以使韧性最佳，还保持良好的耐磨性；③高钒、高铬成分，用作要求耐磨性的同时具有良好的耐蚀性。

表 6.2-31 列出了一些商业出售的粉末冶金冷作工具钢和 PM M4 高速钢的成分，还包括传统生产的 A2、D2 和 D7 冷作工具钢的成分。除 PM 9V 以外，表列的所有工具钢热处理后均可达到 58～62HRC，这是冷作工具的典型硬度范围。其热处理工艺与粉末冶金高速钢相似。根据合金成分和要求的

硬度，推荐奥氏体化温度范围1 044℃到1 177℃。推荐的回火工艺根据合金成分而定。在一些情况下，低于524℃回火是可以的，以保持高硬度和足够的韧性。在另一些情况下，建议最低的回火温度是538℃以消除残留奥氏体，保证完全消除应力，使韧性和尺寸稳定性最佳。在所有情况下，都需要多次回火。

表 6.2-31 粉末冶金冷加工工具钢的成分

钢	名称 AISI	商业牌号	成分（质量分数）/%				
			C	Cr	Mo	W	V
粉末冶金冷作工具钢							
PM 3V		CPM 3V	0.80	7.50	1.00		2.75
PM M4	M4	CPM M4HC	1.40	4.00	5.25	5.75	4.00
PM 8Cr4V		Vanadis 4	1.50	8.00	1.00		4.00
PM 12Cr4V	D2	K190 PM	2.30	12.00	1.00		4.00
PM 9V		CPM 9V	1.80	5.25	1.30		9.00
PM 10V	A11	CPM 10V	2.45	5.25	1.30		9.75
PM 8Cr10V		Vanadis 10	2.90	8.00	1.50		9.80
PM 15V		CPM 15V	3.50	5.25	1.30		14.50
PM 18V		CPM 18V	3.90	5.25	1.30		17.50
普通生产（铸锭）的冷作工具钢							
A2	A2		1.00	5.25	1.15		0.30
D2	D2		1.55	11.50	0.80		0.90
D7	D7		2.35	12.00	1.00		4.00

对于一定的硬度，粉末冶金和普通冷作工具钢相应的耐磨性取决于热处理后显微组织中一次碳化物量和类型，碳化物尺寸仅是影响磨损状态的因素。普通工具钢与粉末冶金工具钢相比，具有本质较粗大的碳化物。一次碳化物的总量范围由PM 3V的约5% 到PM 18V的30%。一次碳化物类型（MC、M_6C、M_7C_3）的相应百分含量根据合金成分而变化。只有PM 3V、PM 9V、PM 10V、PM 15V和PM 18V基本上含有所有MC碳化物。虽然PM M4和PM 8Cr 4V有相似的钒含量和总的碳化物体积（约12.5%），但PM M4中2/3碳化物是M_6C，PM 8Cr 4V中约一半是M_7C_3。PM 12Cr 4V和PM 15V均含有约23%的一次碳化物总量，PM 15V含的都是富钒MC型碳化物，PM 12Cr4由于高铬含量，主要是M_7C_3型。

图6.2-46、图6.2-47示出干式截面柱（金属对金属）和销磨损试验的结果，表明随热处理后显微组织中富钒一次碳化物的体积比增加，粉末冶金工具钢的“金属对金属”的耐磨性急剧提高。这些结果表明，简单地增加合金量以得到较多的碳化物体积比，或者只增加钒含量，并不能保证得到本

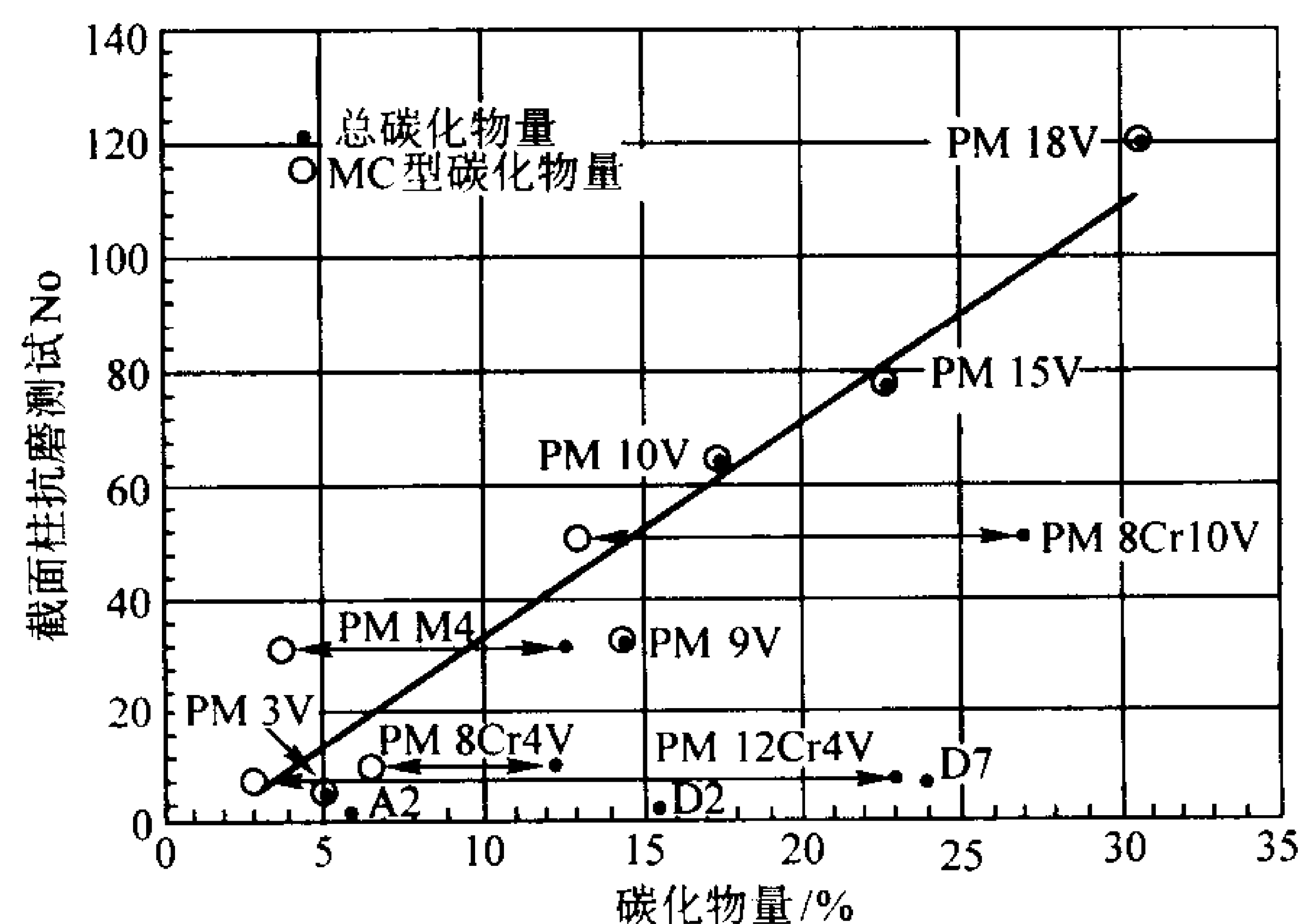


图 6.2-46 粉末冶金耐磨工具钢的截面柱（金属对金属）抗磨测试结果

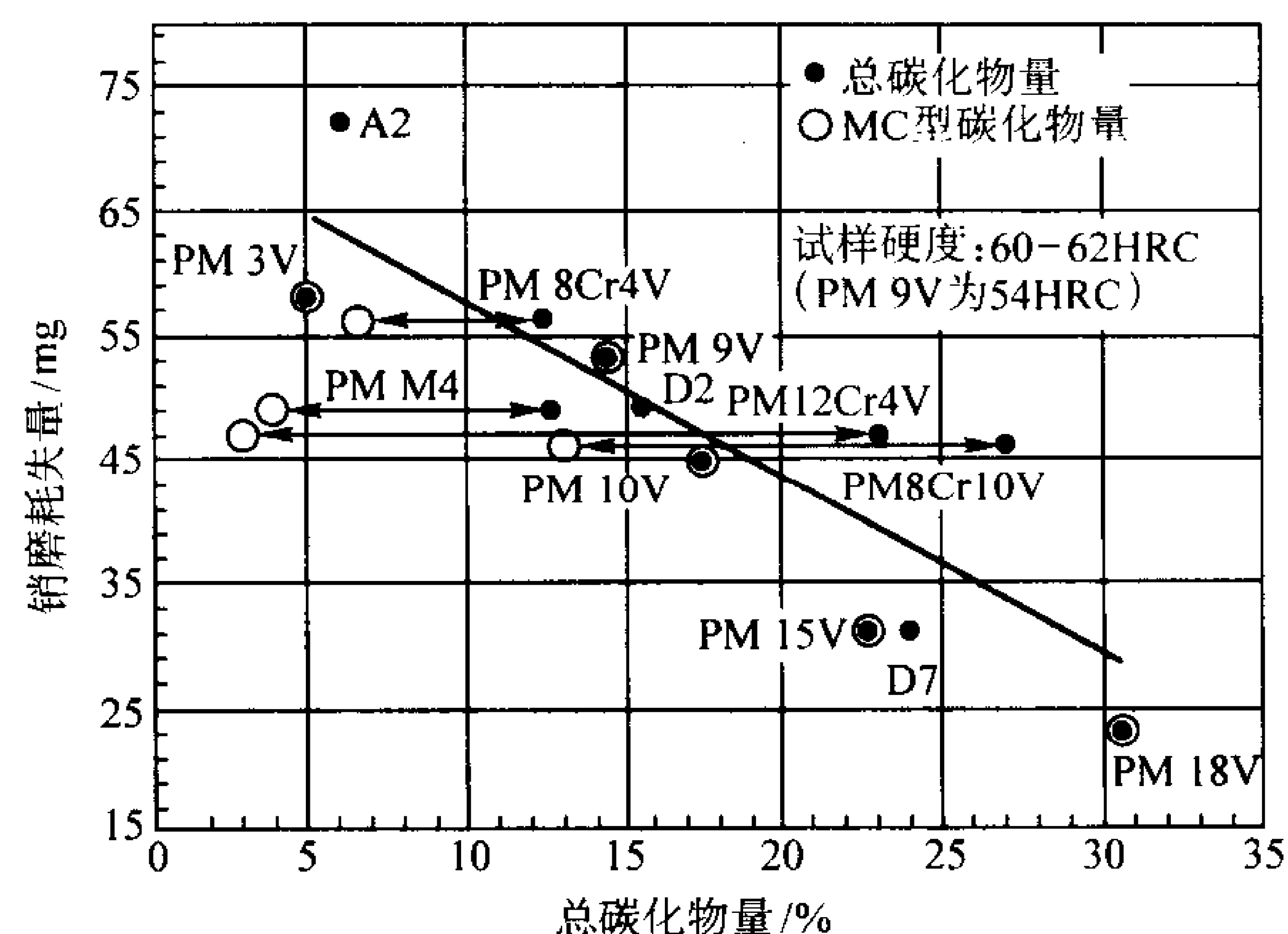


图 6.2-47 粉末冶金耐磨工具钢的销磨耗磨损测试结果

试验好的“金属对金属”的耐磨性。除非成分是平衡的以得到大份额富钒MC碳化物。从PM 3V、PM 9V、PM 10V 、PM 15V和PM 18V（它只含有较大比例的MC碳化物）与A2、D2、D7和PM 12Cr 4V（它含有3% ~ 3.5%MC）的磨损试验的结果比较中可明显看出，普通的A2和D2工具钢含有少量或不含MC碳化物，因此“金属对金属”耐磨性很差。

随着A2、D2和D7工具钢总碳化物体积的增加，磨损试验数并不增加。然而，D7和PM 12Cr4V尽管含有4%V，并有较多碳化物体积，但比PM 3V仅好一点。

在截面柱磨损试验中，MC碳化物量的影响（而不是总的一次碳化物量）可以进一步表示为直接比较很相似钒含量或相似总碳化物量，但很不同MC碳化物量的粉末冶金工具钢的磨损结果。例如对含4%的钒，但不同铬含量的PM 8Cr4V和PM 12Cr4V进行比较。PM 8Cr4V仅含有约1/2碳化物总量但显示稍好的耐磨性，这是因为PM 8Cr4V含有6.5% MC碳化物，而PM 12Cr4V约含3% MC碳化物。虽然PM 12Cr4V和PM 15V的碳化物总量差不多（约23%），但PM

15V 的“金属对金属”耐磨性好许多，因为 PM 15V 的所有一次碳化物都是富钒的 MC。对 PM M4 和 PM 8Cr4V 也可作相似比较，它们都含 4% V，含有相似的碳化物总量（约 12.5%），而 PM 8Cr4V 的磨损试验数较小。实验硬度稍许差别可以部分解释，但 PM M4 中 MC 和 M_6C 的组合与 PM 8Cr4V 中 MC 和 M_7C_3 组合比较，是磨损试验结果差的首要原因。最后对 PM 10V 和 PM 8Cr10V 比较，它们的含钒量相同，但总的和 MC 碳化物含量相差较大，因为它们的碳和铬含量不同。为达到 60～62HRC 的热处理不同也可解释碳化物总量的某些差别，例如，较高的奥氏体化温度可以使 PM 8Cr10V 中 M_7C_3 碳化物更多溶解。然而，磨损试验结果与 PM 10V 中 MC 碳化物量直接相关，由于含 17.5 MC，所以比含 13% MC 的 PM 8Cr10V 的”金属对金属”的耐磨性好。普通 D7 和 PM 12Cr4V 含有相似合金组成和一次碳化物量，试验结果相同。这个事实说明，在此实验中碳化物尺寸不是主要因素。

所有测试材料的针磨损失重与一次碳化物总量之间的关系更好一些，如图 6.2-47 所示。一次碳化物尺寸和 MC 碳化物含量的作用也更明显。例如：普通 D7 与粉末冶金材料相比有本质上大的一次碳化物尺寸分布，试验结果稍优于 PM12Cr4V。相反，PM15V 有相对较小的一次碳化物尺寸，实验结果与 D7 一样，这只能用两者之间 MC 碳化物量相对差别来解释。相类似，PM 12Cr4V 和 PM 8Cr10V 比 PM 10V 的试验稍差，与 PM 10V 相比，PM M4 有很好的磨损实验结果，再次可用 PM M4 的 MC 和 M_6C 组合来解释。与硬度 60～62 HRC 的其它粉末冶金工具钢比较，硬度 54HRC 的 PM 9V 的实验结果很好，再次证明 MC 碳化物量对耐磨性的强烈影响。

PM 冷作工具钢的韧性随一次碳化物总量的增加而下降，相对的不依赖于一次碳化物类型。图 6.2-48 示粉末冶金冷作工具钢，还有 PM M4、A2、D2、D7 的夏比 V 缺口冲击试验和一次碳化物总量的关系。除 PM 9V 的硬度是 54HRC 外，所有试验材料的实验硬度都是 60～62HRC。仅有 5% 碳化物总量的 PM 3V 的冲击韧性最好，包括有相近一次碳化物总量的 A2，由于碳化物量高，PM M4 和 PM 8Cr4V 韧性值较低，但仍比 D2 和较高合金的富钒粉末冶金钢种的韧性好许多。尽管相对高的碳化物总量，PM 12Cr4V 和 PM 8Cr10V 都显示了比较低碳化物量的 PM 10V 和 D2 的韧性好，PM 15V 和 PM 18V 相对低的韧性可能限制了预期有冲击负荷的金属加工应用。

这些高性能的粉末冶金工具钢广泛用于冷作冲头和模具应用，诸如长期运作的冲压、成形、精细落料和罐大批量生产。高钒粉末冶金工具钢特别适合于耐磨损的应用，如金属粉末模压、金属注射成形和工程塑料工艺的设备零件，这些零件包括螺杆元件、桨叶、喷嘴和 HIP－复合材、整体筒塞片、扁平和圆的制粒刀、螺杆、筒塞、单向阀，成形插片和注射成形的修整刀、返回料的制粒刀。

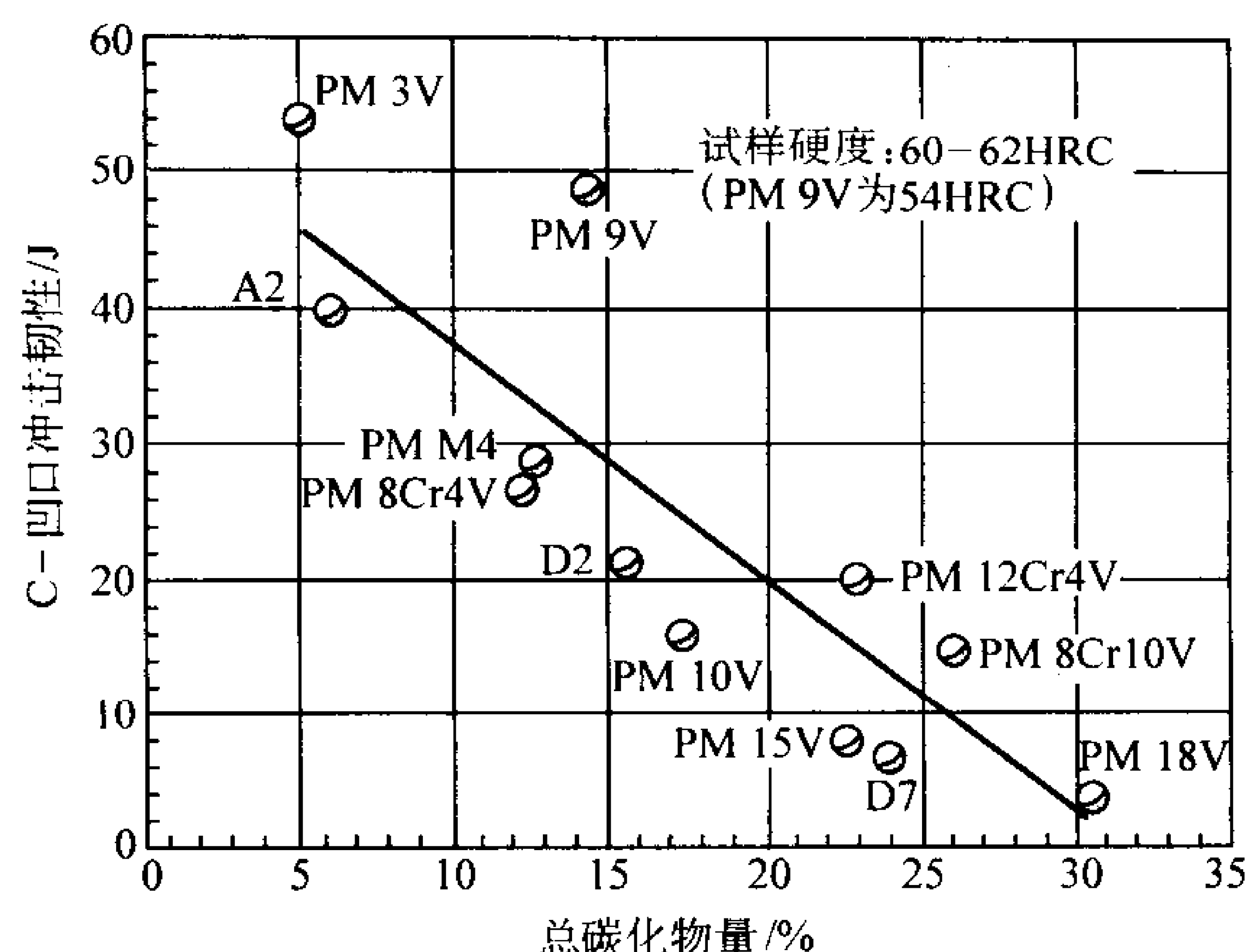


图 6.2-48　粉末冶金耐磨工具钢的 C－缺口夏比冲击韧性

4.5.2　粉末冶金耐磨耐蚀工具钢

在许多制造操作中，工具和耐磨部件不仅经受运动部件或工作介质中硬的研磨颗粒的直接接触引起的磨损，还经受潮湿、酸或其他腐蚀剂的腐蚀作用。这些部件用于大体积混合和工程塑料的注塑成形。这种情况下，含有大量填充物，不仅引起摩擦磨损，为加工这些材料还经常处于室温和高温的酸性条件下。类似的工作状况也可在合成物生产或动物、食物产品的加工和集装箱运输。用于这些工作的工具钢必须具有高的耐磨和耐蚀性，以及相当强韧和抗冲击，以承受遇到的工作应力。

针对这些工作要求，开发了一些高性能耐磨耐蚀粉末冶金工具钢，其成分要求如下：①足够的钒和铬量以形成耐磨的一次碳化物；②热处理后至少 11% 的基体 Cr 以提高耐蚀性，而粉末冶金工具钢只含有 5%～8% 的总铬量；③最佳的碳和氮含量以形成耐磨的碳化物，在热处理后至少达到 56～58HRC，并且不形成过量的残留奥氏体，或沉淀出另外的富铬碳化物（这将减少应有的基体铬）。这些材料通常含有 1% 的 Mo 以提高淬硬性和抗点腐蚀性。

表 6.2-32 列出了一些商售的粉末冶金耐磨耐蚀工具钢种的标称成分，同时列出了普通方法生产的 T440C 不锈钢和 D2 工具钢的化学成分。如表所示，粉末冶金耐磨耐蚀材料含有 14%～24% Cr，3%～15% V，1%～3% Mo，1.7%～3.75%C，从钢水凝固时基体和一次碳化物之间合金元素的分配比例，一次碳化物体积份额和热处理等，都严重影响这些材料相应的耐磨和耐蚀性。

表 6.2-32　耐磨损耐腐蚀工具钢成分

钢	商业牌号	成分（质量分数）/%				
		C	Cr	V	Mo	其余
粉末冶金钢						
PM 14Cr－9V	CPM 420V（9V）	2.30	14	9	1	
PM 14Cr－12V	CPM 420V（12V）	2.85	14	12	1	
PM 14Cr－15V	CPM 420V（15V）	3.25	14	14.5	1	
PM 17Cr－6V	CPM 440VM	1.90	17	6	1	
PM 17Cr－3V	Elmax PM	1.70	17	3	1	
PM 20Cr－4V	Isomatrix M390	1.90	20	4	1	0.60%W
PM 24Cr－9V	Supracor	3.75	24	9	3	
普通钢						
T440C		1.05	17		0.5	
D2		1.55	11.5	0.8		

粉末冶金耐磨耐蚀工具钢的热处理工序与粉末冶金耐磨工具钢相类似，所有材料设计都是空淬，但也要求油淬或真空高压淬，以减少晶间碳化物析出，或避免大截面的高温传递。奥氏体化温度典型范围是最低约 1 080℃到最高 1 150～1 175℃，这允许热处理时合金碳化物的充分溶解，不会导致淬火时过量的残留奥氏体量。为优化耐蚀性，建议最高回火温度范围为 260～400℃。有时，也可能需要采用高温多次回火，例如 540～550℃。为了消除残留奥氏体，采用较高回火温度。由于微细碳化物析出，导致耐蚀性下降，但是，耐蚀性仍优于在基体中含较少铬的其它工具钢。应避免采用约 425～525℃回火温度。以防止韧性损失。

当比较这些材料的潜在耐蚀性时，重要的是认识到，较高的铬含量不一定必然保证较高的基体铬来得到较好的耐蚀性，因为相当比例的铬以富铬一次碳化物形式存在，而在热处理时采用的奥氏体化温度下，没有明显的溶解。

图 6.2-49 比较了粉末冶金耐磨耐蚀工具钢和 T440C、D2 工具钢的耐蚀性。采用快速腐蚀试验：①稀释王水试验，试样在室温下含 5%（体积分数）硝酸和 1%（体积分数）盐酸水溶液中浸泡 3 h；②沸腾乙酸试验，试样在沸腾的 10%（体积分数）乙酸水溶液中浸泡 24 h。试验结果表明，在两种腐蚀试验中 D2 比 T440C 的耐蚀性差的多。除 PM 17Cr－3V 以外，所有粉末冶金耐磨耐蚀工具钢与 T440C 在稀释王水试验中的结果相同。除 PM17Cr3V 外，所有粉末冶金材料比 T440C 在沸腾的 10% 乙酸试验中的结果相同或稍好。PM17Cr3V 的实验结果稍差，是由于与其他试验的粉末冶金材料比较，有过量的碳。事实上，三种粉末冶金类含有仅约 14%Cr 和 9%～15% V 的钢种表现出与 T440C 和适当配比 17%～24% Cr 粉末冶金钢种相当的耐蚀性，这进一步表明，不能用简单的比较总铬含量绝对预测其相对耐蚀性。

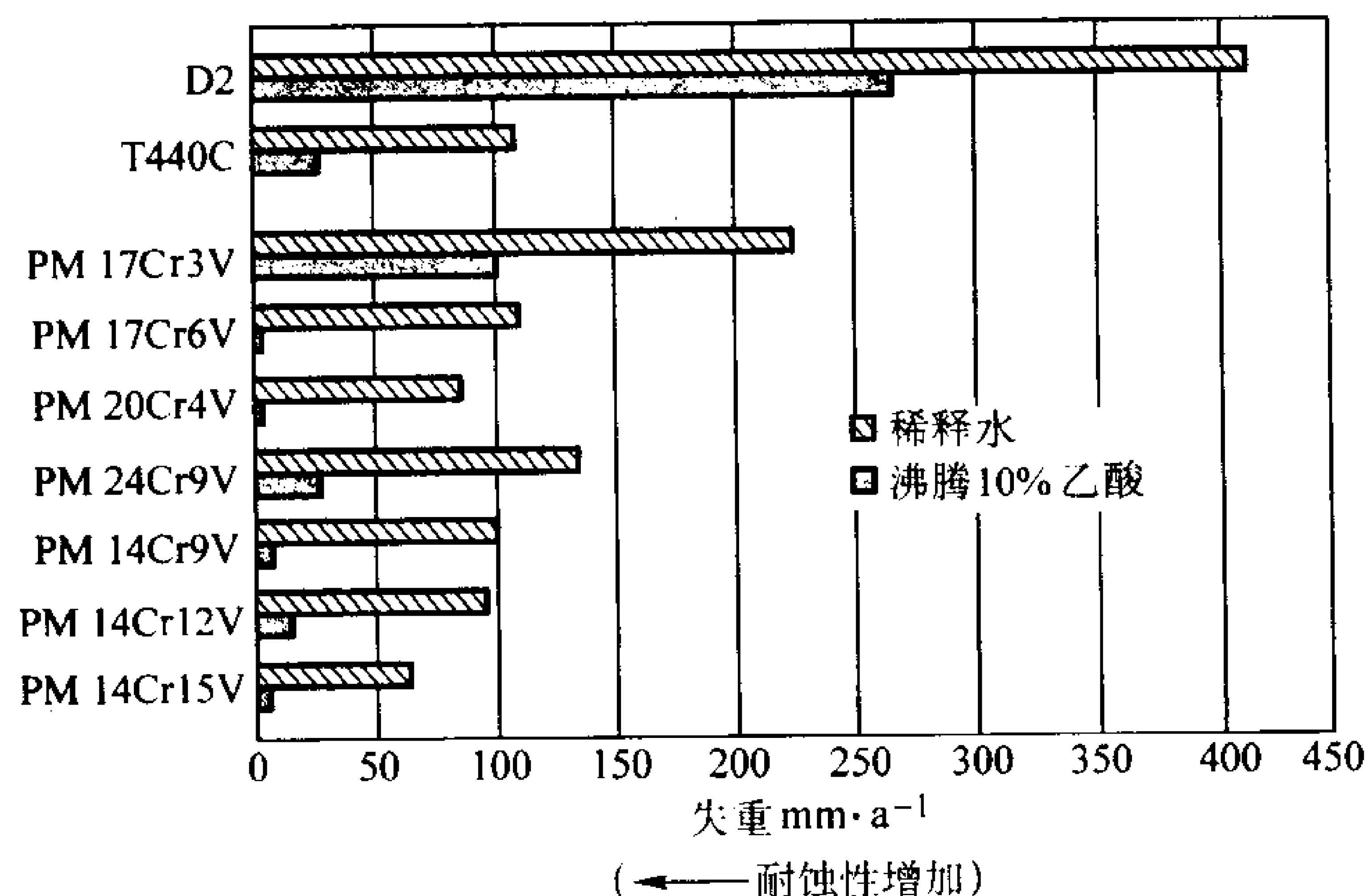


图 6.2-49 粉末冶金耐磨耐蚀工具钢的腐蚀试验

对于粉末冶金耐磨耐蚀工具钢有这样的情况，其耐磨性与热处理硬度、一次碳化物量、和碳化物存在类型等有关。为了良好耐蚀性而保持最佳成分配比，这些材料典型的设计是：为达到至少 56～58HRC 热处理硬度的最低碳含量。总的一次碳化物体积比和存在的碳化物类型取决于成分中总铬、钒和其它碳化物形成元素的相对含量，甚至在相当多钒存在的情况下，非常高的铬含量也促进富铬 M_7C_3 一次碳化物的优先形成。相反，在低至中等量铬存在时，高钒量促进较硬的富钒 MC 碳化物的形成。当合金含有标称 17%～24% 总 Cr 和 3%～9%V 时，主要是 M_7C_3 碳化物和少于约 4.5% 体积的 MC 碳化物。相反，按设计含有仅约 14%总 Cr 和 9%～15% V 的三个粉末冶金钢种含有高得多的 MC 碳化物体积比，其它为 M_7C_3 碳化物，而高硬度和高耐磨性通常是比较关键的材料性能要求，在热作应用时的最重要的要求是抗热疲劳和很高的韧性。后两者性能通常限制了热处理工具钢基体中的碳含量（小于 0.40%），同时还限制总合金量，这样便可在显微组织中形成一次碳化物以提高耐磨性。所以，开发的粉末冶金合金在这方面的应用受到限制。

粉末冶金工艺成功应用的一个例子是研发了一种再硫化（易切削）预热处理的 PM H13，应用于模铸和塑料成形，这些应用通常要求热处理后硬度约 44～48HRC，以求强度、冲击韧性和抗热震达到最佳综合。与普通生产的 H13－S 比较，采用 PM H13－S 的潜在优点包括以下：

1）无合金偏析的精细显微组织的控制，这对大棒截面能安全和均匀的预热处理；

2）由于消除了大的硫化物条状物，有较高的抗弯冲击性能和较好的抗热疲劳性；

3）在退火和热处理状态，显著改善可切削性和较好的表面粗糙度。

对于模具市场，可以由热处理的块直接机加工，得到显著的成本和时间的节约，因为不用预机加工工序，并防止了热处理时的畸变。

由于铸锭中正常的合金偏析，使普通生产的材料一般呈现条状显微组织，由于熔炼铸锭和随后的热加工采取了特殊的工艺，优质 H13 呈现出均匀得多但仍有轻微条状的显微组织。作为比较，PM H13 的显微组织完全没有合金成分偏析，非常均匀和细晶。表 6.2-33 列出了硫化 PM H13 的标称成分和与之相比的北美模铸协会（NADCA）生产的优质 H13（低 S）以及普通生产的 H13－S 的标称成分。表 6.2-34 列出了这 3 种材料的抗弯冲击试验的结果。可以清楚看出，在普通材料中加入高硫的有害作用，而高硫 PM H13 具有与优质低硫钢相当的抗冲击性能。图 6.2-50 示出实验室热疲劳试验结果，PM H13－S 性能较少优于优质 H13，显著优于普通 H13－S。

表 6.2-33 优质和硫化 H13 工具钢的成分

材料	成分（质量分数）/%						
	C	Mn	S	Si	Cr	Mo	V
NADCA PQ H13	0.40	0.35	0.005max	1.00	5.25	1.35	1.00
普通 H13－S	0.38	0.72	0.15	0.96	5.20	1.36	1.00
粉末冶金 H13－S	0.36	0.34	0.17	1.00	5.50	1.60	0.85

表 6.2-34 优质和硫化 H13 工具钢的横断夏比 V－缺口冲击试验

材料	硬度 HRC	夏比 V 凹口冲击功/J
NADCA PQ H13	46	13.5
普通 H13－S	45	2.7
PM H13－S	45	11.5

2.6 粉末冶金高速钢的应用举例

粉末冶金高速钢切削刀具的应用包括：齿轮滚铣刀、刨齿刀、剃齿刀、拉刀、铲铣刀、楔形和圆形刀和高级端铣刀。图 6.2-51～图 6.2-54 展示了由粉末冶金高速钢生产的切削刀具实例。

铣削 图 6.2-51 示的铣刀都是粉末冶金工具钢的主要应用者。一般可用提高切削速度和/或进刀量来提高毛坯的切削速率。一般说来，粗加工时是采用增大每个齿的进刀

量，精加工时是采用提高切削速度。

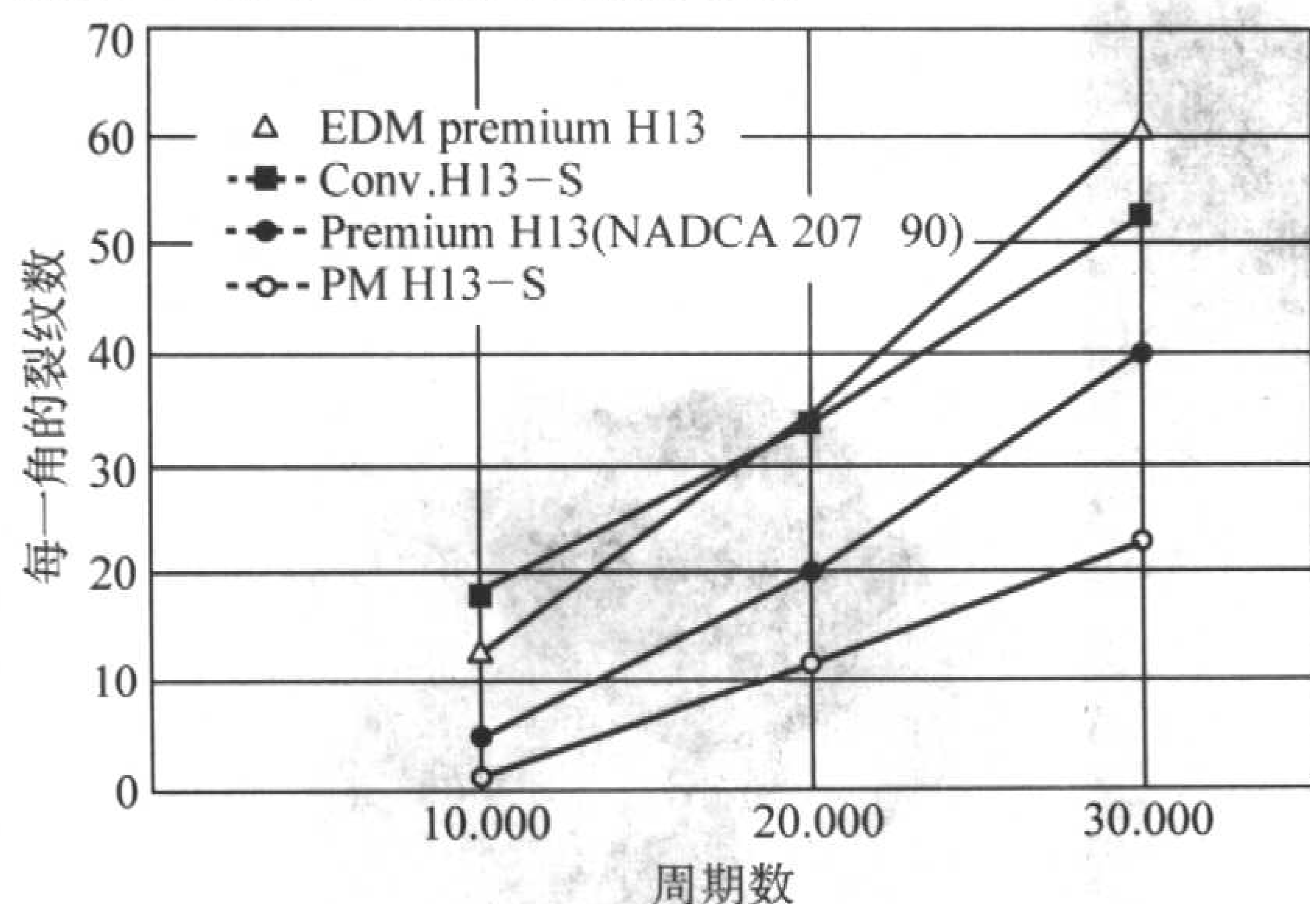


图 6.2-50 普通和粉末冶金 H13 工具钢的实验室疲劳测试结果

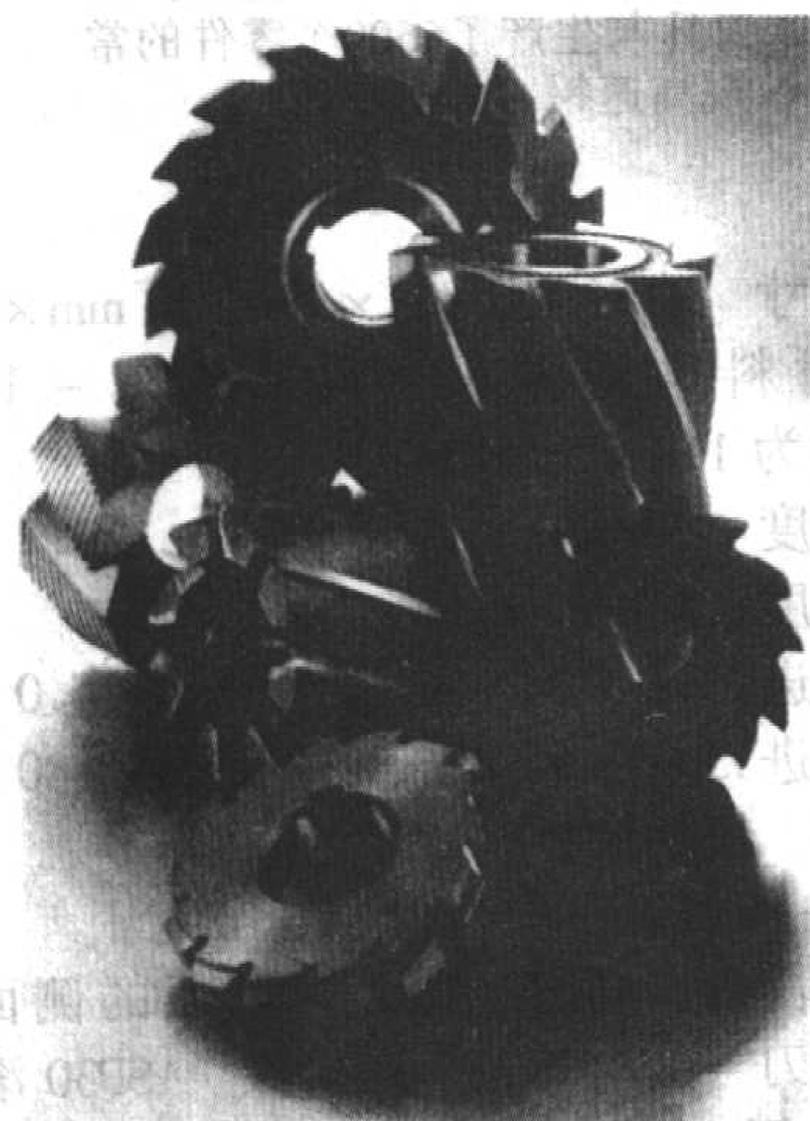


图 6.2-51 典型的粉末冶金工具钢铣刀

对常规制造的和粉末冶金的端面铣刀（图 6.2-52）的使用性能，在铣削 Ti－6AL－4V 中进行过评定。在这些试验中，将 ASP30 和 ASP60 与 M42 进行了比较。图 6.2-53 示为进行这项评定而采用的切削条件，同时表明了工具寿命与切削速度的关系。每个齿的进刀量（0.203 mm）和切削速度（>45.7 m/min）都比切削加工飞机零件的实际生产中所使用的高。在相当于切削速度为 53.3 m/min 的恒定金属切削速率下，ASP60 和 ASP30 端面铣刀的寿命分别比 M42 端面铣刀长 8 倍和 4.5 倍。



图 6.2-52 粉末冶金工具钢端面铣刀

用粉末冶金高速钢铣刀可切削加工的其它材料有：韧性淬硬钢，例如 4140；耐热高合金钢，例如用于制造钛超塑性成形模具的49K（22Cr－4Ni－9Mn）；奥氏体不锈钢，例如 AISI316；及镍基高温合金，例如Nimonic 80。

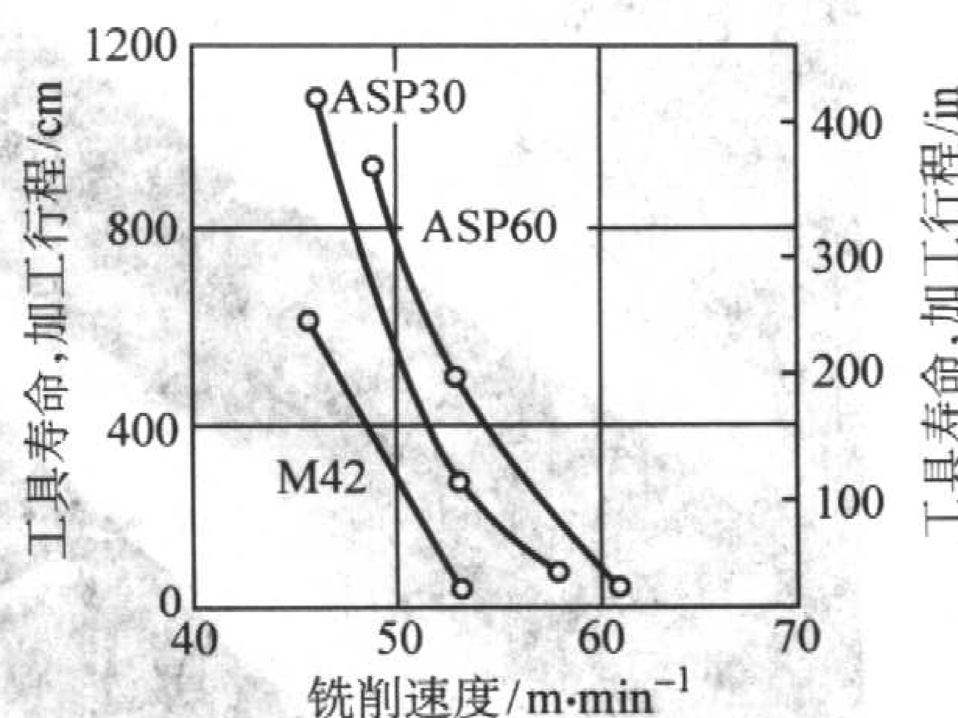


图 6.2-53 对 Ti－6Al－4V（硬度：321HB）进行的端面铣刀铣削试验

铣刀——端面铣刀直径 25 mm
进刀量——0.203 mm/齿
径向切削深度——6.35 mm
轴向切削深度——25.4 mm
铣削液——可溶性油（1:20）
工具寿命终点——磨损 0.5 mm

1）孔的切削加工　铰刀、丝锥和钻头（图 6.2-54）也都在用高强度粉末冶金工具钢进行制造。在一项应用中，比较了M44和ASP30钢制四槽铰刀的寿命。试验是加工AISI8620钢制造的钻油井用钻头头部（热处理到硬度 HRC37～43），钻削直径16 mm 的孔，钻深15 mm。

孔径的公差取 ±0.013～0.038 mm 时，毛坯每边需切掉约 0.40 mm。将切削速度由 124 rev/min 增高到 189 rev/min，进刀量保持 0.04 mm/rev。每个孔的加工时间就由使用 M44 铰刀时的 3 min 减少到了使用 ASP30 工具时的 2min。同时，四槽铰刀的工具寿命也从加工 60 个孔提高到了加工 180 个孔，另外，重磨也较容易。

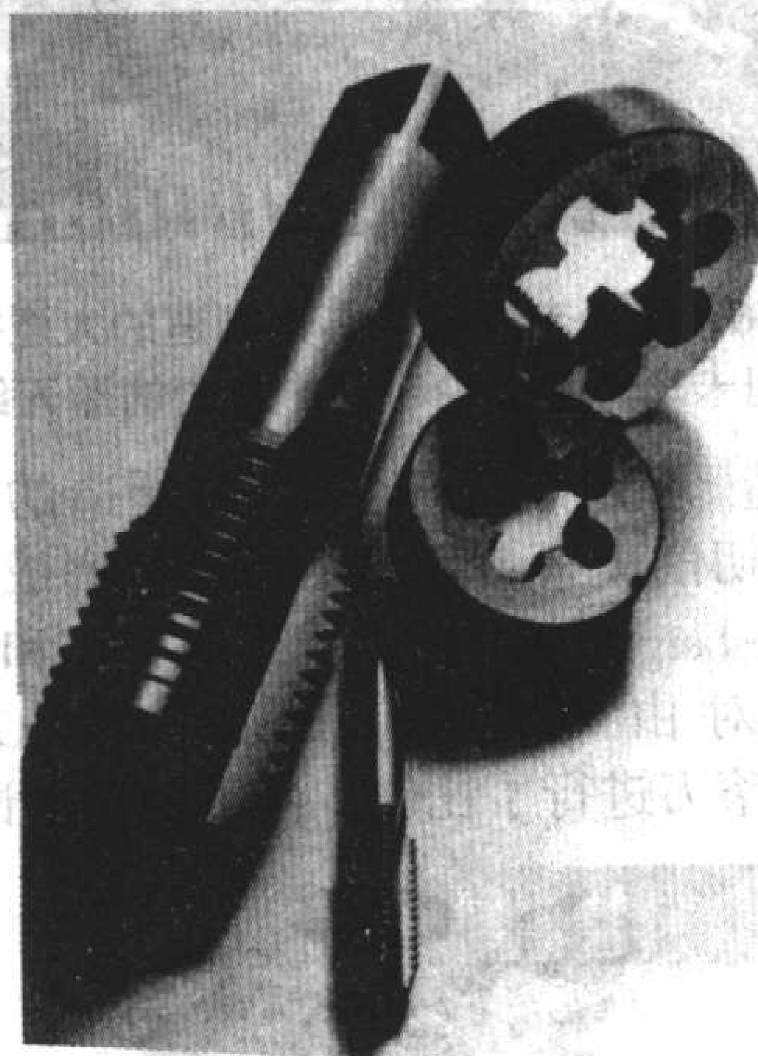
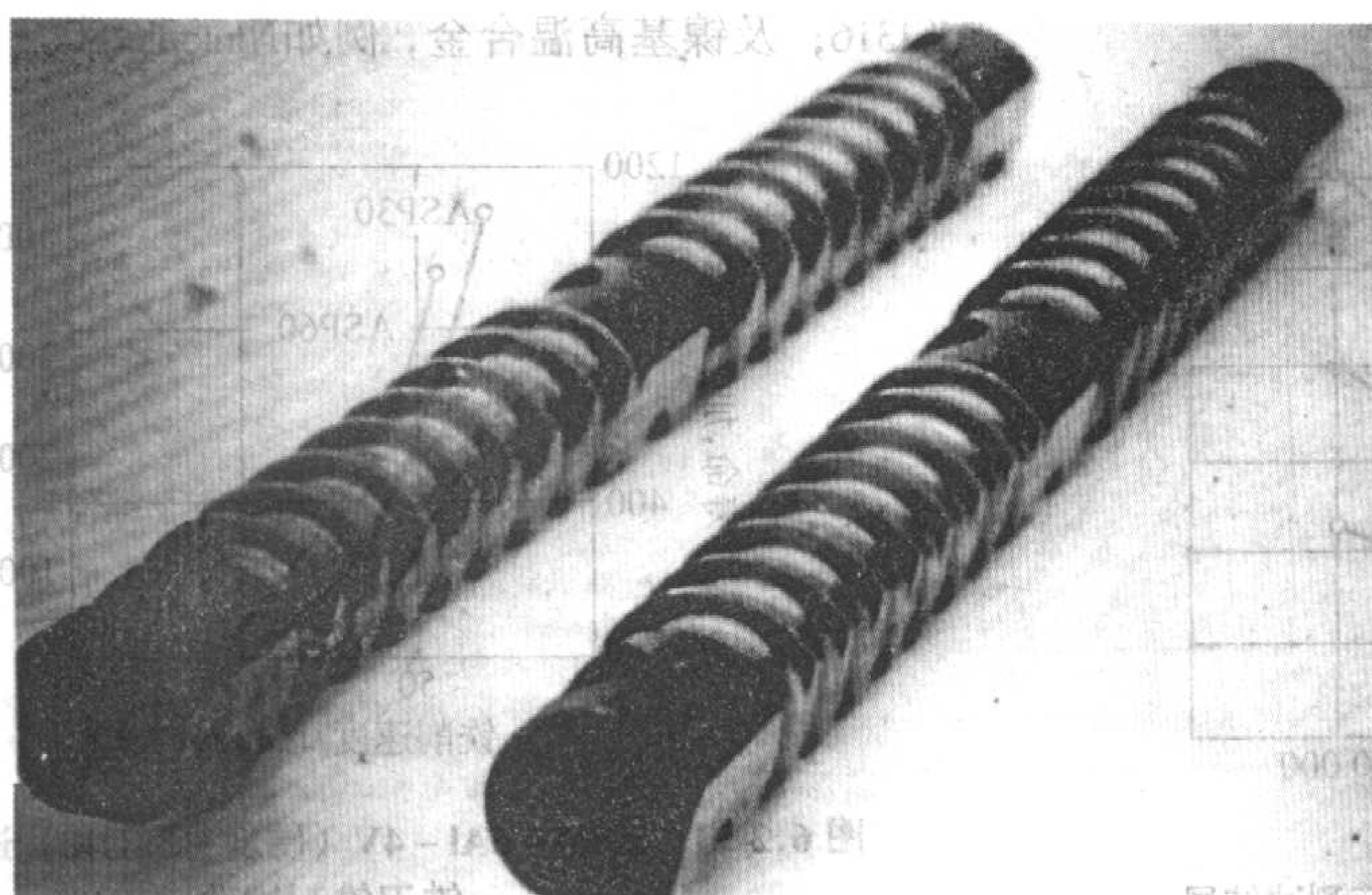


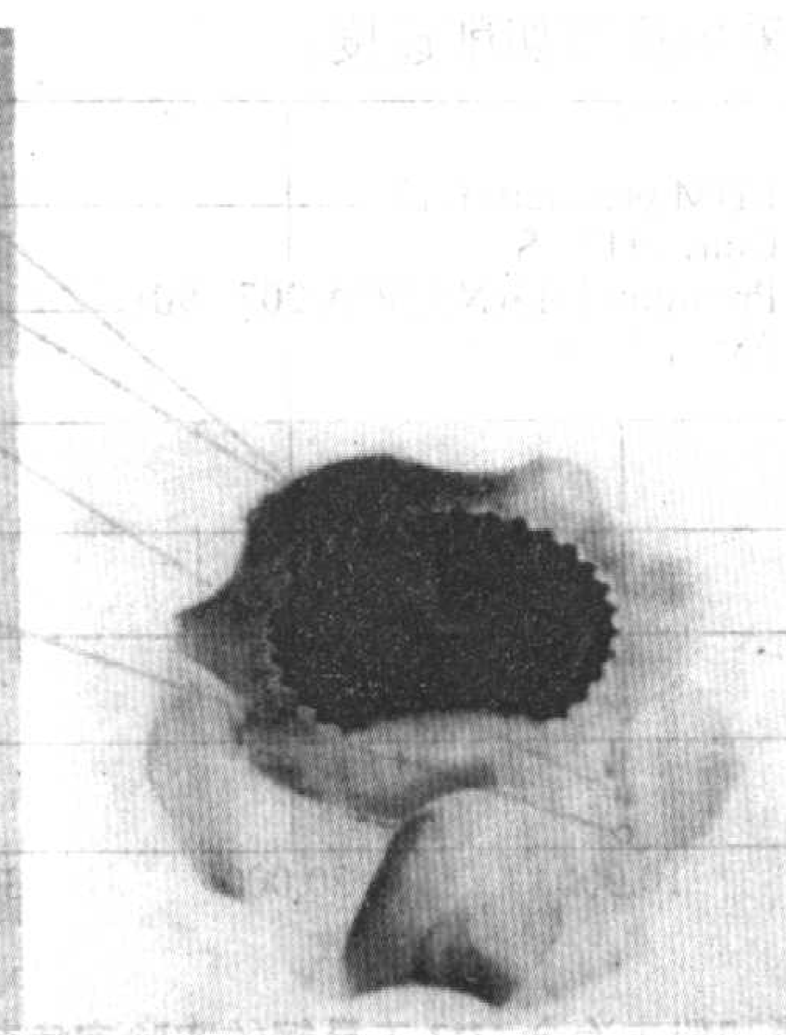
图 6.2-54 粉末冶金工具钢铰刀、丝锥和钻头

2）拉削　拉刀是粉末冶金高速工具钢的另外一项主要应用，因为在拉削难切削材料时，诸如渗碳钢和高温合金，往往可提高工具寿命。一项应用是加工前轮驱动汽车渗碳钢恒速连接毂，需要拉削六个球滚道。图 6.2-55 示连接毂和用于这项加工的拉刀。

在这项拉削应用中，由于球滚道加工以后不能进行切削加工，所以对表面粗糙度和形状公差要求都很高。直径 18 mm 和长度为 185 mm 的拉刀是由 M35 高碳钢（化学组成与 M41 相似）制造的，每把拉刀加工毂的总数为 5 600 个。而用粉末冶金拉刀可拉削 20 000 个零件。这种改进是可能的，因为 M35 拉刀侧面磨损严重，并出现大的切屑瘤，这些都使加工的表面粗糙度差。



(a) 用于在连接毂上加工球道的刀具



(b) 生产了20000个零件的ASP30刀具与生产了5600个零件的常规高速钢刀具的比较

图 6.2-55　拉削应用

像图6.2-56所示的大型拉刀也在用粉末冶金高速工具钢制造。这种拉刀的一项应用是拉削卡车传动齿轮毛坯孔中的渐开线花键。用这种拉刀拉削过长 1 380 mm，直径达 300 mm 的孔。

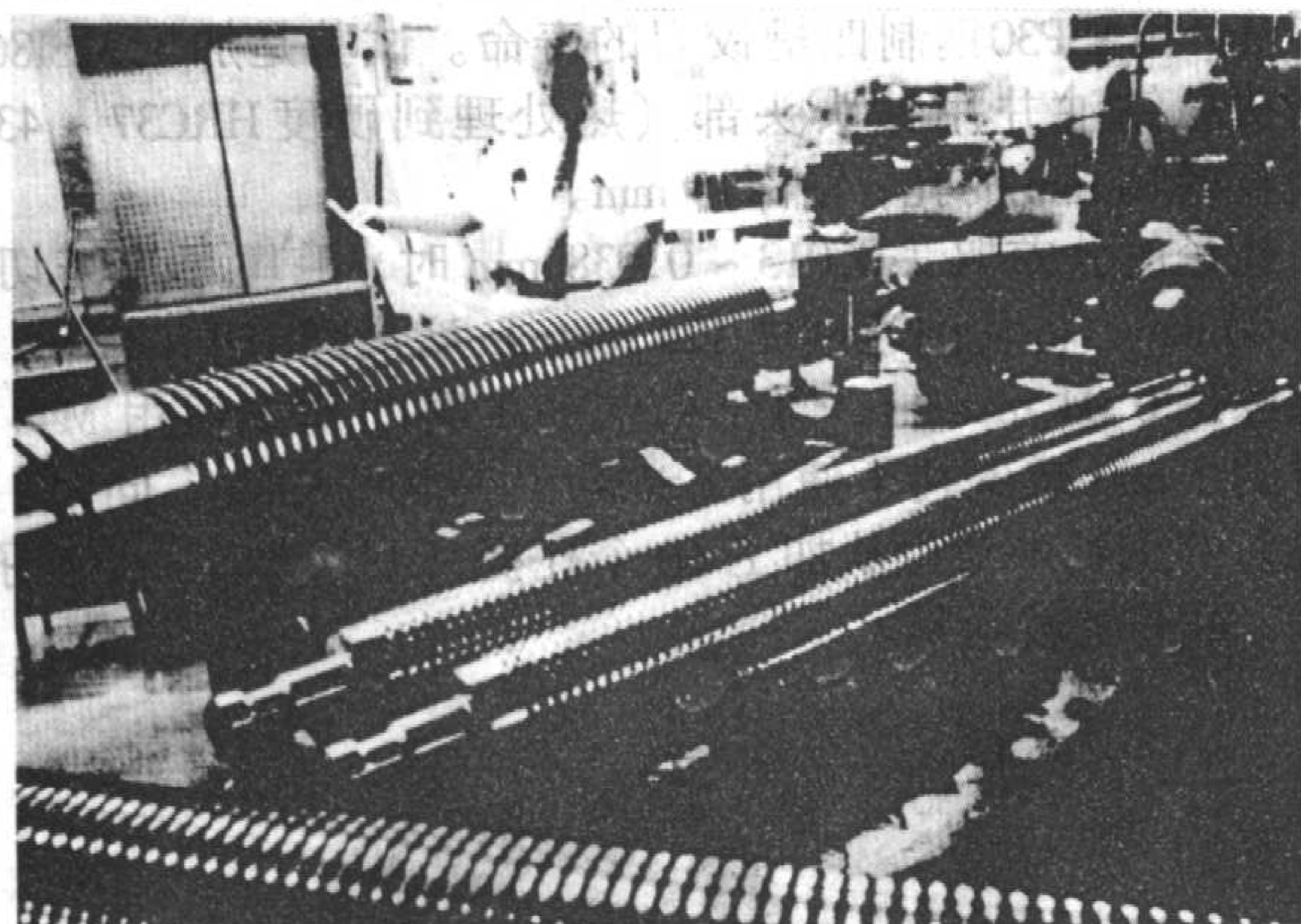


图 6.2-56　用粉末冶金工具钢制造的大型拉刀，用于拉削卡车传动齿轮毛坯中孔内的渐开线花键

3) 齿轮制造　用粉末冶金工具钢制造的齿轮滚刀（图6.2-57），可提高切削速率，可大大降低生产成本。一项应用是滚削瑞典 Lindesberg 市 Volvo 工厂载重卡车和拖拉机差速器的后轴齿轮。对由常规的 AISIM35（HRC65）和 ASP30（HRC67）制造的滚刀进行了比较，两种材料的试验参数如下：

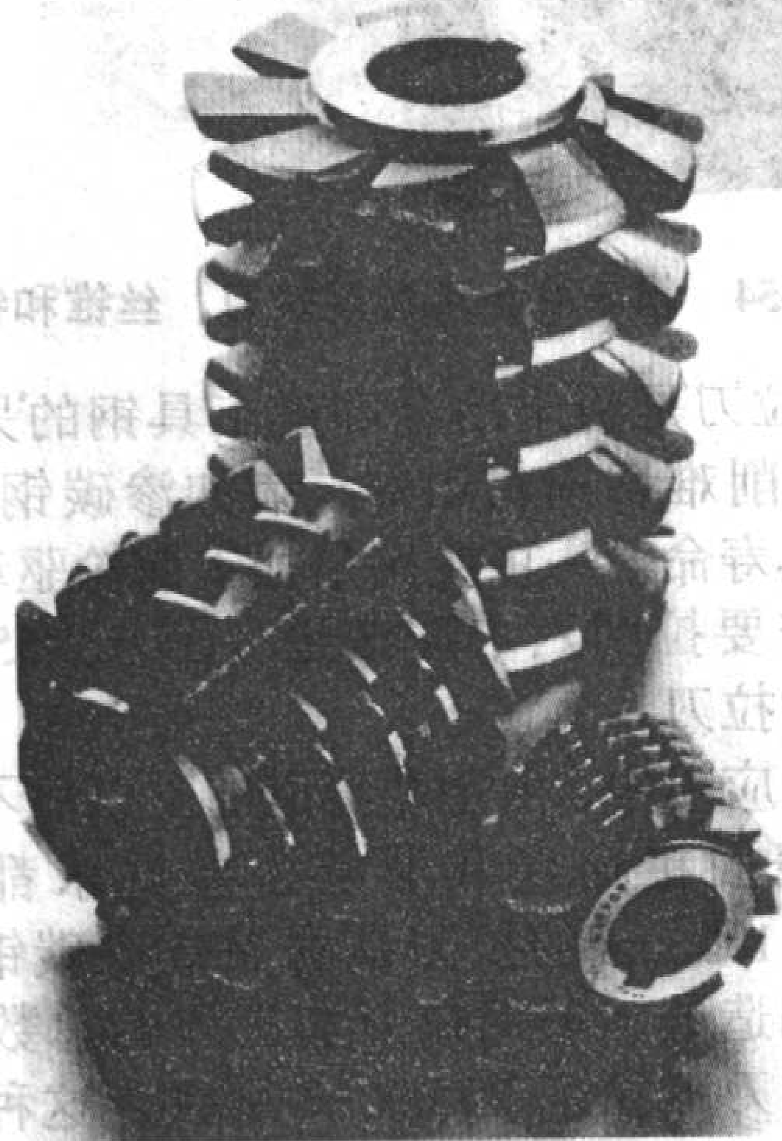


图 6.2-57　粉末冶金工具钢齿轮滚刀

① 滚刀尺寸　直径 152 mm × 直径 50 mm × 长度 205 mm；

② 工件材料　渗碳钢（Fe－0.2C－1Cr－1.2Ni－0.12Mo），硬度为 160～180HB；

③ 切削速度　70 m/min；

④ 主轴速度　150 r/min；

⑤ 粗滚　进刀量 4.24 mm，切削深度 15.0 mm；

⑥ 精滚　进刀量 5.92 mm；切削深度 0.80 mm；

⑦ 冷却剂　切削油；

⑧ 每重磨一次加工的零件个数　20。

生产结果表明，ASP30 制滚刀齿面的侧面磨损（0.44 mm）比 M35 滚刀（0.72 mm）小得多。ASP30 滚刀刃口上很少破碎，而 M35 滚刀却常常发生这种损坏。ASP30 现已成为 Volvo 制造滚刀用的标准钢号。

4) 其他应用　粉末冶金高速钢的其他应用有，用于制造一般的和精密冲裁模具的冲头和凹模；制造冷镦、成形、压制和挤压模具及滚丝模等。优良的耐磨性和韧性，再加上极好的可磨削性，使之是这类应用的理想材料。

图 6.2-58 示粉末冶金工具钢在冲孔方面的一些应用，其中有：

① 冲制钟表用黄铜零件中的细缝；

② 在高碳钢（0.7% C）钢板（240HB）上冲 3 mm 孔；

③ 在厚度 2 mm、硬度 290HB 的碳钢（0.55% C）制链节上冲孔。

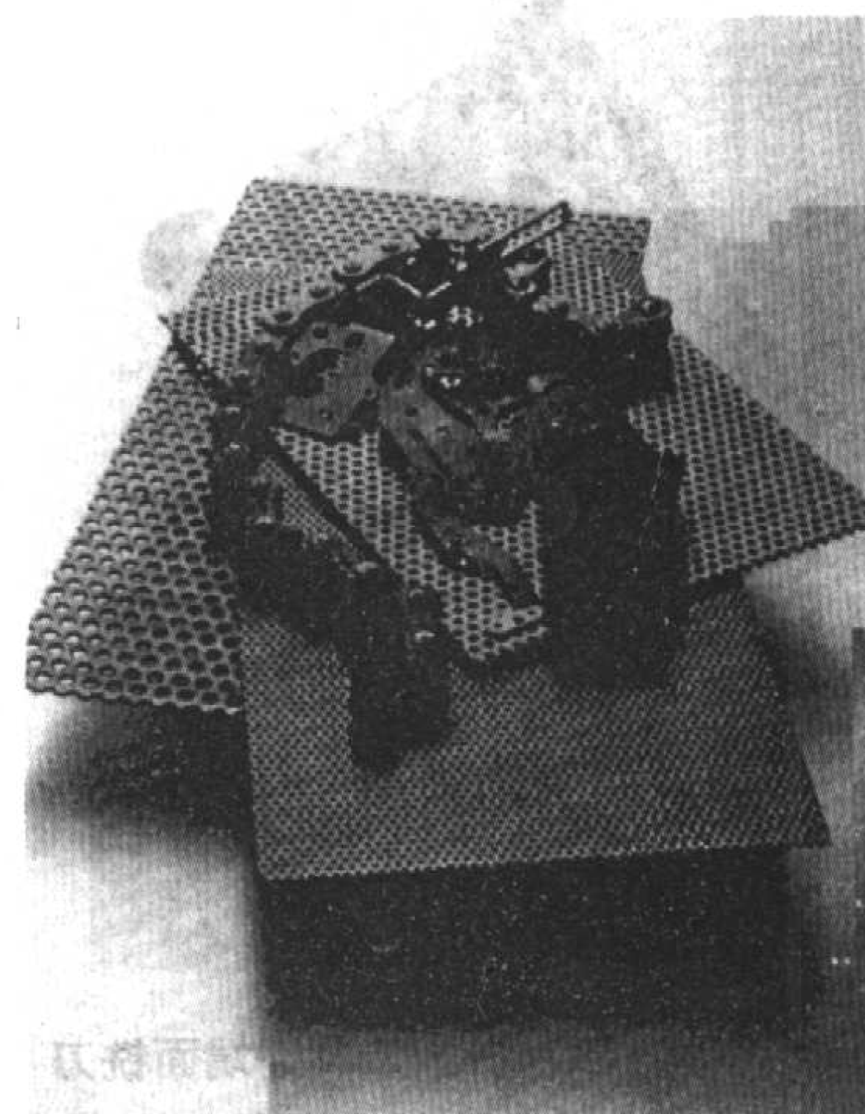


图 6.2-58　用粉末冶金工具钢冲有孔的零件

图 6.2-59 示用粉末冶金工具钢冲裁、成形、挤压或压制

的各种零件。典型应用有：

① 由 18-8 不锈钢制造的手表壳的冲裁；

② 用铁粉压制的电视机显像管屏幕覆盖物；

③ 汽车安全带零件的精冲；

④ 直径 40 mm、厚度公差窄的铝管的反向冷挤压。



图 6.2-59 用粉末冶金工具钢工具生产的零件

图 6.2-60 示用粉末冶金工具钢制造的刀头类型，典型应用有：

① 切削高温合金制造的涡轮叶片；

② 车削淬硬钢：例如 E24（0.4C－19CrNi）。

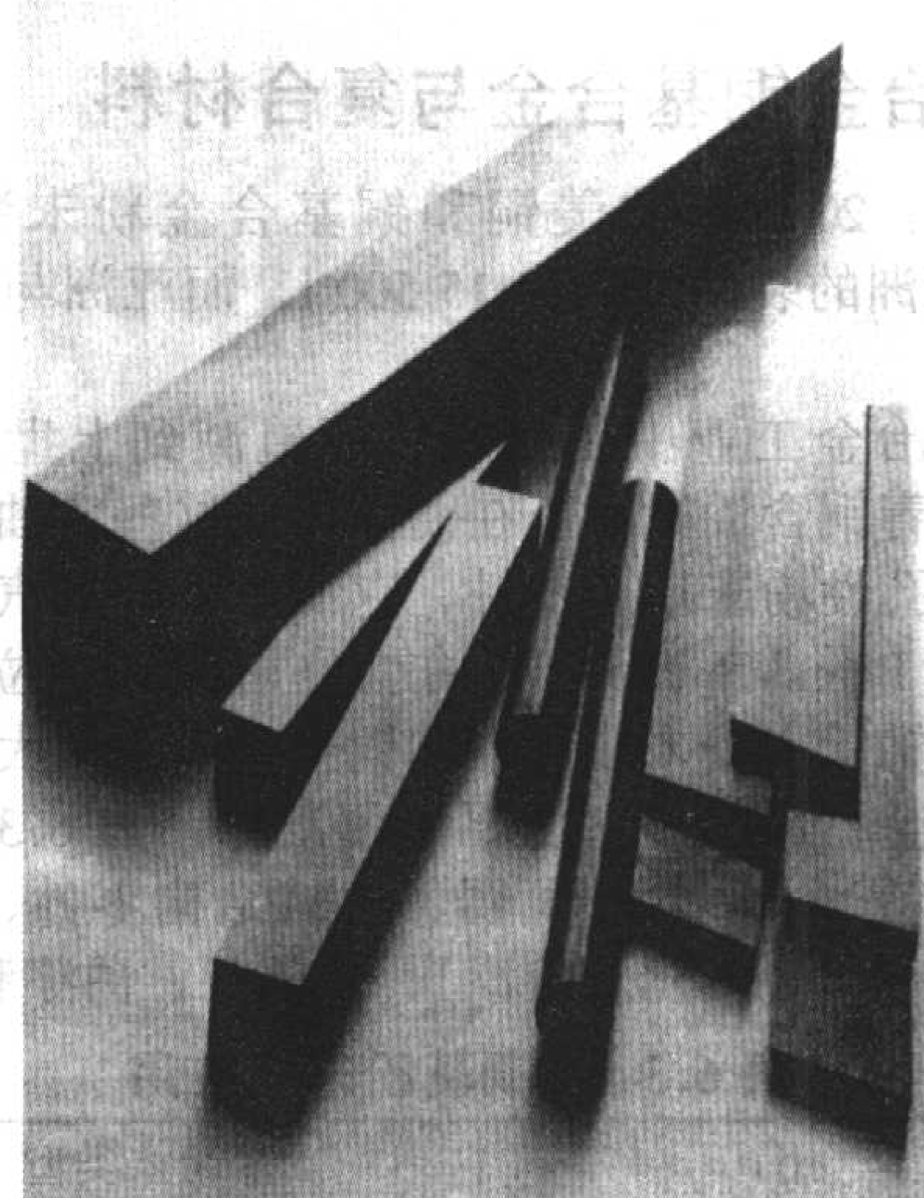


图 6.2-60 用粉末冶金工具钢制造的刀头

编写：曹勇家（钢铁研究总院）

第 3 章　非铁金属基粉末冶金材料

1　粉末冶金铜基合金与复合材料

据统计，2001 年北美铜和铜基合金粉末装运量约为 18 800 t，欧洲的装运量约为 15 500 t，而亚洲与大洋洲约为 12 150 t。

在粉末冶金工业中使用铜，可追溯到上世纪 20 年代。当时多孔性青铜含油轴承正在商品化。这些含油轴承都是最早应用的多孔性粉末冶金零件，它们是由通用汽车公司的研究试验室和 Bound-Brook 含油轴承公司分别独立研制成的。目前，含油轴承占粉末冶金铜和铜合金应用的大部分。铜和铜基粉末冶金材料的其它重要应用汇总在表 6.3-1 中，主要包括摩擦材料、电刷、过滤器、机械结构零件、电工零件、铁粉的添加剂（合金化及熔渗）、催化剂、油漆和颜料等。

表 6.3-1　铜基粉末的应用

应　　用	粉末类型
汽车和机械设备	
轴承和衬套	青铜、铜-铅、铜-铅-锡
制动闸和衬面	铜、黄铜、铜-铅、铜-铅-锡
衬套	青铜
控制板/控制仪器	镍-银
平衡锤	铜-钨
化学和工业应用	
化学催化剂	铜
过滤器	青铜
火焰消除器	青铜
杀菌剂添加剂	铜
土壤改善	铜
阀和泵	铜-镍
涂层与颜料	
防污颜料	铜
导电颜料和塑料	铜、黄铜
装饰性颜料	铜、黄铜、青铜
油漆	黄铜、青铜
机械镀覆	铜、黄铜
喷涂	铜、黄铜
真空镀金属	铜
建筑五金构件	
导电和无火花地板	铜
装饰塑料	铜、青铜、黄铜
家庭用水过滤器	黄铜
锁和钥匙	黄铜、青铜
螺母	黄铜
管子连接元件	铜
电工和电子技术	
电刷	铜
电刷座	锌白铜
触头	弥散强化铜
散热器	铜
印刷线路	铜
半导湾接线柱座	铜，弥散强化铜
电话零件	黄铜，青铜
开关和接触器零件	铜，黄铜
白炽灯	氧化物弥散强化铜
X 射线，微波管零件	氧化物弥散强化铜
润滑剂	
管子连接的抗咬合剂	铜
铜润滑剂	铜
塑料填充金属	铜、青铜
自润滑含油零件	青铜
制造和切削加工	
砂轮粘结剂	铜
铜钎焊料	铜、青铜、黄铜
电火花加工	铜
电化学加工	铜
电阻焊电极	铜、弥散强化铜
军械	
穿甲弹心	铜
引信零件	黄铜
炮弹弹带	铜、黄铜
其他设备和应用	
办公机械	黄铜
硬币、轨道、纪念章	铜-镍合金
无线电子装置	铜
指甲抛光剂	铜
草场和园艺设备	青铜
照相设备	青铜、黄铜、锌白铜

本节简述了铜粉、铜基粉末冶金合金和复合材料的类型、加工工艺和性能，及其主要应用（例如自润滑轴承和过滤器）。

通常，接近理论密度的铜和铜合金粉末冶金结构零件的物理和力学性能与成分相同的铸、锻铜基材料相接近。然而，粉末冶金铜零件密度的变化很大，从典型的自润滑轴承和过滤器的低密度到电器零件的接近理论密度。物理性能和力学性能很大程度上取决于零件的相对密度（即达到理论密度的百分率）。

1.1　铜粉

工业中大批量生产的铜粉纯度达到 99% 以上，生产纯铜粉主要有 4 种方法：

1）雾化；
2）氧化物还原；
3）水法冶金；
4）电解。

上述方法中，目前在美国大规模生产采用的是雾化和氧化物还原工艺。从 20 世纪 80 年代早期美国就不再使用水法冶金和电解法生产铜粉，但是在欧洲、中国和日本仍在使用。

表 6.3-2 是 4 种制造工艺生产的工业铜粉特征的对照表。每一种工艺生产的粉末都有其独特的颗粒形状和表面面积。

兹将 4 种主要方法和相关粉末性能简述如下。

表 6.3-2　工业铜粉的性能

粉末类型	含量（质量分数）/%			颗粒形状	表面面积
	铜	氧	酸不溶物		
电解	99.1 ~ 99.8	0.1 ~ 0.8	0.03 最大	树枝状	中等至大
氧化物还原	99.3 ~ 99.6	0.2 ~ 0.6	0.03 ~ 0.1	不规则多孔状	中等
水雾化	99.3 ~ 99.7	0.1 ~ 0.3	0.01 ~ 0.03	不规则到球形	低
水法冶金	97 ~ 99.5	0.2 ~ 0.8	0.03 ~ 0.8	密实不规则团聚状	很大

（1）雾化

雾化是液态金属从漏包经耐高温的漏嘴流出，用高压气流或液流（如水）将金属液流粉碎成细小的金属液滴，随后凝固成粉状颗粒。雾化的介质、压力和金属液流速度对粒度和颗粒形状有很大影响。气雾化粉末呈球形；水雾化粉末可通过控制喷射流和金属液流之间的相互作用，使其形状从近球形变化到不规则。较高的压力和较低的金属液流速有利于生产细粉，其平均粒度可小于 325 目(45 μm)。

最好是采用水雾化工艺生产铜粉。雾化粉通常经过高温还原（其目的是还原雾化时形成的氧化物）和团聚处理提高粉末的压制性能。表 6.3-3 列出了工业水雾化铜粉的典型性能。

（2）氧化物还原

该工艺是将铜（颗粒状铜屑、电解铜粉、雾化铜粉等）氧化，并将铜氧化物研磨成粉随后在高温下，用固态或气态还原剂还原铜氧化物粉末。还原的铜粉呈粉块状，经破碎制成铜粉。控制铜氧化物和还原铜粉块的研磨程度，就能控制铜粉的粒度。成品铜粉颗粒呈不规则多孔状。控制还原条件可制得具有不同多孔性特征的多孔性铜粉。

表 6.3-3　工业级水雾化铜粉的性能

铜	化学成分/%		性能		筛分析/%				
	氢损	酸不溶物	流动性/s·50 g⁻¹	松装密度/g·cm⁻³	+100	-100 +150	-150 +200	-200 +325	-325
99.65 ①	0.28	—	—	2.65	微量	0.31	8.1	28.2	63.4
99.61 ①	0.24	—	—	2.45	0.2	27.3	48.5	21.6	2.4
99.43 ①	0.31	—	—	2.70	微量	0.9	3.2	14.2	81.7
> 99.1 ②	< 0.35	< 0.2	-50	2.4	< 8	17 ~ 22	18 ~ 30	22 ~ 26	18 ~ 38

① 水雾化加还原。

② 含镁。

颗粒大小、形状和多孔性特征决定了铜粉和制品的压制性能。表 6.3-4 示用氧化物还原工艺生产的工业铜粉的典型性能。

表 6.3-4　氧化物还原法生产的工业级铜粉的性能

铜	锡	石墨	润滑剂	氢损	酸不溶物	松装密度/g·cm⁻³	流动性/s·(50 g)⁻¹	+100	+150	+200	+325	-325	生坯密度/g·cm⁻³	生坯强度/MPa 165 MPa	生坯强度/MPa 6.30 g/cm³
化学成分（质量分数）/%						物理性能		筛分析/%					压制性能		
99.53	—	—	—	0.23	0.04	2.99	23	0.3	11.1	26.7	24.1	37.8	6.04	6.15	—
99.64	—	—	—	0.24	0.03	2.78	24	—	0.6	8.7	34.1	56.6	5.95	7.85①	—
99.62	—	—	—	0.26	0.03	2.71	27	—	0.3	5.7	32.2	61.8	5.95	9.3①	—
99.36	—	—	—	0.39	0.12	1.56	—	0.1	1.0	4.9	12.8	81.2	5.79	221.4①	—
99.25	—	—	—	0.30	0.02	2.63	30	0.08	7.0	13.3	16.0	63.7	—		8.3①
90	10	—	0.75	—	—	3.23	30.6	0.0	1.4	9.0	32.6	57.0	6.32		3.80
88.5	10	0.5	0.80	—	—	3.25	12②	—	—	—	—	—	—		3.6

① 用模壁润滑测量的。

② Carney 流动性。

（3）水法冶金

该工艺是由铜精矿或废铜制取铜粉。用硫酸或氨溶液从这些原料中浸出铜，用过滤法将浸出溶液中的残渣分离除去。浸出液通过铁屑进行沉淀，得到糊状铜粉，通常称为铜泥。将湿铜泥在还原气氛中干燥，然后研磨、分级和合批以达到要求的粒度分布。

水法冶金工艺生产的铜粉粒度细，松装密度低，生坯强度高。但粉末纯度低，尤其铁含量高，故限制了在粉末冶金中的应用。然而，水法冶金法铜粉颗粒呈不规则状且比表面积大，生坯强度高。因此，水法冶金法铜粉适用于摩擦材料领域。

（4）电解

电解铜粉使用的电解液是一种典型的铜离子浓度低而硫酸浓度高的水溶液。这与高阴极电流密度相结合，有利于形成松散粉末沉积物。阳极和阴极都是纯电解铜，阴极的尺寸一般是阳极的十分之一。电解后，要将粉末进行清洗，以除去残存的少量电解液。然后在还原性气氛中进行退火。将还原后的铜粉块研磨、破碎、筛分和按粒度分布要求合批。

电解法生产的铜粉纯度较高，然而，比铜惰性更大的金属杂质也随铜粉一起沉积下来。电解铜粉的形貌为典型的树枝状。通过调整电解工艺，可以生产出松装密度范围很大的铜粉，并且铜粉的生坯强度高。对于要求铜粉松装密度低和比表面积大的特殊应用，可通过往电解槽中加添加剂，以减小粉末树枝臂的厚度。

1.2　铜合金粉

市场上有各种成分的铜合金粉末，主要有黄铜粉、锌白铜粉、锡青铜粉、铝青铜粉和铍青铜粉。铜合金粉末的生产方法有两种：一是铜粉和其他元素粉末（如锡、锌或镍粉）的预混合法，另一种是预合金化法。

（1）预混合法

添加润滑剂或不添加润滑剂的预混合粉末，在烧结过程中形成要求的合金。预混合粉末制成的粉末冶金铜合金中，用量最大的是用于自润滑轴承的锡青铜。典型的青铜成分是90Cu-10Sn，还经常含有1.5%石墨。一些青铜含量低的轴承中加入有一定量铁来替代一些铜和锡。铜-铅和有钢背的Cu-Pb-Sn合金材料，也用预混合粉末生产，用来代替铸造青铜轴承。因为铅不溶于铜，所以不能用预合金化法生产。用在制动器和离合器中的摩擦材料由多种组分组成，诸如铜、铅、锡、铁、石墨、二硫化钼、氧化物等等，只能用预混合粉末制造。

（2）预合金化法

预合金化粉一般是将组份元素熔化形成均匀的合金，然后将熔化的合金雾化成粉末。也可用将预混合粉末进行烧结后再研磨成粉末的方法制取。一些典型的工业预合金粉末如下。

1）黄铜和锌白铜　对于用于生产高密度（>7.0 g/cm^3）制品的预合金化黄铜和锌白铜粉末，一般都是用空气雾化生产的。这些组成的合金熔体表面张力低，粉末颗粒呈不规则状。

工业生产的黄铜和锌白铜粉末有的含铅，有的不含铅。工业生产的黄铜合金的组成为从90Cu-10Zn到65Cu-35Zn。对于广泛用于生产需要后续切削加工的烧结结构零件的是含铅的80Cu-20Zn和70Cu-30Zn黄铜。工业上生产的锌白铜粉末的名义成分是65Cu-18Ni-17Zn，当需要改善切削性时，要添加铅。

2）青铜　预合金化青铜粉末因为颗粒形状近球形和松装密度高，致使零件生坯强度低。这种粉末在结构零件生产中没有得到大量应用。然而，由这种粉末和不规则状铜粉和磷铜粉末的混合粉生产的烧结零件却有高的力学性能。

表6.3-5是典型的工业级预合金化黄铜、青铜及锌白铜粉末的性能。

表6.3-5　典型的黄铜、青铜、锌白铜合金的物理性能

性 能	黄铜 ①	青铜 ②	锌白铜 ①②
筛分析/%			
+100目	2.0max	2.0max	2.0max
-100+200	15~35	15~35	15~35
-200+325	15~35	15~35	15~35
-325	60max	60max	60max
物理性能			
松装密度/g·cm^{-3}	3.0~3.2	3.3~3.5	3.0~3.2
流动性/s·50 g^{-1}	24~26	—	—
力学性能			
于415 MPa下的生坯密度③/g·cm^{-3}	7.6	7.4	7.6
于415 MPa下的生坯强度③/MPa	10~12	10~12	9.6~11

① 名义目数：黄铜，-60目；青铜，-60目；锌白铜，-100目。
② 不含铅。
③ 添加0.5%硬脂酸锂润滑剂。

1.3 粉末压制

铜和铜合金粉末通常采用冷压成形，在闭合压模内用要求的压力通过上下模冲进行压制。在冷压阶段，粉末颗粒彼此机械连接。压坯密度一般是材料理论密度的80%~90%。要求密度较高时，可以采用诸如热压、挤压、热等静压（HIP）及热锻等方法固结。致密化程度取决于一些工艺参数，诸如压制压力，粉末特性、润滑剂的类型和数量等等。下面概述关于铜基粉末的这些基本因素。

压缩性是粉末体在采用的压力下可被压实程度的一种量度，为达到给定的生坯密度所需之压力取决于粉末的粒度分布、材料固有的硬度、润滑剂及压制方法（如像等静压或单轴向压制）。在给定的压制压力下，生坯密度通常是：

1）细颗粒的比粗颗粒的低（表6.3-6）；
2）硬粉末比软粉末的低（图6.3-1）；
3）加润滑剂的较高，但有一最佳加入量（图6.3-2）；
4）等静压制的比单轴向压制的高（图6.3-1）。

表6.3-6　不同粒度铜粉的压制-烧结坯的性能

粒 度 /μm		压制压力 /MPa	压坯密度 /g·cm^{-3}	烧结坯 密度 /g·cm^{-3}	烧结坯 硬度 HRH
铜	2	69	4.95	7.72	29
铜	138	5.54	7.80	38	
	275	6.39	7.95	51	
	414	6.94	8.18	61	
	44-74	69	5.38	6.58	1
		138	6.07	7.04	12
		275	6.88	7.76	31
		414	7.65	7.98	42
铜	2	69	5.06	6.24	26
锡	44~74	138	5.75	6.24	—
		275	6.52	6.34	—
		414	7.01	6.40	33
铜和锡	44~74	69	5.90	6.12	14
		138	6.45	6.18	—
		275	7.25	6.13	—
		414	7.65	6.04	17

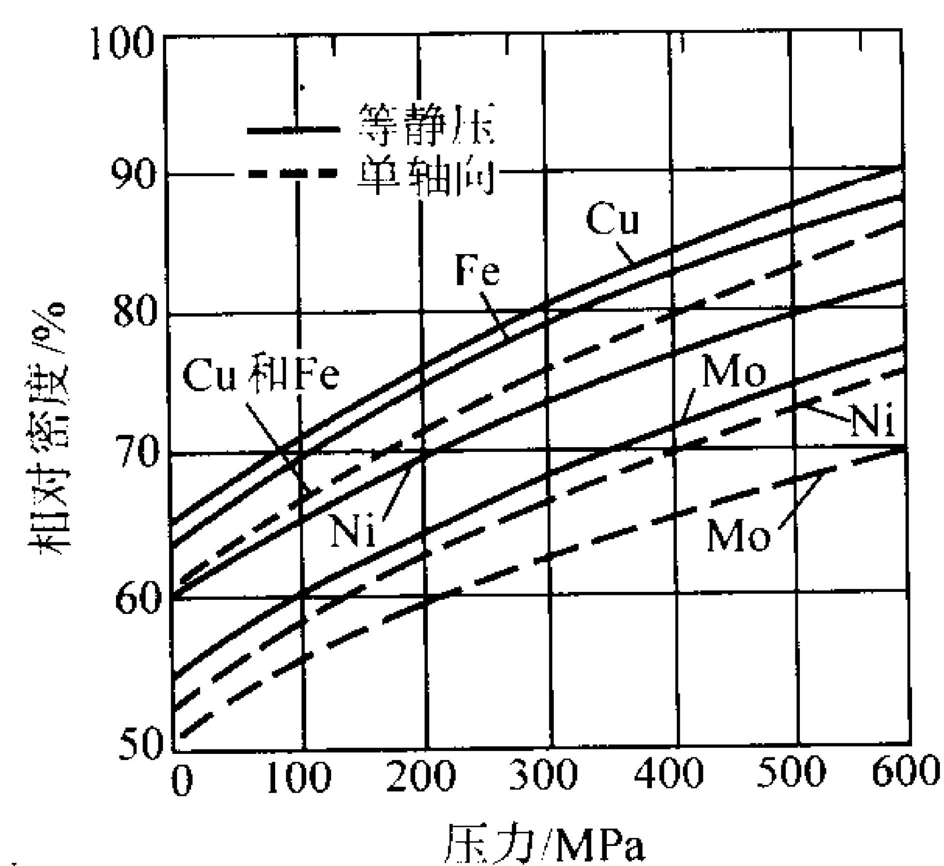


图6.3-1　等静压和单轴向压制压力与密度的关系

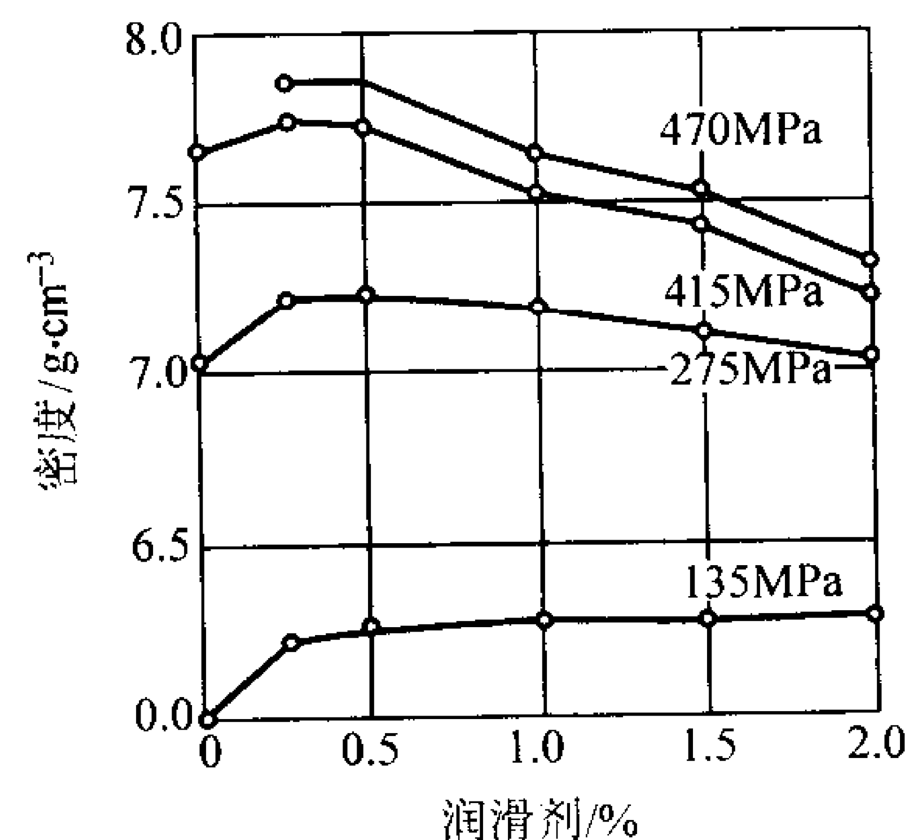


图6.3-2　铜-锡粉混合粉中的润滑剂含量与不同压力下的压坯密度的关系

润滑剂为硬脂酸锌；钢模内径为Φ12.7 mm（粗糙度1.7 μm）；双向压制；压坯高6.35 mm

同铁粉、镍粉和钼粉相比，铜粉比较软，因而对于给定的压制压力，铜粉可以达到较高的生坯密度（图 6.3-1）。表 6.3-7 中概括了铜和铜合金粉的典型压制压力与压缩比（压坯的生坯密度/粉末的松装密度）。表 6.3-7 所示仅仅是标准范围，实际的压制压力决定于所采取的工艺参数。

表 6.3-7　各种铜粉末冶金零件的标准压制压力和压缩比

粉末冶金零件	压制压力/MPa	压缩比
黄铜零件	414～689	2.4～2.6 到 1
青铜轴承	193～275	2.5～2.7 到 1
铜-石墨碳刷	345～414	2.0～3.0 到 1
纯铜零件	206～248	2.6～2.8 到 1

1.4　烧结

为了避免氧化，压制的零件需于高温下在保护气氛中烧结。在烧结过程中，粉末颗粒彼此冶金结合。烧结通常分为 3 个阶段：最初，颗粒间的接触颈开始快速增长，但是粉末颗粒仍保持原貌；在第 2 阶段，烧结体快速致密化，这时孔隙球化，晶粒长大，随后粉末颗粒失去原貌，颗粒之间相互扩散；在第 3 阶段，闭合的球形孔隙开始收缩，致密化速度减慢。

烧结过程中发生这些变化的主要驱动力是，自由表面积减小（固/气界面减小），表面能降低，在表面张力或毛细管力作用下导致晶粒长大和孔隙收缩。在烧结过程中发生的物质迁移，通常是通过以下一种或几种机理进行：

1）扩散流动；
2）蒸发/凝聚；
3）黏性流动；
4）塑性流动。

在大部分类型的烧结中，最重要的烧结机理是扩散，可通过晶格体积，沿着自由表面，或沿着晶界进行。这 3 种扩散都遵守菲克定律，可表述如下：

$$D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

式中，D 为扩散系数；D_0 为材料常数，也叫做跃迁频率；Q 为各种扩散的激活能；R 为气体常数；T 为热力学温度。体积扩散的激活能最大，晶界扩散的激活能较低，表面扩散的激活能最低。

铜的体积扩散系数和表面扩散系数与温度的关系如图 6.3-3 所示。铜的自扩散和一般合金化元素在铜中的扩散激活能和跃迁频率值列于表 6.3-8。晶界扩散系数位于体积和表面扩散系数之间。通常，在金属中沿晶界扩散比较快，因为晶界是结构性的几个原子厚的面缺陷，在 Tm2/3（Tm 是金属熔点）温度下，原子沿晶界的扩散跃迁频率可能比一般晶格原子的跃迁频率大百万倍。由于晶界上的原子迁移率与晶格内的相比非常高，所以在像烧结和固态反应之类冶金过程中，晶界扩散在微观组织变化的动力学中起着决定性作用。

1）活化烧结　是通过减低扩散激活能，增高烧结速率，从而降低烧结温度、缩短烧结时间，或提高烧结体性能，诸如强度、电导率等的一种方法。通过对粉末或压坯进行物理或化学处理，或通过在烧结气氛中添加活性气体，都可以改变烧结速率。

活化烧结时，铜粉颗粒表面有一薄层氧化铜。这一厚 40～60 nm 的氧化物层可改善烧结压坯的性能，如表 6.3-9 所示。氧化铜部分溶解于铜基体内，氧化物膜中氧向铜内扩散，使高度活化的铜表面能够更有效进行烧结。但是，较厚的氧化物层却抑制铜的烧结，这是因为氧化物之间的无限接触过份抵消了活化效能。在铜粉中添加少量氧化铜有类似的活化烧结作用。

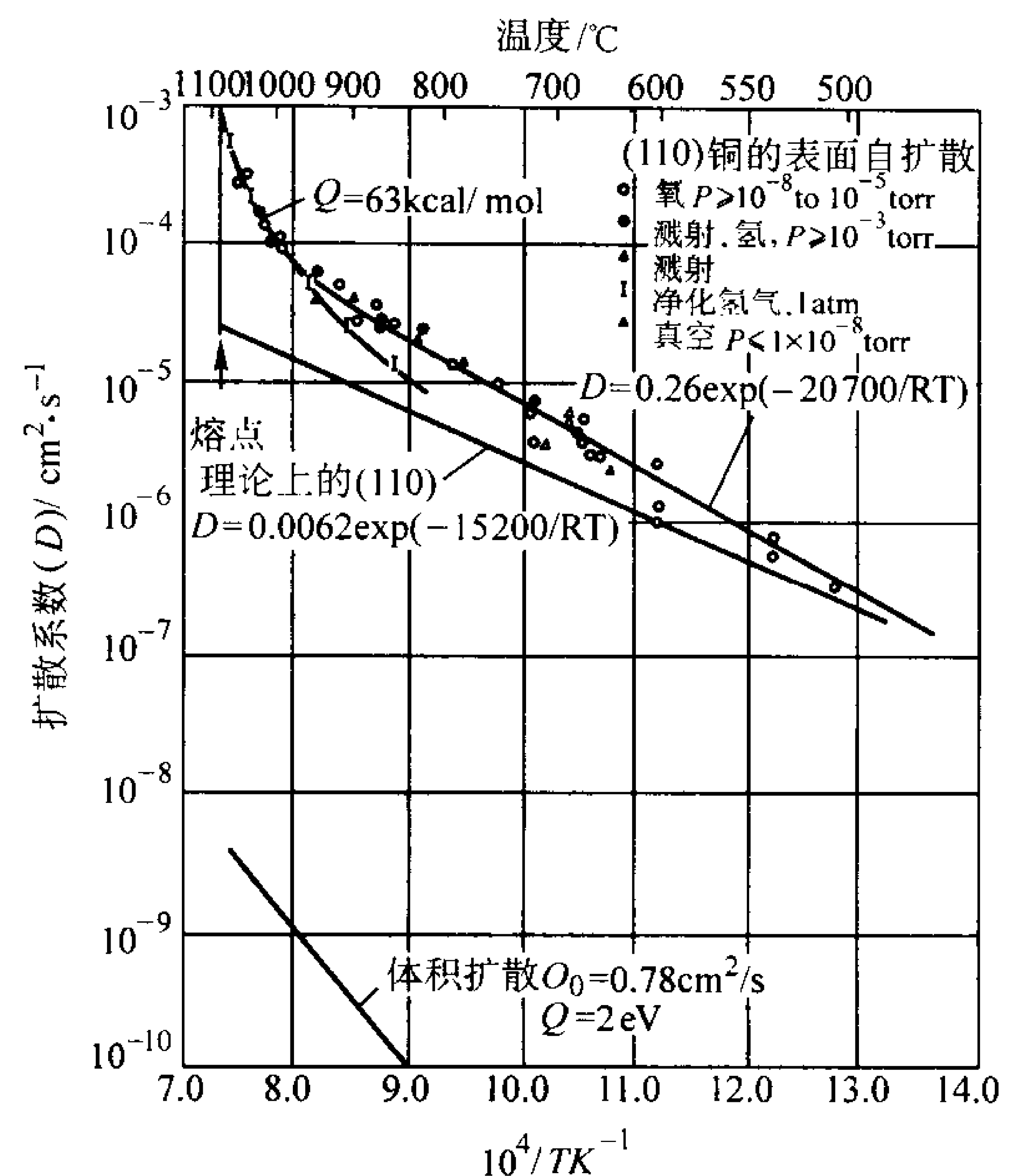


图 6.3-3　铜的体积和表面扩散系数

注：1torr = 133.3 Pa，1atm = 101.3 kPa

表 6.3-8　铜中的扩散常数

扩散元素	体积扩散		表面扩散	
	Dv_0 /$cm^2 \cdot s^{-1}$	Qv/$kJ \cdot mol^{-1}$	Ds_0 /$cm^2 \cdot s^{-1}$	Qs/$kJ \cdot mol^{-1}$
铜（自扩散）	0.6～0.78	211～213	1 000	163
铜中的镍	6.5×10^{-5}	125	—	—
铜中的锡	4.1×10^{-3}	130	—	—
铜中的锌	2.4×10^{-3}	125	—	—
青铜	6×10^{-6}	105	800	49

表 6.3-9　铜粉氧化物层厚度对压制－烧结体强度的影响

粉末上氧化膜的厚度/nm	烧结体的抗拉强度①/MPa
粗铜粉	
0	29
40	51
80	38
120	21.5
160	15.7
200	7.8
细铜粉	
0	120
20	130
60	143
100	137
140	129
180	122
220	114

① 在 4.4 tf/cm² 下压制（1 tf/cm² = 98 MPa）；在氢气保护下，于 600℃烧结半小时。

2）液相烧结　这种方法是，将由两种或多种粉末的混合物压制的压坯，在低于高熔点组分的熔点，但高于低熔点

组分的熔点的温度下进行烧结。在元素粉混合物压坯的液相烧结过程中，如像烧结铜-锡或铁-铜-铁预混合粉时，生成液相。熔体渗入固体颗粒之间，可能导致压坯膨胀。随着熔体渗入，颗粒可能进行重排。在液相流动及颗粒重排的共同作用下，压坯的体积迅速发生变化。

在铜-锡系中，锡熔化并与铜合金化，形成青铜合金，同时压坯胀大。在铁-铜系中，铜熔化并被铁饱和。铜-铁合金扩散到铁骨架中，从而引起铁骨架膨胀。铜的原位就变成了孔隙。

在铜-锡和铁-铜两个系统中，可用添加石墨状碳来改变烧结体的胀大或收缩，控制这些合金系统的尺寸变化。在铜-锡-碳系中，由于组分之间的机械隔离会阻碍烧结，结果，膨胀增大。在铁-铜-碳系中，由于形成铁-铜-碳三元共晶，因此，液相的数量增加，会导致膨胀减小。

3）均匀化（相互扩散） 当涉及到元素粉末混合物的合金化时，烧结工序不仅要增大粉末颗粒间的接触面积和加速致密化，而且还要通过组成的元素粉末颗粒间的相互扩散，使合金组分部分的或全部的均匀化。和致密化一样，烧结时间、烧结温度和粉末粒度都影响合金的均匀化。较细的颗粒通过减小扩散距离，即能大大的加速均匀化。

扩散系数的差异是决定固相或瞬时液线烧结是否能成功应用的决定性参数。相互扩散（均匀化）对致密化的影响决定于粉末混合物内单个元素的扩散系数之间的差异。例如，在 Ni-Co 系统内（$D_{\infty}=D_{Ni}$），相互扩散对致密化的影响非常小。Ni-Co 压坯的收缩性状位于 Ni 压坯和 Co 压坯的收缩性状之间。收缩和浓度之间几乎呈线性关系。因此，这种混合粉的致密化过程和一元系一样，受缺陷-活化物质迁移机理所控制。

在 Cu-Ni 系中（$D_{Cu}>D_{Ni}$），相互扩散的影响要强烈的多，并取决于具有较高扩散系数的成分（铜）是主要还是次要成分。扩散较快者会在原位留下大量孔隙（柯肯特尔孔隙度），从而造成压坯体积膨胀。80%Ni-20%Cu 系统具有较高的相互扩散诱发的孔隙度，而在 20%Ni-80%Cu 系统内扩散产生的孔隙度低。

4）致密化 烧结单一金属粉末的压坯时，其尺寸发生变化。图 6.3-4 示铜粉压坯在烧结过程中的尺寸变化。在初始阶级，随着温度上升，压坯和熔铸铜一样发生膨胀，特别是在高密度压坯中。封闭于孤立孔隙内的气体和气化润滑剂也都会导致压坯膨胀。开始烧结时，压坯开始收缩，在烧结温度峰值，收缩达到最大值。在冷却期间，压坯和熔铸铜一样发生收缩。3个阶段最终的结果通常是，烧结坯收缩和达到较高密度。

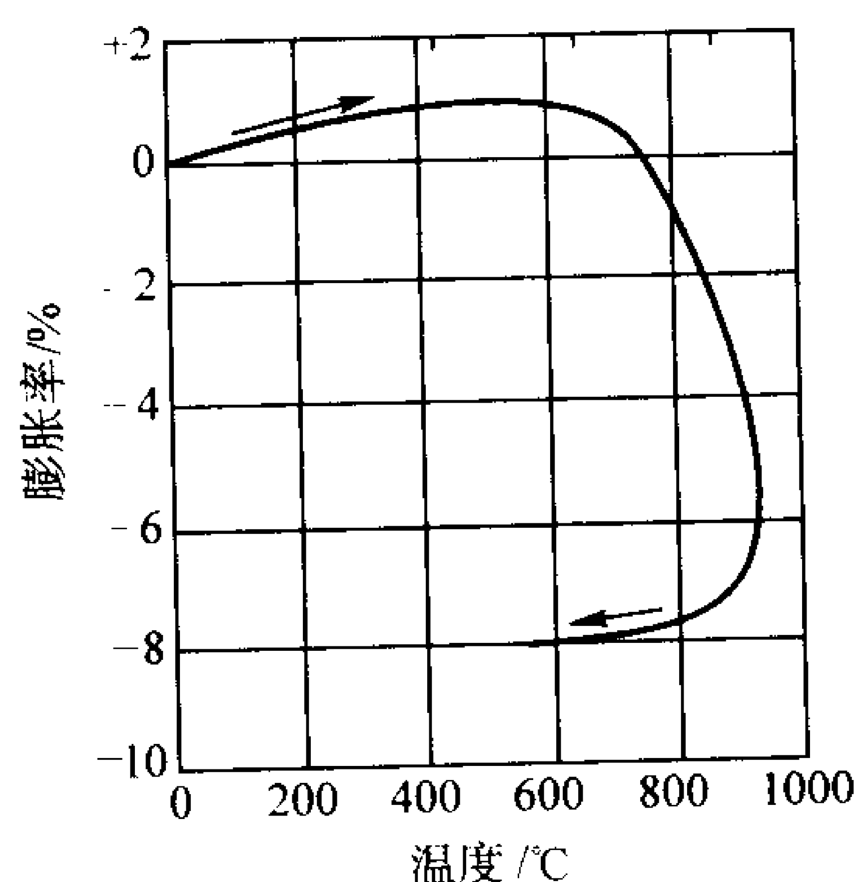


图 6.3-4 −74+43 μm 铜粉压坯烧结时的尺寸变化
于 138 MPa 下压制，以 3.9℃/min 的速率加热到 925℃，然后以相同的速率冷却

烧结过程中，粉末冶金压坯的致密化主要取决于以下因素：

影响致密化的另一个因素是粉末的粒度。图 6.3-6 示由 −105～+75 μm 和 −44 μm 两种粒度的粉末，于 276 MPa 压力下压制的铜粉压坯，在 865℃下烧结后，其烧结体的密度与烧结时间的关系曲线。细粉压坯比粗粉压坯的致密化速度快，烧结 1/2 h 后，细粉压坯的最终密度明显较高。① 烧结温度；

② 烧结时间；

③ 粉末粒度；

④ 压坯的生坯密度（主要决定于压制压力）。

不同合金的典型烧结温度和烧结时间见表 6.3-10。铜合金的烧结温度通常比铁基合金与镍基合金的烧结温度低。在烧结温度和烧结时间不同时，铜压坯的标准烧结收缩率见图 6.3-5。收缩速率起初高，但是随着烧结时间延长，收缩速率减小。对于快速收缩而言，提高烧结温度比延长烧结时间更有效。

表 6.3-10 铜合金与钢的典型烧结温度和烧结时间

材料	温度/℃	时间/min
青铜	760～870	10～20
铜	840～900	12～45
黄铜	840～900	10～45
铁、铁-石墨等	1 010～1 150	30～45
镍	1 010～1 150	30～45
不锈钢	1 095～1 285	30～60

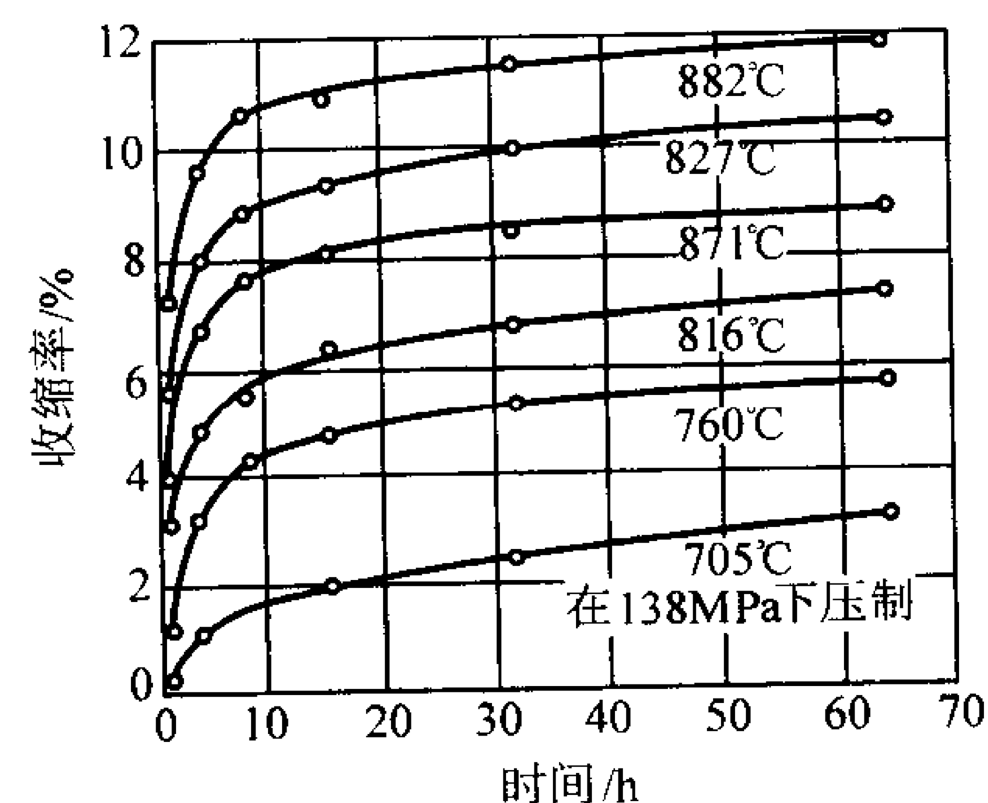


图 6.3-5 由 −75+44 μm 铜粉压制的压坯的线性收缩

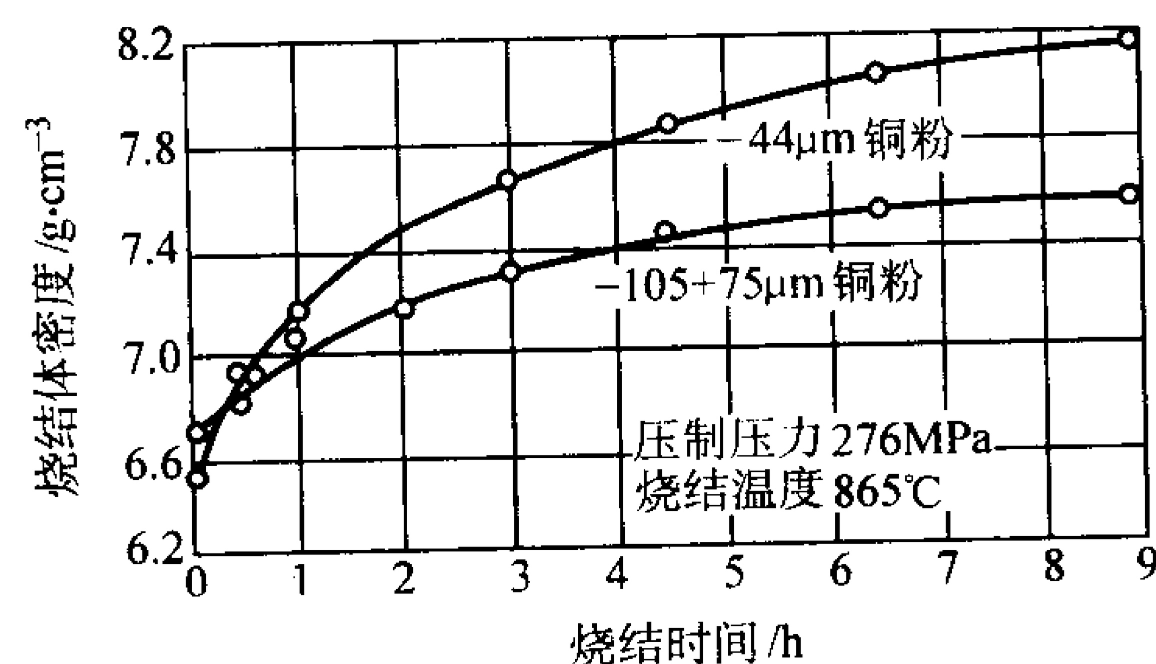


图 6.3-6 电解铜粉压坯的烧结体密度

单一金属粉末压坯的压制压力决定生坯密度。图 6.3-7a、b 示在不同压制压力下，尺寸变化与烧结温度的关系曲线。较高的压制压力将导致较高的生坯密度和烧结体密度，但是烧结收缩或从生坯密度到烧结体密度的变化都较小。如同上述，如图 6.3-7（b）所示，在 550～620 MPa 的较高压力下压制软金属粉末时，可能发生膨胀。这同封闭在孤立孔隙内的气体膨胀有关系。

7

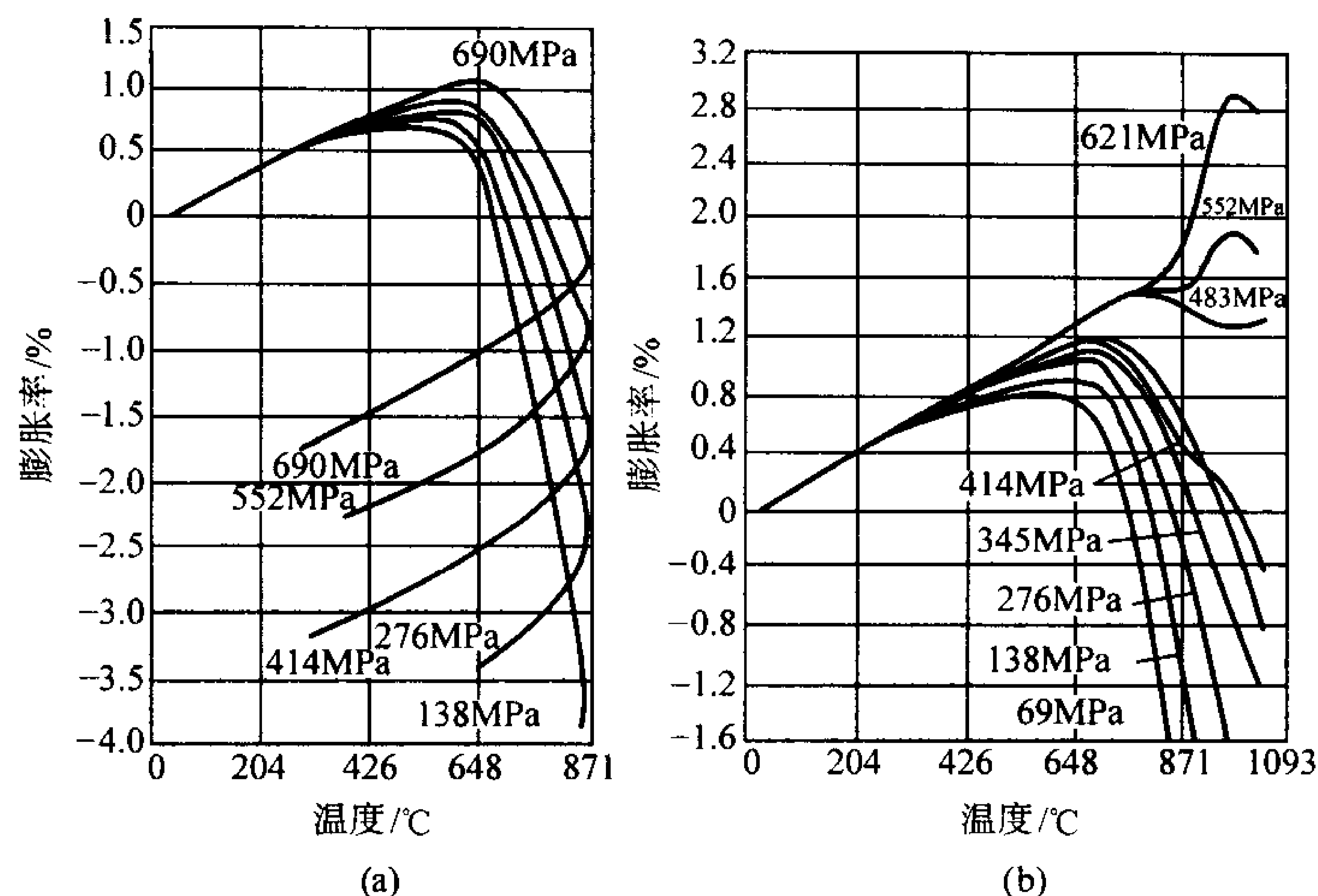


图 6.3-7　在不同压制压力下压制的铜粉压坯的烧结曲线

1.5　铜基合金的性能与应用

1.5.1　纯铜

粉末冶金纯铜零件由于电导率高，主要用于电工和电子技术。此项应用的关键是，使用很纯的铜粉（纯度≥99.95%），或在烧结时使可溶性杂质析出。固溶于铜中的 Fe 低到 0.023%，都会将其电导率减低到纯铜的 86%。如果使用高纯铜粉或烧结时使可溶性杂质析出，则可达到的强度和电导率值见图 6.3-8。

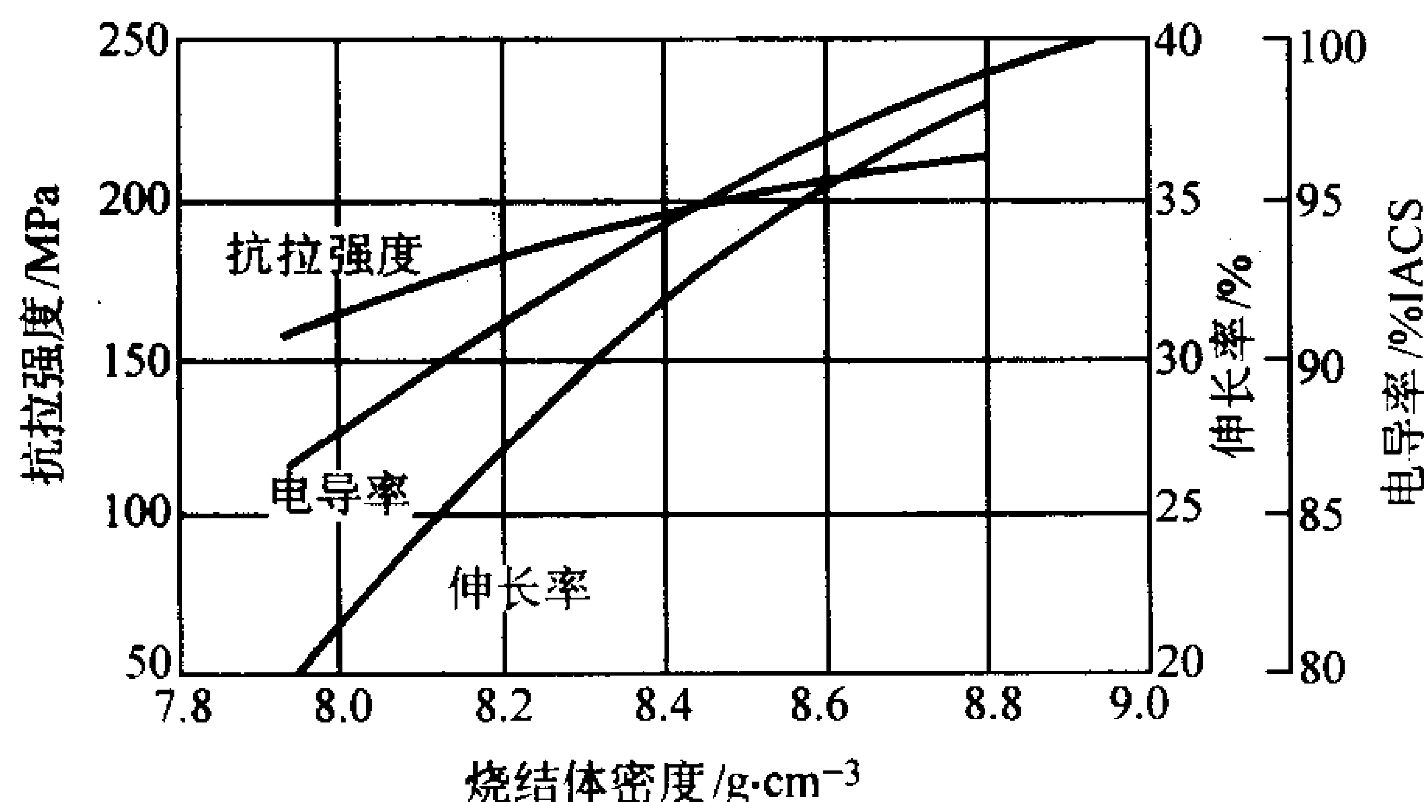


图 6.3-8　粉末冶金铜的密度对电导率和拉伸强度性能的影响

导电性与孔隙度直接相关，孔隙度越高，导电性越小。在中等压力 205～250 MPa 下压制的和在温度 800～900℃下烧结的纯铜零件，其电导率为 80%～90% IACS。在较高温度 930～1 030℃烧结，随后进行复压精整或锻造的粉末冶金铜零件，其电导率可达到或接近熔铸铜的电导率性。

对电导率要求高的纯铜零件，其典型应用有整流子环、触头，校正线圈、鼻锥和麻花形电插销。铜粉还用于接触电阻低、载流容量大和热导率高的铜-石墨组合物。典型应用有电动机和发电机用的电刷、变阻器、开关及载流洗涤设备中的可动零件。

1.5.2　青铜

粉末冶金青铜一般是由元素铜粉和锡粉中加入 0.5%～0.75%的干式有机润滑剂（如硬脂酸或硬脂酸锌）组成的预混合粉制造的。然而，一些要求密度大于 7.0 g/cm³ 者则是用预合金化粉末制造的。同预混合粉末相比，预合金化粉末的屈服强度较高，加工硬化速率快。因此，使预合金化粉末达到给定生坯密度所需的压制压力比预混合的元素粉末要高。预混合的和预合金化的粉末的压制特性的差异对比见图 6.3-9。

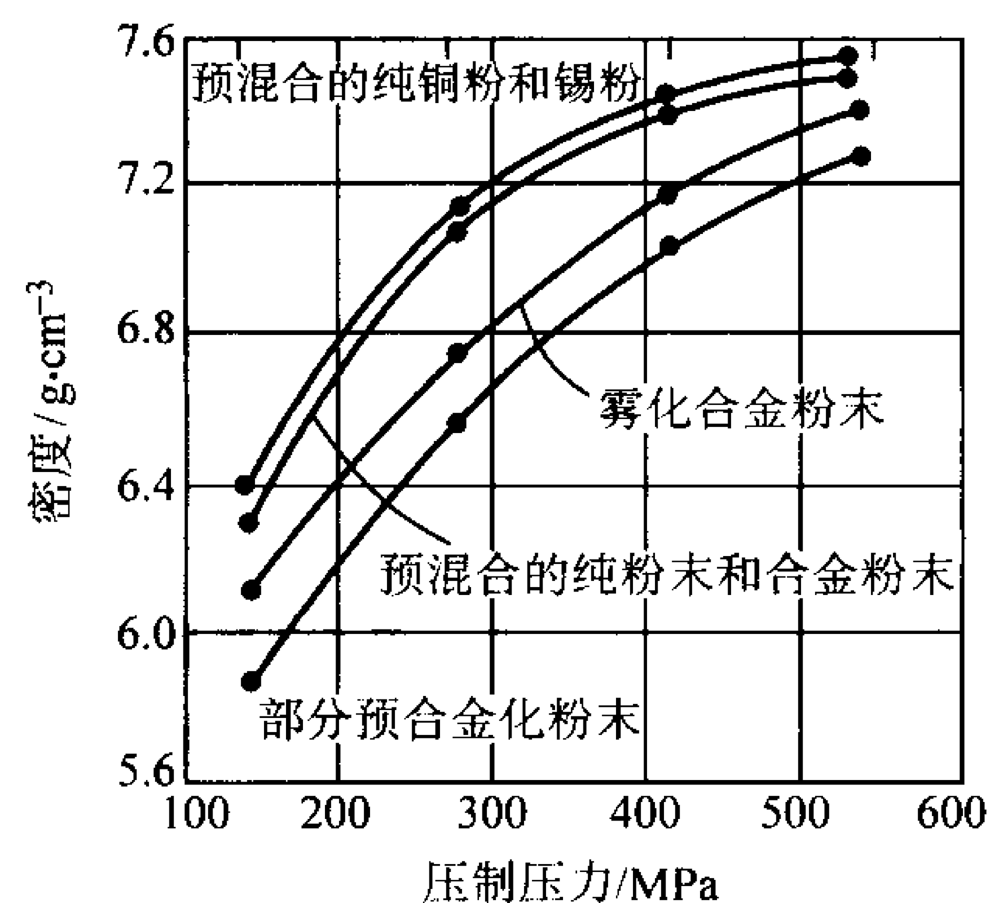


图 6.3-9　预混合和预合金化 90Cu-10Sn 粉末的压制特性

青铜的标准烧结温度范围为 815℃～870℃；在烧结带的总烧结时间是 15～30 min，这取决于选择的烧结温度，要求的尺寸变化，而最重要的是，形成最佳的 α 相晶粒组织。烧结气氛应是保护性的和还原性的，以利于烧结。铜粉颗粒表面的氧化物和氧化锡的还原，有利增高扩散速率。加或不加石墨的 90Cu-10Sn 青铜的强度/密度数据见图 6.3-10。预混合粉系统的烧结尺寸是通过调节烧结时间和/或温度来控制的。

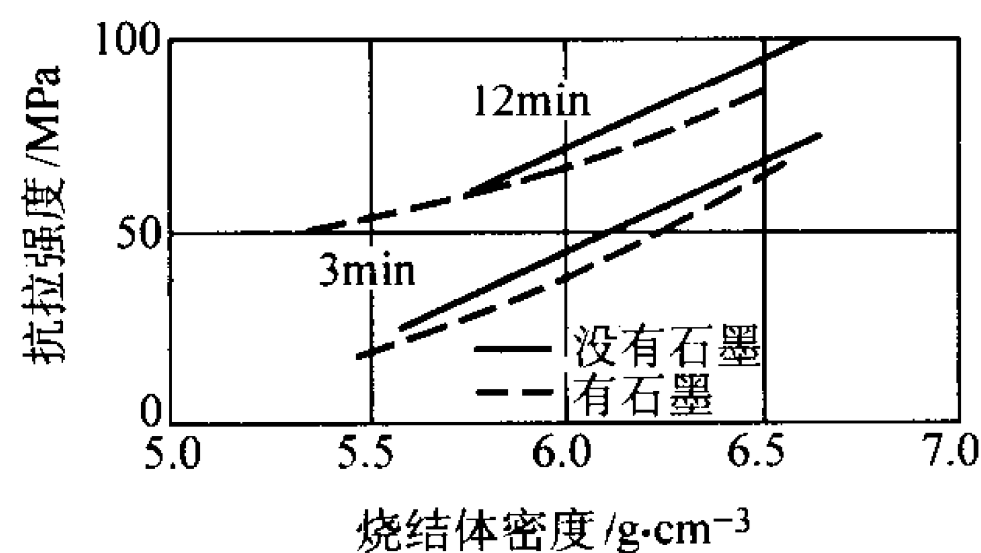


图 6.3-10　密度对铜-锡和铜-锡-石墨压坯的强度的影响

通常，由粗粉组成的铜-锡混合物比由较细粉组成者烧结时膨胀值大。为达到设计尺寸，对混合粉虽进行过试验与调整，但在生产烧结时还需要进行最后调整，才能达到产品的尺寸精度。影响最终产品尺寸精度的因素有组分的物理性能和压坯密度。

1）轴承　每年生产的铜粉大部分用于生产多孔性青铜含油轴承。这些含油轴承都是用压制铜与锡的元素粉末混合粉随后烧结制造的。广泛应用的轴承材料大部分是 90Cu-10Sn 青铜，其中往往加入不大于 1.5%的石墨。所谓的低青铜轴承中含有不同数量的铁。加入铁虽使轴承性能有所降

低，但可降低轴承的生产成本。

青铜粉末的压制压力约为 140 ~ 415 MPa。在连续网带炉内，烧结一般是于 815 ~ 870℃ 范围内的烧结温度下保温 3 ~ 8 min。常用的烧结气氛是分解氨或吸热型煤气。为了获得可重复的烧结结果，重要的是精心控制烧结的温度和时间，因为它们都影响均匀化过程的动力学，后者又决定了烧结过程中发生的尺寸变化。为了提高尺寸精度，大部分轴承都要进行精整，通常精整压力范围为 200 ~ 500 MPa。市售的轴承分为干或含浸油的，用真空浸渍法可使轴承材料的孔隙中充满油。大部分普通含油轴承，干密度范围是 5.8 ~ 6.6 g/cm^3，含油轴承的密度范围是 6.0 ~ 6.8 g/cm^3。这个密度范围相当于轴承材料的孔隙度为 25% ~ 35%（体积分数）。

大部分轴承的形状是简单的或是带凸缘的套筒状，有一些外部表面为球形的。其尺寸范围是直径 0.8 ~ 75 mm。烧结青铜含油轴承的一般应用见表 6.3-11。

表 6.3-11　烧结青铜含油轴承的应用（分马力电动机）

汽车零件	**农场和草坪设备**
起动机	拾棉花机
照明发电机	剪草机
油泵和水泵	绳锯切割机
风挡刮水器	链锯
防护罩和窗玻璃提升器	
加热器	**电子消费品**
空调器	电唱机
电动天线	自动换盘片器
电动座椅调节器	磁带录音机
家用电器	**商务机械**
洗盘机	打印机
衣服干燥机	计算机
洗衣机	复印机
缝纫机	
真空除尘器	**工业设备**
电冰箱	纺织机
食品搅拌机	包装机
	电扇
农场和草坪设备	手提电动工具
拖拉机	钻床
联合收割机	锯床

2）过滤器　过滤器是多孔性粉末冶金零件的主要应用之一。由金属粉末制造过滤器的主要原因是，其能够精确控制孔隙度与孔径。大部分非铁金属过滤器生产厂家都选用严格控制粒度的雾化球形粉末，以便生产的过滤器的孔径位于所要求的范围之内。过滤器的有效孔径一般为 5 ~ 125 μm。

锡青铜是最广泛使用的粉末冶金过滤器材料，但是也使用锌白铜、不锈钢、铜-镍-锡合金及镍基合金。粉末冶金青铜材料与其它多孔性金属相比，主要好处是价格低廉。多孔性粉末冶金青铜过滤器的抗拉强度为 20 ~ 140 MPa，并具有相当高的延性，伸长率高达 20%。另外，粉末冶金青铜的耐腐蚀性和组成相同的熔铸青铜一样，因此，可用于各种不同的环境。

青铜过滤器通常是用球形青铜粉末重力烧结法制造的，而球形青铜粉末以雾化法生产，成分一般为 90% ~ 92% Cu 和 8% ~ 10% Sn。由雾化青铜粉制造的过滤器，其烧结体密度为 5.0 ~ 5.2 g/cm^3。为了生产具有给定的最大孔径与最高透过性的过滤器，必须采用颗粒大小相同的粉末。

用于制造青铜过滤器的粉较粗，也可通过将铜丝切成一段段之后滚磨来制造，但这种方法应用有限。用切成一段段的镀锡铜丝制造的青铜过滤器，其含锡量为 2.5% ~ 8%，其烧结体密度为 4.6 ~ 5.0 g/cm^3。这种过滤器使用范围有限。

烧结时，过滤器略有收缩，约为 8%。为避免过量收缩，由细粒度粉末制造过滤器，需要采用较低的烧结温度，一般在 815℃左右。由于烧结时收缩，过滤器必须设计成轻微带梢的，以便过滤器脱模。

图 6.3-11 示各种粉末冶金青铜过滤器。这类过滤器用于过滤气体、油、致冷剂和化学溶液。它们已用于宇宙飞船的流体系统除去小到 1 μm 的颗粒。可用青铜隔膜来分离液体或未乳化的液体混合物中的空气。只有能够润湿孔隙表面的液体才能通过多孔性金属零件。

3）青铜结构零件　鉴于青铜的耐腐蚀性和耐磨性，对于结构件应用，常常选用粉末冶金青铜零件。它们的制造方法一般与含油轴承一样。青铜结构零件的标称组成（CT-1000）见表 6.3-12，标准性能见表 6.3-13。

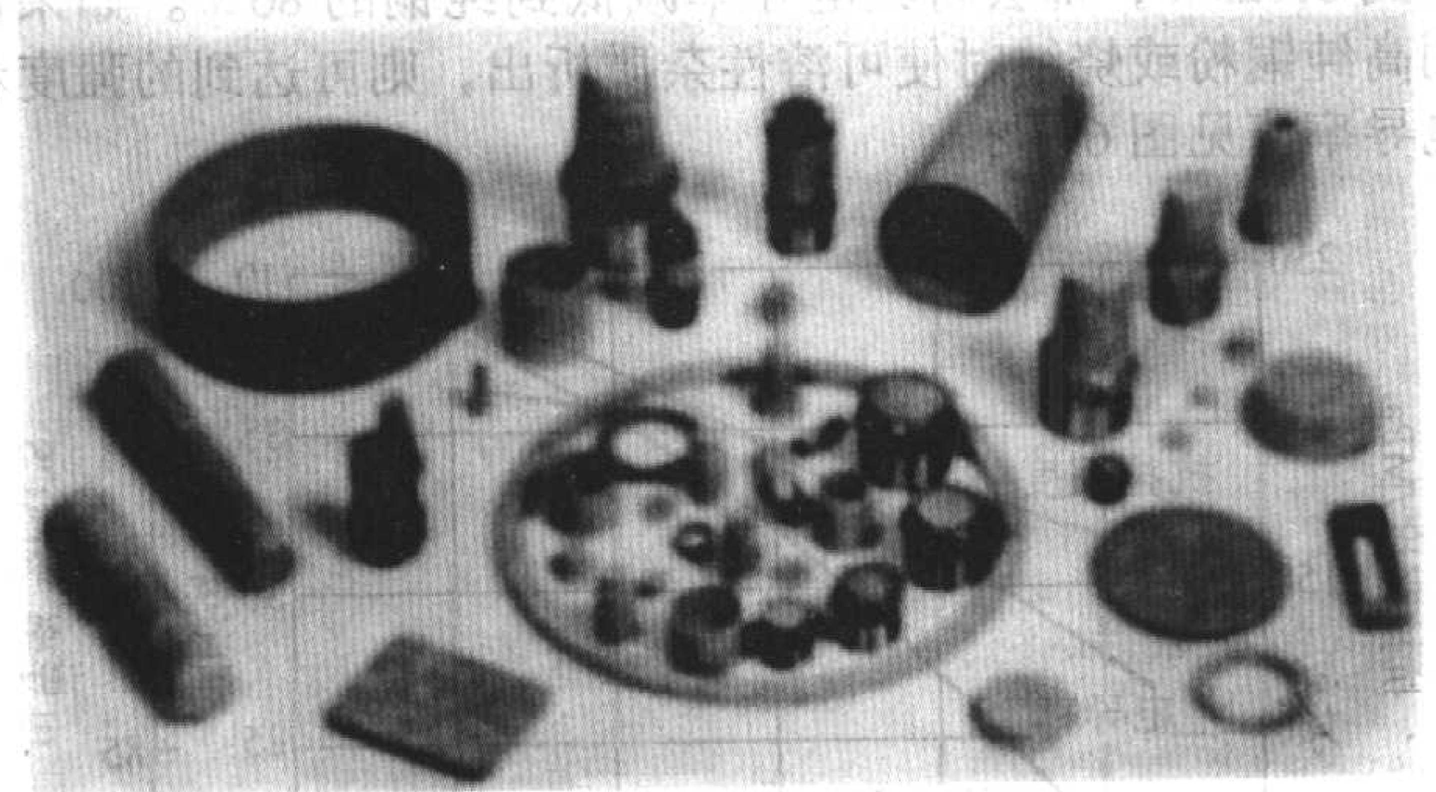


图 6.3-11　各种粉末冶金青铜过滤器

表 6.3-12　铜基粉末冶金结构材料（黄铜、青铜、锌白铜）的组成

材料牌号	化学成分（质量分数）/%				
	Cu	Zn	Pb	Sn	Ni
CZ-100	88.0 ~ 91.0	余量	—	—	—
CAP-2002	88.0 ~ 91.0	余量	1.0 ~ 2.0	—	—
CAP-2002	77.0 ~ 80.0	余量	1.0 ~ 2.0	—	—
CZ-300	68.5 ~ 71.5	余量	—	—	—
CZP-3002	68.5 ~ 71.5	余量	1.0 ~ 2.0	—	—
CNZ-1818	62.5 ~ 65.5	余量	—	—	16.5 ~ 19.5
CNZP-1816	62.5 ~ 65.5	余量	1.0 ~ 2.0	—	16.5 ~ 19.5
CT-1000	87.5 ~ 90.5	余量	—	9.5 ~ 10.5	—

注：用计差法求出的其他元素含量不大于 2.0%，其中包括为了特殊的目的，加入的其他微量元素。

各种粉末冶金青铜结构零件，通常用于汽车离合器、复印机、外装马达和喷漆设备。

表 6.3-13　铜基粉末冶金结材料的性能（黄铜、青铜、锌白铜）

材料牌号①	标准值									
	最小屈服强度	极限抗拉强度	0.2%屈服强度	伸长率 25 mm 内	杨氏弹性模量	横向断裂强度	夏氏无缺口试样冲击强度	密度	压缩屈服强度	表观硬度
	MPa	MPa	MPa	%	GPa	MPa	J	g·cm⁻³	MPa	HRH
CZ-1000-9	62	124	65	9.0	52	270	②	7.60	②	65
CA-1000-10	70	138	76	10.5	69	315	②	7.90	②	72
CZ-1000-11	75	159	83	12.0	②	360	②	8.10	②	80
CZP-1002	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②
CZP-2002-11	75	159	93	12.0	69	345	38	7.60	103	75
CZP-2002-12	83	207	110	14.5	83	480	76	8.00	110	84
CZ-3000-14	97	193	110	14.0	62	425	31	7.60	83	84
CZ-3000-16	110	234	131	17.0	69	590	51.5	8.00	90	92
CZP-3002-13	90	186	103	14.0	62	395	②	7.60	②	80
CZP-3002-14	97	217	115	16.0	69	490	②	8.00	②	88
CNZ-1818-17	117	234	140	11.0	75	500	32.5	7.90	172	90
CNZP-1816	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②
CT-1000-139（复压）	90	152	110	4.0	38	310	5.4	7.20	186	82

①　后缀数字表示最小的屈服强度 ksi 值。
②　补充的数据将列于 MPIF 以后版本的标准 35 中。

1.5.3　黄铜和锌白铜

与青铜结构零件不同，黄铜、铅黄铜及锌白铜制作的零件都是由雾化的预合金化粉末生产的。需要进行后续切削加工时，使用含铅的材料。

通常，合金粉末中要加入 0.5%～1.0%润滑剂。硬脂酸锂在烧结时有净化和除垢作用，特别适于作为润滑剂。然而，普遍采用的是双润滑系统，诸如硬脂酸锂与硬脂酸锌，因为这可将过量硬脂酸锂导致的表面锈蚀减小到最小限度。添加润滑剂的粉末在压力 207 MPa 下可压制到 75%理论密度，在压力 415 MPa 下可压制到理论密度的 85%。

黄铜和锌白铜压坯通常在保护气氛中进行烧结。分解氨、吸热型煤气及氮基气氛是常用的保护气氛。烧结温度范围取决于合金成分，为 815～925℃。为了避免压坯的变形和/或爆皮，烧结温度应该不超过合金的固相线温度。通过多次压制与烧结，合金的屈服强度和硬度可接近相应铸锻合金的水平。为了在烧结过程中将锌的损耗减低到最小，也是为了适当地除去润滑剂，采用了保护性烧结舟装置。

除了青铜轴承以外，黄铜和锌白铜是粉末冶金结构零件应用最广的材料。典型应用有碰簧销的金属构件、门锁体，照相机的快门零件，定时系统的齿轮、凸轮和促动杆，小型发电机的传动装置，装饰的饰物和圆形浮雕。在许多应用中，材料的耐蚀性、耐磨性和美学外观起着重要作用。

1.5.4　铜镍合金

为了造币和耐腐蚀应用，开发了组成为 75Cu-25Ni 和 90Cu-10Ni 的粉末冶金铜-镍合金。于压力 772 MPa 下压制 75Cu-25Ni 合金粉时，生坯密度可达到其理论密度的 89%。在 1 090℃，于分解氨中烧结后，伸长率为 14%，表观硬度为 20HRB。在压力 772 MPa 下复压后，可将密度增高至理论密度的 95%。这种合金的颜色与不锈钢一样，并可抛光到十分光亮。在同样的压制和烧结条件下，90Cu-10Ni 合金的最终密度可达到理论密度的 99.4%。它具有鲜明的青铜色，并可抛光到十分光亮。

一种生产硬币、徽章和奖章的方法是，将含 75% Cu 与 25% Ni 粉的混合粉末和硬脂酸锌润滑剂相混合，然后进行压制、烧结、整形和再烧结，制成适于冲压的坯料。坯料由高纯度材料制造，比轧制的坯料软，可在较低的压力下进行精压，浮雕花纹可达到较大的深度，同时模具的磨损较小。

另外一种方法是，将有机粘结剂与铜粉或铜-镍粉末相混合，然后轧制成“生”带坯。将铜带和铜-镍带压制在一起形成叠层带材，然后，冲裁成坯料。将坯料在氢气中加热，以除去粘结剂，并将材料进行烧结。“生”坯料的密度很低（理论密度的 45%），但精压后可将密度增加到理论密度的 97%。压制后，将坯料进行退火，以改善其延性和可精压性。

1.5.5　铜铅合金

铜和铅彼此只有有限固溶度，用一般铸锭冶金法很难形成合金。铜粉与铅粉的混合粉的冷压制性能极好。在压力低至 76 MPa 下，都可压制到高达 80%理论密度的密度，烧结后，可在低达 152 MPa 的压力下进行复压，制成基本上无孔隙的轴承材料。

有时用带钢背的铜或铜-铅-锡粉末冶金材料取代铸造青铜轴承。它们是用在钢带上将粉末铺到预定厚度，然后烧结、轧制到理论密度，再次进行烧结和退火生产的。最终产品的残余孔隙度约为 0.25%。可将这种双金属带材切割成适当尺寸的坯料、成形、钻油孔、切削加工出适当形状的油沟槽。这些材料包括：Cu-25Pb-0.5Sn，Cu-25Pb-3.5Sn，Cu-10Pb-10Sn 和 Cu-50Pb-1.5Sn 合金。

1.5.6　铜基摩擦材料

烧结金属基摩擦材料应用于通过摩擦进行传动（离合器）或使运动减速与停止（制动器）。在这些应用中，机械能转换成了摩擦热，然后被摩擦材料吸收和消散。铜基材料由于热导率高，因此是首选材料。对于中等至重载的干式摩擦用途，开发了成本低的铁基材料。

大部分摩擦材料都是由铜粉和其他金属粉末、固体润滑剂、氧化物及其他组分的混合物生产的。这些组分都互不相溶，只能用粉末冶金法制作。一些常用铜基摩擦材料的组成见表 6.3-14。混料时要注意防止组分偏析。必须选用比表面积大的细金属粉末，作为强度高的与热导性好的合金基体。混合粉末的压制压力范围为 165～275 MPa。

表 6.3-14　湿式和干式铜基摩擦材料的组成

国家	组成（质量分数）/%							应用
	Cu	Sn	Fe	Pb	石墨	MoS_2	其他	
前苏联	65～80	7～9	4～7	5～10	3～8	—	2～4SiO_2	湿，干
	70	9	4	6	4	—	3SiO_2，3 石棉	湿
	60	10	4	5	4	—	9 石棉，8 电木粉	湿
东德	81.5	4.5	—	5	4	—	5 高铝红柱石	湿
	余量	—	—	5	12	—	8MgO；5 Ti	湿、干
美国	60～75	4～10	5～10	—	3～10	3～12	2～7 SiO_2	干
	52.5	—	—	7.5	—	—	5SiO_2；15Bi	湿
	72	4.7	3.3	3.5	8.7	1.4	1.9SiO_2；0.2Al_2O_3	湿、干
	72	7	3	6	6	—	3SiO_2；4MoO_3	干
	62	7	8	12	7	—	4 砂子	干
	74	3.5	—	—	16	—	2Sb；4.5SiO_2	干
英国	余量	3～10	5～10	1～10	0.8	≤4	1.5～4SiO_2	湿
西德	67.7	5.1	8	1.5	6.2	5	2.5SiO_2；3Al_2O_3	干
	余量	4～15	5～30	—	20～30	—	3～10Al_2O_3	湿
瑞典	68.5	5.2	4.5	1.8	6.5	≤4	3.3SiO_2；3Al_2O_3	湿、干
	68.5	8	4.5	3	6	6	4SiO_2	湿、干
意大利	68	5.5	7	9	6	—	4.5SiO_2	湿、干
奥地利	68	5	8	1.5	6.2	≤3	2.5SiO_2；3Al_2O_3	湿
	54.4	0.8	3.7	21.4	19	—	0.5S；0.04Mn	干

离合片的生产方法是：将未烧结的摩擦片放在镀铜的钢背上，然后摞放在钟罩式烧结炉内进行烧结，烧结的同时在垂直摩擦片方向加压。烧结是在保护气氛中进行的，烧结温度为 550～950℃。一般烧结时间为 30～60 min。为了保证零件的尺寸精确和表面平行度，烧结的零件一般需进行切削加工。

通常将摩擦元件钎接、焊接、铆接或机械固定在支撑的钢背上。也可通过加压把他们直接与组件结合在一起。

金属基摩擦材料的工作条件可以分成干式/湿式，轻/中等/重负载。图 6.3-12 示摩擦材料的一些典型应用和相应的工作条件。铜基摩擦材料元件的一些例子见图 6.3-13。

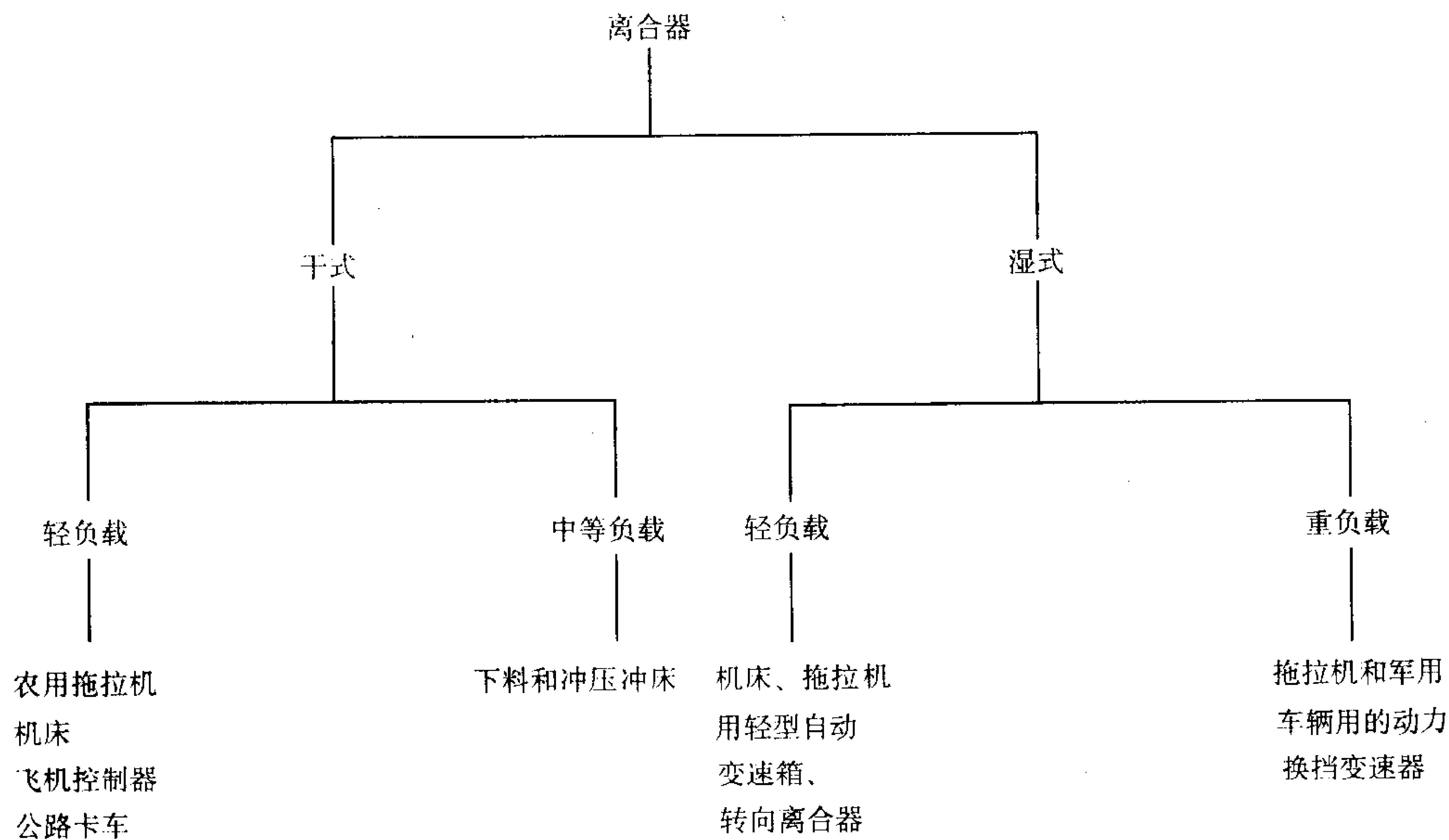
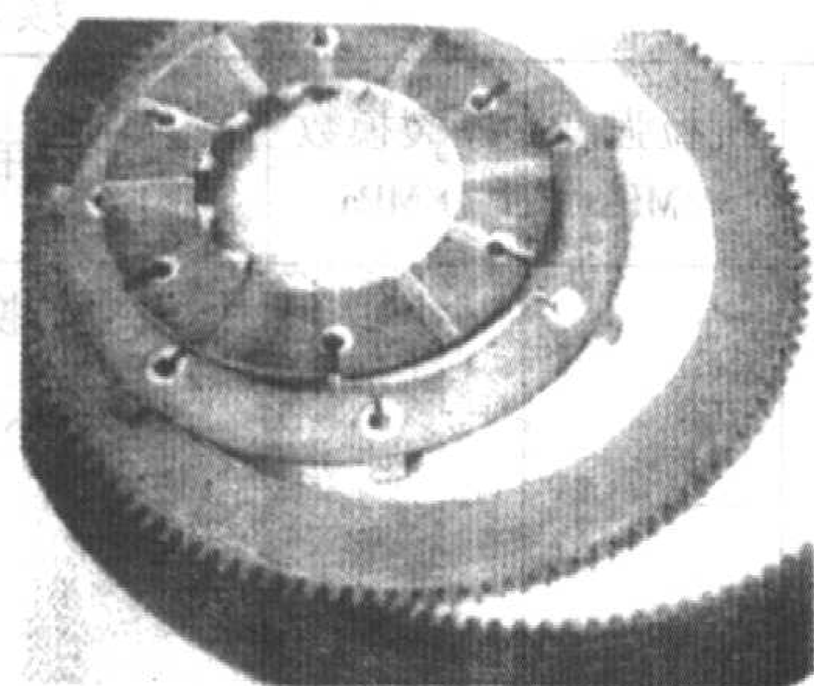
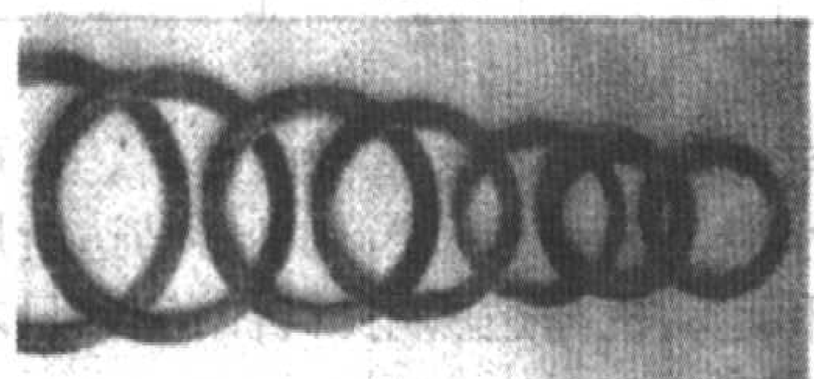


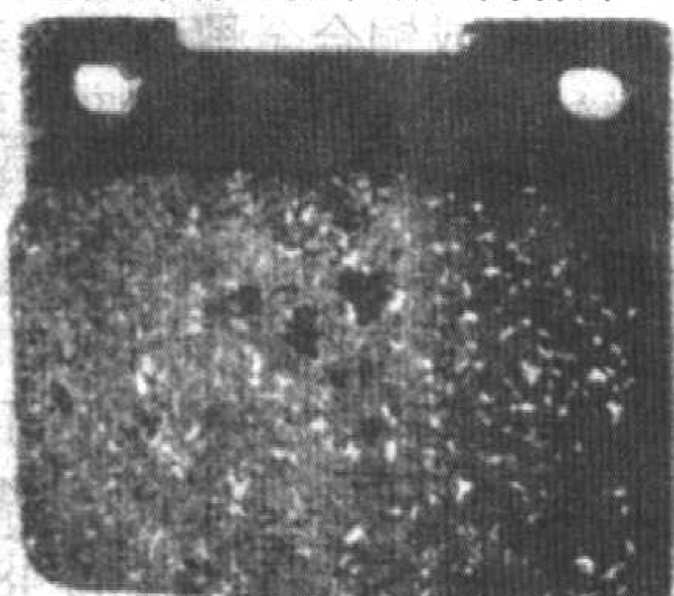
图 6.3-12　烧结金属摩擦材料的应用



(a) 湿式用带油沟的粉末冶金摩擦元件



(b) 用于拖拉机动力换档变速器的铜基粉末冶金离合片



(c) 铜基粉末冶金摩擦换缓冲垫

图 6.3-13　铜基粉末冶金摩擦元件

1.5.7　铜基触头材料

电工触头是一种接通和断开电路的金属元件。除了用于低压或小电流场合外，在其他应用中，起弧是触头的一个主要问题，特别是在有电压的线路中断开触头时。电弧会将金属熔液吹走或使材料蒸发，从而使触头产生烧蚀。在触头闭合时，电弧使触头表面上小面积熔化，可能会导致将触头焊接在一起。

在触头起弧和焊接严重的应用条件下，都采用诸如钨和钼之类难熔金属触头，其熔点和沸点高，耐电弧烧蚀性好。常用氧化物来防止触头熔接。将导电性高的金属诸如银或铜，同难熔金属或氧化物相组合，以提供所需要的载流容量。这些组合物的各个组分之间都互不相溶，不能用传统的熔铸工艺生产，只能用粉末冶金工艺制作。在起弧和熔接不严重的场合，可使用纯金属或合金制作的触头，它们是用熔铸和适当的金属加工生产的。

由于铜基材料的电导率和热导率高，价格低及容易制作，因此，用来制作电触头。铜基材料的主要缺点是，抗氧化性和耐腐蚀性差。因此，采用铜基触头时，必须考虑到铜的氧化膜引起的电压降，或者能否采取保护触头的措施，诸如浸于油中或将触头封装在保护气体或真空中。

用于触头的一般铜合金有黄色的黄铜（C27000），磷青铜（C51000）和铍铜合金（C17200 和 C17500）。他们都是用熔铸法生产的，只限用于燃弧和熔接不严重低电流的场合。

铜与难熔金属或难熔金属碳化物组合物触头，用于铜的少许氧化不影响应用，或通过采用上述方法之一防止触头氧化的场合。表 6.3-15 示一些粉末冶金组合物触头材料的成分、性能及典型应用。触头的性能决定于所用的生产方法，因此，一般采用的方法也列于表中。使用的特殊方法决定于组合物的成分。通常，钨或碳化钨含量少于或等于 40% 的材料都是用传统的压制－烧结（通常低于铜的熔点）和复压法生产的。含 W 量大于 40% 的材料用铜熔渗到松散的钨粉内或压制－烧结的钨压坯中制造。使用碳化钨的配对触头都是用铜熔渗到松散粉末中的方法制造的，因为不能将碳化钨粉压制成压坯。

表 6.3-15　铜基电触头的组成、性能及应用

名义组成/%	制造方法①	密度/g·cm^{-3} 计算值	密度/g·cm^{-3} 标准值	电导率/%IACS	硬度	抗拉强度/MPa	断裂模数/MPa	应用实例
碳化钨-铜								
50Cu	INF	11.39	11.00～11.27	42～47	90～100HRF	—	1 103	油断路器的消
44Cu	INF	11.77	11.64	43	99HRF	—	1 241	弧触头，电源变压
30Cu	INF	12.78	12.65	30	38HRC	—	—	器的摩擦闭合靴
钨-铜								
75Cu-25W	PSR	10.37	9.45～10.00	50～79	35～60HRB	—	414	载流触头
70Cu-30W	—	10.70	10.45	76	59-66HRB	—	—	
65Cu-35W	—	11.06	1.40	72	63-69HRB	—	—	真空断路器
60Cu-40W	—	11.45	11.76	68	69～75HRB	—	—	油断路器、消弧触头
50Cu-50W	INF	12.30	11.90～11.96	45～63	60～81HRB	—	—	油断路器、重接
44Cu-56W	INF	12.87	12.76	55	79HRB	434	827	动开关、断弧触点、
40Cu-60W	INF	13.29	12.80～12.95	42～57	75～86HRB	—	—	抽头切换断弧触
35Cu-65W	INF	13.85	13.35	54	83～93HRB	—	—	点、接触器
32Cu-68W	INF	14.20	13.95	50	90HRB	—	896	断路器滚子、消弧
30Cu-70W	INF	14.45	13.85～14.18	36～51	86～96HRB	—	1 000	触点、抽头切换断
26Cu-74W	INF	14.97	14.70	46	98HRB	621	1 034	弧触点

续表 6.3-15

名义组成/%	制造方法①	密度/g·cm⁻³		电导率/%IACS	硬度	抗拉强度/MPa	断裂模数/MPa	应用实例
		计算值	标准值					
25Cu-75W	INF	15.11	14.50	33~48	90~100HRB	—	—	真空转换开关、消弧触点、油断路器
20Cu-80W	INF	15.84	15.20	30~40	95~105HRB	758	—	
15Cu-85W	PSR	16.45	16.0	20	190HV② 260HV③	—	—	
13.4Cu-86.6W	INF	16.71	16.71	33	20HRC	621	1 034	
10.4Cu-89.6W	INF	17.22	17.22	30	30HRCP	765	1 138	

① PSR：压制-烧结-复压；INF：压制-烧结-熔渗；②退火；③冷加工。

1.5.8　铜基电刷材料

电刷是在电动机与发电机内固定和旋转部件之间传输电流的零件，大部分电刷由石墨和导电金属的组合物制成。石墨起润滑作用，金属提供载流能力。由于铜和银电导率高，因此它们是优选金属。

表6.3-16列出了一些常用金属－石墨电刷的组成，金属含量为20%~75%（质量分数），余量为石墨。由于铜和石墨不相溶，因此粉末冶金是生产这种材料的唯一方法。用于生产电刷的铜粉可用氧化物还原、电沉积、雾化或压碎法制造。

表6.3-16　标准石墨－金属电刷材料的特性

牌号	名义组成	密度/g·cm⁻³	电阻率/Ω·m	最大电流密度/A·m⁻²	标准电压/V	肖氏硬度
261C	21Cu-79C	2.2	0.024	125 000	<72	28
261D	35Cu-65C	2.5	0.016	125 000	<72	28
FQ	50Cu-50C	2.75	0.006	130 000	<36	28
179P	65Cu-35C	3.5	0.001 6	190 000	<18	20
179V	75Cu-25C	4.0	0.000 8	235 000	<15	18
GHB	94金属-6C	6.0	0.000 3	235 000	<6	6
GD	97金属-3C	6.5	0.000 1	235 000	<6	5
22A-S	40Ag-60C	2.7	0.008	150 000	<36	30
246	65Ag-35C	3.8	0.001	190 000	<18	20
2-S	80Ag-20C	4.6	0.000 8	235 000	<9	23
1-S	93Ag-7C	7.0	0.000 1	270 000	<6	10

电刷的生产包括将铜粉和石墨进行混合。将混合粉模压成电刷或大型坯块，通常压力范围为100~200 MPa，生坯密度为2~4 g/cm³。将模压的零件在温度500~800℃下，于保护气氛中进行烧结。如要求达到最终尺寸公差，烧结零件必需进行切削加工。

所有金属-石墨电刷的工作电压都比非金属电刷低。典型电压范围为0~30 V，并且能从直流电源，诸如电池、整流器，或检测装置（如热电偶）中输出。

铜-石墨电刷广泛用于电池驱动的工具，这种工具需要小而轻的组件输出高能量。一般，输入电压影响所需要的金属含量。高电压需要金属含量低，而低电压需要金属含量高。低于9 V时，金属含量通常要大于80%，而高于18 V时，金属含量一般低于50%。

铜-石墨电刷也广泛用于汽车，其中有起动机的电动机、吹风机的电动机、门锁及风挡板刮水器马达。起动机的电动机通常用铜含量高的材料，以便能短时间内输送极高的电流密度。吹风机电动机使用铜含量低的材料，这可以将使用寿命延长到几千小时。门锁和风挡刮水器马达所用材料的铜含量介于吹风机和起动机马达所用材料的铜含量之间。

1.5.9　铜熔渗零件

烧结前，将熔渗剂片置于零件上，通过在高于熔渗剂熔点的温度下烧结，可使铜或铜合金熔渗到铁基粉末冶金零件内。熔融的熔渗剂通过毛细作用被全部吸收到孔隙中，从而形成复合材料结构。使用的熔渗剂的数量决定于被熔渗铁基零件的孔隙度，一般为15%~25%。

熔渗用于密度必须大于7.4 g/cm³铁基零件，从而提高其力学性能。由于熔渗可将孔隙封闭，故可改善耐腐蚀性、电导性和热导性。同时还可改善切削性和焊接性。用15%~25%Cu熔渗的铁基零件，其抗拉强度为483~620 MPa。

熔渗的铁基结构零件的典型应用实例有齿轮、自动变速器零件、阀座圈、汽车门枢等。

1.6　氧化物弥散强化铜材料

铜由于电导率和热导率高，易于制造，在工业中得到了广泛应用。但是其强度低，特别是加热到高温时。可将细小、稳定的氧化物，诸如铝、钛、铍、钍或钇的氧化物弥散于基体中来强化。由于这些氧化物与熔融铜互不相溶，因此，弥散强化铜不能用传统的铸锭冶金法，只能用粉末冶金法制作。

1.6.1　制造

氧化物弥散强化（ODS）铜可用铜粉和氧化物粉简单的机械混合法、盐溶液共沉淀法、械机合金化法、选择性或内氧化法制造。这些方法的弥散质量和成本有很大差异，内氧化产生的弥散物最细和最均匀。氧化铝是弥散强化铜生产中通用的弥散体。

内氧化是将铜-铝固溶体合金在高温中进行内部氧化。这个过程使铝转变成了氧化铝。为了有效地进行内氧化，氧在基体中的扩散速率必须比溶质元素（如铝）高几个数量级，因为内氧化取决于氧在基体中的扩散。反应时间与氧完成反应必须扩散的距离的平方成比例。为将反应时间保持在实际生产允许的范围之内，扩散的距离必须小。在铸锻材料中，只有细丝材或薄带材可进行内部氧化，从而大大限制了弥散强化材料的应用。粉末冶金是解决这个问题的一种极好的方法，因为粉末颗粒可以迅速实现内氧化，然后，再将它们固结成几乎任何一种形状。

制造工艺是，首先熔炼铝于铜中的稀释固溶体合金，然后，用氮之类的高压气体雾化合金熔体。将制成的粉末与氧化剂相混合。氧化剂主要由细的氧化铜粉组成。将混合料加热到高温，铜氧化物分解，同时产生的氧扩散到铜铝固溶体合金颗粒中。由于铝比铜易生成氧化物，因此，合金中的铝被优先氧化成氧化铝。在全部铝都被氧化后，用在氢或分解氨气氛中加热，将粉末中的过量氧进行还原。

为充分发挥弥散强化铜的潜在性能，使材料达到理论密

度最重要。可用各种工艺将粉末制成完全致密的型材。诸如将粉末装于适当金属（通常是铜）的包套中将其热挤压成所要求的尺寸，来制作诸如棒材与条材之类的型材；用冷拉盘条制成线材；用轧制挤压的矩形截面棒材盘条或用直接轧制粉末（有或无金属包套）制造带材。大型型材用热挤压无法制造，可将粉末装于包套中，用热等静压制造。另外，这类型材也可将粉末装于包套中或先制成部分密实的预成形坯，再用热锻来制造。

固结材料的性能取决于使粉末颗粒产生的变形量。因此，用低变形工艺，诸如热等静压，和在较小程度上热锻制造的材料，其强度和延性都比用挤压制造者低。

固结的型材可用切削加工、铜钎焊和软钎焊制成零件成品。不推荐采用熔焊，因为熔焊会使氧化铝与液态铜基体相分离，从而使弥散强化作用失效。可是，闪光焊时，虽会将液态金属从焊缝处挤出，而电子束焊时，虽会产生小的热影响区，但它们都已得到成功应用。固态焊接（于封闭模中进行多次冷镦锻）也已成功地用于将拉丝用的较短的盘条连接成长盘条。

1.6.2 性能

氧化物弥散强化铜不但强度高，电导率和热导率也高，更重要的是，暴露于高温之时与其后，和任何其他铜合金相比，它都能保持这些性能的大部分。

通过改变氧化铝含量和/或冷加工量，可改变氧化物弥散强化铜的性能，以满足各种设计要求。图6.3-14 氧化物示弥散强化铜的抗拉强度、伸长率，硬度及电导率和氧化铝含量的关系。这些性能都是热挤压状态棒材的典型性能。可用冷加工来扩大抗拉强度，伸长率及硬度的范围，但冷加工对电导率影响极小。

市场上销售的氧化物弥散强化铜有3个牌号，其代号是C15760、15725 和 C15715，名义组成见下表。对于特定的性能要求，可调整成分制成其他牌号的合金。

牌号	铜/%		氧化铝/%	
	质量分数	体积分数	质量分数	体积分数
C15715	99.7	99.3	0.3	0.7
C15725	99.5	98.8	0.5	1.2
C15760	98.9	97.3	1.1	2.7

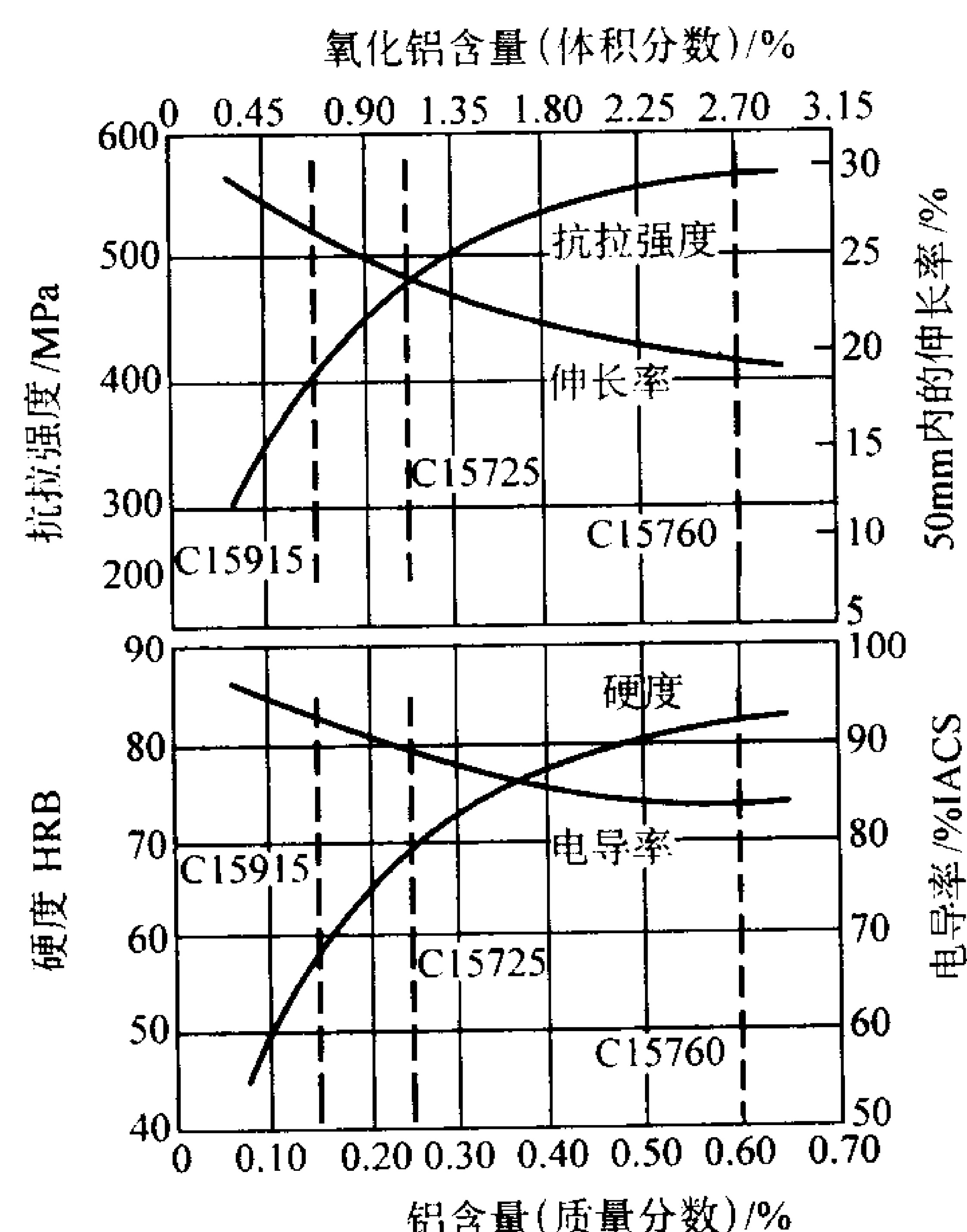


图 6.3-14 3种氧化物弥散强化铜的性能

以上3种弥散强化铜的游离氧或可还原氧含量，通常约为0.02%～0.05%（质量分数），它们分别以溶解氧和氧化亚铜状态存在。处于这种状态的合金，在高温下有氢脆倾向。通过加入不大于0.02%B（质量分数）作为吸氧剂，可将合金中的还原氧转变成不能还原的氧化物。于是，氢脆对这些合金就没影响了，但是必须规定，零件可能要在还原气氛中进行制造或使用。

（1）物理性能

氧化物弥散强化铜皆含有少量氧化铝，但氧化铝是以单个颗粒状弥散于纯铜基体中，因此，其物理性能与纯铜很相似。表6.3-17 列出了3种工业生产的氧化物弥散强化铜和无氧铜的物理性能。实际上，氧化物弥散强化铜的熔点和铜相同，因为基体一熔化，氧化铝就与熔体分开了。密度、弹性模量及热膨胀系数都与纯铜相近。

表 6.3-17 3种弥散强化铜与无氧铜的物理性能

性能	材料			
	C15715	C15725	C15760	无氧铜
熔点/℃	1 083	1 083	1 083	1 083
密度/$g\cdot cm^{-3}$	8.90	8.86	8.81	8.94
电阻率 20℃/MΩ·m	0.018 6	0.019 8	0.022 1	0.017
电导率（20℃）/%IACS	92	87	78	101
热导率(20℃)/$W\cdot(m\cdot K)^{-1}$	365	344	322	391
热膨胀系数(20～1 000℃)/$10^{-6}K^{-1}$	16.6	16.6	16.6	17.7
弹性模量（20℃）/GPa	130	130	130	115

电工和电子工业的设计工程师对于电导率和热导率高特别有兴趣。在室温下，氧化物弥散强化铜的电导率和热导率为纯铜的78%～92%。这些材料不仅强度高，而且对于一给定的断面尺寸和结构强度，也提高了材料的载流容量和散热能力。另外，在不减小结构强度或载流容量和散热能力的条件下，这些材料的断面尺寸可以减小，从而使零件小型化。在高温下，氧化物弥散强化铜的电导率与热导率的减小和纯铜十分相似。

（2）室温下的力学性能

表6.3-18 列出了市售轧材状3种弥散强化铜的室温力学性能。表中涵盖了各种尺寸、不同冷加工量（例如拉拔的与轧制的）的材料性能。可以看出，氧化物弥散强化铜的强度可与多种钢相匹敌，而它的传导性却与铜相似。

氧化物弥散强化铜即使暴露在接近铜熔点的温度后，也具有极好的抗软化能力，因为氧化铝颗粒在高温下是稳定的，并保持着原始的尺寸和间距。这些弥散颗粒阻止位错和晶界移动，从而防止了通常与软化有关的再结晶。图6.3-15 对比了C15760 和 C15715 带材与无氧铜（C10200）和铜锆合金（C15000）的软化性状。在铜钎焊与玻璃-金属密封（高于600℃）时一般实际的工作温度下，弥散强化铜仍具有相当高的强度，而无氧铜和铜锆合金的强度却大大减低了。因此，弥散强化铜可用于生产涉及诸如铜钎焊、玻璃-金属密封及热等静压扩散连接等高温作业的零件。

（3）高温力学性能

氧化物弥散强化铜的高温强度优异。图6.3-16 示直到温度870℃下，C15760 和 C15715 的100 h应力断裂强度。为了比较，图中也给出了其他高传导性铜基材料的强度。从纯铜到沉淀硬化合金，在200～450℃温度范围内，应力断裂强度急剧下降；在400以上，氧化物弥散强化铜优于其他任何

一种合金；在600℃以上，氧化物弥散强化铜的断裂强度优于或类似某些不锈钢。氧化物弥散强化铜在高温下热稳定性极好，因为氧化铝颗粒甚至在长时间加热后仍能保持其原来的颗粒大小和间距，并且，使基体不产生再结晶。冷加工可大大增高氧化物弥散强化铜的应力断裂性能，温度越高，增高效果越明显。

表 6.3-18　3种弥散氧化物强化铜的标准室温力学性能

形状	厚度或直径/mm	状态①	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%	硬度HRB
C15715						
薄板材	10	AC	413	331	20	62
	1.3	CW88%	579	537	7	—
	0.6	CW94%	620	579	7	—
	0.15	CW98%	661	613	6	—
中、厚板材	直到 130	AC	365	255	26	62
	25	CW60%	476	427	10	—
	16	CW75%	483	455	10	—
棒材	29	AC	393	324	27	62
	19	CW55%	427	407	18	68
	7	CW94%	496	469	9	72
线材	1.3	CW99%	524	496	2	—
	1.3	HT650℃	400	351	10	—
	0.4	CW99.9%	606	579	1	—
圆棒材	直到 760	AC	365	255	26	—
C15712						
板材	10	AC	434	345	21	72
	2.3	CW78%	586	544	8	83
	0.15	CW98%	675	613	6	—
中、厚板材	直到 130	AC	413	296	19	68
	25	CW60%	496	441	9	—
	16	CW75%	524	467	9	—
棒材	38	AC	441	358	24	73
	6.4	拉拔状态	551	531	14	76
圆棒料	直到 760	AC	413	296	19	68
C15760						
板材	1.0	AC	517	413	13	81
	2.5	CW75%	627	572	8	85
	0.15	CW98%	737	655	6	—
棒材	14	AC	551	517	22	80
	13	CW14%	572	544	16	83
	7	CW74%	620	599	14	86
	7	HT650℃	579	544	18	80
	64	AC	496	475	4	80
圆棒料	直到 760	AC	469	331	4	76

①　AC：固结状态；CW：冷加工，%：断面率；HT：热处理1h。

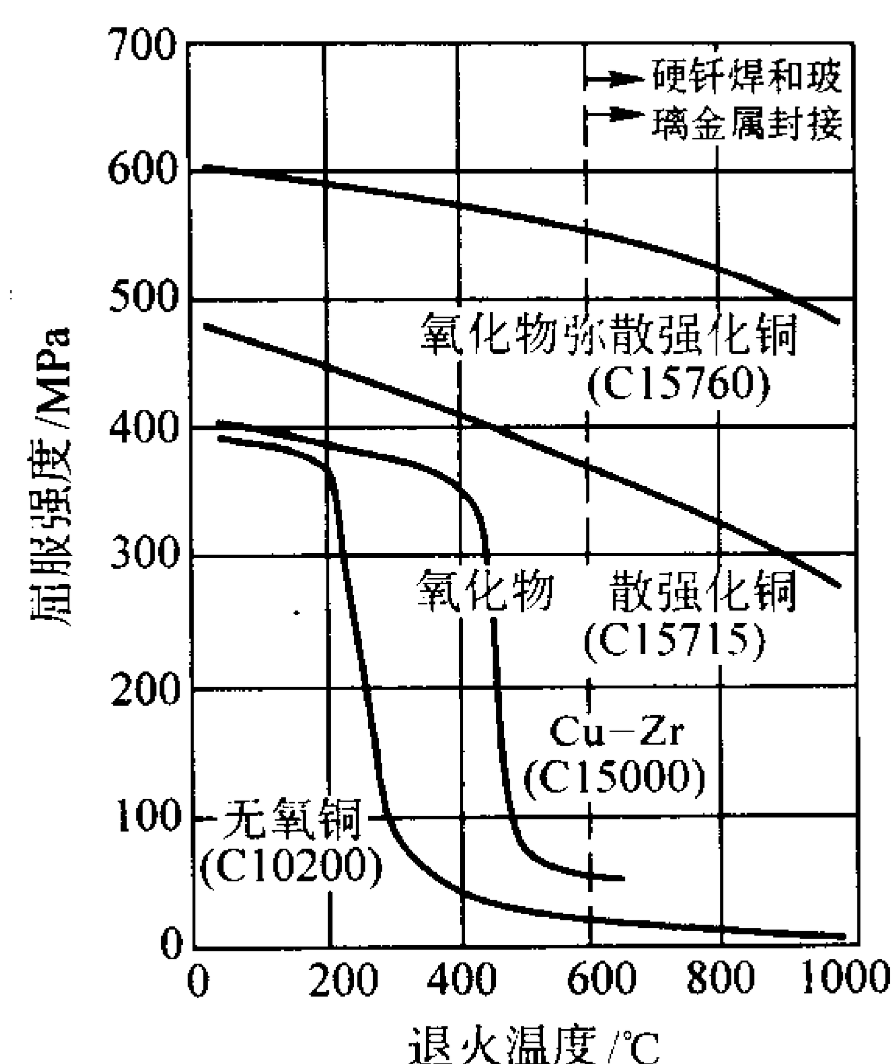


图 6.3-15　氧化物弥散强化铜的软化性能与无氧铜和铜锆合金的比较

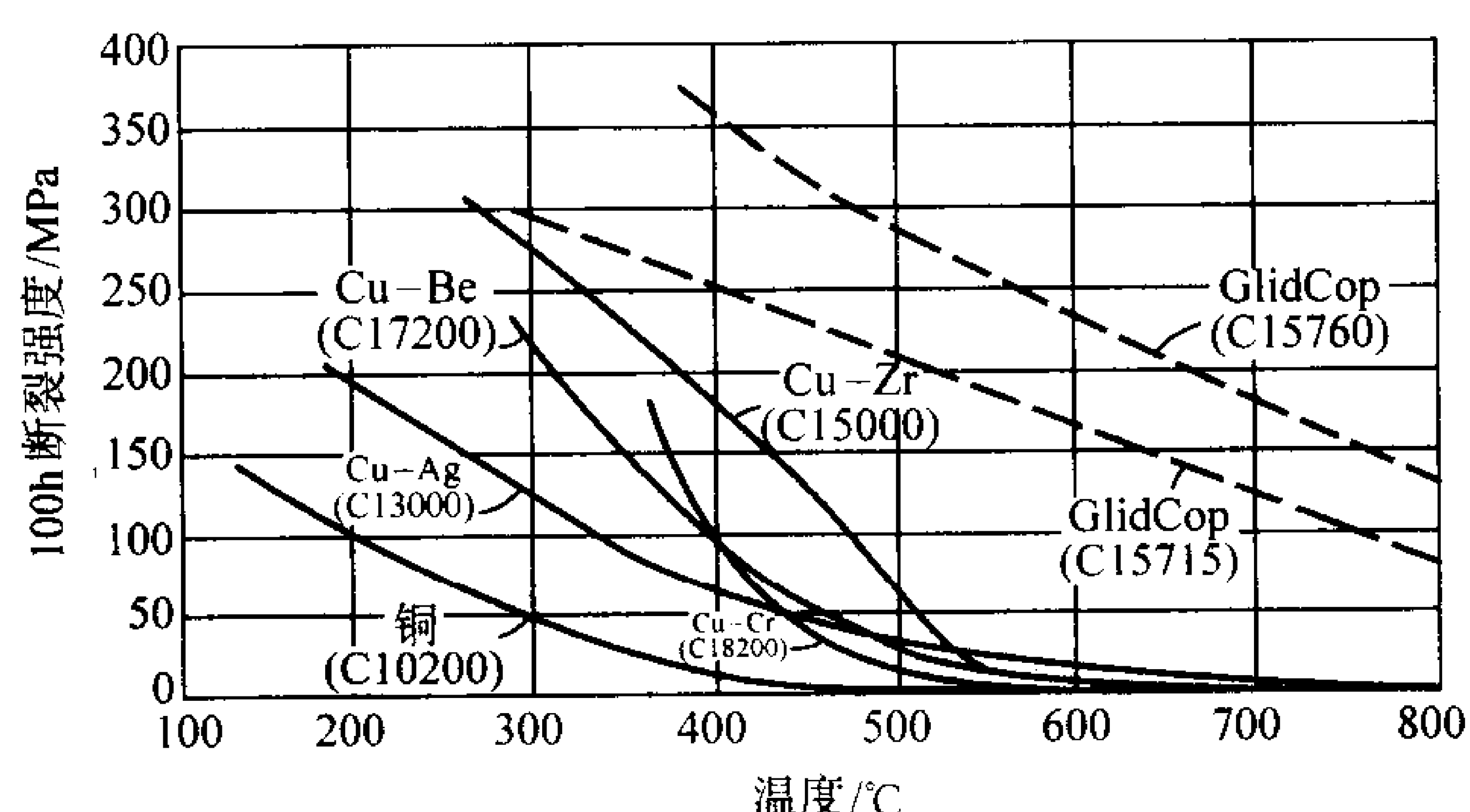


图 6.3-16　氧化物弥散强化铜和几种高传导率铜合金的高温应力断裂性能

1.6.3　应用

氧化物弥散强化铜的几种应用已为广阔的市场所接受，同时，设计工程师还在不断地开发新用途。主要用途如下；

1）电阻焊电极　氧化物弥散强化铜电极广泛用于汽车、器具和金属板材工业的电阻焊。电极粘连在工件上是焊接镀锌钢板和其它涂层钢板的主要问题。这通常会使电极脱离焊把，不得不停止装配流水线以更换电极。这种作业间断造成的损失是极大的。氧化物弥散强化铜电极不会与镀锌钢板和其它涂层钢板发生粘连，因此不会发生耗费高昂的停工现象。汽车工业应用的涂层钢板在增加，这促进了氧化物弥散强化铜电极在全世界的广泛应用。在最佳工况下应用时，包括大电流焊接，氧化物弥散强化铜电极的寿命始终优于传统的铜-铬电极的焊接寿命。

2）金属-惰性气体焊导电焊嘴　氧化物弥散强化铜用作金属-惰性气体焊导电焊嘴。由于它耐钢丝的磨料磨损，从而有利于保持焊嘴的孔径，将电弧的漂移减小到最小。在自动焊接线上，这是非常重要的。弥散强化铜的非粘连性能可将来自焊接飞溅物质的焊嘴结瘤减小到最小限度。

3）引线　氧化物弥散强化铜线用作白炽灯的引线。氧化物弥散强化铜线的高温强度保持能力能够使玻璃金属封接时引线不会过份软化。这就不需要昂贵的支承钼丝了，同时，引线的刚度也并未减低。引线的强度优异，可缩小线径，从而节约材料。较细的引线还能将灯丝的热损失减小到最小值，从而使灯泡能以较小的瓦数产生较高的发光效率。

氧化物弥散强化铜线还可用作诸如二极管之类分立电子元件的引线。氧化物弥散强化铜线的优点有，铜焊与气密封接时具有高温强度保持能力。引线的刚度还使之能多次嵌入

线路板中。

4) X射线和微波管元件 氧化物弥散强化铜棒和管用在X射线和微波管元件中。例如，用作X射线管内的旋转阳极芯柱，在这种场合，铜钎焊和玻璃-金属密封后，保有高强度是非常重要的。氧化物弥散强化铜高的热导率可以较有效地排去热量，从而降低工作温度，增长管子的寿命，使管子工作较稳定。

5) 继电器铜片和触头支座 它们都是在固定接触点间活动的载流杆，用于“接通”或“断开”电路。在行程开关中，用机械作用力使触头杆（或触头支座）移动到“接通”位置。在继电器中，用电磁作用使触头杆（继电器铜片）进行移动。在大多数场合下，都是利用触头杆本身的弹力使触头回到“断开”位置。

在继电器铜片和触头支座与固定触头接触处，通常，都铜钎焊或铆有银触头。由于氧化物弥散强化铜暴露于高温后仍保有较高强度，故将触头铜钎焊于氧化物弥散强化铜片上时，铜片的强度并无明显减低。鉴于氧化物弥散强化铜电导率高，已用它取代了一些继电器中的普通铜合金，诸如磷青铜和铍青铜。这些继电器可承载比早先的继电器更大的电流。

6) 滑动电触头 氧化物弥散强化铜棒用作高速电气列车高架的滑动电触头。这种触头对电缆的磨料磨损具有极好的耐磨性，触头的寿命比以前提高10倍，并可大大降低维修费用。列车速度越高，氧化物弥散强化铜超过其他铜基材料的优势越显著。

7) 粒子加速器零件 粒子加速器用于物理和材料的研究、医学诊断学等等。在大的环形中空环内，高能粒子束通过平面镜、透镜和棱镜成形和聚焦。通过特殊的X射线吸收器吸收散逸束。由于氧化物弥散强化铜制成的板和棒热导率高、强度高、抗蠕变和真空保持性好，故用作加速器的平面镜和X射线吸收器。

8) 混合电路组合件 氧化物弥散强化铜带材用作混合电路组合件的基板。在组合件的制造中，需把基板焊接到不锈钢上或镍基合金零件上。由于氧化物弥散强化铜在焊接操作后，仍具有高强度，因此它被选作高压环境使用的材料。氧化物弥散强化铜也可用于混合电路组合件的引线，引线经高温陶瓷密封后，仍具有良好的韧性。

9) 其他应用 氧化物弥散强化铜其他的应用包括高磁场的电磁线圈、氯电解槽的阳极杆、高速电动机和发电机零件、换向器，等等。

2 粉末冶金铝合金及铝基复合材料

粉末冶金铝合金（Powder Metallurgy Aluminum Alloys, P/M AA），是指采用粉末冶金工艺制备的铝合金。可分为传统烧结铝合金和先进粉末铝合金。传统烧结铝合金，又称为烧结铝粉末（或产品）（Sintered Aluminum Powder Or Products, SAP），于20世纪40年代采用压制和（液相）烧结工艺研制。这类合金具有中等强度，其中的Al-Cu系等烧结铝合金已使用多年，主要用来制备一些粉末铝合金零件。但由于采用液相烧结，导致粉末冶金的许多优点不能发挥，其性能仅接近传统铸锭冶金（Ingot Metallurgy, I/M）铝合金。20世纪60年代以后，快速凝固（Rapid Solidification）、机械合金化（Mechanical Alloying）和喷射成形（Spray Forming）等新工艺的建立以及固相固结成形工艺（如挤压、锻压等）的引入导致了大量先进粉末铝合金的出现。与传统的铸锭冶金工艺相比，这些工艺具有独特的优点，如细化晶粒、增大溶质元素固溶度、减小偏析、形成亚稳相等等。这些优点使得先进粉末铝合金在许多性能方面优于传统I/M铝合金和SAP，且可研制一些传统方法所不能生产的新型铝合金。迄今，已出现了高强/耐蚀铝合金（Al-Zn-Mg-Cu系）、高温铝合金（Al-Fe和Al-Ti系）、低密度/高模量铝合金（Al-Li系）、超高强铝合金（Al-Ni系）、耐磨铝合金（Al-Si系）和阻尼铝合金（Al-Fe-Mo-Si系）等六类典型的先进粉末铝合金。这些合金可望用于航空航天和汽车领域。

粉末冶金铝基复合材料（Powder Metallurgy Aluminum, Matrix Composites, P/M AMC），是指采用粉末冶金铝合金作基体，添加陶瓷等的晶须或颗粒增强体，运用粉末冶金工艺制备的复合材料。与传统的I/M法制备的铝基复合材料相比，P/M AMC具有以下独特的优点：①无界面反应；②综合性能优良；③易于改变增强相的体积分数；④易于实现工业化生产。常用的陶瓷增强体包括SiC、Al_2O_3的晶须或颗粒。多年来的研究表明，P/MAMC采用传统铝合金的粉末作基体很难获得良好的综合性能。为此，为获得高性能的粉末铝基复合材料，需要采用高性能的粉末铝合金作基体。常用粉末铝基复合材料的基体分为2XXX系（如2009、2080等）、6XXX（如6061、6090等）和7XXX（如X7093等）合金。以这些合金为基体的P/M AMC在航空航天领域也有较好的应用前景。

2.1 工艺

传统SAP采用纯铝和其他纯合金元素粉末作原料；而先进粉末铝合金采用铝合金粉末作原料。纯铝粉或铝合金粉末采用机械切削加工或快速凝固工艺等制备。纯铝或铝合金粉末直接包套/除气；或与陶瓷颗粒、晶须混合后包套/除气；也可机械合金化后包套/除气。压制后制成坯料，采用挤压、锻压和/或轧制等热加工获得棒材、板材或锻件。典型的P/M工艺如图6.3-17所示，可分为粉末制备、粉末处理、坯料固结和热加工成形等过程。

2.1.1 粉末制备

纯铝或铝合金粉末可采用机械切削加工、气相沉积及快速凝固工艺制备。目前，快速凝固工艺已成为制备纯铝或铝合金粉末最普遍的方法。快速凝固工艺的冷却速率超过10^3 K/s，比常规铸锭冶金法（$\leqslant 10$ K/s）高1~2数量级。按冷却方式的不同，快速凝固工艺可分为雾化法和急冷法。雾化法包括气体雾化法、水雾化法、离心雾化法、真空雾化法等；急冷法包括熔体快淬法和熔体旋淬法等。目前已较广泛用于铝合金粉末批量生产的快速凝固工艺有气体雾化法和熔体旋淬法。

1) 气体雾化法 气体雾化工艺是指通过导液管流出的金属熔体，受雾化器的喷嘴喷出的高压气体射流冲击，被分散成小液滴，随即被气体冷却凝固成粉末的过程。雾化气体可以是空气、氮气（N_2）、氩气（Ar）、氦气（He）等。其中，N_2、Ar和He雾化被称为惰性气体雾化。其冷却速率按He、N_2、Ar次序递减，典型的冷却速率为10^3~10^5 K/s。按金属液流与雾化气流的相对位置的不同，气体雾化分为自由下流和侧限流雾化。按雾化器出口气体流速的不同，气体雾化又分亚音速气体雾化和超音速气体雾化。按雾化气体压力不同，可分为低压气体雾化和高压气体雾化。影响雾化粉末粒径的参数包括：合金成分、雾化器、导液管直径、雾化气体种类、雾化气体压力、铝液流/气体射流之间的夹角、铝液的过热度等。迄今，被广泛用来生产铝合金粉的有超音速气体雾化和高压气体雾化。

超音速气体雾化（Ultrasonic Gas Atomization, USGA），最早由瑞典的Nielson和Tove发明，美国MIT的Grant教授及其合作者将其开发和应用。这一方法主要采用经改进的Hartman激波喷嘴，产生一系列脉冲的、超声气流冲击液态金属流。其出口气体速度超过2马赫。以脉冲方式的超高速度的气体射流制取的粉末很细且粒度范围很窄。同亚音速气体雾

化相比，超音速气体雾化容易获得细小的球形粉、产生空心粉和卫星粉的倾向较小。该雾化法的冷却速率达 10^4 ~ 10^5 K/s，325 目（≤44 μm）粉末的收得率可达 80%以上。

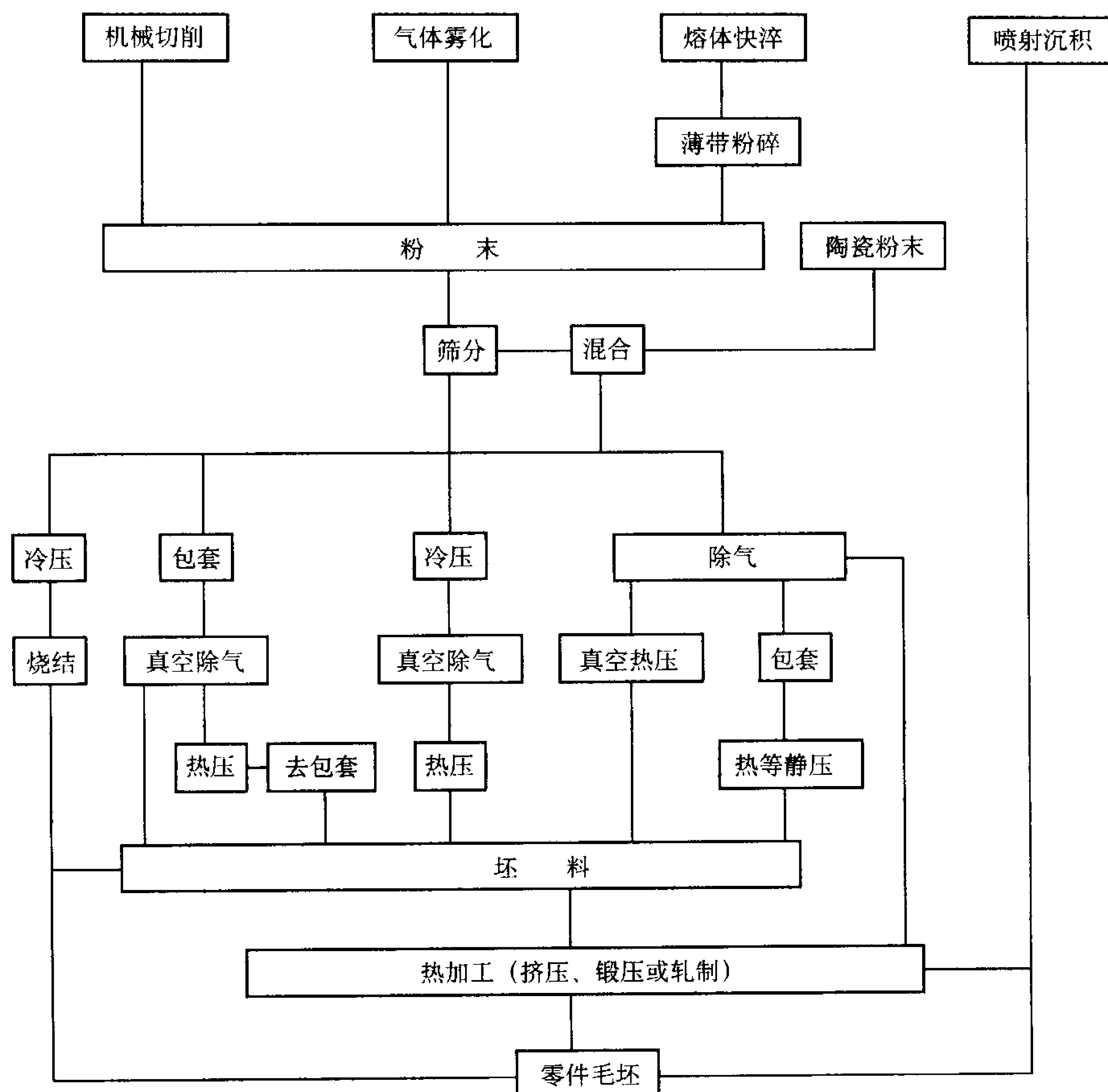


图 6.3-17　制取铝合金和铝基复合材料粉末冶金工艺

高压气体雾化（High Pressure Gas Atomization，HPGA）指用改进的侧限型性喷嘴，实现出口雾化气体流与金属液流最近接触，形成封闭耦合喷嘴，利用高压雾化气体的动能将液流粉碎成小液滴，凝固后形成细粉的过程。通常，HPGA 采用的雾化气体的压力很高，可达 10 ~ 17 MPa；且雾化气体的动能传给液流的效率较高。而 USGA 采用的雾化气体的压力一般不超过 5 MPa；且雾化气体的动能传给液流的效率较低，只有少部分气体参与了雾化过程。近年来，HPGA 已成为最引人注目的生产超细金属粉末的方法。

2）熔体旋淬法　熔体旋淬法（Melt Spinning），是指液态金属流到高速旋转的铜辊（通常有水冷），急剧冷却形成金属薄带或屑的过程。熔体旋淬法起源于 20 世纪 70 年代，它可分为自由射流浇注和平流浇注法两种，这两种方法的典型冷却速率约为 10^6 K/s。它们的主要区别在于，喷嘴和铜辊之间的间隙大小的不同。对于自由射流浇注，喷嘴和铜辊之间的间隙较大，形成金属熔体自由射流；对于平流浇注，喷嘴和铜辊之间的间隙很小，形成金属熔体限制射流。与自由射流浇注法相比，平流浇注法更具优势，如组织更均匀、冷却速率更高、生产率更高、受慢速凝固液滴的污染倾向更小，等等。现在，结合薄带粉碎，平流浇注法也被广泛地用来生产快速凝固铝合金。美国 Allied-Signal 公司实现了平流浇注法的工业化。

2.1.2　粉末制取和处理

1）薄带粉碎　对平流浇注法（PFC）生产的铝合金薄带，需要进行薄带粉碎才能用来制备粉末铝合金或粉末铝基复合材料。薄带粉碎需要专用设备，美国 Allied-Signal 公司已建立了包括薄带粉碎在内的平流浇注法制备快速凝固高温 Al-Fe-V-Si 和 Al-Li 合金的生产线。

2）粉末筛分　对雾化粉末和粉碎的薄带，均要通过筛分来控制粉末粒度。对雾化粉末，越细的粉末其冷却速率越大，其组织越细小，相应的固结材料的强度越高。而对平流浇注薄带粉，其冷却速率为一恒定值。对气体雾化铝合金粉末，其粒度控制在 200 目以下（≤75 μm）；平流浇注薄带粉的粒度通常控制在 60 目以下（≤150 μm）。

3）机械合金化　机械合金化（Mechanical Alloying）应用高能球磨技术，同时通过向球磨机中添加一定量的硬脂酸和甲醇避免铝粉之间、它们与磨球表面以及其他物体表面的过度焊合，但不完全阻止粉末之间的焊合和合金化。该方法采用的铝粉末或合金粉末，既可以是快速凝固粉末、也可以是机械加工的粉末。机械合金化也可获得极细的晶粒。目前，INCO 公司下属的 NOVAMET 公司采用这一方法已成功制备了氧化物、碳化物弥散强化的铝合金、Al-Ti 合金等。

4）粉末包套与除气　粉末除气通常在高温加热下进行，目的是要去除铝合金粉末表面吸附的水分、氧和氢，同时使铝合金粉末表面的氧化膜变成脆性。这样，既避免在后续的热加工和热处理中不至于在材料中产生气孔和表面起皮的缺陷，又使氧化膜在热加工中易于破碎，形成尺寸极为细小的颗粒，而不至于对材料的韧性产生不利影响。通常，粉末铝合金的除气温度为 400 ~ 500℃。除气真空度通常为 10^{-2} Pa

以下。将铝合金粉末装入经真空检漏的铝包套。包套通常采用6061、LF21等铝合金焊接而成，装粉除气后，将其除气口封焊。经除气的铝合金粉末包套转入下一道固结工序。其中，包套真空除气（Can Vacuum Degassing）是目前应用最广泛的除气方法。图6.3-18示出用于粉末铝合金和铝基复合材料的铝包套，包套装粉量达200~400 kg。

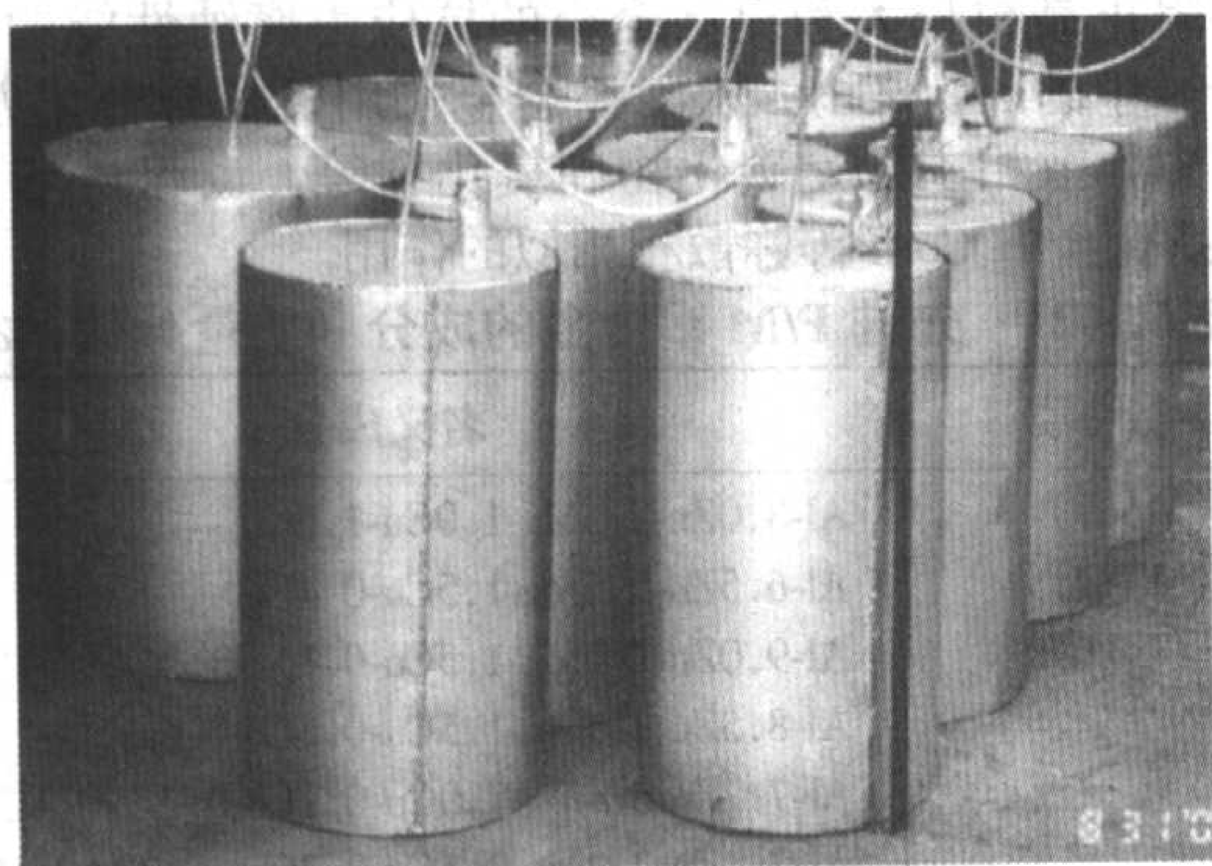


图6.3-18　用于粉末铝合金和铝基复合材料的铝包套（ϕ400~600 mm）×800 mm

5）冷压坯料除气　冷压主要用于制备除气用粉末铝合金坯料。冷压一方面要求形成一定形状的便于搬运的坯料，同时又要求其内部形成连通的孔隙通道。冷压粉末坯料的致密度通常达75%~80%。若致密度超过84%，则无法对粉末彻底除气。同粉末包套相比，冷压坯料的最大优点在于方便搬运。冷压坯料可直接除气或装包套除气。

2.1.3　坯料固结

除喷射成形外，其他的P/M工艺均要对铝合金粉末进行粉末坯料固结。

1）热压/真空热压　热压主要用于获得致密度近100%的坯料。热压可以采用经除气的粉末包套坯料、冷压坯料，也可直接采用经除气的粉末。

真空热压（Vacuum Hot Pressing，VHP）是制备粉末铝合金坯料最常用的方法。它通常指对真空除气后的粉末的固结，也指对经除气后的粉末包套的固结。

2）热等静压　对经真空除气的粉末包套和经除气的粉末装入包套的坯料进行热等静压（Hot Isostatic Pressing，HIP）。热等静压不能使铝合金粉末表面的氧化膜完全破碎，无法实现铝合金粉末完全焊合。因此，经热等静压的粉末铝合金坯料还需要进行挤压、锻压等热加工。

2.1.4　热加工成形

传统的热加工包括挤压、锻压和轧制，它们均可用于粉末铝合金或铝基复合材料的成形。其中，挤压产生的剪切变形最大，使粉末铝合金表面的氧化膜破碎最为彻底。锻压和轧制可采用挤压开坯，也可采用粉末坯料、真空热压和热等静压坯料。同传统I/M铝合金相比，粉末铝合金和铝基复合材料的变形抗力更大，变形难度也相对较大。变形温度较低时，需要的压机吨位较大；而变形温度较高时，又容易出现晶粒长大和弥散强化相粗化而导致快速凝固的组织特征丧失，使材料性能变差。因此，粉末铝合金和铝基复合材料的热加工的温度范围通常很窄。另外，这些材料的变形速率也相对较小。对沉淀强化的粉末铝合金或铝基复合材料，如2×××、6×××、7×××合金和8×××系中的Al-Li合金等及其复合材料，允许的热加工温度可以适当高一些，因其性能可以通过热处理恢复；对弥散强化的粉末铝合金或铝基复合材料，如8×××系中的Al-Fe系合金、机械合金化合金（如Al-Ti），以及依靠纳米粉末和非晶强化的超高强铝合金，允许的热加工温度应尽可能低一些，以减小其中的弥散强化相的粗化和晶粒长大的倾向，这些组织变化都不能通过热处理恢复。

2.1.5　几种低成本的P/M工艺

通常，P/M铝合金及其复合材料的成本是传统I/M合金的2~5倍。其中一个重要原因是P/M工艺比较复杂，工序较多。迄今已出现如下一些低成本的P/M工艺。

1）压制-烧结　这是传统烧结粉末铝合金常用的工艺。将铝合金粉末与粘接剂混合后，经过冷压或热压后，进行高温烧结。通常，粉末铝合金的烧结温度为595~625℃，烧结时间为10~30 min。烧结可在氮气、氢气、氩气和真空中进行。这一工艺的优点是可直接获得成品，制备一些性能要求不高的非关键零件。

2）直接粉末成形　这种工艺是采用经过真空除气的粉末直接进行热挤压、锻压和轧制。这样省去了冷压、包套、热压、去包套等中间工序，无疑可以降低成本。这种工艺比较适合弥散强化的粉末铝合金，因为多道工序，多次加热和长时加热，会导致这类合金的组织粗化和性能下降。图6.3-19示出采用直接粉末挤压成形的粉末铝合金棒材照片，棒材挤压比为8.65:1。

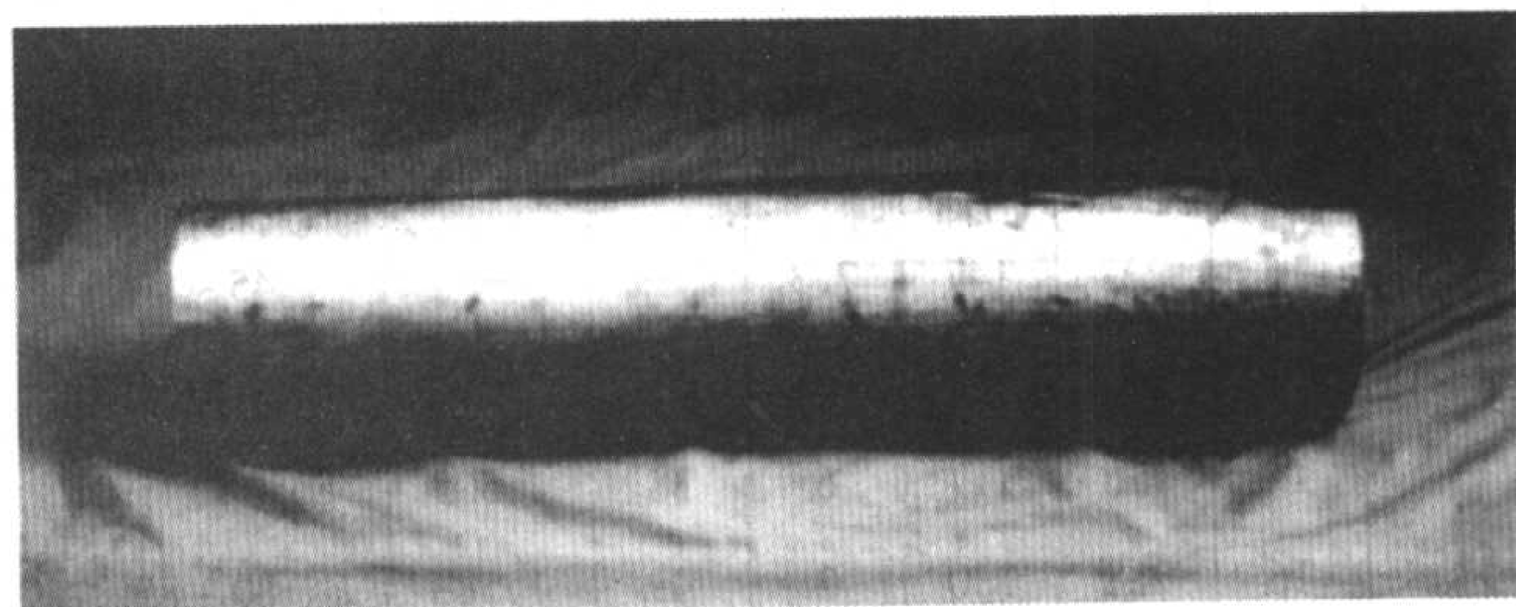


图6.3-19　采用直接粉末挤压成形的粉末铝合金棒材（ϕ170 mm）

3）喷射成形　这一工艺是介于P/M与I/M之间的一种中间工艺。它具有快速凝固的组织特征，但其冷却速率（10^2~10^3 K/s）比气体雾化和熔体旋淬的要小。喷射成形与I/M工艺一样，可获得圆锭坯料，经过切削加工后，坯料可直接转入挤压、锻压等热加工。这一工艺比较适合可热处理强化的粉末铝合金及其复合材料。对弥散强化的粉末铝合金，因冷却速率偏低，合金组织中强化相和晶粒均比P/M的粗大，强度偏低。

2.2　成分及性能

2.2.1　传统烧结粉末铝合金

典型的烧结粉末铝合金的成分见表6.3-19。其中的201AB、MD-24与传统的I/M 2024合金的成分相似，601AB、602AB和MD69与I/M6061合金成分相似。这些合金均采用雾化纯铝粉与锌、镁等主要合金的粉末按成分比例混合经压制-烧结而成。与传统2XXX和6XXX合金相似，根据需要，这些合金还可进行挤压、锻压或轧制等热加工，进行适当的热处理。这些合金的烧结可在氮气、氢气、氩气和真空中进行，但氮气下烧结可获得较好的性能。表6.3-20给出了氮气下烧结的粉末铝合金的典型性能。与2024和6061合金相比，这些烧结合金的抗拉强度、伸长率、冲击韧度和疲劳性能均偏低。这些烧结合金的最大优点是可以直接烧结成终形成品零件。

表 6.3-19　传统烧结粉末铝合金的成分（质量分数）%

合金代号	Cu	Mg	Si	Al
201AB	4.4	0.5	0.8	余量
202AB	4.0	—	—	余量
601AB	0.25	1.0	0.6	余量
602AB	—	0.6	0.4	余量
MD-22	2.0	1.0	0.3	余量
MD-24	4.4	0.5	0.9	余量
MD-69	0.25	1.0	0.6	余量
MD-76	1.6	2.5	—	余量

表 6.3-20　传统烧结粉末铝合金的性能

合金	状态	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	伸长率 /%	电导率/% IACS	热导率 /W·(cm·K)$^{-1}$	洛氏硬度 HRE
201AB	T1	209	181	3	—	—	70 ~ 75
	T4	262	214	5	32	1.254	80 ~ 85
	T6	332	327	2	35	1.338	90 ~ 95
	T61	—	—	—	38	1.505	—
202AB	T1	160	75	10	—	—	55 ~ 60 HRH
	T4	194	119	8	—	—	70 ~ 75 HRH
	T6	227	147	7.3	—	—	45 ~ 50
601AB	T1	145	94	6	—	—	65 ~ 70 HRH
	T4	176	117	6	38	1.505	85 ~ 90 HRH
	T6	238	230	2	41	1.588	80 ~ 85
	T61	—	—	—	44	1.714	—
602AB	T1	131	62	9	—	—	55 ~ 60 HRH
	T4	134	65	10	44	1.714	70 ~ 75 HRH
	T6	186	172	3	47	1.839	65 ~ 70
	T61	—	—	—	49	1.881	—
MD-22	T6	—	—	—	36	—	74
MD-24	T6	—	—	—	32	—	72
MD-69	T6	—	—	—	39	—	71
MD-76	T6	—	—	—	25	—	80

2.2.2　先进粉末铝合金

先进粉末铝合金的成分见表 6.3-21。这些合金包括 Al-Zn-Mg-Cu 系的高强/耐蚀铝合金、Al-Fe、Al-Cr、Al-Ti 系的高温铝合金、Al-Li 系的低密度/高模量铝合金、Al-Ni-Mm 系的超高强度铝合金、Al-Si 系的耐磨铝合金、以及以 Al-Fe-Mo-Si 系合金为基体的阻尼铝合金。表 6.3-22 给出了先进 P/M 铝合金的典型性能。

（1）高强/耐蚀铝合金

这类合金中的 Al-Zn-Mg-Cu 系合金是在 I/M 7075（Al-5.6Zn-2.5Mg-1.6Cu-0.3Cr）合金成分基础上，运用微合金化方法和快速凝固/粉末冶金工艺研制的。20 世纪 60 年代至 80 年代，Alcoa 公司采用气体雾化/粉末冶金工艺研制了 7090、7091、X7093 合金；Kasier 公司了采用相似的工艺研制了 PM61 和 PM64；Inco MAP 采用机械合金化/粉末冶金工艺研制了 IN-9021 和 IN-9052 合金。北京航空材料研究院于 20 世纪 90 年代研制了与 7064 合金成分相近的 BM71 合金。与 I/M7075 相比，7090、7091、X7093 合金的 Zn 含量更高，充分发挥了 RS-P/M 工艺的优点；同时这些合金不含 Cr，而含有 Co、Ni 或 Zr。PM 61、PM64、7064 和 BM71 的成分与 7090、7091 合金的成分相似，只是还含有 Zr、Cr 等。Cr、Co、Ni、Zr 元素在合金中以 CrAl、CoAl、NiAl、ZrAl 等的细小弥散质点在晶界析出，主要起到阻止晶粒长大和提高合金的抗应力腐蚀性能的能力。这些合金中的 Al（-Cu）-Mg-C 系合金采用机械合金化方法制备。其中弥散相主要是碳化物和氧化物等，也起到与 Al-Zn-Mg-Cu 系合金中 CoAl 等弥散相相似的作用。

表 6.3-21　先进 P/M 铝合金的成分（质量分数）%

合金代号	名义成分
7090（MA67）	Al-8.0Zn-2.5Mg-1.0Cu-1.5Co
7091（MA87）	Al-6.5Zn-2.5Mg-1.5Cu-0.4Co
X7093（CW67）	Al-9.0Zn-2.5Mg-1.5Cu-0.1Ni-0.14Zr
PM61	Al-8.5Zn-2.5Mg-1.5Cu-0.6Co-0.4Zr
PM64	Al-7.2Zn-2.4Mg-2.0Cu-0.2Co-0.2Zr-0.1Cr
7064	Al-7.4Zn-2.4Mg-2.1Cu-0.75Co-0.3Zr-0.15Cr
BM71	Al-7.1Zn-2.5Mg-2.5Cu-0.28Co-0.2Zr-0.15Cr
IN-9021	Al-4.0Cu-1.5Mg-1.1C-0.8C
IN-9052	Al-4.0Mg-1.1C-0.5O
IN-905XL	Al-4.0Mg-1.3Li-1.1C-0.4O
X8019（CU78）	Al-（7.3 ~ 9.3）Fe-（3.5-4.5）Ce
CZ42	Al-7.0Fe-6.0Ce
8022（FVS0611）	Al-6.5Fe-0.6V-1.3Si
8009（FVS0812）	Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si
FVS1212	Al-11.7Fe-1.2V-2.4Si
Al-5Cr-X	Al-5Cr-2Zr（-1Mn）
Al-Fe-Mo-V	Al-8Fe-2Mo（-1V）
FMS0612	Al-6.0Fe-1.3Mo-1.1Si
FMS0918	Al-9.0Fe-2.0Mo-1.6Si
FMS1224	Al-12.0Fe-2.6Mo-2.2Si
FMS0714	Al-7.0Fe-1.4Mo-1.4Si-1.3Zr-0.5Ti
LG5	Al-8.0Fe-2.0Mo-2.0Si-1.0Zr-0.2Ti
AlFeCrTi	Al-6.3Fe-3.8Cr-3.3Ti
AlVFe	Al-7.8V-4Fe
AlTiFeX	Al-9.8Ti-3Fe-3Cr
Al-4Ti	Al-4Ti
Al-8Ti	Al-8.2Ti-1.0C-0.2O-0.2Fe
Al-12Ti	Al-12.4Ti-1.2C-0.3O-0.2Fe
Al-16Ti	Al-16.0Ti-1.2C-0.3O-0.2Fe
AlLiBe	Al-2.5Li-1.1Be
AlLiMgX-1	Al-3Li-1Mg-1.5Cu-0.2Zr
AlLiMgX-2	Al-3.49Li-0.92Mg-0.12Zr
644B	Al-3.2Li-1Cu-0.5Mg-0.5Zr
AlBeLi-1	Al-20.5Be-2.4Li
AlBeLi-2	Al-29.6Be-1.3Li
AlCuLiX	Al-3.4Cu-3.2Li-1.1Mg-0.6Mn
AlNiMm①	Al-14Ni-14.6Mm
AlNiMmX	Al-14Ni-3.3Mm-5.1Zr
AlNiYCo	Al-5Ni-8Y-2Co（摩尔分数）
AlNiZrCe	Al-8Ni-1.75Zr-0.75Ce（摩尔分数）
AlNiYZrCe	Al-8Ni-2.5Y-0.5Zr-0.5Ce（摩尔分数）
Al-20Si-X	Al-20Si-7.5Ni-3.5Cu-1Mg
Al-17Si-X	Al-17Si-5Fe-3.5Cu-1Mg
Al-25Si-X-1	Al-25Si-3.5Cu-1Mg
Al-20Si-X-2	Al-25Si-3.5Cu-2Ce-1Mg-1Zr-0.5Mn-0.5Fe
LJ5	FMS0714/（10 ~ 15）Al
LJ5A	FMS0714/（5 ~ 15）Zn-30Al
LJ5B	FMS0714/（5 ~ 10）Al/（5-10）Zn-30Al

① Mm 为稀土类金属混合物。

表 6.3-22　先进 P/M 铝合金的典型性能

合　金	温度/℃	密度 g·cm^{-3}	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%	弹性模量/GPa	断裂韧性 K_{IC}/MPa·m$^{1/2}$
7090-T7E71	25	2.85	621	579	9	73.8	30.8
7091-T7E69	25	2.82	593	545	11	72.4	46.2
X7093-T7E92	25	2.93	612	580	11	78.6	49
PM61-T6510	25	2.82	779	751	9	72.4	24.2
PM61-T76510	25	2.82	669	641	12	72.4	—
PM64-T76510	25	2.82	655	627	13	72.4	31.9
PM64-T73510	25	2.82	627	13	72.4	31.9	
BM71-T6	25	—	740	702	10	—	—
IN-9021	25	2.80	538	469	13	7461	39.6
IN-9052	25	2.66	448	379	13	71.0	44
IN-905XL	25	—	517	448	9	80.0	30
I/M7075-T651	25	2.80	572	503	11	71.0	28.6
AlLiBe	25	2.42	504	432	5.2	—	—
AlLiMgX-1	25	2.49	596	509	3.1	—	—
AlLiMgX-2	25	2.44	526	472	6.0	—	—
644B	25	2.54	521	424	7	—	—
AlBeLi-1	25	2.30	531	483	3.3	123	—
AlBeLi-2	25	2.30	536	497	2.6	142	—
AlCuLiX	25	2.52	583	571	5.1	85	—
I/M 8090-T81	25	2.55	490	425	4	77	—
X8019	25	2.93	589	460	2.4	78.6	—
—	343	—	—	163	132	5.5	—
CZ42	25	2.96	567	524	5.7	78.9	26
	316	—	176	150	6.5	—	—
8022	25	2.83	352	310	16.7	—	—
	315	—	193	172	17.3	—	—
8009	25	2.91	462	412	12.9	88	31
	315	—	261	214	9	—	—
FVS1212	25	3.02	559	531	7.2	95	—
	315	—	303	297	6.8	—	—
Al-5Cr-X	25	2.86	474	453	14.0	86	12
	315	—	235	215	—	—	—
AlFeMoV	25	2.92	406	323	6.7	—	9.0
	316	—	187	170	7.2	—	—
FMS0612	25	2.87	371	325	17.4	—	—
	300	—	195	185	9.4	—	—
FMS0918	25	2.3	458	414	15.7	—	—
—	300	—	3.02	588	508	3.6	—
FMS0714	25	2.92	621	575	6.1	—	—
	300	—	272	242	6.4	—	—
LG5	25	—	626	575	6.7	—	—
	450	—	103	—	10	—	—
AlVFe	25	3.05	585	—	4.5	84.8	—
AlFeCrTi	25	2.95	646	—	4.4	86	—
	300	—	361	—	—	—	—
AlTiFeX	25	2.95	646	—	4.4	86	—
	300	—	330	—	—	—	—
Al-4Ti	25	—	383	325	10.5	—	—
I/M2618-T61	25	2.76	440	372	10	74.4	27.6
	316	—	52	31	80	—	—
AlNiMm	25	—	909	815	0.7	104	—
AlNiMmX	25	—	1 000	886	1.2	97	—
AlNiYCo	25	—	1 420	—	1.0	—	—
AlNiZrCe	25	—	900	—	0.7	102	—
Al-20Si-X	25	—	480	—	—	107	—
Al-17Si-X	25	—	470	—	—	100	—
Al-25Si-X-1	25	—	500	—	—	94	—
Al-20Si-X-1	25	—	430	—	0.5	—	—

X7093、7064 和 IN-905XL 具有优良的性能。这些合金的强度、抗应力腐蚀性能、弹性模量、断裂韧性和疲劳性能均优于 I/M7075 合金，但其疲劳裂纹扩展速率比 I/M 合金略大。气体雾化/粉末冶金和机械合金化/粉末冶金制备的高强铝合

金的疲劳裂纹扩展速率问题，主要与合金中晶粒十分细小和晶界存在氧化物有关。而喷射成形高强铝合金的疲劳裂纹扩展速率比 P/M 和 I/M 合金的均小。这与喷射成形合金的晶粒尺寸正好介于 P/M 和 I/M 合金之间，且氧含量较低有关。

(2) 低密度/高模量铝合金

低密度/高模量铝合金主要指含 Li 和 Be 的铝合金。Li 和 Be 是仅有的两种可以减小铝合金的密度，同时提高弹性模量的合金化元素。这两种作用均有利于提高铝合金的比强度、比刚度，获得较好的减重效果。由于 Be 有毒，在传统 I/M 铝合金中很少应用。迄今，I/M 铝合金中已研制成功了 Al-Li-Cu-Mg 系（如 8090）、Al-Cu-Li 系（如 2090）、Al-Mg-Li 系（如 1420）等含 Li 铝合金。但传统的含 Li 铝合金存在塑性较差、断裂韧性较低及各向异性倾向较大等缺点。同 I/M 等含 Li 铝合金相比，P/M 含 Li 铝合金的强度和塑性均较高，但塑性和韧性仍然不理想。这是因为，P/M 和 I/M 含 Li 铝合金的沉淀强化相 δ′与基体共格，在塑性变形过程中被位错切过，从而导致滑移在晶界集中，引起变形不均匀。通过合金化引入多种沉淀强化相、通过热处理改变 δ′与基体共格状态、通过热加工变形在合金中形成亚结构等均可改善含 Li 铝合金的塑性和断裂韧性。过去十多年来，通过加入 Cu、Zn、Sc、Ag 等元素，已成功地研制出了 1460、2195、2197、C458 等第二代 I/M 含 Li 铝合金，极大地改善了合金地塑性、断裂韧性和各向异性等。而 P/M 含 Li 铝合金的研究相对较少，这可能与其性能优势不明显、成本较高及传统 I/M 含 Li 铝合金不断改善有关。但 P/M 含 Li 和 Be 铝合金的弹性模量约为铝合金的 2 倍，在稳定性要求较高的航空和航天领域仍然具有较好的应用前景。

(3) 高温铝合金

该类铝合金只能采用 P/M 工艺制备，无对应的 I/M 铝合金。RS P/M 高温铝合金充分利用 RS 工艺的特点，采用在液态铝中具有较大的溶解度和扩散速率、在固态铝中只有很小的溶解度和扩散速率的过渡族（TM）和稀土（RE）元素作合金化元素。凝固后，在合金中形成具有较大体积分数（16%～37%）、弥散分布的、细小的（亚稳）相。这些细小的（亚稳）相的粗化速率较小，导致合金具有较好的高温性能。自 20 世纪 70 年代，美国的 Alcoa、Allied-Signal、Pratt & Whittney 和 Alcan 公司等采用快速凝固/粉末冶金（RS P/M）工艺相继研制出了 Al-Fe-Ce、Al-Fe-V-Si、Al-Fe-Mo（-V）和 Al-Cr-Zr 等高温铝合金。自 20 世纪 90 年代，北京航空材料研究院采用 RS P/M 工艺研制成功了 Al-Fe-Mo-Si 和 Al-Fe-Mo-Si-Ti-Zr 合金，迄今已形成了 Al-Fe-Mo-Si 系列高温铝合金。其中除了 Al-Fe-V-Si 和 Al-Fe-Mo-Si 合金中主要存在单一的弥散相，即 $Al_{12}(FeV)_3Si$、$Al_{12}(FeMo)_3Si$ 以外，Al-Fe-Ce、Al-Fe-Mo（-V）和 Al-Cr-Zr 合金中存在两种以上弥散相。其中，$Al_{12}(FeV)_3Si$、$Al_{12}(FeMo)_3Si$ 的粗化速率约为 10^{-27}～10^{-26} m^3/hr（425℃），比 Al-Fe-Ce、Al-Fe-Mo（-V）和 Al-Cr-Zr 中的弥散相小 2～3 个数量级。这些合金中，Al-Cr-Zr 合金可热处理强化，其热加工特性与 I/M 合金的相似；而其他高温铝合金则不可热处理强化，其弥散强化相在快速凝固或坯料制备过程中形成，热加工前的加热和热加工后的热处理中不溶于基体而粗化。这导致这些合金的制坯和热加工允许选择的工艺参数范围很窄，尤其是热加工变形难度较大，需要压机吨位较大。

图 6.3-20 示一些高温铝合金与传统铝合金的高温抗拉强度和持久性能。与 I/M 合金相比，这些高温铝合金在 150～350℃具有较好的性能，耐热温度提高 50℃以上。其中，Al-Fe-V-Si 和 Al-Fe-Mo-Si 系列合金显示出最好的热稳定性。在 300℃、甚至 425℃下长时间热暴露后，其室温力学性能无明显下降；这明显优于 2XXX 和 7XXX 系铝合金。而 X8019、8009 及 FMS0918 等典型合金具有中等强度和良好的韧性。另外，高温铝合金均具有优良的耐蚀性能。

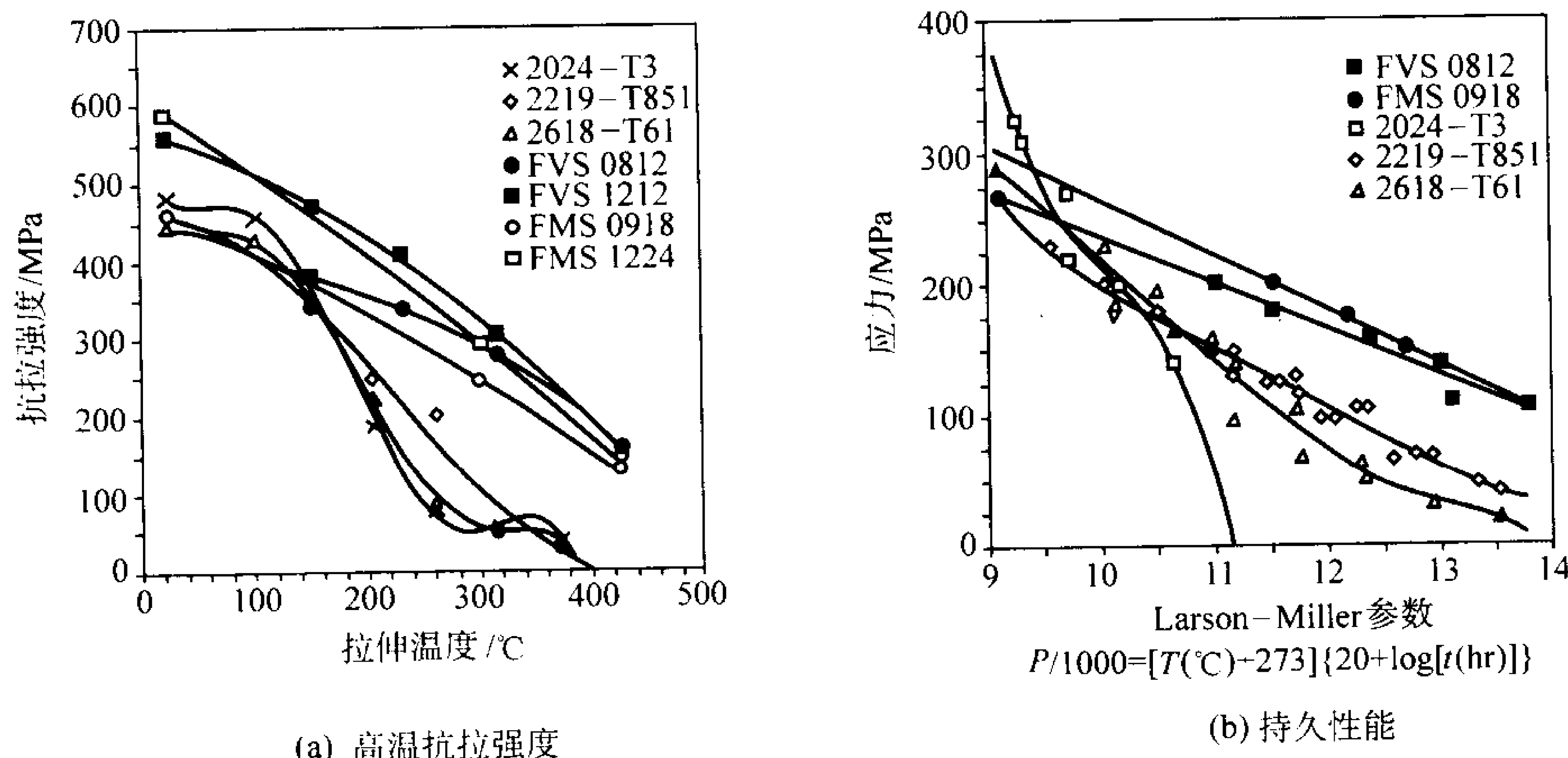


图 6.3-20 一些高温铝合金与传统铝合金的高温抗拉强度和持久性能的对比

(4) 超高强度铝合金

这类合金主要指非晶、纳米晶铝合金，多数属于 Al-TM (Transition Metals) -RE (Rare Earth Metals) 系。其组织主要由非晶或纳米晶的 α-Al 与纳米级的弥散强化相组成。它们采用高压 He 气雾化制粉，选取其中粒径在 26 μm 以下的粉末经热挤压制备而成。该类合金在日本研究最早，也最广泛。最有名的是 Tohoku 大学 Inoue 教授领导的研究小组。这类合金的抗拉强度通常超过 800 MPa，甚至高达 1 000 MPa 以上。但这类合金的性能受工艺影响大，且塑性及热稳定性较差。

(5) 耐磨铝合金

这类合金属过共晶 Al-Si 合金系列，其含 Si 量达 25%左右。同铸造合金相比，这类合金具有更高的强度和伸长率、更好的耐磨性，其中大量的细小硬质点 Si 相大大改善了其耐磨性能。同传统铸造和变形铝合金相比，这类合金的弹性模量较大（100 GPa）、热膨胀系数较小。

(6) 阻尼铝合金

通常，P/M 材料比 I/M 材料具有更好的阻尼性能。这是由于 P/M 材料的组织细小，具有更多的晶界、相界。另外 P/M 材料中还存在粉末颗粒边界（Powder Particle Boundaries, PPB）。这些均有利于改善材料的阻尼性能。在粉末铝合金中，高温铝合金显示出较好的阻尼性能。北京航空材料研究院 20 世纪 90 年代最早采用 Al-Fe-Mo-Si（FMS0714）高温铝合金作基体，通过添加纯铝和 Zn-Al 粉末研制阻尼铝合金。目前已研制成功了 LJ5（FMS0714/Al）、LJ5A（FMS0714/Zn-Al）、

LJ5B（FMS0714/Al/Zn-Al）合金系列。表 6.3-23 对比了这些合金与 I/M LD7CS 合金的室温和高温性能。图 6.3-21 示这些合金与 LD7CS 铝合金阻尼性能温度谱的对比。可以看出，LJ5 系列合金的室温阻尼性能是 LD7CS 合金的 2～5 倍。同时其室温和高温（250℃）力学性能也优于 LD7CS。图 6.3-22 示采用 LJ5B 阻尼铝合金锻件加工的飞机零件。经地面测试发现，与 LD7CS 合金零件相比，LJ5B 零件的减振效果达 30%左右。

表 6.3-23　阻尼铝合金的典型性能

合金	工艺	室温						250℃			
		ρ/g·cm^{-3}	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}$/MPa	δ/%	E/GPa	$Q^{-1}/10^{-3}$	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}$/MPa	δ/%	$Q^{-1}/10^{-3}$
LJ5	RSP/M	2.96	527	463	13.4	71	6.8	300	280	7.7	20.8
LJ5A	RSP/M	3.05	586	521	11.0	72	15.0	277	248	6.7	32.4
LJ5B	RSP/M	3.00	555	483	13.0	71	8.0	306	278	6.0	29.0
LD7CS	I/M	2.76	440	372	10	70	2.8	245	225	11	9.6

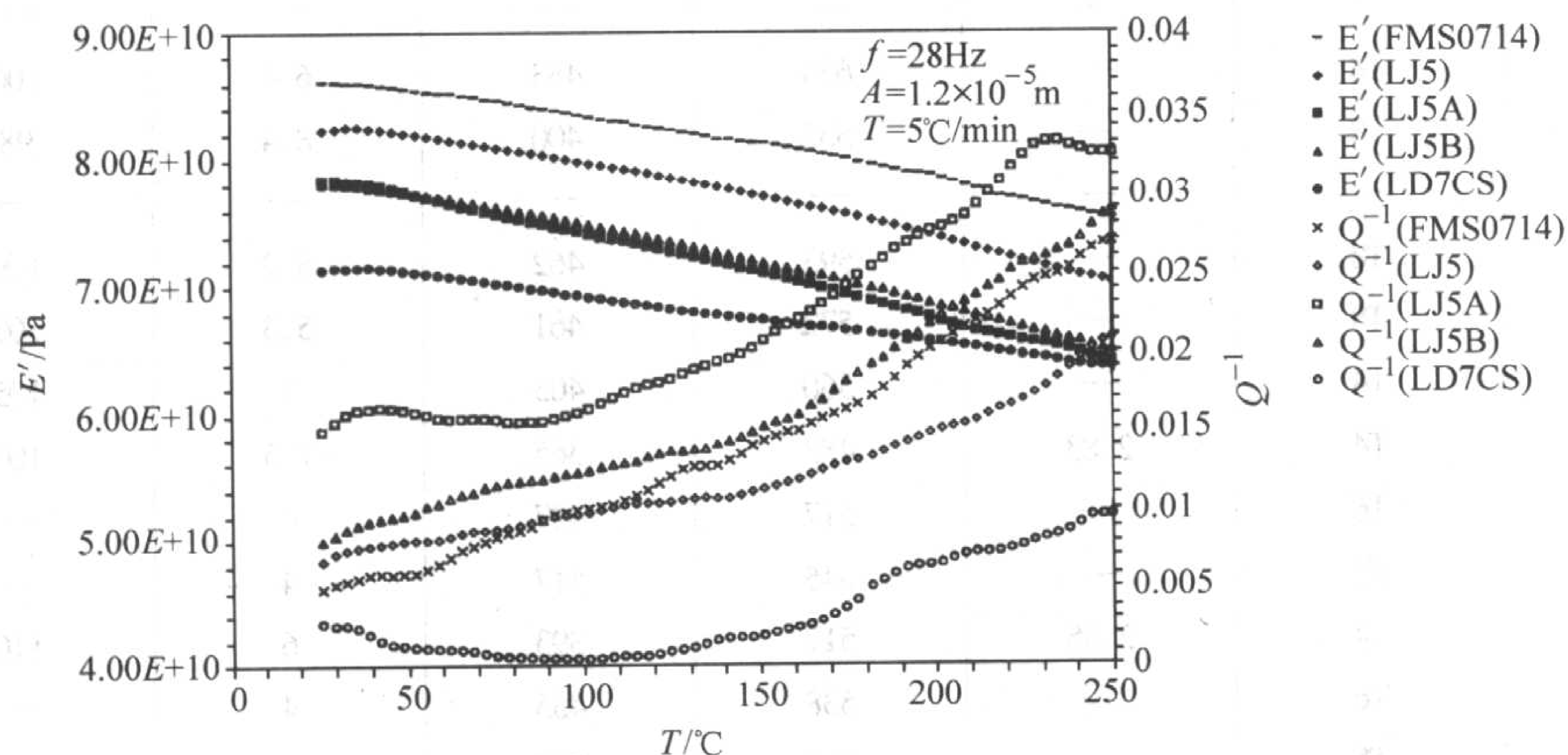


图 6.3-21　阻尼铝合金与 I/M LD7CS 铝合金的阻尼性能（Q^{-1}）和弹性模量（E′）的温度谱

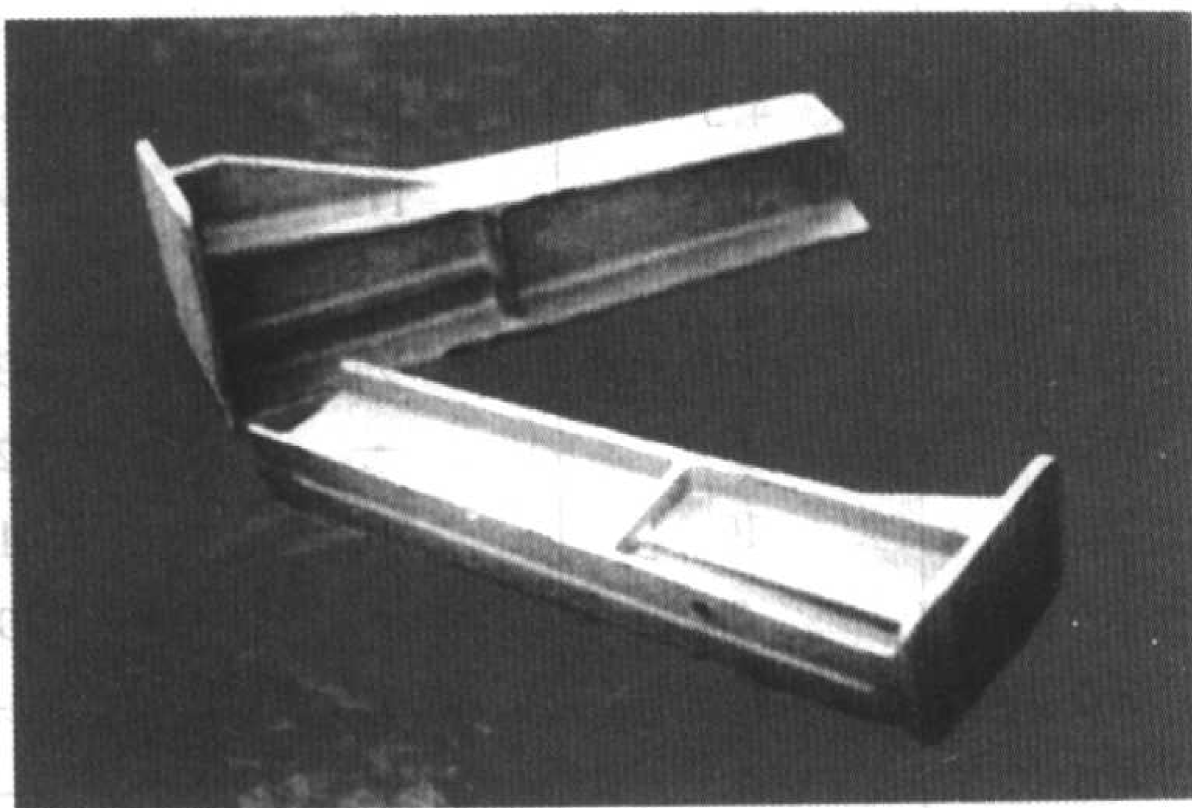


图 6.3-22　LJ5B 飞机零件照片

2.2.3　粉末铝基复合材料

SiC 晶须或颗粒增强的铝基复合材料（Al/SiC$_w$、Al/SiC$_P$）属于一类典型的非连续增强铝基复合材料（Discontinuously Reinforced Aluminum Matrix Composites，DRAMC），由高性能的铝合金和 SiCw 或 SiC$_P$ 组成。与搅拌铸造法（Stir Casting）、挤压铸造法（Squeeze Casting）、浸渗法（Infiltration）、喷射雾化共沉积法（Spray Atomization And Codeposition），P/M 法具有容易实现低成本和规模化生产、增强相分布均匀性较好和体积分数容易控制等特点，是生产高性能晶须或颗粒增强的铝基复合材料的首选途径。

常用的增强相包括 SiC 等陶瓷的颗粒或晶须（表 6.3-24）。其中，SiC$_P$ 是应用最普遍的增强相。对 SiC$_P$ 增强的 P/MAMC，雾化铝合金粉末的典型尺寸为 20～40 μm；SiC$_P$ 的典型尺寸为 3～20 μm，形状系数小于 5∶1。其中，雾化铝合金粉末/ SiC$_P$ 尺寸比的选择也至关重要，它影响着 SiC$_P$ 的均匀分布程度。它与复合方法有关。研究表明，SiC$_P$/雾化铝合金粉末尺寸比为 0.7∶1 较 0.3∶1 的分布更均匀。通常用作粉末铝基复合材料（P/MAMC）的基体合金包括 2XXX、6XXX、7XXX 和 8XXX 系的粉末铝合金。其中，典型的合金有 2009、2080、6090、X7093、8009 等。传统的 I/M 合金也可用作基体合金，如 6061、7475 等。表 6.3-25 给出了 P/M 铝基复合材料的典型性能。

SiC 晶须或颗粒增强的铝基复合材料因具有综合性能较好（中等或高强度、较小的密度、较高的比强度和比刚度、较好的塑性和韧性及疲劳性能等）、且因可采用粉末冶金工艺（P/M）进行流水线形式的大规模生产而使得其同时具有成本较低的特点。目前，美国已实现了 P/M SiC 晶须或颗粒增强的铝基复合材料（P/M Al/SiC$_w$、P/M Al/SiC$_P$）的工业化生产。采用 P/M Al/SiC$_w$ 或/和 P/M Al/SiC$_P$ 替代部分航空和航天上使用的钛合金和钢零件，可以实现一定的减重和降低成本。

2.3　应用和展望

传统烧结粉末铝合金具有低成本、中等强度的特点，在汽车、家用电器、电动工具等领域具有较好的应用潜力。

先进粉末铝合金主要用于航空航天领域。高强铝合金中的 7090 已用作 B777 的起落架接头；高温铝合金显示出在飞机（如马赫数大于 2.5 的超音速飞机的通用结构、发动机支撑结构体、热空气机和飞机机轮），发动机（如低温风扇和压缩机壳体叶片和风扇）、导弹（如外壳和支撑结构）等方面良好的应用潜力。阻尼铝合金在飞机（如机尾罩、起落架梁、空速管等）导弹（如惯性平台、弹体、导航仪和发动机罩等），火箭和卫星（控制盘、导航仪和发动机罩等）上显示较好的应用潜力。阻尼铝合金可用于飞机、卫星等领域需要减振的场合，而耐磨铝合金可用于汽车需要耐磨、要求低膨胀的场合。

表 6.3-24　粉末铝基复合材料常用的增强相的性能

性能	SiC_p	Al_2O_{3p}	Si_3N_{4p}	SiC_w	Al_2O_s	Si_3N_{4w}
密度/$g \cdot cm^{-3}$	3.21	3.97	3.18	3.19	3.3	3.18
直径/μm	—	—	—	0.1～1.0	3～4	—
热扩散系数/$10^{-6} \cdot K^{-1}$	4.3～5.6	7.2～8.6	3.0	4.8	约 9	3.8
抗拉强度/MPa	100～800	70～1 000	250～1 000	3 000～14 000	> 2 000	13 800
弹性模量/GPa	200～480	380	304	400～700	300	379
伸长率/%	—	—	—	1.23	0.67	—
成分（质量分数）/%	—	—	—	> 98% SiC	96% Al_2O_3 + 4% SiO_2	—

表 6.3-25　P/M 铝基复合材料的典型性能

复合材料	状态	密度/$g \cdot cm^{-3}$	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	延伸率/%	弹性模量/GPa	断裂韧性 K_{IC}/$MPa \cdot m^{1/2}$
2009/SiC/15w	—	—	—	—	—	—	—
L	T8	—	634	483	6.4	106	K_C（L－T）:57
T	T8	—	552	400	8.4	98	—
2009/SiC/20p	—	—	—	—	—	—	—
L	T8	—	593	462	5.2	109	K_C（L－T）:45
T	T8	—	572	461	5.3	109	—
2124/SiC/20p	T4	—	560	405	7	105	—
X2080/SiC/15p	T4	2.83	483	365	7.5	100	33
	T6	—	517	427	4	—	—
	T8	—	545	517	4	—	—
X2080/SiC/20p	T4	2.85	517	393	6	110	22
	T6	—	538	455	4	—	—
	T8	—	558	538	2	—	—
6013/SiC/15p	T6	—	517	434	6.3	101	—
6013/SiC/20p	T6	—	538	448	5.6	110	—
6013/SiC/25p	T6	—	565	469	4.3	121	—
6013/SiC/15w	T6	—	655	469	3.2	119	—
6013/SiC/25p	T65X	—	496	427	4.1	117	—
6X13/SiC/15p	T4	2.79	372	234	12	99	43
	T6	—	420	365	6	—	22
6X13/SiC/20p	T4	2.82	407	262	10	107	41
	T6	—	441	386	5	—	19
6061/SiC/15p	T6	—	364	342	3.2	91	—
6061/SiC/15p	T4	—	460	405	7	98	—
6061/SiC/20p	T4	—	500	420	5	105	—
6061/SiC/25p	T4	—	515	430	4	115	—
7090/SiC/20p	T6	—	735	665	2	105	—
X7093/SiC/15p	T6	2.94	655	607	3	97	16
	T7X1	—	600	558	3	—	17
	T7X2	—	572	517	5	—	18
8009/SiC/11p	—	—	—	—	—	—	—
25℃	—	—	544	496	5.5	102	—
149℃	—	—	427	400	3.5	—	—
232℃	—	—	338	310	4.2	—	—
371℃	—	—	220	193	7.0	—	—
X8019/SiC/12.5p	—	—	—	—	—	—	—
24℃	—	2.99	490	414	2.8	101	10
149℃	—	—	420	372	3.0	—	—
232℃	—	—	360	317	3.6	—	—
316℃	—	—	241	214	7.5	—	—

粉末铝基复合材料具有良好的比强度、比刚度和高温性能，可用于飞机、发动机等要求耐热和稳定性的场合。

粉末 Al-Li 合金因受到传统 IM Al-Li 合金成分和性能不断改善的挑战，其性能优势不明显，而成本又较高。粉末超高强铝合金由于其组织由纳米晶和非晶及纳米强化相组成，合金的组织和性能受热加工的影响很大，且塑性较差。目前，这两种合金的应用前景还不明朗。

迄今粉末铝合金及铝基复合材料的应用还不是很多。除了成本较高的原因外，在综合性能的改善、PM 工艺的稳定性、焊接、无损检测和表面防护等还需要进一步的突破。随着这些技术问题的解决，相信这些材料的应用潜力将会逐步显示出来。同时，随着应用的扩大，生产批量的增加，其成本也会下降。可以预见，综合性能较好的高温铝合金、高强铝合金、阻尼铝合金以及 2XXX 和 6XXX 铝基复合材料最有希望在未来的航空和航天应用方面获得突破。

3　粉末冶金钛合金

粉末冶金钛合金（Powder Metallurgy Titanium Alloy）是指采用粉末冶金工艺制备的钛合金。

3.1　粉末冶金钛合金的特点

钛及其合金的特点是具有高比强度、比刚度、较宽的工作温度范围和优异的耐腐蚀性，还具有无磁、低导热率、低膨胀率、无毒、表面易钝化等特性。

与其他工艺制造的钛合金相比，粉末冶金钛合金具有组织细小、成分可控、近终形成形等一系列特点，是制造低成本钛合金的理想工艺之一。与变形钛合金相比，粉末冶金钛合金制件可以降低成本 20% ~ 50%，而且拉伸性能高于铸造钛合金，能达到变形钛合金的水平。钛粉末冶金产品的力学性能取决于合金成分、密度和最终的微观组织。制件的密度和微观组织依赖于粉末的特性、采用的致密化技术和致密化的后续处理（如二次压制或热处理）。

3.2　粉末冶金钛合金的制造工艺路线

3.2.1　钛粉的制造工艺

钛粉的制造工艺主要包括海绵钛粉法、氢化脱氢法、金属或金属氢化物还原法和雾化法。

1）海绵钛粉法　源于工业化 Kroll 法 Hunter 法。Kroll 法制得的海绵钛粉的密度大，但粉末收得率低、粒度粗，且氯含量偏高，无法满足粉末冶金钛合金工业化需要。相对而言，Hunter 法制得的海绵钛粉密度小，但粉末收得率高。海绵钛粉以及机械法得到的钛粉通常质量比较差，主要用于烟花工业出口。

2）氢化脱氢法　采用将海绵钛或钛合金切屑进行氢化处理使其变脆，破碎，筛分和脱氢处理的工艺路线，特点是生产的钛粉粒度范围宽，特别容易生产粒度细的钛粉，生产成本相对比较低，易于大批量生产，氧含量比较高。目前国内在 150 μm 以下钛粉的氧含量达到了 0.2% 的水平。氢化脱氢法是目前国内外生产钛粉的主要方法。

3）金属或金属氢化物还原法　在 1 100 ~ 1 200℃ 下用 CaH_2 还原 TiO_2 生成 TiH_x，然后脱氢得到钛粉，通过特殊处理氧含量可小于 0.1%。该方法是前苏联科学家最早提出的，特点是不含影响力学性能的氯，而含有 0.4% 的氢。氢可在随后的真空烧结过程中减低到 0.01% 以下，从而有利于活化烧结和改善显微组织。

4）雾化法　采用“母合金→离心雾化或真空雾化→筛分”工艺路线，可以制备高质量的球形钛及钛合金粉末，氧含量比较低。国内生产的 43 μm 以下钛粉的氧含量已达到小于 0.2% 的水平。

3.2.2　粉末冶金钛合金的致密化工艺

粉末冶金钛合金的致密化工艺通常包括混合元素法和预合金法两大类。

混合元素法（BE 法）：将原料钛粉与母合金粉或其他需要添加的元素粉混合后进行模压或冷等静压成形，于真空中烧结。

预合金化法（PA 法）：预合金化的粉末采用陶瓷或金属包套封装后热等静压成形。

混合元素（BE）方法生产的零件成本低，但致密度也低，因此，高致密度、高性能的航空产品通常采用预合金化（PA）方法制造。随着粉末选择、压制和压制后的处理技术的快速发展，混合元素法也能获得高致密度。混合元素法（BE）和预合金化法（PA）产品能获得超过铸造冶金产品的性能。

3.2.3　粉末冶金钛合金致密化后的处理

致密化后的处理主要包括热处理和热化学加工。

热处理是破碎组织处理（BUS），能显著地改善拉伸和疲劳强度。BUS 方法比起常规热处理来是一种进步，常规热处理只提高拉伸强度而不能提高疲劳强度。

热化学加工是把氢用作临时合金元素来细化钛合金的微观组织。因为不需要冷加工或热加工来细化组织，所以该方法非常适用于近终形成形产品。

3.3　粉末冶金钛合金的特性与制件

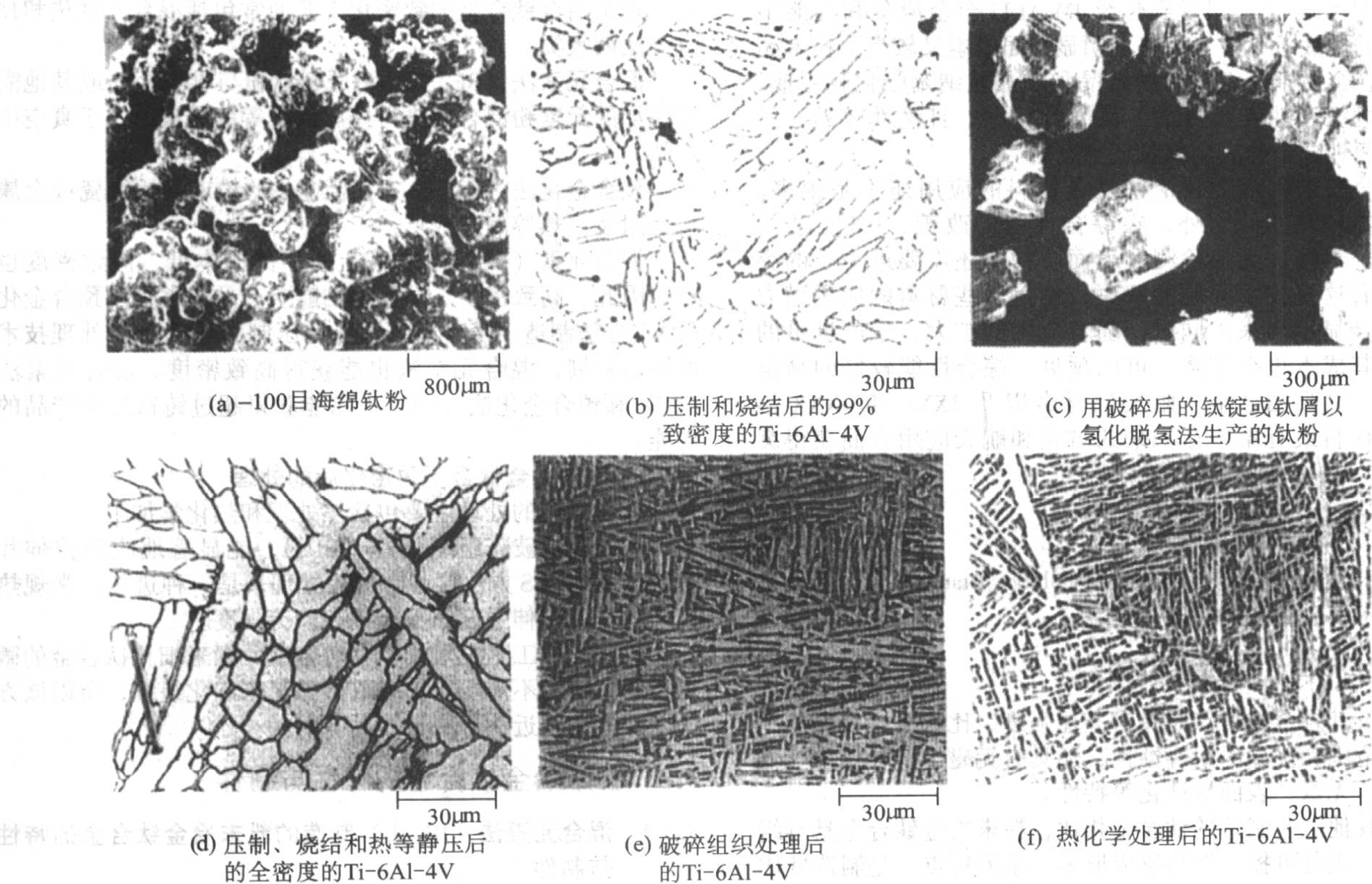
3.3.1　混合元素法（BE 法）制造的粉末冶金钛合金的特性与制件

混合元素法基本上是压制加烧结的工艺，即包括小颗粒元素钛粉和母合金粉或其他需要添加的元素粉的混合物的冷压或冷等静压和烧结。作为 Hunter 或 Kroll 还原工艺的副产品的海绵钛细粉（－100 目），是混合元素法用得最广的粉末。由还原工艺生产的金属海绵钛可经过真空电弧熔炼成铸锭，而因太细而不能用熔炼的海绵细粒作为 BE 法原料，成本相当低。

这种粉末的不规则形状（图 6.3-23a）易于等静压成形。粉末要在 1 150 ~ 1 315℃ 温度范围内和真空条件下烧结。真空烧结法的目的是为了避免气体污染，以免严重有害于制件性能；较高的烧结温度是为了保证颗粒连接和均匀的化学成分。对于所有常规钛合金，烧结温度高于 β 相变点（即材料处于 100% β 相的最低平衡温度）较好。因此，α + β 型钛合金制件的显微组织由平行排列的、粗大的片状 α 相集束组成（图 6.3-23b）。α 相片大约宽 8 μm，长 25 μm，集束直径约 50 μm。Kroll 还原工艺中残留氯化钠，使海绵钛含有大约 0.12% ~ 0.15% 的氯，以致后续的加工如热压或热等静压（HIP）仍不能完全消除孔隙。由于内在孔隙的存在，原始 β 相晶粒大约是 80 μm，这样的显微组织比相同温度下处理的铸锭的显微组织要细小得多。

BE 法制件经过 415MPa 冷压后，致密度能达到 85% ~ 90%，再经过真空烧结，致密度能达到 95% ~ 99%，控制粉末粒度和粒度分布可以生产出 99% 致密度的制件。在铁、铜及重金属粉末冶金合金中，99% 致密度被认为达到全致密，但在粉末冶金钛合金中，任何微小的即使是极少量的残留孔隙仍明显降低疲劳性能和断裂性能。只有彻底清除其中的孔隙，才能使合金在视疲劳为关键性能的宇航领域得到应用。烧结后的热等静压致密化能使制件获得 99.8% 的致密度并因此而改善性能，但不能彻底清除孔隙。热压过程中制件中残留的氯化物转变成挥发物，变成一团不可固溶的气体，这些相当大的孔隙将被挤压破碎成无数亚微米级孔隙，冷却

过程中孔隙中的气体转变成立方结构的氯化物晶体，因而制件 K_{IC}值很低。为了获得无孔隙的与铸锭冶金生产的同样100%致密度的材料，必须采用无氯化物的钛粉。这种钛粉是多角的，主要来源于工业纯钛铸锭材料或车屑，通过氢化处理（图6.3-23c）使其变脆、破碎，随后脱氢，因缺少孔隙，烧结后其组织更粗大。



(a) −100目海绵钛粉　(b) 压制和烧结后的99%致密度的Ti-6Al-4V　(c) 用破碎后的钛锭或钛屑以氢化脱氢法生产的钛粉

(d) 压制、烧结和热等静压后的全密度的Ti-6Al-4V　(e) 破碎组织处理后的Ti-6Al-4V　(f) 热化学处理后的Ti-6Al-4V

图 6.3-23　BE 法钛粉如钛材的显微组织

BE法生产的Ti-6Al-4V制件采用的热处理是破碎组织处理（BUS），即β淬火和850℃长时间退火。经过这样的处理后，合金的显微组织是在β相基体上的破碎α相（图6.3-23e），这种组织显著地改善拉伸和疲劳强度。同时用氢作临时合金元素来细化钛合金的微观组织，对比图6.3-23d和图6.3-23f可以观察到Ti-6Al-4V粉末冶金产品中的组织细化。

如同其他的钛合金技术数据一样，发布的BE法数据多是Ti-6Al-4V的。表6.3-26是用BE法在不同条件下制成的Ti-6Al-4V制件的性能。显而易见，许多用BE法生产的Ti-6Al-4V制件的性能超过了MIL-T-9047规范中的最小值。通过如下工艺可以获得制件最终的形状：

表 6.3-26　BE 法在不同条件下制成的 Ti-6Al-4V 制件的拉伸和断裂韧度等性能

条件①	$\sigma_{0.2}$/MPa	σ_b/MPa	δ/%	ψ/%	K_{IC}或K_Q /MPa·m$^{1/2}$	密度/%	氯/10^{-6}	氧/10^{-6}
压制和烧结（96%密度）	758	827	6	10	—	96	1 200	—
压制和烧结（98%密度）	827	896	12	20	—	98	1 200	—
压制和烧结（99.2%密度）	847	930	14	29	38	99.2	1 200	—
压制和烧结 + HIP	806	875	9	17	41	≥99	1 500	2 400
CIP 和烧结 + HIP	827	916	13	26	—	99.4	1 500	2 400
CIP 和烧结 + HIP②	896	965	12	22	—	99.8	1 500	—
压制和烧结 + α/β 锻造	841	923	8	9	—	≥99.4	1 200	2 400
压制和烧结 + α/β 锻造	951	1 027	9	24	49	99	1 500	—
压制和烧结（92%密度）	827	910	10	—	—	92	1 500	2 100
+ α/β30%等温锻造	841	930	30	—	—	99.7	1 500	2 100
+ α/β70%等温锻造	896	999	30	—	—	99.8	1 500	2 100
CIP 和烧结 + HIP（低氯）	827	923	16	34	—	99.8	160	—
CIP 和烧结 + HIP（超低氯）	882	985	11	36	—	99.8	< 10	—
+ TCP 处理	1 007	1 062	14	20	—	—	—	—
轧制板材，CIP 和烧结 + HIP								

续表 6.3-26

条件①	$\sigma_{0.2}$/MPa	σ_b/MPa	δ/%	ψ/%	K_{IC}或K_Q /MPa·$m^{1/2}$	密度/%	氯/10^{-6}	氧/10^{-6}
工厂退火（纵向）	903	958	10	26	72③	≥99	200	1 600
工厂退火（横向）	923	965	14	31	71③	≥99	200	1 600
再结晶退火（纵向）	888	916	4	8	75③	≥99	200	1 600
再结晶退火（横向）	868	937	5	9	67③	≥99	200	1 600
β退火（横向）	841	937	10	26	89③	≥99	200	1 600
β退火（横向）	875	958	7	20	92③	≥99	200	1 600
最小值（MIL-T-9047）	827	896	10	25	—	—	—	—

① HIP：热等静压；CIP：冷等静压；TCP：化学热处理；
② 1 010℃锻造，水冷；
③ 预裂纹冲击试验。

1）压制、烧结；
2）压制、烧结、热等静压；
3）压制、烧结、轧制；
4）冷等静压、烧结；
5）冷等静压、烧结、热等静压（集合为冷热等静压）；
6）冷等静压、烧结、轧制；
7）冷等静压、烧结、锻造。

通过控制加工参数能获得 92% ~ 100%致密度的制件。制件的屈服和抗拉强度（图 6.3-24）、断裂韧度（图 6.3-25）随着密度增加而增加。高于 98%致密度的 BE 法制件的 K_{IC} 达到工厂退火态铸锭冶金材料的水平，但由于较高的氧含量和残余孔隙，BE 法制件与具有相似的粗片状显微组织的铸锭冶金材料相比，K_{IC}值相对较低。

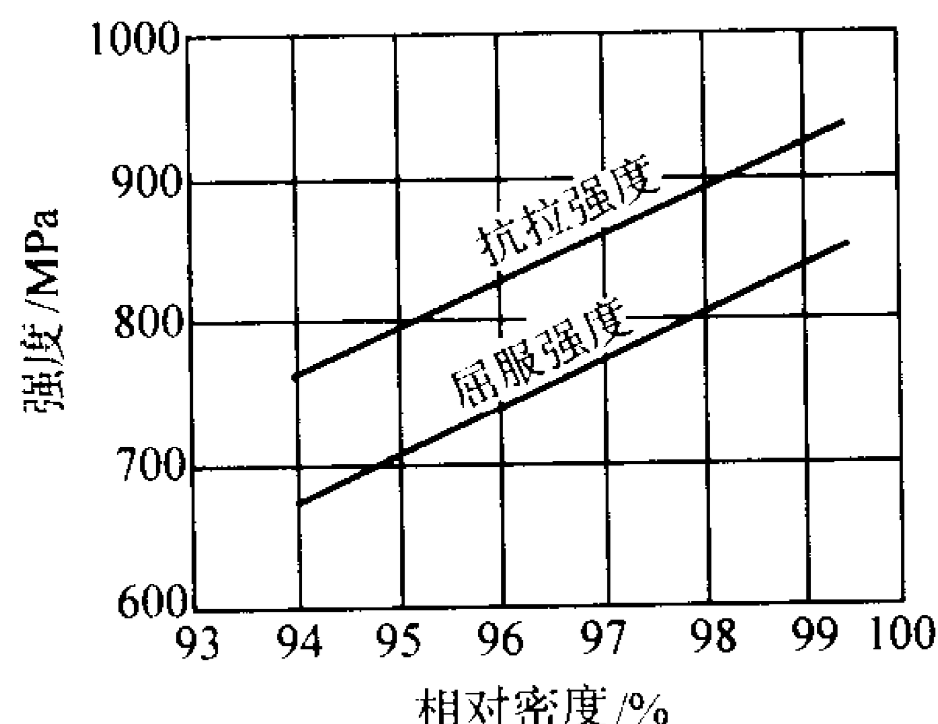


图 6.3-24 密度对 BE 法 Ti-6Al-4V 压制和烧结制件的屈服和抗拉强度的影响

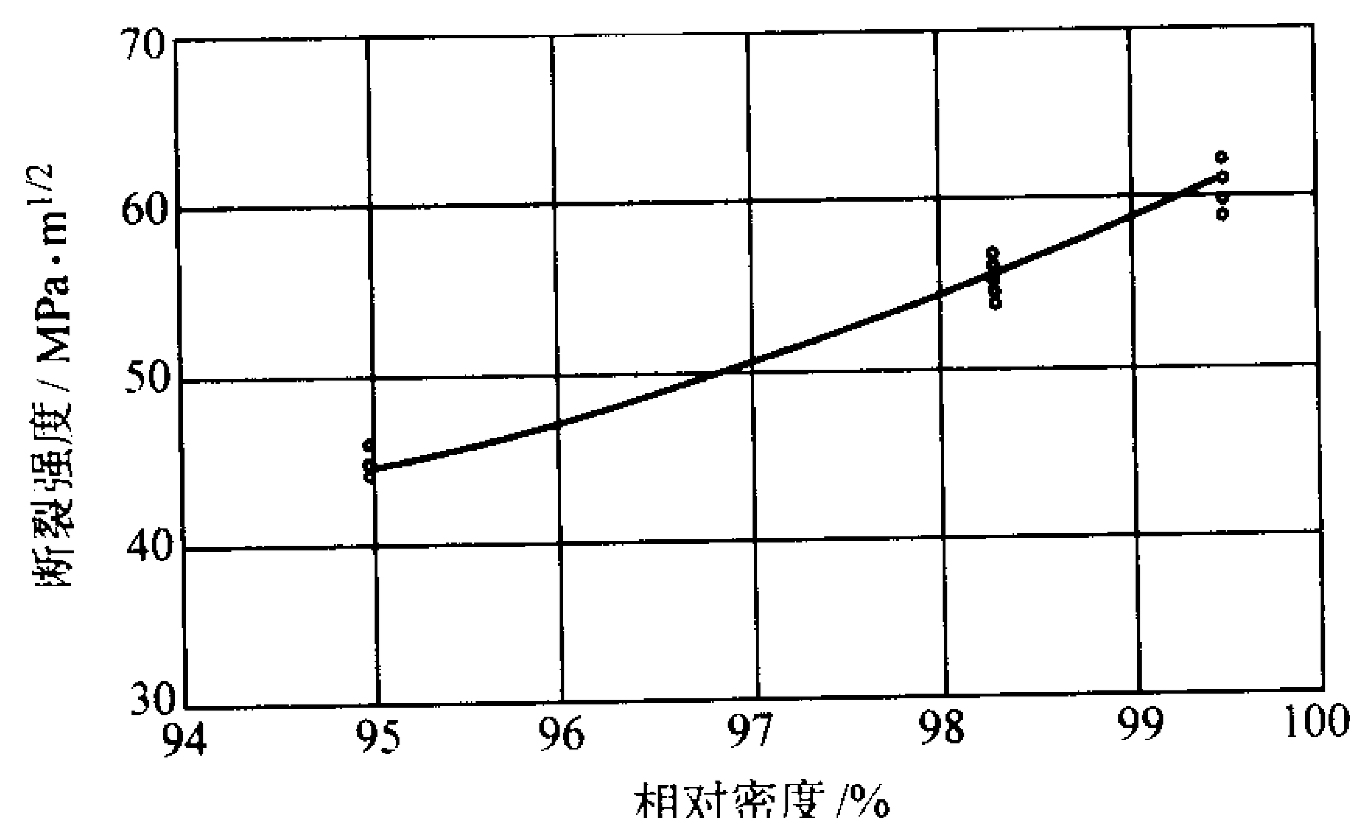


图 6.3-25 密度对 BE 法 Ti-6Al-4V 压制和烧结制件的断裂韧度的影响

图 6.3-26 为含氯化物的 BE 法 Ti-6Al-4V 制件和工厂退火态铸锭冶金材料的疲劳寿命分散带对比图。BE 法制件的疲劳强度低，原因在于内部存在氯和孔隙。低氯化物含量和烧结后的处理对疲劳强度的影响见图 6.3-27。制件密度对疲劳强度的影响见图 6.3-28。较低的疲劳强度限制了低成本的压制和烧结或冷等静压和烧结工艺的应用，只能用于非疲劳关键零件，如导弹零件。通过第二次加工操作和使用不含氯化物钛粉来增加密度，可以进一步提高疲劳强度，但这一方法增加了产品的成本，从而丧失了它们最基本的优势。

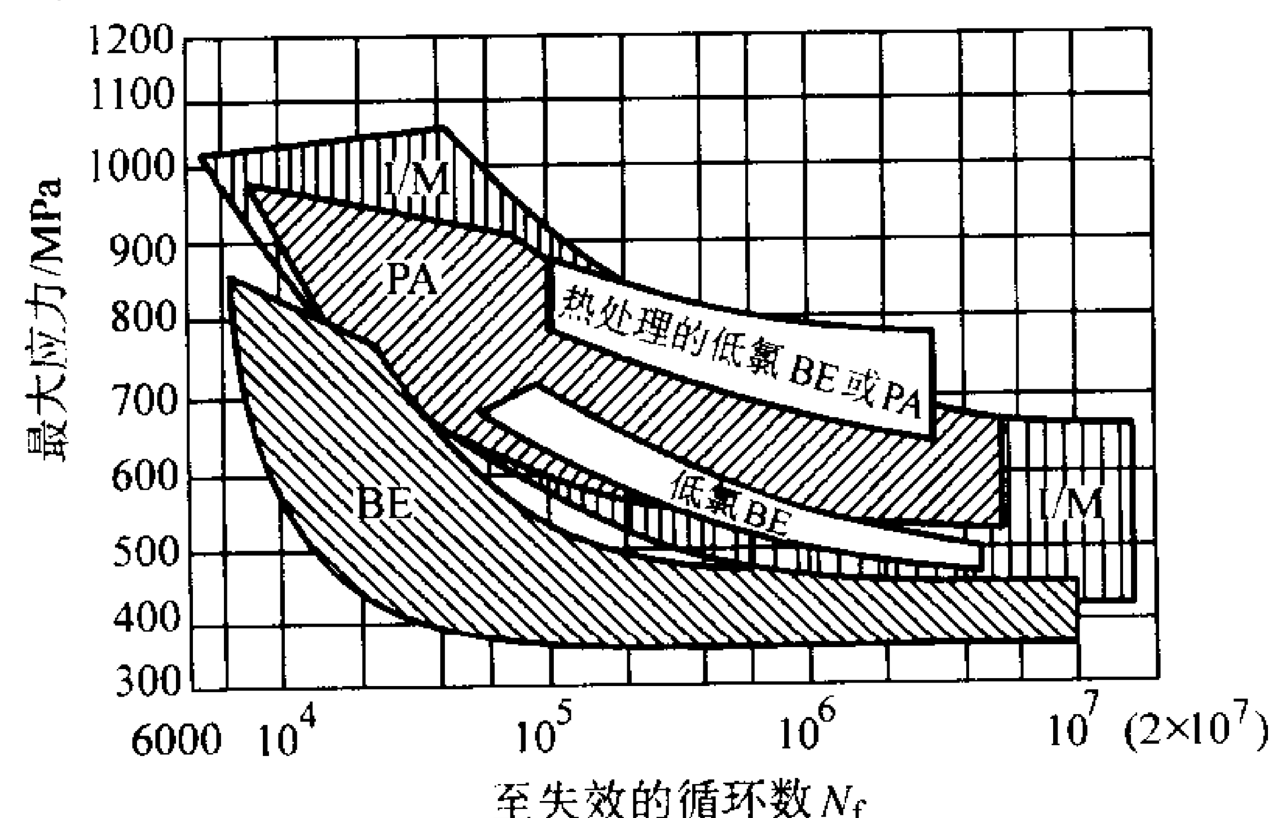


图 6.3-26 用 BE 法和 PA 法生产的 Ti-6Al-4V 制件与工厂退火态铸锭冶金合金的室温疲劳寿命

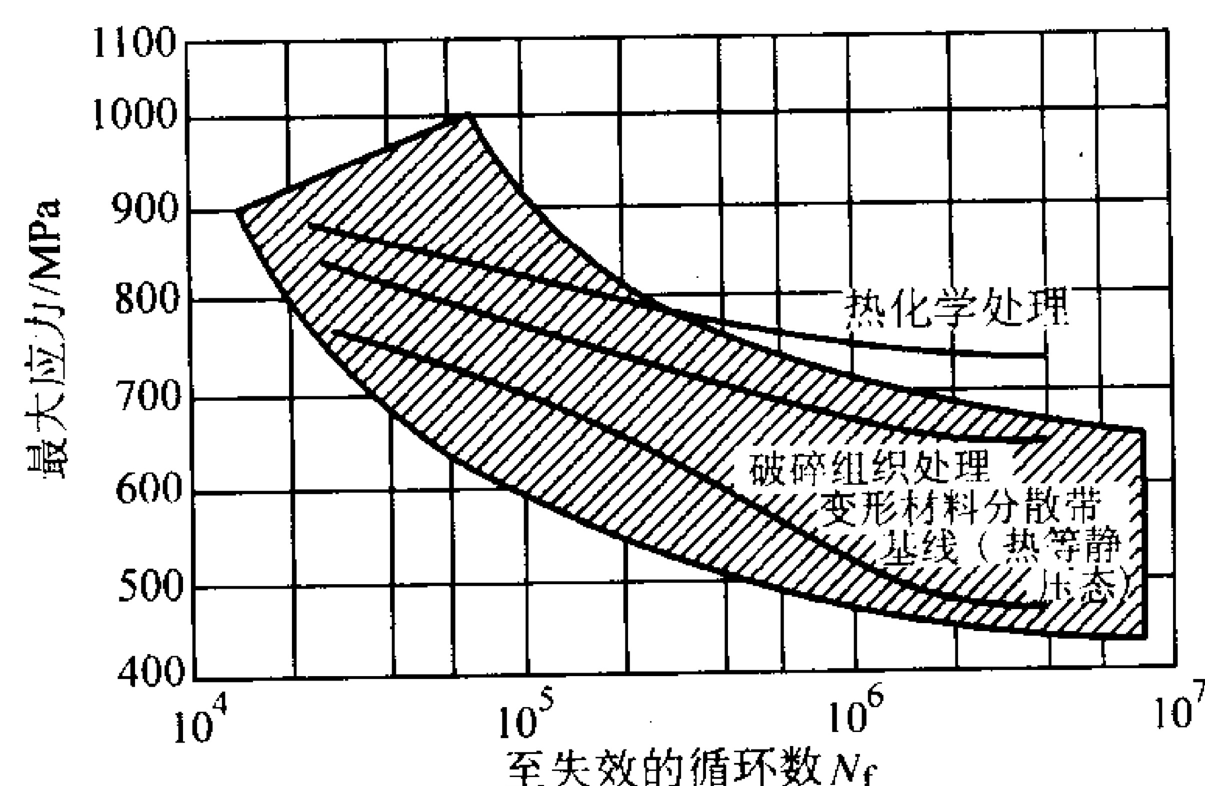


图 6.3-27 全密度超低氯 BE 法 Ti-6Al-4V 制件与铸锭冶金合金的室温疲劳寿命强度

疲劳试验条件：$K_t = 1$，$R = 0.1$，$F = 5$ Hz，三角波

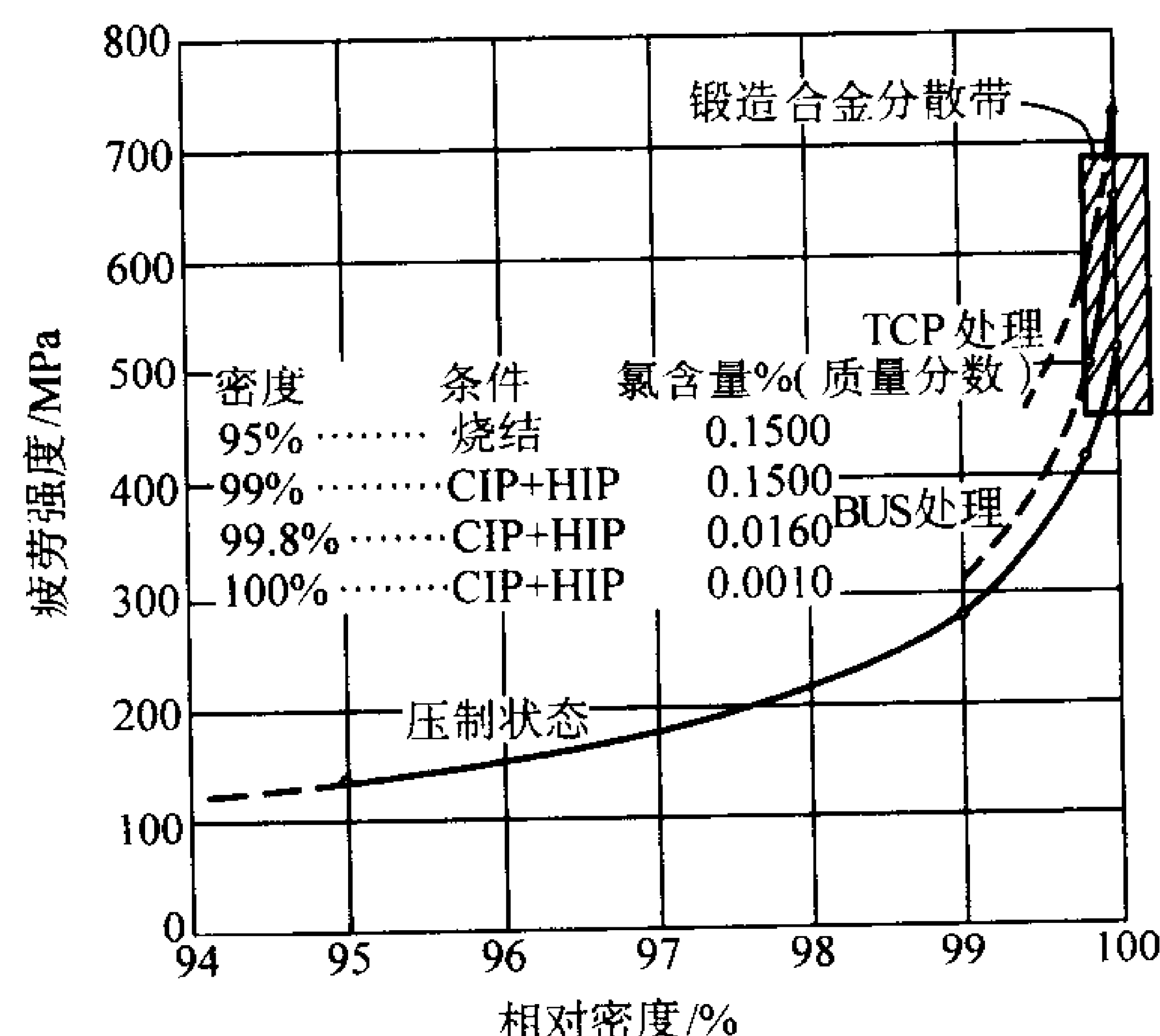


图 6.3-28 压制密度对冷等静压和烧结 BE 法 Ti-6Al-4V 制件疲劳强度的影响（较高密度只在低氯材料）

BE法 Ti-6Al-4V 制件的疲劳裂纹扩展速率的数据很有限。图6.3-29表明，BE法制件的疲劳裂纹扩展速率介于β区退火材料和工厂退火态铸锭冶金材料之间。该BE法制件有1%～2%的孔隙，似乎这一含量的孔隙并没有严重影响疲劳裂纹扩展速率。

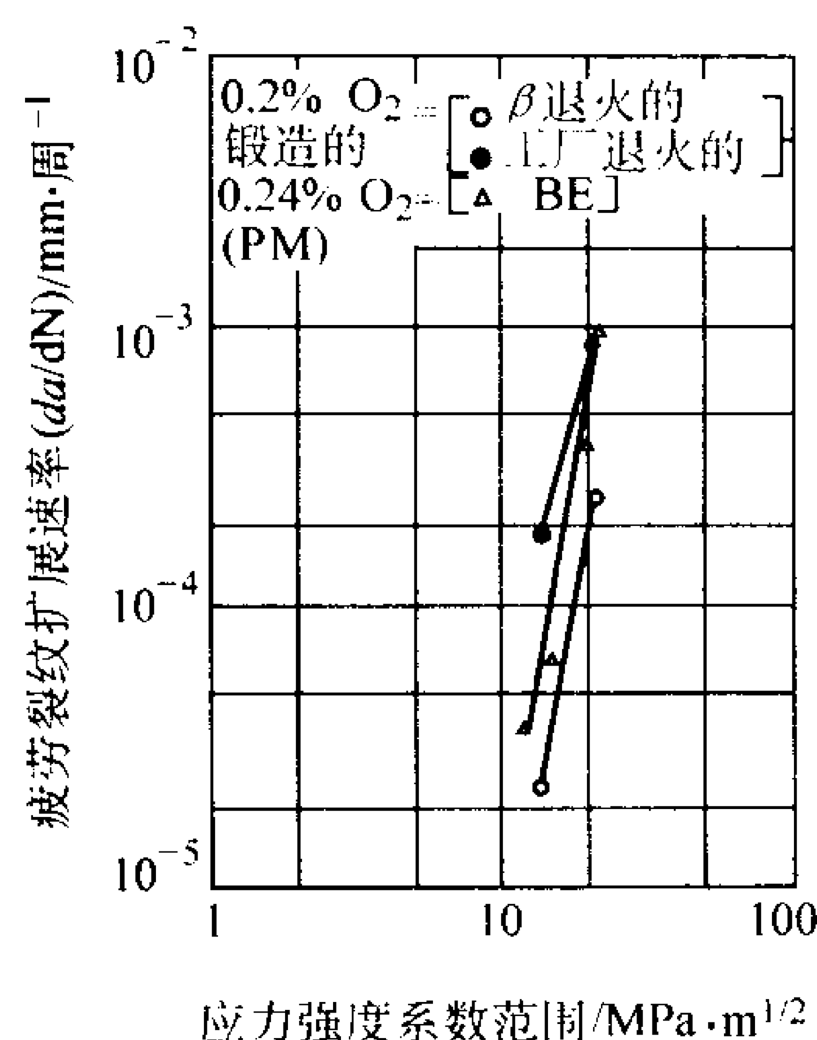


图6.3-29 BE法和铸锭冶金 Ti-6Al-4V 的室温疲劳裂纹扩展速率

试验条件 $R=0.1$，$F=5$ Hz

其他BE法钛合金的性能列于表6.3-27，其中Ti-10V-2Fe-3Al钛合金的性能接近于铸锭冶金材料的水平。然而，建立性能级别和最佳工艺的可靠参数还需要大量的数据。就BE法Ti-10V-2Fe-3Al合金而言，β区固溶加时效处理能使拉伸强度和塑性匹配良好，可获得1 268 MPa的抗拉强度和10%的伸长率。

3.3.2 预合金化粉末钛合金的特性与制件

预合金化（PA法）法主要用来制造全密度的、高性能的航空合金产品。当BE法制件在宽密度范围生产和使用时，PA法粉末冶金零件仅在100%致密度时才被接受。球状的PA法粉末有高达65%的振实密度、良好的粉末流动性和模具填充特性。全密度的PA法制件比非全密度的BE法制件具有更广泛的应用。

对于全密度制件，即使少量的污染也将导致制件主要性能如疲劳性能的大幅度降低，因此，粉末纯度是影响PA法制件质量的主要因素之一，可用真空雾化或等离子体旋转电极工艺（PREP）来制造洁净的PA法用粉。

表6.3-27 BE法钛合金制件的拉伸和断裂韧度性能

条件①	$\sigma_{0.2}$/MPa	σ_b/MPa	δ/%	ψ/%	K_{IC} /MPa·m$^{1/2}$	相对密度/%	氯 10^{-6}
Ti-5Al-2Cr-1Fe，压制和烧结+HIP	980	1 041	20	39	—	≥99	310
Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr，压制和烧结	951	1 000	17	39	64	≥99	310
Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo，压制和烧结	1 068	1 109	2	1	31	99	150
Ti-10V-2Fe-3Al，压制和烧结+HIP（1 650℃）和STA（775～540℃）	1 233	1 268	9	—	30	99	1 900
压制和烧结+HIP和STA（750～550℃）	1 102	1 158	10	—	32	99	1 900
压制和烧结	854	930	9	12	51	98	—
Ti-6Al-6V-2Sn 冷等静压和热等静压	931	1 035	15	35	78	100	—

① HIP：热等静压；STA：固溶+时效。

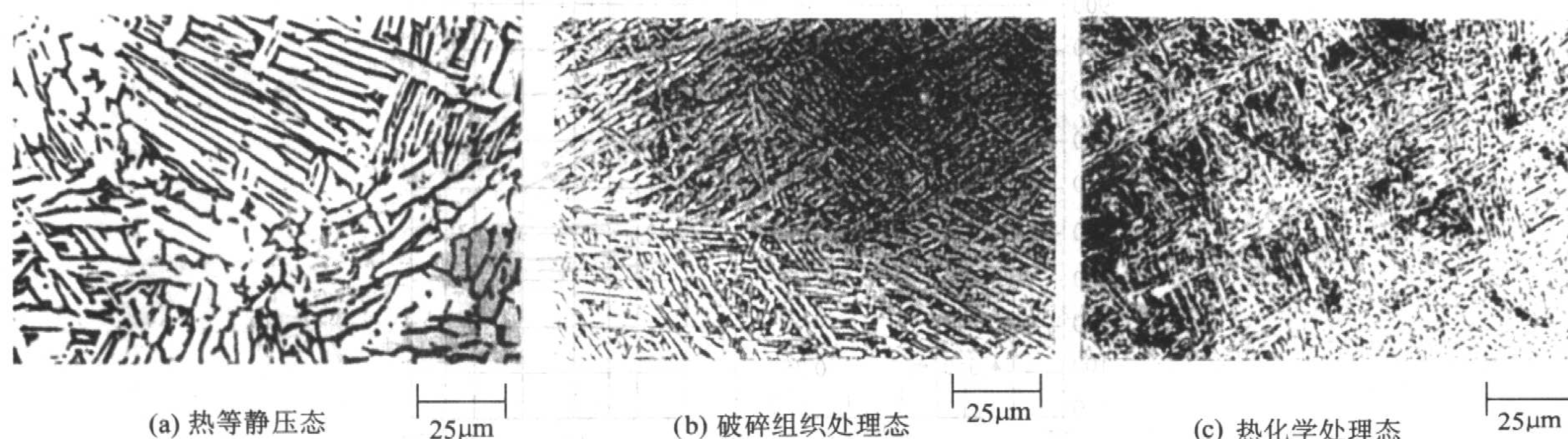
对PA法粉来说，热等静压是最基本的成形方法，但真空热压（VHP）、挤压和快速全方位压制也被成功地应用。为便于压制，通常把粉末装在特定形状的、真空的中碳钢包套中。为了最大限度地降低粉末和包套之间的反应，一般在低于β相变点下的温度进行压制。α+β相区加工产生粗大的、长宽比小的α相（图6.3-30）。PA法制件的显微组织和密度与铸锭冶金材料相似。表6.3-28是在不同条件下加工的PA法Ti-6Al-4V制件的性能。表6.3-29是其他合金的性能。采用热等静压、真空热压或快速全向压制，在较高压力和较低温度下产生的合金制件，由于粉末在高压低温加工过程中发生大量的组织细化和后续的热加工如轧制或锻造中产生的显微组织细化，改善了抗拉强度和塑性，因此制件强度提高而塑性却未降低。

图6.3-30是PA法Ti-6Al-4V制件与工厂退火态铸锭冶金合金的光滑疲劳寿命分散带的对比图。通过测试热等静压后的高纯净的REP和PREP制件，获得粉末冶金材料的数据，其中一些制件经过压实后的热处理。PA法制件的数据与最好的铸锭冶金合金结果相当。为了保持高疲劳劳强度，必须避免粉末污染，直径为50 μm、150 μm和350 μm的污物对PA法Ti-6Al-4V制件疲劳强度的影响见图6.3-31。显而易见，直径为50 μm的污染物就足以明显降低疲劳强度。图6.3-32对比了粉末冶金合金和铸锭冶金合金的疲劳特征，通常高周疲劳结果是零件在10^6～10^8周范围失效，低周疲劳结果是低于10^5周失效。从3种测试结果看，粉末冶金合金的性能相当于或超过了铸锭冶金合金的性能。测试用的零件是已在军用飞机上正式应用的PA法Ti-6Al-4V粉末冶金零件。

图6.3-33比较了相同成分和显微组织的铸锭冶金材料和PA法Ti-6Al-4V零件的裂纹扩展速率。两种材料的裂纹扩展速率级别相当，即使PA法材料含有低量的污染。

PA法Ti-6Al-4V制件对BUS处理和固溶加时效处理反映良好。图6.3-28表明，BE法和PA法Ti-6Al-4V制件疲劳强度的改善是热处理产生显微组织细化的结果。

几乎对所有主要的铸锭冶金钛合金的PA法粉末冶金制件都进行了评估。这些合金包括高强度亚稳定β钛合金、多用途的α+β钛合金、高温近α钛合金以及有序化的钛铝间化合物，其中特别有兴趣的是Ti-1.3Al-8V-5Fe钛合金，其伸长率为8%时仍有高达1 516 MPa的强度，若用普通的铸锭冶金方法，该合金的高铁含量肯定会引起偏析问题。再加上粉末冶金产品的细晶、均匀、无成分及组织偏析的优势，因而这类合金有潜力扩大粉末冶金钛合金的应用。



(a) 热等静压态 (b) 破碎组织处理态 (c) 热化学处理态

图 6.3-30 PA 法 Ti-6Al-4V 制件的显微组织

表 6.3-28 PA 法 Ti-6Al-4V 制件的拉伸和断裂韧度等性能

条件①	$\sigma_{0.2}$/MPa	σ_b/MPa	δ/%	ψ/%	K_{IC}或 K_Q /MPa·$m^{1/2}$	粉末工艺	压制温度/℃	其他
HIP	861	937	17	42	85	PREP	925	—
HIP（PSV）和 β 退火	1 020	1 095	9	21	67	PSV	950	975℃退火
HIP 和 BUS 处理	965	1 048	8	17	—	PREP	925	—
HIP 和 TCP 处理	931	1 021	10	16	—	PREP	925	—
HIP 和 700℃退火（REP）	820	889	14	41	76	REP	955	—
HIP，700℃退火和 STA（955－480℃）	1 034	1 130	9	34	—	REP	955	—
HIP 和 700℃退火（PREP）	882	944	15	40	73	PREP	955	—
ELI：HIP	855	931	15	41	99	REP	955	1 300×10^{-6} O_2
ELI：HIP 和 β 退火	896	951	10	24	93	REP	955	1 020℃退火
HPLT 和 HIP	1 082	1 130	8	19	—	PREP	650	315 MPa
HPLT，HIP 和 815℃再结晶退火	937	1 013	22	38	—	PREP	650	315 MPa
HIP 和 955℃轧制	958	992	12	35	—	REP	925	75%变形
HIP，955℃轧制和 β 退火（纵向）	820	896	13	31	73	REP	925	75%变形
HIP，955℃轧制和 β 退火（横向）	813	896	11	23	61	REP	925	75%变形
HIP，950℃轧制和 STA（960－700℃）	924	1 041	15	35	—	REP	950	60%变形
HIP，960℃锻造和 STA（960－700℃）	1 000	1 062	14	35	—	REP	915	56%变形
830℃ VHP	945	993	19	38	—	REP	830	—
760℃ VHP	972	1 014	16	38	—	REP	760	—
900℃ ROC	882	904	14	50	—	PREP	900	—
900℃ ROC 和 925℃RA	827	882	16	46	—	PREP	900	925℃RA
650℃ ROC	1 131	1 179	10	23	—	PREP	600	—
600℃ ROC 和 815℃RA	965	1 020	15	43	—	PREP	600	815℃RA
最小值（MIL-T-9047）	827	896	10	25	—	—	—	—

① HIP：热等静压；PSV：在真空下湿磨成粉；BUS：破碎组织；TCP：热化学处理；REP：旋转电极工艺；STA：固溶处理＋时效；PREP：等离子体旋转电极工艺；ELI：超低间隙元素；HPLT：高压低温压坯；RA：再结晶退火；VHP：真空热压；ROC：快速全向压制。

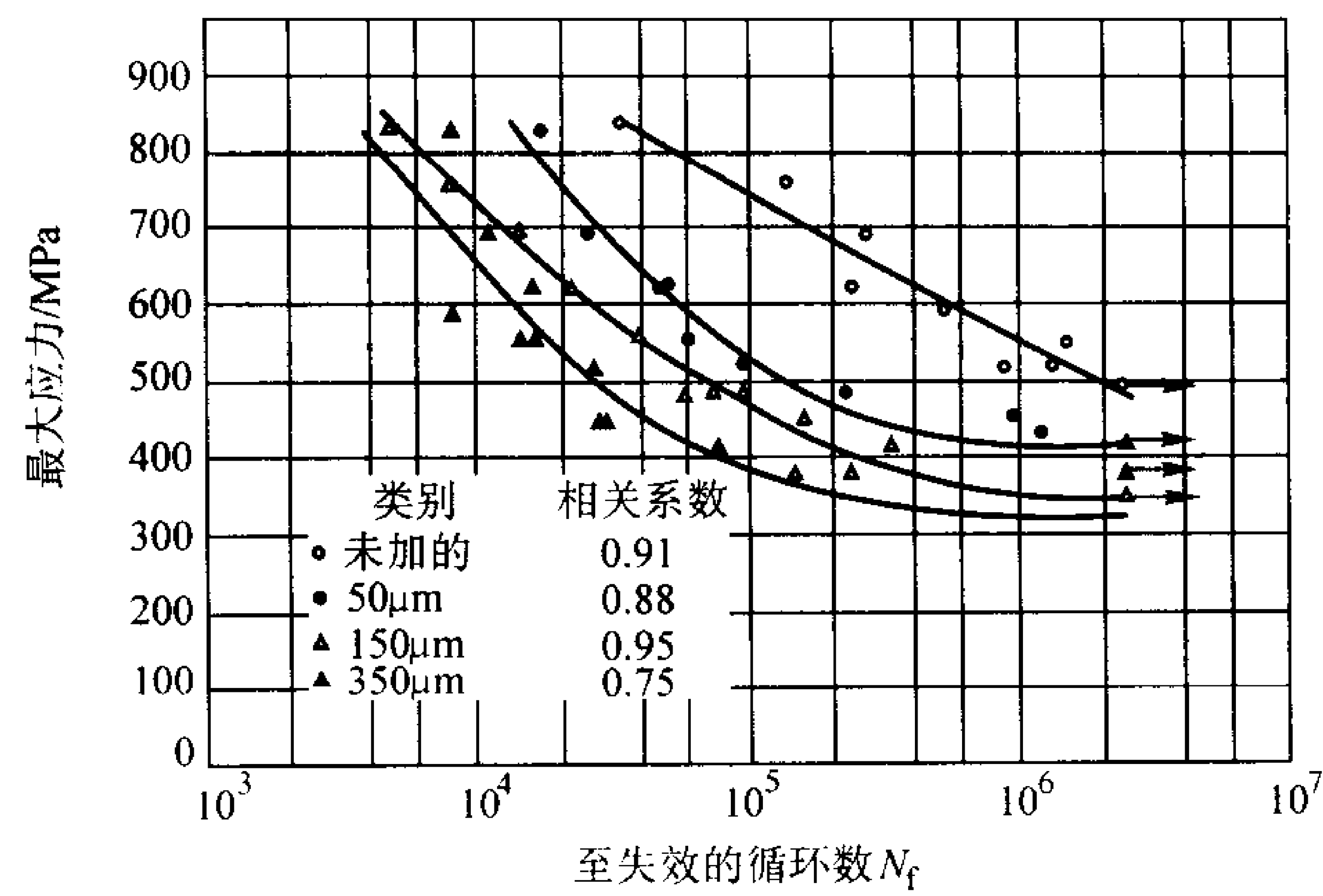
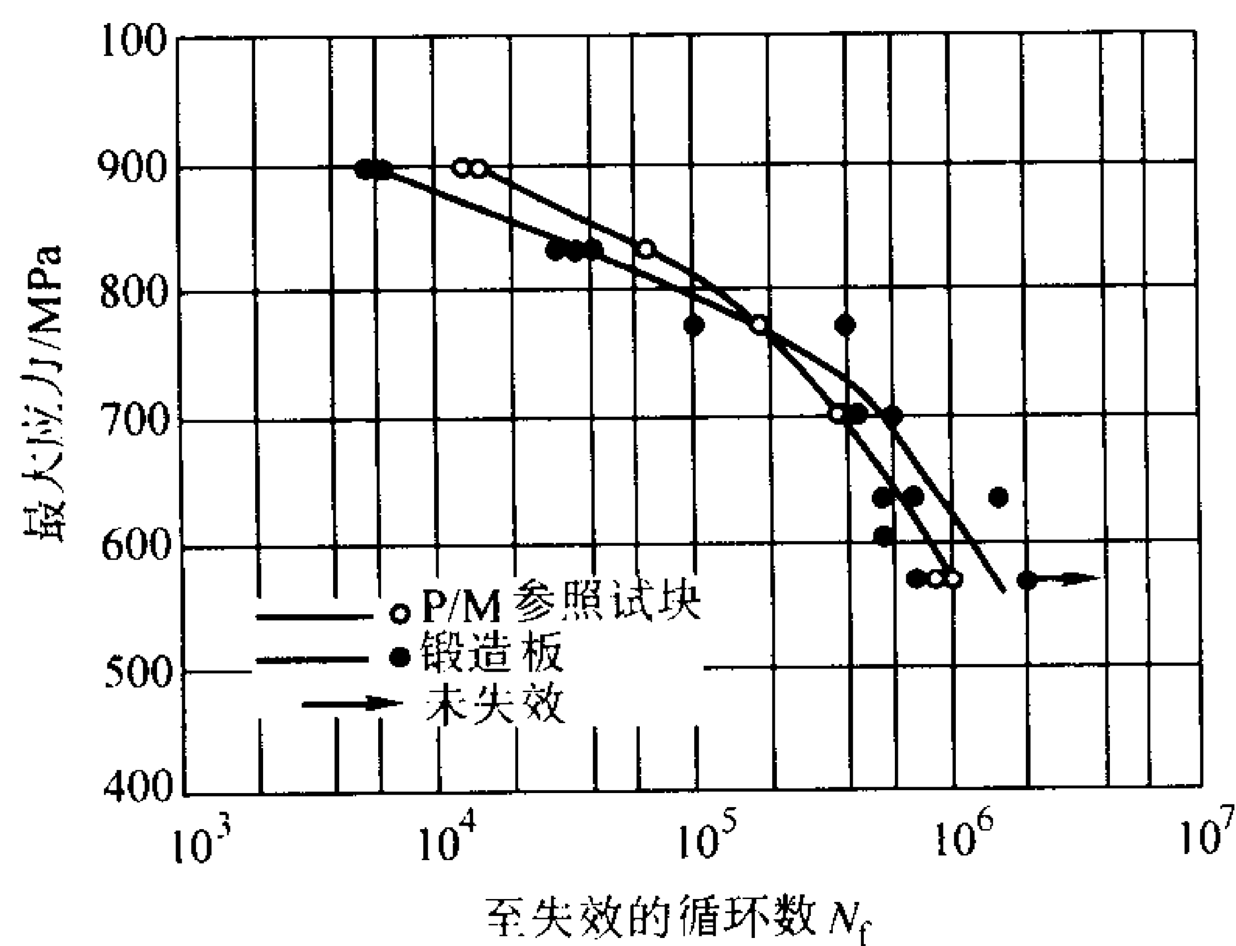


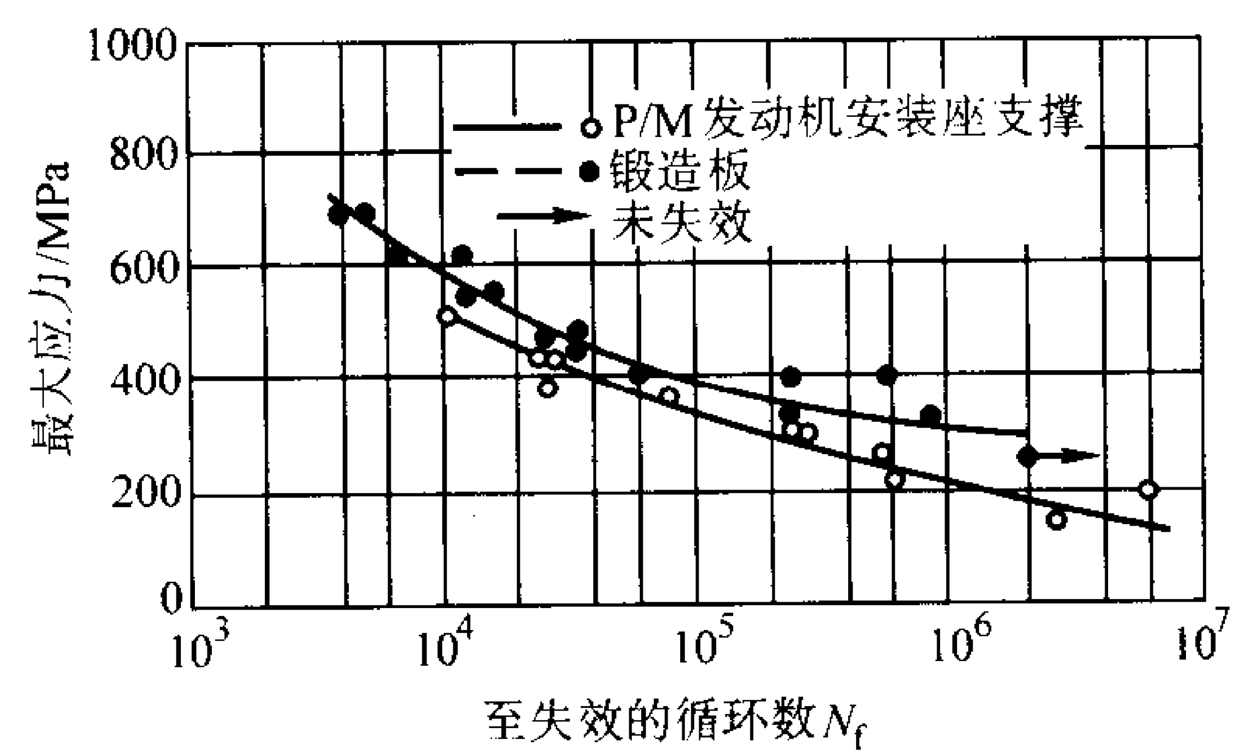
图 6.3-31　污染颗粒对 PA 法 Ti-6Al-4V 制件的室温疲劳强度的影响

疲劳试验的条件是室温，

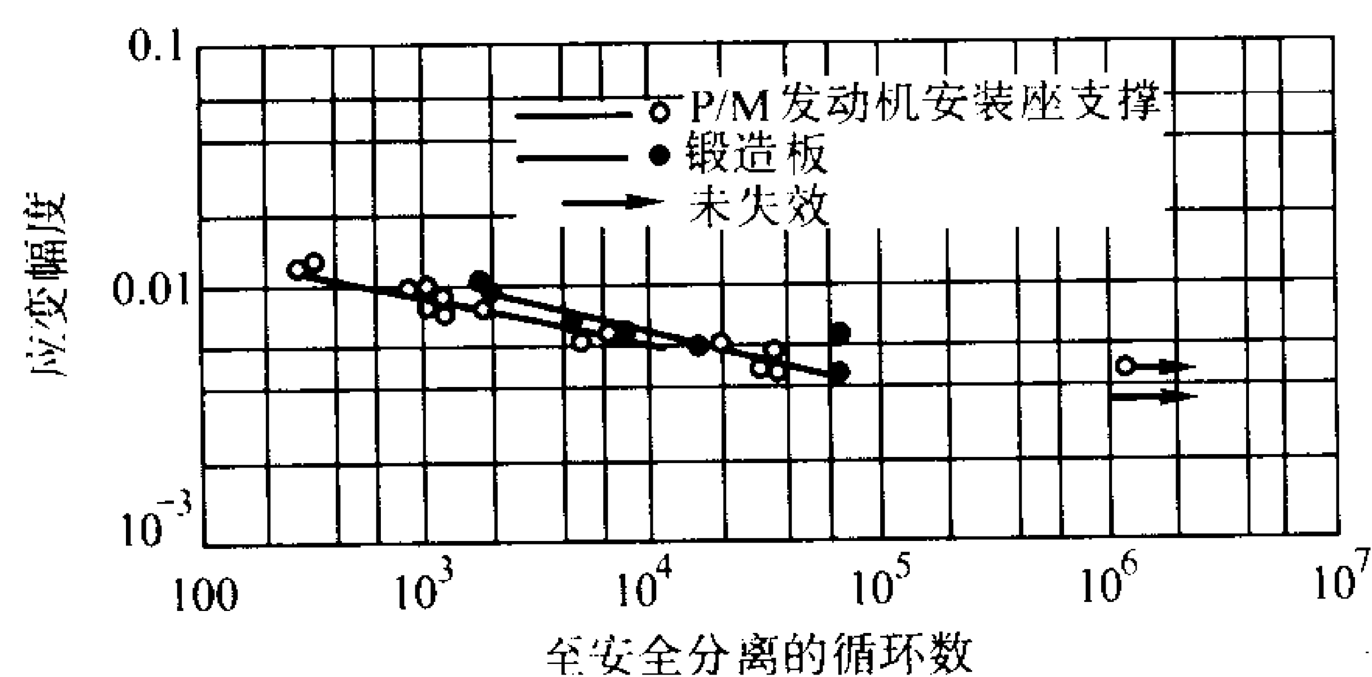
$K_t=1$，$R=0.1$，$F=5$ Hz，三角波



(a) 光滑高周疲劳(Φ13mm)，R=0.1



(b) 缺口高周疲劳(Φ13mm)，Kt=3，R=0.1



(c) 应变低周疲劳(Φ6.4mm)，R=−1

图 6.3-32　PA 法和铸锭冶金的 Ti-6Al-4V 的室温疲劳强度

表 6.3-29　其他钛合金 PA 法制件的拉伸和断裂韧度性能

条件[①]	$\sigma_{0.2}$/MPa	σ_b/MPa	δ/%	ψ/%	K_{IC}或 K_Q /MPa·m$^{1/2}$	粉末工艺	压制温度/℃	其他
IMI829，HIP 和 STA（1 060～620℃）	951	1 089	18	22	—	PREP	1 040	—
IMI829，ROC 和 STA（1 060～620℃）	909	1 034	18	20	—	PREP	—	α+βROC
IMI685，HIP 和 STA（1 050～550℃）	970	1 020	11	19	—	PREP	950	—
Ti-6242，HIP 和 STA（1 050～550℃）	924	1 034	17	36	—	PREP	910	—
Ti-6246，HIP，920℃锻和 705℃退火	1 165	1 296	11	37	—	REP	900	920℃锻 70%
Ti-6Al-6V-2Sn，HIP 和 760℃退火	1 008	1 055	18	37	59	PREP	900	—
Ti-17，HIP 和 STA（800～635℃）	1 123	1 192	8	11	—	REP	915	—
Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr，HIP 和 705℃时效	944	990	13	—	75	REP	845	(c)
Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr，HIP 和 760℃时效	916	971	14	—	79	REP	845	(c)

续表 6.3-29

条件①	$\sigma_{0.2}$/MPa	σ_b/MPa	δ/%	ψ/%	K_{IC}或 K_Q /MPa·m$^{1/2}$	粉末工艺	压制温度/℃	其他
Ti-1023，HIP 和 STA（745～490℃）	1 213	1 310	9	13	—	PREP	775	—
Ti-1023，HIP，锻和 STA（750～495℃）	1 286	1 386	7	20	28	PREP	775	750℃锻 70%
Ti-1023，HIP，锻和 STA（750～550℃）	1 065	1 138	14	41	55	PREP	775	750℃锻 70%
Ti-1023，ROC	965	1 007	16	54	—	PREP	650	—
Ti-1023，ROC 和 STA（760～510℃）	1 296	1 400	6	26	—	PREP	650	—
Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn，βHIP 和 STA（745～510℃）	1 288	1 378	8	18	—	PREP	760	—
Ti-1.3Al-8V-5Fe，β挤压和 STA（705℃）	1 392	1 482	8	7	—	PREP	760	—
β挤压和 STA（770℃）	1 461	1 516	8	20	—	GA	760	—
βHIP 和 STA（745～510℃）	1 315	1 414	5	10	—	GA	725	—
Ti-24Al-11Nb，1 065℃HIP 和 STA（1 175℃）	510	606	2	2	—	PREP	1 065	—
925℃HIP 和 STA（1 175℃）	696	765	2	2	—	PREP	925	—
Ti-25Al-10Nb-3Mo-1V，ROC	710	854	5	6	—	PREP	1 050	—

① HIP：热等静压；STA：固溶处理 + 时效；ROC：快速全向压制；PREP：等离子体旋转电极工艺；REP：旋转电极工艺；GA：气体雾化。

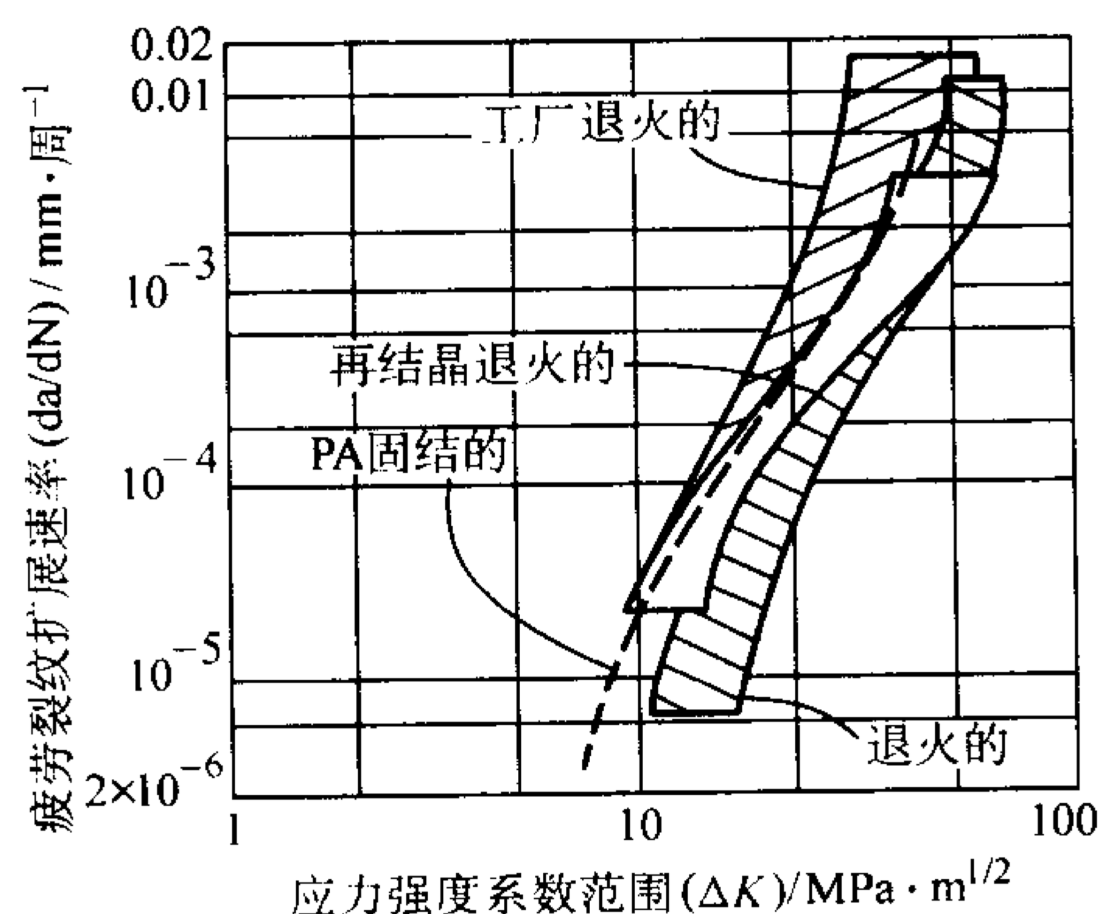


图 6.3-33　PA 法和铸锭冶金的 Ti-6Al-4V 制件的疲劳裂纹扩展速率

$R=0.1$，$F=5\sim30$ Hz

3.4　钛基复合材料和金属间化合物

3.4.1　钛基复合材料

从 20 世纪 80 年代后期，粉末冶金技术固相加工的独一无二的好处被用来开发非连续颗粒增强钛基复合材料，譬如利用 BE 法技术将 TiC 和 TiB_2 粉末加入到工业纯钛和常规钛合金中。颗粒增强金属基复合材料（PRMMCs）具有良好的耐磨、弹性模量、蠕变、疲劳和腐蚀等性能，目前生产的和正在开发的颗粒增强钛基复合材料主要有以下几种：

第 1 个商业化的颗粒增强钛基复合材料是 Cerme Ti-C 系列。这种复合材料是采用 BE 法技术将 TiC 加入到钛合金（如 Ti-6Al-4V 和 Ti-6Al-6V-2Sn）中制造的。典型的烧结温度是β相变点以上 250℃以内或者 1 230℃（对 Ti-6Al-4V 而言），在烧结过程中通过扩散促使固态合金化形成钛合金基体。与熔炼工艺相比，在烧结周期中 TiC（熔点 3 065℃）增强颗粒的热分解能被限制到实用程度。质量分数为 5%～20% 的 TiC 加入到常规钛合金中，TiC 颗粒增强钛基复合材料的强度和弹性模量得到改善，反映了紧密连接的 TiC 颗粒的载荷分享贡献。典型的性能见表 6.3-30。作为替代热等静压或另外的热等静压操作，热加工（包括锻造，轧制和挤压）进一步增加颗粒增强钛基复合材料的密度和力学性能。从锻造或挤压温度冷却后，均匀的颗粒分布和细化的针状 α-β 显微组织得到保留，同时强度和塑性提高，如表 6.3-30 所示。

也采用 BE 法技术加入 TiB_2 颗粒。在 1 200℃烧结时 TiB_2 颗粒与钛元素广泛地反应或完全反应生成 TiB。冷却时合成的片状 TiB 相跨过原始钛颗粒边界扩展，并桥接多个 α-β 集束。

在致力于提高 BE 法基体合金的高周疲劳性能中，评估了两个 BE 法钛基复合材料，即含有 5%（质量分数）TiB_2 颗粒增强体的 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 和 Ti-6Al-1.7Fe-0.1Si。首先将低残余氯化物的氢化脱氢钛粉、中间合金粉和 5%（质量分数）TiB_2 颗粒相混合，其成形采用以下工艺：

1）400 MPa 冷等静压；
2）1 200℃烧结 3 h；
3）930℃，200 MPa 热等静压。

长 30 μm，宽 2 μm 的 TiB 片状的原位形成物似乎也降低了片状 α 的长宽比。经过 1 050℃水淬和 920℃退火后，10% TiB 增强的 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 基材料的 10^7 高周疲劳强度达到 590 MPa，抗拉强度增加 35%，弹性模量 140 GPa。

表 6.3-30　TiC 颗粒增强钛基复合材料的力学性能

BE 钛合金基	$\sigma_{0.2}$/MPa	σ_b/MPa	δ/%	ψ/%	E/GPa	K_{IC}或 K_Q /MPa·m$^{1/2}$	氧/10^{-6}
Ti-6Al-4V（最小值）①②	828	895	10	25	114	—	2 000
Ti-6Al-4V ELI（最小值）③	759	828	10	25	114	—	1 300
Ti-6Al-4V BE CHIP④	690	793	9	15	114	85	1 500
Ti-6Al-6V-2Sn（最小值）	965	1 034	14	23	112	75	2 000
Ti-6Al-6V-2Sn CHIP④	931	1 034	15	35	112	78	2 800

续表 6.3-30

BE 钛合金基	$\sigma_{0.2}$/MPa	σ_b/MPa	δ/%	ψ/%	E/GPa	K_{IC}或 K_Q /MPa·m$^{1/2}$	氧/10^{-6}
Cerme Ti-C-10/64 CHIP④	945	1 000	2	2	134	38	3 000
Cerme Ti-C-10/64 CHIP⑤,⑥	1 069	1 138	2	2	134	45	3 000
Cerme Ti-C-10/662 CHIP⑤,⑥	1 034	1 055	1	1	134	40	3 000

① AMS-4930D；② ASTMB 348 5级；③ ASTM B348 23级；④ 冷和热等静压；⑤ 960℃挤压，空冷；⑥ 1 030℃锻造，空冷。

丰田公司在降低 BE 法 TiB_2 – 钛合金基复合材料的成本方面作出了贡献。将5%（质量分数）TiB_2 加入到亚稳定β合金（其成分为 Ti-4.3Fe-7.0Mo-1.4Al-1.4V）中，合成的10% TiB 增强相形成了稳定的、晶体学方向一致的共格界面，因而提高了基体的强度、刚度、硬度、疲劳性能和耐热性。该材料在700℃时的形变流变压力接近中碳钢，具备了可生产性。若能保证低成本钛粉的稳定供应，由这类材料制造汽车引擎零件（如连杆或齿轮）的生产成本预计几乎可以和钢媲美。

耐磨性、比刚度和比强度是选择颗粒增强钛基复合材料作典型应用时的主要考虑点。在近终形成形和冷热等静压条件下，无α层，并结合与基体合金相似的可切削加工性和提高了 BE 法颗粒增强钛基复合材料的生产可行性。

3.4.2 TiAl 系金属间化合物

以 α_2-Ti3Al 和 γ-TiAl 相为基础的 TiAl 系金属间化合物的研究开始于20世纪70年代。由于合金铸锭的组织偏析，加工困难，为获得均匀的化学成分和微观的 α_2 基和γ基合金组织，初期合成加工采用了粉末冶金法，如等离子体旋转电极工艺粉和气雾化粉。快速固化的钛合金材料的早期工作表明，压力由100 MPa增加到300 MPa，能获得较低温度热等静压成形的制件，保留了超细的颗粒组织，从而具有较高的强度和塑性，如 α_2（Ti-25Al-10Nb-3V-1Mo）和γ（Ti-48Al-2Cr-2Nb）粉末制件的拉伸性能比变形材料的高。这类粉末冶金制件适合于做锻造和带材轧制的预制坯。

3.5 粉末冶金钛合金的新型制造技术

3.5.1 新型制粉技术

近几十年来，涌现出大量新型制粉技术，特别是雾化技术和机械合金化技术，使制粉技术朝着超微、超细、速凝、高纯、均质成分可控、大规模、多品种的方向发展。

在新型的制粉技术中，最引人注目的是快速凝固技术。雾化技术制取钛粉是将钛或钛合金的熔滴通过急剧冷却，形成非晶、准晶和微晶钛粉末。雾化技术的出现无论对粉末冶金成份设计还是对粉末合金的显微组织及宏观特性，都产生深刻影响，为较高性能粉末冶金材料制造开辟了一条崭新道路。雾化技术主要有气雾化和离心雾化两种。超声气体雾化是气体雾化技术中较为先进的一种，用速度高达2.5马赫的高速高频脉冲气流作为介质，具有很高的雾化效率。离心雾化技术是利用机械旋转造成的离心力使金属熔液克服其表面张力，以细小的液滴甩出，然后在飞行过程中球化、冷凝成粉的一种制粉方法，主要有旋转电极（REP）、电子束旋转电极（EBNRE）、等离子体旋转电极（PREP）等方法。离心雾化技术的特点是避免了坩埚材料的污染，是目前制取高纯、无污染球形粉末最理想的技术，但由于受到设备规模、生产过程连续化和自动化限制，生产能力低，成本高。

机械合金化是通过合金组元粉末在高能球磨机中，粉末颗粒之间粉末颗粒与磨球之间长时的激烈碰撞，形成新生表面互相冷焊而逐步合金化，是制造弥散强化钛合金的理想技术。近年来采用机械合金化技术制造的非晶、准晶、微晶和纳米粉末，引起了材料界的极大关注。

3.5.2 新型钛粉末成形技术

钛粉激光成形工艺是在惰性气体中采用大功率激光把钛粉或钛合金粉沉积在基体上预成形，制出的部件在数控设备由计算机辅助设计软件控制加工。这种技术对制备小批量零配件比较经济，与传统的铸造式加工方法相比，该工艺制造的飞机零件可减少80%的废料，可大幅度降低成本并大大缩短生产时间。

金属粉末注射成形技术在技术和经济上的巨大优越性，使之成为近年来粉末冶金学科中一个非常活跃的前沿领域，研究的重点主要是适应于注射成形的微细粉末的廉价生产方法和粘结剂的快速脱除工艺的粉末冶金钛合金制件。

快速全向压制技术是把预合金粉压制成致密零件的工艺。快速是指在全负荷下保证压制的保压时间一般不超过5 min，全向是指压制时施加于粉末体应力状态近于等静压。

粉末热锻或热轧工艺能够制取相对密度98%以上的粉末锻件或板材，克服了一般粉末冶金零件密度低的缺点，并且粉末热锻件或热轧板的性能优异，材料利用率高。

3.6 粉末冶金钛合金的应用与发展

3.6.1 粉末冶金钛合金的应用

两种显著不同的钛粉末冶金技术，即混合元素（BE）法和预合金化（PA）法，生产的产品在密度、性能和价格方面的差异决定了这两种技术不同的应用市场。目前成本较低的 BE 法零部件用得更多。雾化粉末的引入有望降低粉末成本，从而使 PA 法产品有更高的成本竞争力。

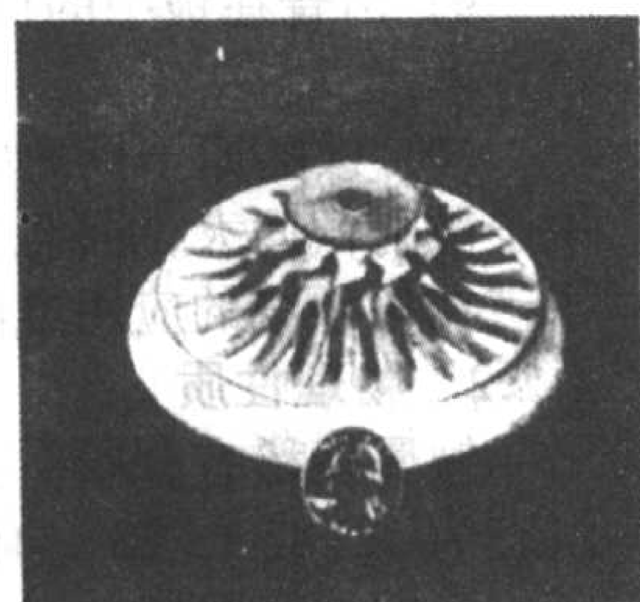
海绵钛粉相对低的成本和压制、烧结技术的批量生产能力，使 BE 法复杂形状的宇航零件能以低于100美元/kg的成本生产。另一方面，预合金粉需要昂贵的熔炼备料、超纯净处理和压制工具，使较高性能全密度的 PA 法零件的价格高于200美元/kg。

BE 法钛合金产品的主要应用是电化学和其他的耐蚀应用的工业纯钛过滤器、化学加工工业的纯钛零件、Ti-6Al-4V 零部件、叶轮或旋转装置等形状非常复杂的零件。图 6.3-34 是在汽车和宇航工业应用的 BE 法 Ti-6Al-4V 零部件图。

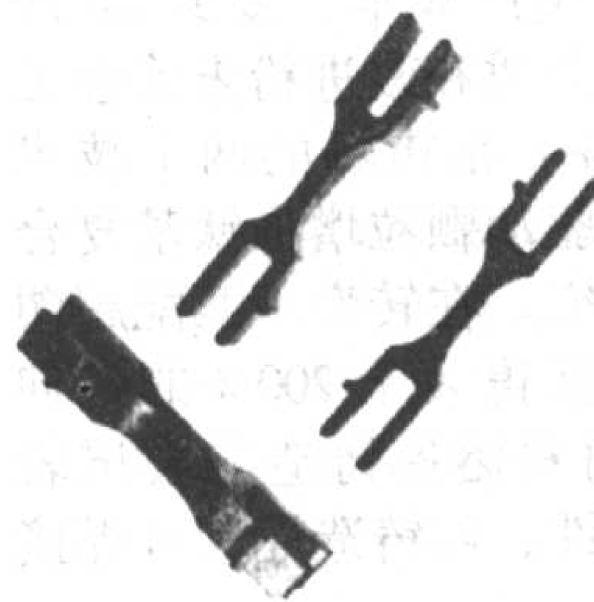
BE 法颗粒增强钛基复合材料的应用包括汽车阀、连杆、运动器材、宇航与防御导弹的结构件和工业工具。广州有色金属研究院采用机械合金化加冷等静压–烧结的工艺研制 TiC/TiB 颗粒增强钛基复合材料，所制造的耐蚀耐磨轴、柱塞等可以代替价格昂贵的 CoCrW 合金，已经推向工业应用。

PA 法产品在宇航工业应用广泛，如 F-100 发动机的连接臂、F-14 飞机机身壳体的支撑装置、F-18 飞机发动机安装座支撑装配件和 F-107 飞机发动机的径流压气机叶轮。图 6.3-35 示 PA 法生产的宇航工业用的 Ti-6Al-4V 零件。

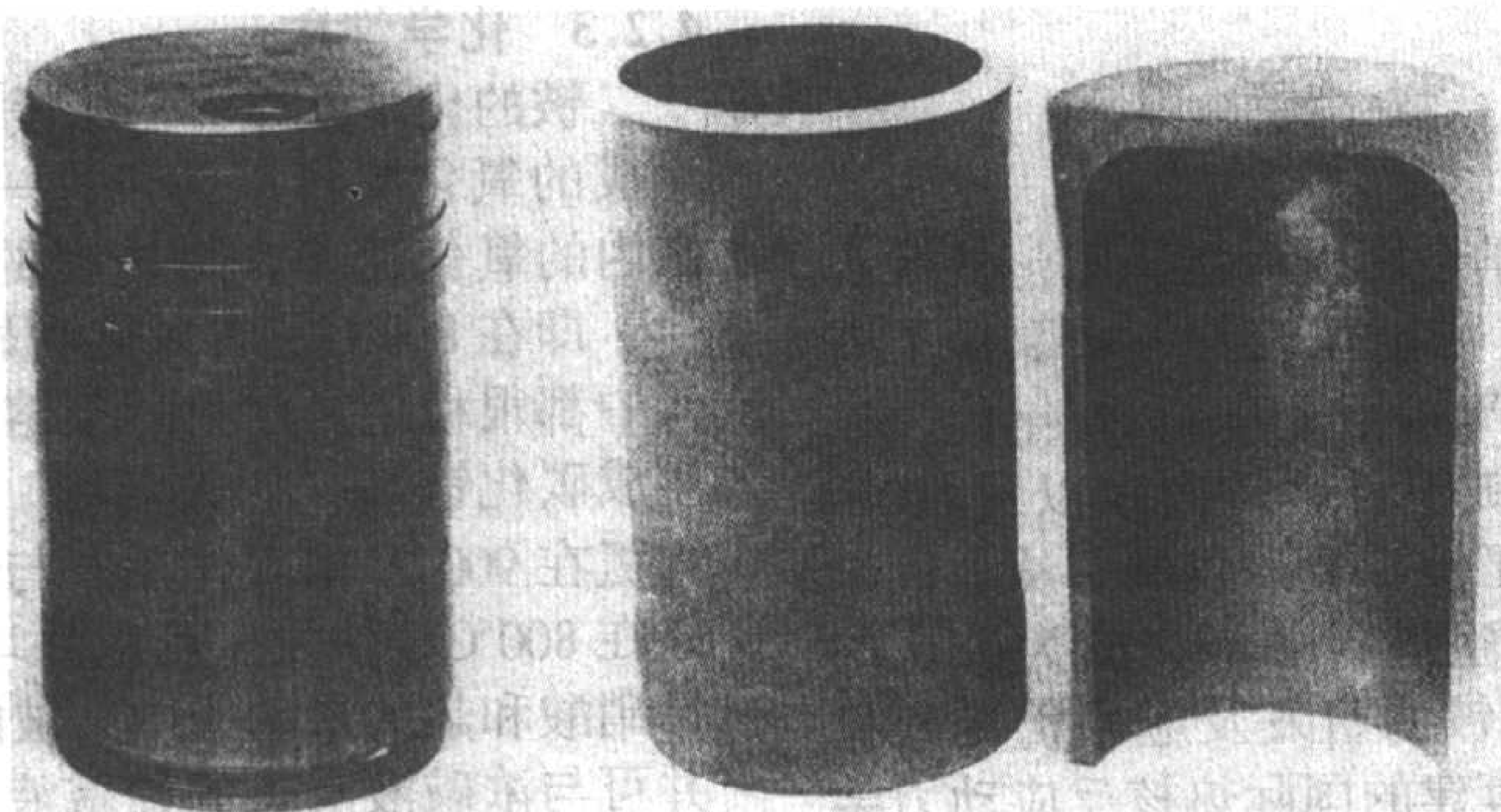
粉末冶金法还用于制造整体叶盘。其关键技术是获得高质量、超纯净球形粉末，成形的方法可采用陶瓷模压、快速全向压制等工艺。目前，美国已经生产出 Ti-6Al-4V、Ti_3Al 等合金的 P/M 陶瓷模压盘–片整体结构，苏联采用粉末盘成形/叶片“嵌入”连接技术完成了钛合金盘–片整体结构制造，俄罗斯采用 VT25Y 粉末制成了伊尔114飞机发动机高压压气机离心叶轮和发动机轴支撑件。



(a)叶轮



(b)F-18战机枢轴配件



(c)汽车汽缸

图 6.3-34　BE 法生产的宇航和汽车工业用的 Ti-6Al-4V 零件

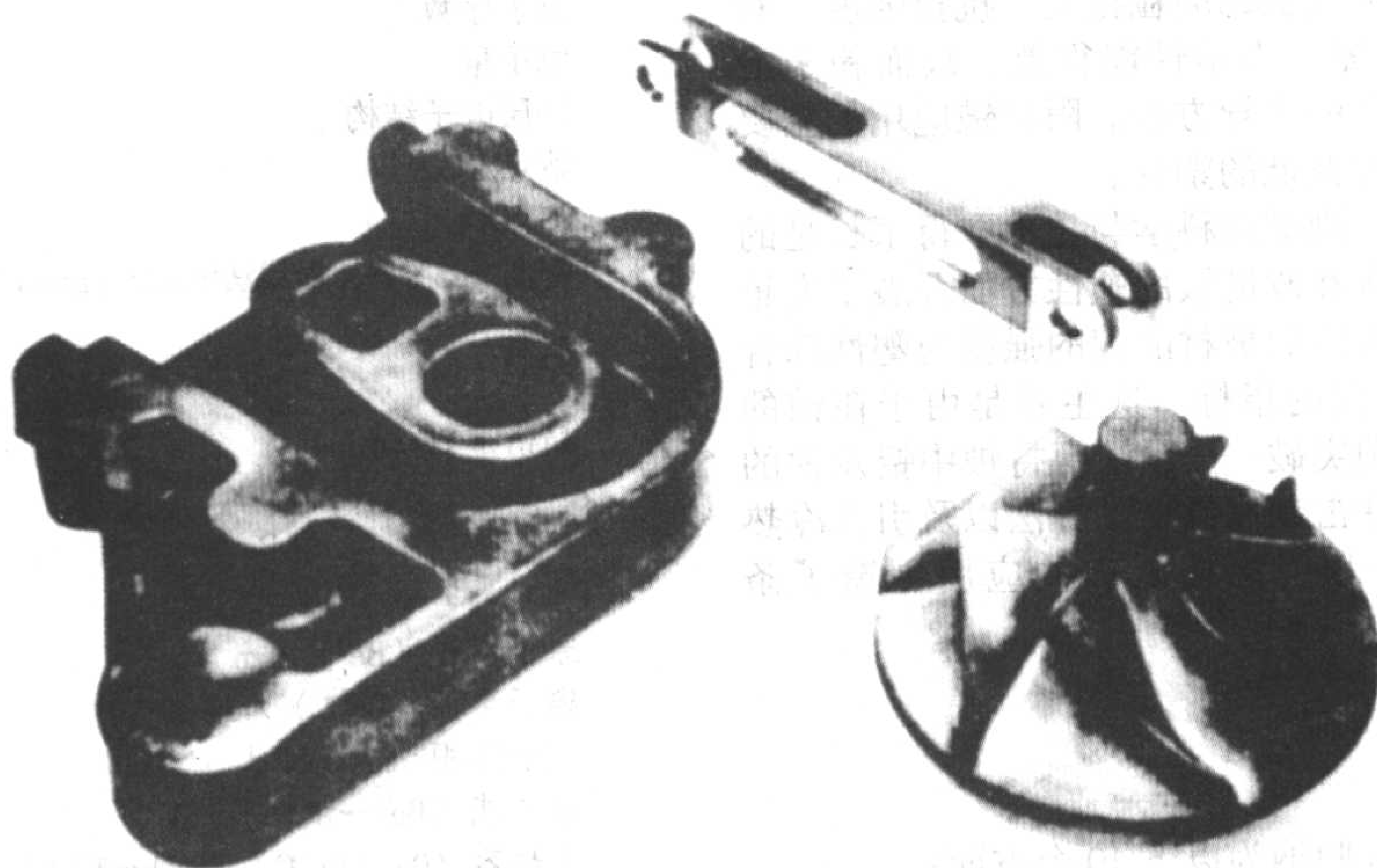


图 6.3-35　PA 法生产的宇航工业用的 Ti-6Al-4V 零件

3.6.2　粉末冶金钛合金的发展

准确的大量的数据可确保 PA 法和 BE 法 Ti-6Al-4V 粉末冶金制件安全使用，然而成本仍然是主要关心的问题。只有 PA 法制件的成本大大降低才可能使它们替代铸锭冶金材料。通过规模化的气雾化加工或直接化学方法，低成本粉末生产将是一个重大突破。BE 法粉末冶金技术加工的非键性零件的应用有可能增加，然而与 PA 法一样，如果没有突破性进展，全密度、无氧化物 BE 法产品的生产可能因高昂的成本而被抑滞。

与常规钛合金相比，有序的钛铝金属间化合物更难以热加工和切削加工。它们的生产特征事实上接近于高温合金，因此通过最终形状成形粉末冶金方法获得的成本利益是巨大的，特别是对等原子比的钛铝金属间化合物。随着较低成本粉末的发展，这种效益将加速人们对粉末冶金钛合金方法的认同。

快速凝固技术的进展集中于通过弥散强化提高合金和金属化合物的温度承受能力。由于其发展中没有考虑额外成本和产品质量，导致该技术不能生产超过约 6%（体积分数）的第二相颗粒，同时，快速凝固会产生比要求更细小的 β 相晶粒，并缺少由 β 相退火后冷却到 α-β 相区形成的长条 α 相，更不幸的是，纠正此缺点的 β 相退火会引起弥散相不可接受的粗化。

钛合金的机械合金化研究还处于初级阶段，但展示了增加作为高温应用的弥散相体积分数的潜力。机械合金化可以把通常难混溶的钛和镁结合生产低密度钛合金，钛和镁形成共析的元素（如 Ni、Cu）的机械合金化的初步结果表明，可以获得非常细小的纳米级（10^{-9} m 级）显微组织，这种显微组织具有新的物理和化学性能。

颗粒增强钛基复合材料的实际应用正在设计、基体和颗粒成分及可生产性 3 个方向发展。设计和构建可控制的梯度组织的潜力要求产品设计者和生产者之间紧密的技术交流。因为 BE 法冷热等静压工艺允许在冷等静压前，在特定的区域建成多层不同的钛合金和复合材料，所以这一理论有希望作为优化组织和环境性能的方法。BE 法钛合金和颗粒增强

钛基复合材料的优化，可进一步降低生产成本。减少BE法钛基组分的成本、限制氧和氯化物等杂质和改进粉末冶金工艺参数（使稳定的产品密度高于99%）是市场的两个技术目标。可生产性和成形技术的考虑正驱动颗粒增强钛基复合材料的超塑成形和熔模铸造方面的研究。在转变不匹配超塑性方面的研究中，TiC颗粒增强材料获得大于200%的延伸率。最近TiC增强Ti-6Al-4V的复合材料熔模铸造的尝试表明，在薄壁零件方面，该材料的流动性、可铸造性和可焊接性比Ti-6Al-4V好。

4 粉末冶金铍

4.1 概述

铍由于具有独特的物理及力学性能，而在核能包括核武器及反应堆、X射线、空间技术、导航仪表等领域取得了广泛的应用。金属铍及铍合金的生产始于上世纪20年代，二次世界大战期间由于军事工业对铍铜合金的需求以及50年代核反应堆对铍材的需求，推动了铍工业的发展。从上世纪60年代起铍的应用开始扩展到航空航天领域，成为公认的战略金属物资。进入21世纪之后铍的研发及应用仍受到材料学科技及产业界的瞩目，正在筹建的国际热核反应动力装置ITER也将大量采用铍材，作为首层保护墙材料以及中子增殖器和等离子预诊系统等组分。

常规应用的纯铍材料实际上是一种含有氧化铍质点的弥散强化微合金。这是因为铸造铍的晶粒粗大，抗拉强度只有20~150 MPa，伸长率近于零，力学性能很差，故而粉末冶金工艺和技术成为铍材生产的主导方法。限制铍应用的主要因素除毒性、价格之外还有偏低的塑性。

但上世纪中后期以来，制铍的科学与技术取得了长足的进步，尤其突出的是在克服和改进铍的塑性方面开展了大量卓有成效的工作，使新开发出的铍材品牌的强度与塑性综合水平大大优于上世纪60年代的指标。这主要是由于在铍的粉末冶金工艺方面有了三项突破——设法保持铍中铝及铁的含量处于平衡状态，采用冲击制取铍粉的方法以及引入冷热等静压工艺作为成形的手段，为拓展铍的应用创造了条件。

4.2 性质

4.2.1 性质概述

铍的优异性能可以基本归纳为以下10个方面：

1）密度低，为1.85 g/cm³，只是铝的2/3和钛的1/2。

2）熔点高达1 285 ℃。

3）铍虽轻，但力学强度较高。热压坯材的抗拉强度为350 MPa，挤压材可高达840 MPa。铝和镁在815 ℃时已完全熔化，而金属铍在此温度下仍保持很高的强度，在此温度下铍的比抗拉强度是金属中最高的。

4）弹性模量大，为309 000 MPa，约为铝的4倍，钛的2.5倍，钢的1.5倍，铍的比刚度是其他金属无法比拟的。

5）铍是所有金属中热容量最大的一种金属，室温下的比热容为1.78 kJ/（kg·K），这一优异的特性可一直保持到铍的熔点。

6）铍的导热率在室温下为0.15 kW/（m·K），比同样重量的其他金属大，其热扩散性能好，因而所受的热应力小。铍的热膨胀系数与不锈钢及镍钴合金相当。

7）铍对可见光的反射率为50%，对紫外线的反射率为55%，对红外线（10.6 μm）的反射率高达98%。

8）X射线在铍中的穿透率高，约为铝的17倍，因而成为X射线管球形窗口不可缺少的材料。

9）声音在铍中的传播速度为12 588 m/s，比在钢中大1倍。

10）铍的原子核的中子吸收率是所有金属中最小的，而中子散射截面大，而且具有（n，2n）反应能力，从而决定了铍在核领域的应用方向。

4.2.2 物理性质

铍属轻稀有金属，在元素周期表中属Ⅱ族之主族，电子组态为2.2或$1S^2 2S^2$，化合价为2。自然界中仅存在一种铍同位素即稳定的^{9}Be；人工生产的同位素有^{10}Be和^{8}Be。铍的物理性能汇总于表6.3-31。

4.2.3 化学性质

铍的化学性质介乎于镁和铝之间。在室温下金属铍表面生成的氧化膜可以防止进一步氧化。铍在300~900 ℃温度区内的氧化速率，除过程的开始阶段之外，服从抛物线定律，即在800℃左右氧化明显加快。纯铍在纯净的热水及冷水中都很稳定。在稍高于熔点的温度下 铍与碳即发生反应生成碳化铍Be_2C。铍与硅、磷及砷生成相应的化合物。铍与氮在900 ℃相互作用，与氨在1 000℃反应十分活泼，与氰在800℃很快发生反应并均生成氮化物。铍不易溶于冷的稀硝酸和热的浓硝酸中。铍能溶于任何浓度的盐酸和硫酸中并可与浓碱液及热的稀碱液反应，铍在轻度加热的条件下，即可与卤素发生相互作用。

表6.3-31 铍的物理性能

性 能	数 据
原子序数	4
原子量	9.012 2
外层电子结构	$1s^2 2s^2$
熔点/℃	1 287
沸点/℃	2 970
密度（25℃，X射线法测定）/g·cm^{-3}	1.848
晶系	密排六方晶系 α-Be 及体心立方晶体 β-Be
晶格常数/nm	
α-Be	a=0.228 6 c=0.358 4 c/a=1.568
β-Be	T（α→β）=1 523 K a=25.51
原子半径（Be^0）/nm	11.1
离子半径（Be^{2+}）/nm	3.4
原子体积/cm^3·mol^{-1}	4.96
电离能（Be^0→Be^{2+}）/eV	27.4
比热容（0~100 ℃）/J（kg·K）$^{-1}$	2 052
熔解热/kJ·mol^{-1}	9.80
汽化热/kJ·mol^{-1}	308.80
升华热（900~1 280℃）/kJ·mol^{-1}	2 889.34
线膨胀系数（20~200℃）/K^{-1}	
平行六方晶轴	12×10^{-6}
垂直六方晶轴	9×10^{-6}
凝固时的收缩率/%	3
热导率（0~100℃）/W·（m·K）$^{-1}$	194
电导率（与退火铜国际标准相比）/%	38.9~43.1
电阻率（20 ℃）/μΩ·cm	3.3
反射能力（对白色）/%	50~55
硬度/MPa	（90~120）
声波在铍中的传播速度/m·s^{-1}	12 600
电子逸出功/eV	3.92
配位数	12
磁化率（20℃）/10^{-8}kg^{-1}	1.25
热电势（与铂连接）/mV·K^{-1}	
400℃	9.4
600℃	13.8
800℃	18.0

4.2.4 力学性能

(1) 力学性能的总体水平

铍的力学性能与其作为空间结构材料的要求是相适应的。不同等级和加工方法所得的铍材的拉伸性能指标列于表 6.3-32，表 6.3-33 所汇总的数据为美国商用铍材的典型参数，表 6.3-34 为前苏联代表性铍生产单位的产品性能指标。我国在 20 世纪 90 年代建立了反应堆、陀螺仪表及光学反射镜体用铍等系列标准。总体而言，铍的抗拉强度及屈服强度与铝合金的相应性能对比处于较为有利的态势，而与钛合金结构材料以比强度而论则是可以与之媲美。表 6.3-35 和表 6.3-36 分别给出了真空热压铍在不同温度下的蠕变性能和断裂应力。

表 6.3-32 工业用铍材的典型拉伸性能

材料		抗拉强度/MPa	屈服强度①/MPa	伸长率②/%
坯块试验方向				
普通纯度（热压）结构级③	L	370	266	2.3
	T	390	273	3.6
热学级或制动器级	L	294	196	2.7
	T	322	196	4.6
高纯（等静压）级	L	455	287	3.9
	T	455	287	4.4
高氧化物仪表级（热压）	L	476	406	1.5
	T	511	413	2.7
细晶粒度（等静压）级	L	580	407	3.7
	T	587	407	4.2
板材（厚 1 ~ 6.4 mm）				
普通纯度粉		531	372	16
普通纯度铸锭		352	172	7
挤压件				
普通纯度粉		655 ~ 690	345 ~ 518	8 ~ 13
高纯粉		655 ~ 825	345 ~ 518	8 ~ 13
锻件				
普通纯度		483 ~ 600	435 ~ 600	0 ~ 4.5
线材（ϕ0.05 ~ 0.64 mm）				
高纯铸锭		966	793	3

① 0.2%残余变形；
② 50 mm 时的伸长率，线材为 250 mm；
③ 结构级铍为普通纯度（热压），含有 1.8% BeO，热学级或制动器级约为 0.9%。

表 6.3-33 美国不同级别商用铍材拉伸性能的最低保证值

级别	标号		力学性能			
	KBI⑤	B-W⑥	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%	微屈服强度①/MPa
(1) 一般纯度						
1) 真空热压铍锭						
标准级别	HP-20	S-200-E	276	207	1.0	
结构级别	HP-21	S-245	310	241	1.5	
结构、高延伸率级	XHP-11	S-65	290	207	3.0	
结构、仪表级	HP-22	I-220	311	242	2.0	34.5
仪表级	HP-40	I-400	345			55.2
	HP-41		414	310	1.0	55.2
热学级②	HP-10	BG-170	255	166	1.5	
光学级	HP-81	I-70A	241	172	2.0	
高纯级	HP-8	N-50-C	242	173	1.0	
2) 压力加工产品						
板材③	PR-20	PR-200-E	414/449	207/311	3.0	
带材	PS-20	SR-200-E	483	345	10.0	
挤压材	XT-20		483	207		
(2) 高纯级别（等静压）						
标准级	CIP-HIPI	—	345	241	3.0	
高强级④	HIP-50	—	550	414	4.0	55.2

① 最小微屈服强度值；② 也是高温力学性能的最低保证值；③ 较低值 11.4 ~ 15.2 mm，较高值 6.35 ~ 11.4 mm；④ 典型的机学性能值；⑤ 卡韦基公司；⑥ 布拉什－韦尔曼公司。

铍的塑性低是限制其作为结构材料应用的重要因素，曾试图通过提高纯度来改善塑性，但收效甚微。然而现在制取伸长率达到 4% ~ 5% 的铍材，即具有很多钛合金及铝合金塑性水平的铍材已成为现实。这主要归功于铍的金属学及制备工艺的新成果，即三项突破：发现了铍中的铁和铝含量若处于平衡水平，则可消除脆化相，成为比提高纯度更为有效的改善塑性的方法；用气流冲击粉碎及惰性气体雾化法取代此前沿用的球磨法及圆盘磨法，可以显著改善粉末的形貌，降低成形后材料的各向异性；另外，热等静压技术作为铍成形工艺的应用，在改善材料的各向同性及控制晶粒尺寸方面起到了非常重要的作用，从而提高了铍材的塑性。

表 6.3-34 前苏联不同等级铍材的代表性力学性能指标

等级	密度/g·cm^{-3}	平行于坯料轴线			垂直于坯料轴线		
		伸长率/%	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa
粉末锻造	1.84	—	—	—	0.8	300	—
真空热压	1.84	0.8	300	250	1.3	350	250
挤压	1.84	2.0	500	350	—	—	—
等静压	1.84	1.3	400	—	1.3	400	—

表 6.3-35　真空热压铍的蠕变性能

应力/MPa	温度/℃	最小蠕变速率/$10^{-2}h^{-1}$
56.36	427	0.000 28
69.21		0.000 56
85.68		0.004 8
102.90		0.052
123.48		0.142
28.74	538	0.001
33.81		0.01
36.26		0.06
13.72	677	0.000 9
15.23		0.018
18.52		0.07
21.88		0.28
4.46	732	0.000 36
6.65		0.007 2
7.47		0.051
9.53		0.3

表 6.3-36　真空热压铍的断裂应力

温度/℃	应力/MPa			
	10 h	100 h	1 000 h	2 500 h
427	150.92	123.48	89.18	72.03
538	50.42	34.30	29.49	27.44
649	42.01	17.15	14.74	13.72
732	8.23	6.51	5.49	4.49
816	2.17	1.57		

(2) 影响铍材力学性能的主要因素

1) 择优取向　铍因其晶体为密排六方结晶结构（a = 0.228 6 nm，c = 0.358 4 nm），而具有明显的各向异性倾向。与其他金属相比，铍的原子之间是以部分共价键而非金属链结合的，而且铍原子本身非常小，其晶胞是密排六方金属中最小的。这一密排结构使滑移只能沿基面（其伯格斯 Burger 矢量 $b = 1/3 < 11\bar{2}0 >$）进行，这种滑移约束机制造成了铍的有限塑性。挤压与轧制及热压铍材中其晶体基面倾向平行于成形的应力方向，从而可以改善材料在这一方向的塑性，因为纵向应力基本上为棱面所承受，通过基面所分解的应力也要比所施加的载荷要低。

2) 晶粒尺寸　铍材的强度与晶粒尺寸是直接关连的（参见图 6.3-36），而晶粒尺寸又取决于粉末颗粒度、氧化物含量及所用铍粉的成形温度。

通过减小铍粉粒度来获得细晶粒、高纯度铍材的探索工作未取得预期的成效。因为采用传统的制粉工艺包括圆盘磨及球磨虽可减小粉末的粒度，从而减小铍材的晶粒度，但随之而来的是氧化物含量迅速增加，产生脆化效应，抵消了晶粒细化的作用。从 20 世纪 70 年代开始采用并不断改进的冲击研磨工艺可以控制粉末的化学成分，减少杂质含量和粉末颗粒的氧化，改善粉末的形貌，从而使成形后的材料的各向同性得以改进并具有更为洁净的微观组织结构。

3) 杂质元素　影响铍的性能和行为的杂质元素有铝、铁、硅、镁、铜、钴、镍、氧及碳。其中，铝及铁是有害杂质。当铝存在于晶界时会降低应用于高温条件下铍部件的塑性。铁与铍可形成金属间化合物 $FeBe_{11}$，产生沉淀硬化的作用。铍的屈服点现象即是由于 $FeBe_{11}$ 沉淀物对位错钉扎作用的结果。铝和铁与铍同时存在时可形成 $FeAlBe_4$ 金属间化合物，因而把握铝和铁含量的适当平衡，可以消除铝及 $FeBe_{11}$ 析出物的脆化效应，而无需追求材料的高纯度。

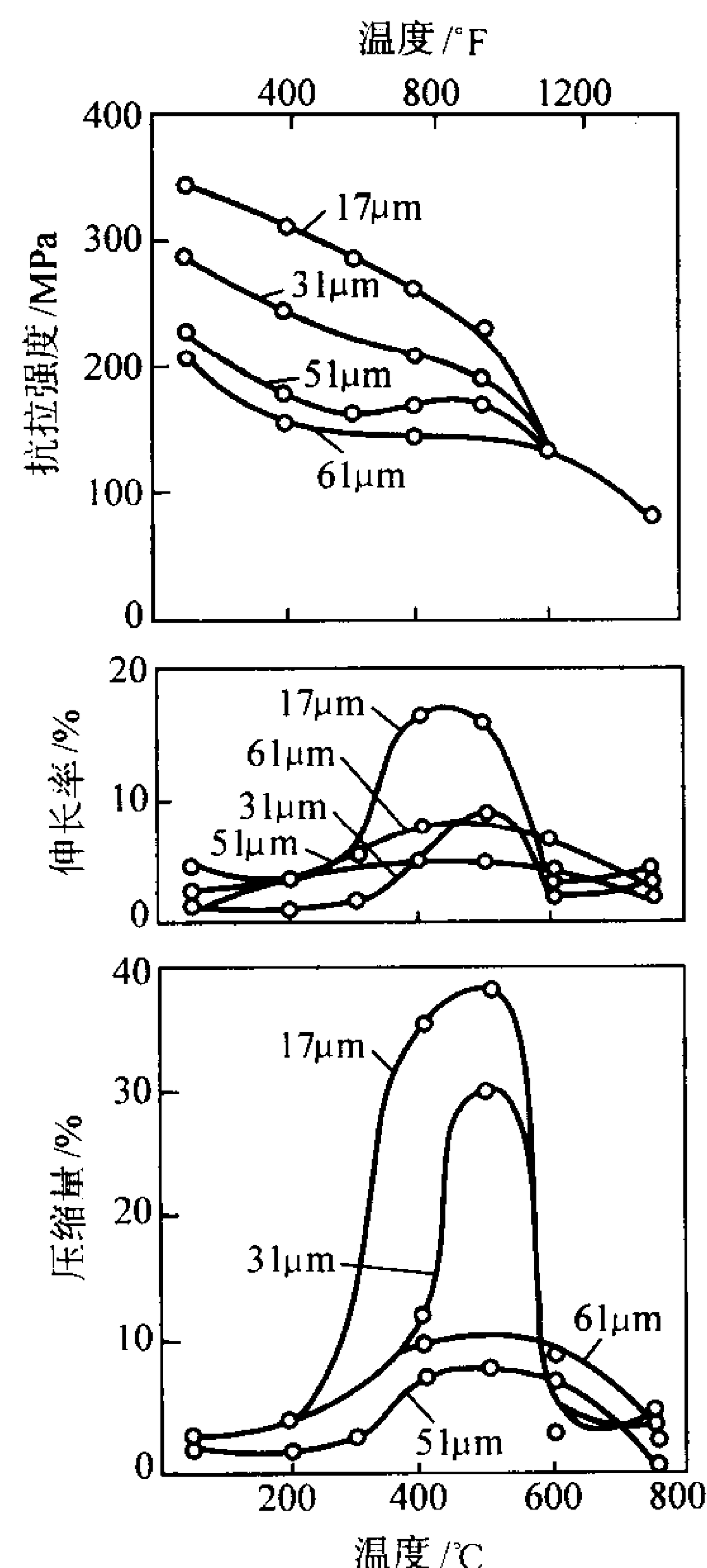


图 6.3-36　晶粒度对真空热压铍高温拉伸性能的影响

硅在铍粉的固结过程中可以起到烧结助剂的作用。在用石墨模具进行热压成形时，若铍粉中的硅含量偏低（< 100×10^{-6}），则难以达到完全的密实。为此高纯的低硅的电解铍粉需用热等静压工艺成形，或者在真空熔炼时要适量添加硅元素，或者是在真空热压时通入适量的三氯硅烷。

当硅存在于铍的晶粒边界时，与其他低熔点组分如铝、镁等一样会影响氧化铍的形貌、尺寸及其分布状况。从总体而言，这些杂质元素将促使氧化铍颗粒的聚集和长大，同时会影响铍的再结晶及晶粒变大和材料的蠕变强度。

非金属杂质中只有氧和碳以可感知的含量存在于铍中，两者在铍中的溶解度很小。碳往往以立方晶系的难熔碳化铍形式并存在于晶体内，在潮湿的气氛下会水解，从而加快铍的腐蚀。

氧与铍会生成稳定的氧化物，主要存在于晶界，但也可能在晶内。氧化铍在通用的铍材中的含量为 0.7% ~ 2%。

表 6.3-37 中列出了核纯级及结构级铍粉的典型化学成分。

4.3　制备工艺

4.3.1　概述

以粉末冶金工艺为基础的铍材制备工艺示意如图 6.3-37。起始原料在大多数场合是利用氟化铍经镁热还原法制取的铍珠，然后经过真空感应炉熔炼提纯，使镁及氟的含量分别由 $10\ 000 \times 10^{-6}$ 及 $5\ 000 \times 10^{-6}$ 降低到 $1\ 000 \times 10^{-6}$ 及 50×10^{-6} 以下，得到可以制备铍粉的铍锭。经过后续的主要工序包括制粉、固结成形、塑性加工、切削加工及表面处理，得到最终的产品。用无水氯化铍和氯化钠的熔盐电解法

可以制取纯度≥99.5%鳞片状铍，然后经熔炼、车削制粉可作为获取高纯铍材的原料，但只在特定的应用领域采用。

表 6.3-37　核纯级和结构级铍粉的化学成分%

元素	核纯级	结构级
Be①	99.0	98.0~98.5
BeO②	0.9	1.2~2.0
Al②	0.075	0.14~0.16
B②	0.000 020	
Cd②	0.000 2	
Ca②	0.01	
C②	0.10	0.15
Cr②	0.01	
Co②	0.000 5	
Cu②	0.015	
Fe②	0.075	0.15~0.18
Pb②	0.002	
Li②	0.000 3	
Mg②	0.05	
Mn②	0.012	
Mo②	0.002	
Ni②	0.02	
N②	0.02	
Si②	0.06	0.08
Ag②	0.001 0	
其他杂质②		0.04

①　最小；②　最大。

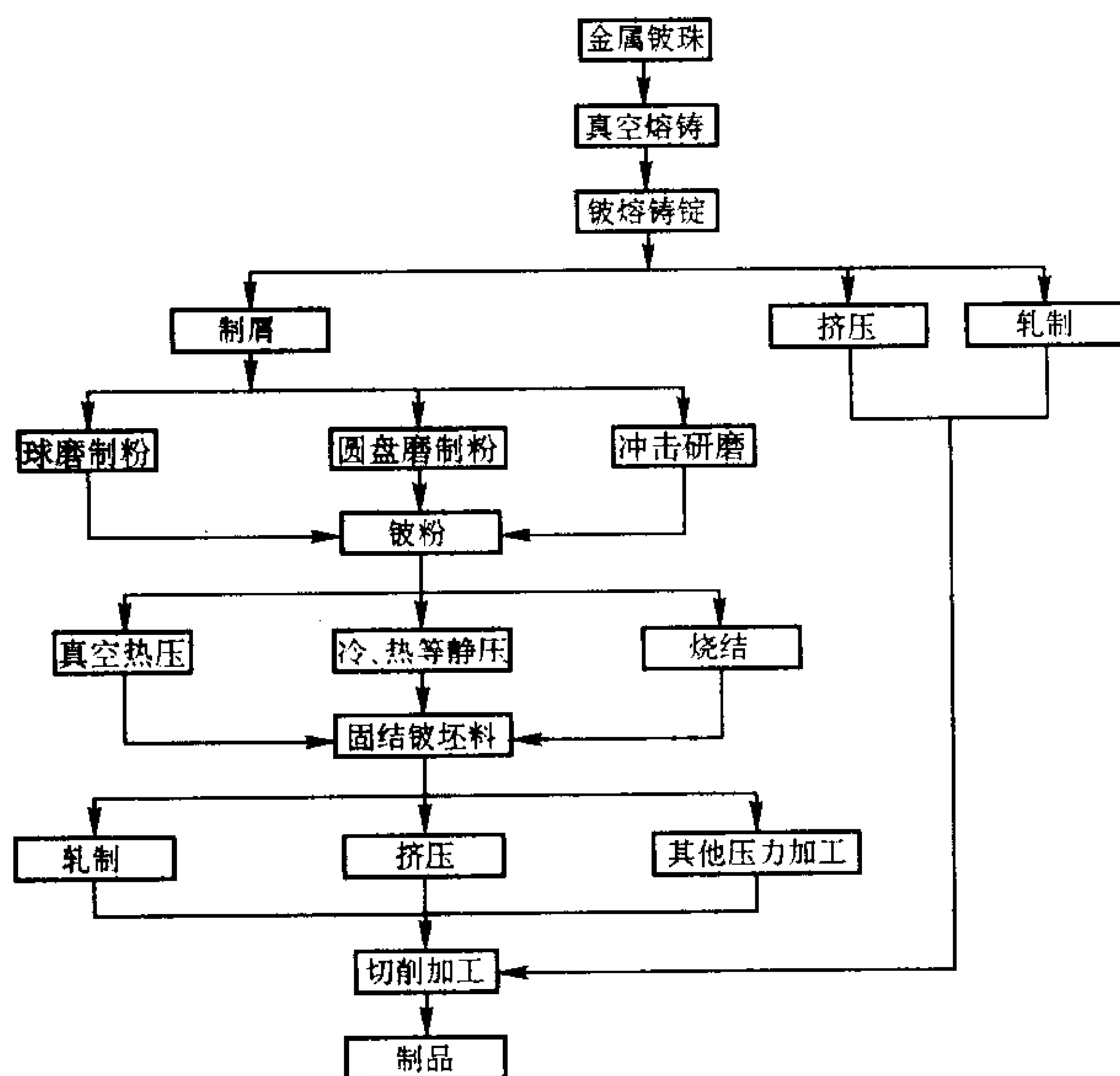


图 6.3-37　以粉末冶金工艺为基础的铍材制备工艺流程

上世纪 70 年代以前主要采用铍制磨盘的圆盘磨研磨铍铸锭的车屑制取铍粉。球磨研磨也是曾使用过的方法。这两种方法所得的粉末颗粒多呈扁平状，其大的平面对应于{0002}基面，这是因为基面滑移是铍的主导变形模式，同时基面断解是其主导的断裂模式。这种颗粒形状导致成形后的材料在物理及力学性能方面表现出有明显的各向异性。后续开发应用的冲击粉碎法可以减少各向异性效应。其工作过程是将铍屑及粗粒铍粉由高压气流导入系统使之冲击铍制的靶材，由于高速气流的作用再加上绝热气体在突然降压过程中的冷却作用，从而使铍的第二乃至后续的裂解系统得以活化并参加到变形破碎机制中来。这样所得的粉末是块状颗粒，相应地用这种粉末成形固结的铍材具有较好的性能各向同性。上述效果反映在表 6.3-38 中。冲击粉碎法的原理示意图见图 6.3-38。

表 6.3-38　圆盘磨及冲击研磨制粉所得压坯之比较

粉末批次	塑性及结晶取向效应			
	检测方向	伸长率/%	伸长率 I/L 比	{0002} 极密度 I/L 比
圆盘磨粉				
A 批	横向	4.4	2.93 比 1	2.62 比 1
	纵向	1.5		
B 批	横向	5.0	3.3 比 1	2.5 比 1
	纵向	1.6		
冲击研磨粉				
A 批	横向	5.0	1.7 比 1	1.48 比 1
	纵向	2.9		
B 批	横向	5.4	1.5 比 1	1.45 比 1
	纵向	3.6		

注：1. I 及 L 分别代表横向及纵向；
2. A 及 B 系由不同熔炼炉次所得原料。

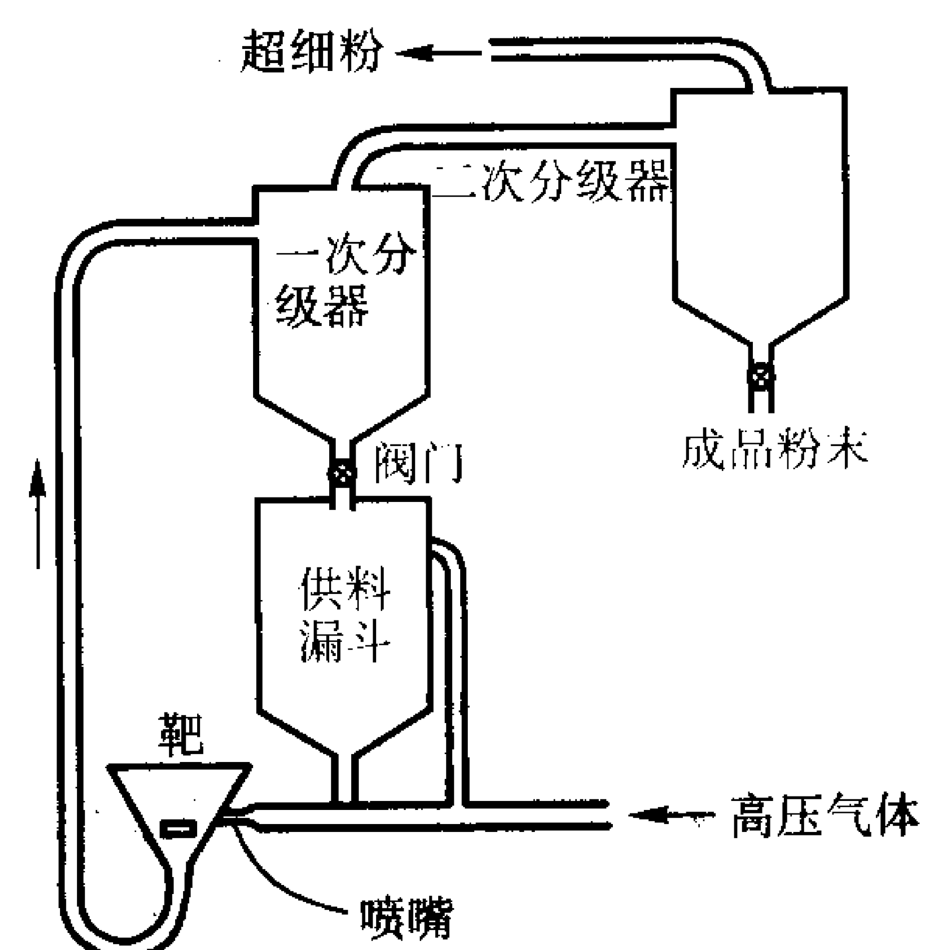


图 6.3-38　冲击研磨系统示意图

在肯定冲击研磨法已成为铍粉生产的主要方法的同时，必须重视 20 世纪 90 年代美国、前苏联等国研究开发并已投入半工业规模使用的雾化制粉法。图 6.3-39 给出了雾化制取铍粉的示意流程，包括真空熔炼室、带喷嘴的雾化器、冷却室、粉末真空输送及分级以及气体净化循环系统。所用的雾化介质气体为氩气、氮气或氦气，后者更适于铍的高热

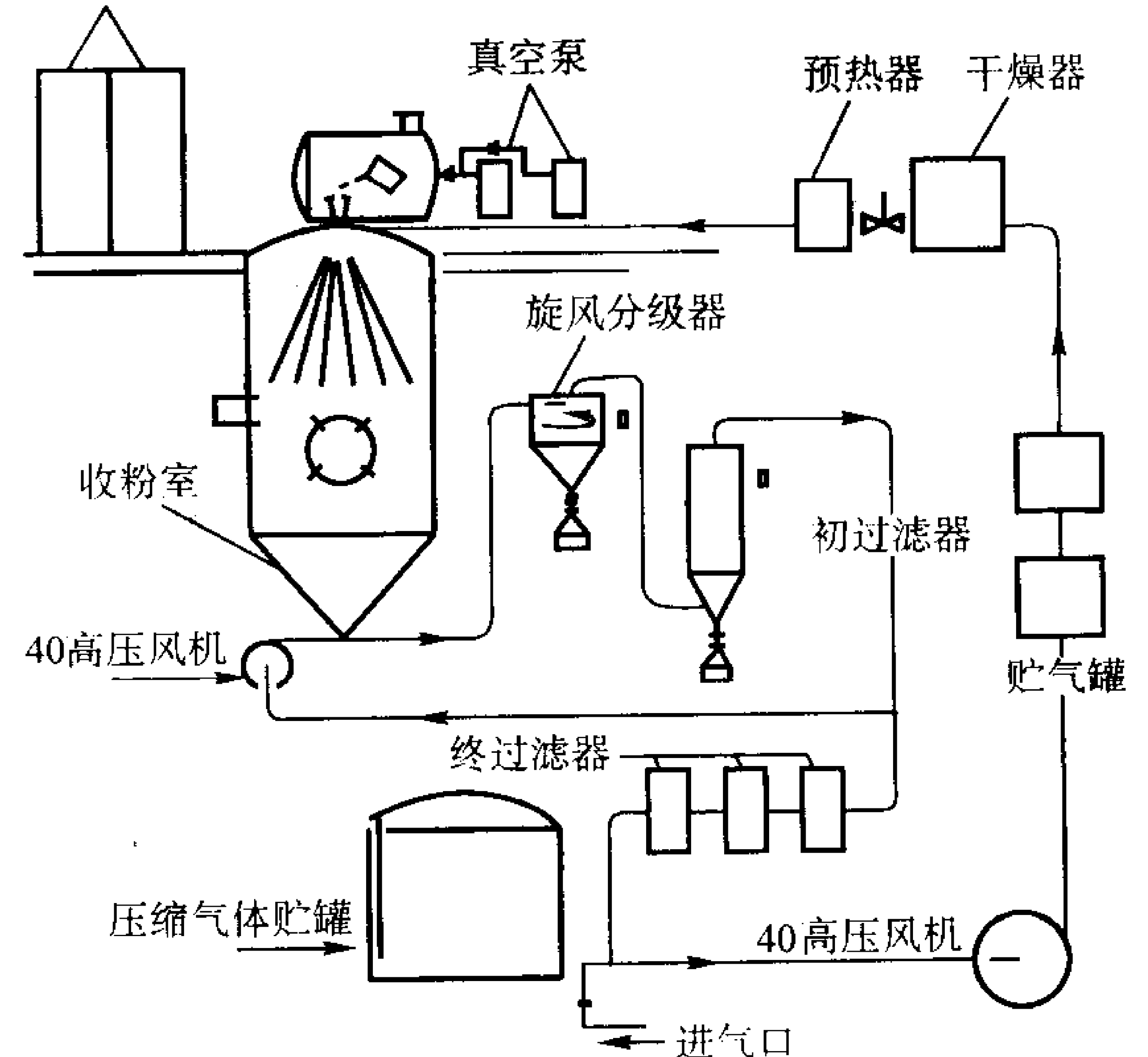
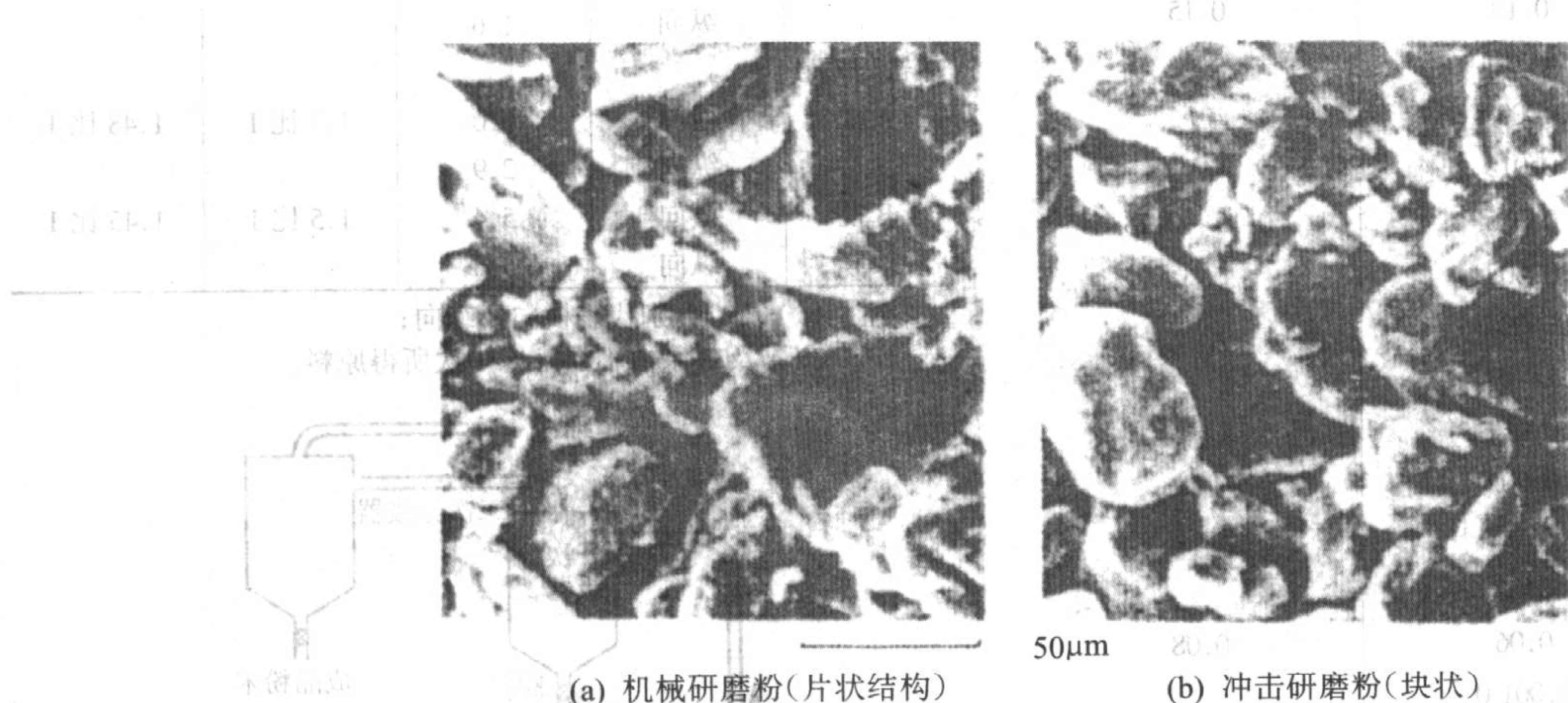


图 6.3-39　惰性气体雾化铍工艺流程图

容，因而可以制得细颗粒乃至具有亚稳态快速冷凝结构的粉末。采用氩气介质在喷嘴压力为 25～30 Pa 时可以得到小于 315 μm 颗粒占所得球形粉末总重的 86%以上。粉末中的杂质（除氧之外）取决于原料的成分，而不会像机械制粉方法会增加杂质。雾化法所得的球形粉末具有其流变学及形貌学特点，流动性明显优于机械法制得的铍粉，其松装密度为 1.1～1.2 g/cm³，振实密度可达 1.28～1.32 g/cm³，等于理论密度的 70%～72%。而常规铍粉的振实密度只有 1.05 g/cm³，相当于理论密度的 57%。用热等静压在 1 050℃及 100 MPa 的压力下可以将这种铍粉固结达到 1.84 g/cm³ 的接近理论密度的水平。图 6.3-40 及图 6.3-41 分别示出了机械研磨、冲击粉碎及雾化法制取的铍粉的扫描电镜照片。表 6.3-39 列出了球形铍粉及冲击研磨铍粉在用热压及热等静成形后的性能数据。从中可以看出球形铍粉成材后的强度略低，但球形铍粉所制铍材的各向同性不论是热压还是热等静压的均明显优于常规铍粉。从改善防护和减少细颗粒对工作空间污染的角度球形铍粉也胜出一筹。此外在空气中于 50℃及 75%相对湿度条件下进行的腐蚀试验证明，在球形铍粉固结铍材上出现第一个腐蚀中心的潜伏期要比常规铍材长 3 倍。总之，这种铍粉对光学系统用部件以及低温工作的器件均是优选材质。同时对在 ITER 计划中得到应用也有积极的预期。这种工艺在扩展到工业规模时，从经济效益角度而言是有前景的。



(a) 机械研磨粉（片状结构）　(b) 冲击研磨粉（块状）

图 6.3-40　机械研磨及冲击粉碎铍粉的电子扫描显微照片

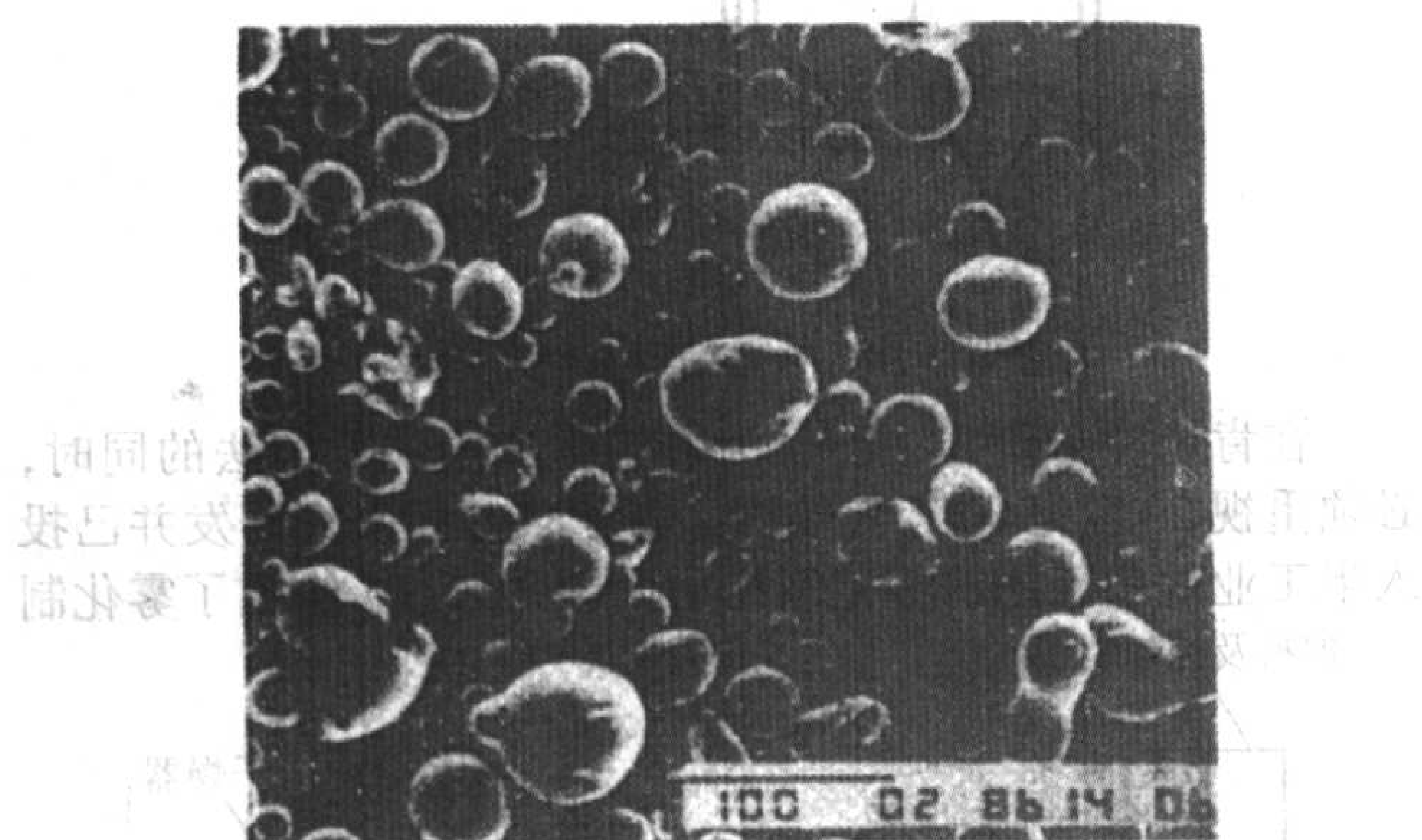


图 6.3-41　－200 目雾化铍粉的扫描电镜照片

表 6.3-39　球形铍粉及冲击研磨铍粉固结坯性能

粉末固结工艺	VHP 球形粉	HIP 球形粉	HIP 球形粉（S-65）	HIP 球形粉	VHP 冲击研磨粉
温度/℃	1 100	1 000	1 000	1 000	
粉末粒度/μm	74	74	105～74	149～105	44
纵向晶粒度/μm	17.1	12.8	16.8	17.1	12（典型值）
0.2% 屈服强度/MPa	200	257	249	267	207（最小）
抗拉强度/MPa	301	352	317	299	290（最小）
伸长率/%	2.6	2.4	1.7	0.8	3%（最小）
BeO/%		0.45	0.18	0.23	1%（最大）
Fe/%		0.09	0.093	0.156	0.8（最大）

4.3.2　固结

可以用多种不同的方法将铍粉固结至全致密或接近全致密的压坯，但在工业上实际采用的主要有以下六种方法：真空热压、冷等静压/真空热压、冷等静压/无压烧结、冷等静压/热等静压、冷压/无压烧结及直接热等静压，其中又以真空热压及冷等静压/热等静压应用得最为普遍。

（1）真空热压

真空热压是金属铍粉固结成工业用铍材的最常用的工艺。由于石墨的热膨胀系数低，易于固结成形后的坯料脱模，加之加工方便，故被用做模具材料。石墨模压出的铍锭最大直径可达 560 mm，再大则需采用镍基耐热合金如 IN-100 制做模具，最大成形坯料的直径达 1 830 mm，重量为 5 t。粉末是以振动装料方式装入压模，压前的振实密度约为 55%。真空热压的温度在 1 000～1 100℃之间，压力为 3.5～14 MPa，真空度低于 500 Tor（6×10^4 Pa），具体的热压工艺条件取决于粉末的性能及压坯的尺寸，如高纯粉末则要求较高的固结压力。用石墨模固结成形后的压坯，应用车削除去四周及上下端部的碳化物层，其厚度为 3 mm 左右。热压方法的不足之处主要在于难以直接成形形状复杂的部件，后续的切削加工往往要车、铣掉 70%左右的材料；再有者，所得的压坯有较明显的各向异性。

（2）热等静压

铍是用热等静压工艺固结成形的第一种结构材料。引入热等静技术是对铍的粉末冶金工艺发展的重大贡献。首先出于节约铍（昂贵的稀有金属原料）角度考虑，如何使固结的压坯尺寸和形状尽可能接近成品的尺寸和形状是铍粉末冶金工艺长期追求的目标，而热等静压工艺为发展近终形工艺创造了条件，从而为降低原料消耗提供了有效的途径。在制备大型中空的铍锥体时，采用热等静压工艺所需的铍粉用量只有常规真空热压工艺的三分之一。我国自行研制的高通量材料试验反应堆所用的反射层铍六角断面棒材是用热静工艺成形的，较之用真空热压坯锭挤压成材的原料消耗减少了 37.7%。尽管热等静压固结本身工艺费用较之真空热压要

高，但鉴于铍原料节约所产生效益要大得多，因而热等静压工艺的优势还是明显的。

另外，和其他金属粉末一样，铍的热等静压温度低于真空热压温度，在 760℃至 1100℃的温度区间内，以 103 MPa 的压力可成形为致密材料。因此，具有较真空热压铍更为致密与细小的晶粒结构，相应力学性能也优于真空热压的同级材料，尤其是材料的塑性，其伸长率可由真空热压铍材的 1.5%，提高到 4.9%。高温下热等静压成形的铍材的强度有所降低，但伸长率较高，而在较低温度下热等静压成形的铍材具有适宜的强度和塑性的综合指标。

另外组织结构及力学各向同性的改进也是热等静工艺的一大长处。这对铍在惯性导航仪表及光学器材方面的应用是十分重要的。

热等静压可将以电解鳞片状铍为原料制成的高纯铍粉在 101 MPa 和 1095 ℃的条件下固结成致密的坯料，其物理及力学性能得到进一步的改善，抗拉强度和屈服强度分别达到 550 MPa 及 414 MPa，伸长率仍高达 4%。这种铍材在真空中加热到 1260 ℃仍未发生晶粒长大的现象。

由于铍具有毒性，如何防止铍及其他化合物的粉尘及蒸气在空气中超过允许剂量是工艺与设备设计应重视的问题。而热等静压的作业基本上是在抽空密封的包套中进行的，坯料的脱气及热等静工序的温度均低于铍的烧结及热压温度，故从防护角度也是有利的。

铍粉的热等静压可采用两种方案：一种为先冷等静压，然后再热等静压；一种为直接热等静压。为易于控制压坯尺寸多采用前一种方案。基本的流程是先在塑性包套中以振动装料的方法充填经检验合格的铍粉，然后在 207 ~ 310 MPa 的压力下成形，得到相对密度达 80% 的素坯。冷等静压坯料必须进行真空脱气处理，以去除铍粉表面吸附的水份及气体。这一环节对保证热等静压铍材的品质是至关重要的。实验表明从室温至 1093℃。铍粉在真空中分别于 250 ~ 350℃和 500 ~ 600℃有两个放气峰值区，1 kg 铍粉累计可析出 3000 cm^3 的常压气体，其中 92% 为氢气，其余为甲烷、二氧化碳和水。根据气体定律和表面能的计算，铍粉中的氢气含量只要达到 50×10^{-6}，即足以引起明显的肿胀。由于氢气不溶解于铍中，一方面妨碍铍粉在高温高压下的固结，以致无法获得达到理论密度的压坯，另外氢气以高压气泡滞留在固结体中，使材料在后续的热处理或高温环境下，由于热诱生成的孔隙，造成肿胀和变形。为此通常将整形后的冷等静压坯（或装入包套的振实铍粉）放入开口的软钢包套中，在 900 ~ 950℃，于真空度不低于 0.1 Pa 的条件进行脱气处理。脱气工序的持续时间主要取决于坯料的大小。脱气后随炉冷却至低于 400℃时，充氩冷却至室温，然后出炉并立即焊上带有抽气管的包套盖并随之进行最终的抽空除气和将抽气管轧死焊牢。这一操作亦需在加热至 750 ~ 800℃和保证套内真空度不低于 0.1 Pa 的条件下完成。脱气作业及包套抽空焊封的质量是热等静固结铍材品质的决定性因素之一。

铍的热等静压工序参数可选范围较宽，在 700 ~ 1 025℃和 70 ~ 110 MPa，1 ~ 3 h 保温的条件下均可得到接近和达到理论密度的材料。

工艺及设备费用较高是限制热等静压工艺应用的因素，另外，热等静压铍材在高温处理时会发生 1% ~0.5%肿胀现象，这也是一个与真空热压铍材相比的不足之处，但是随着技术的不断进步，热等静压在铍领域的应用已进入了工业阶段，可以固结达到直径 760 mm，长度 1 650 mm 铍锭的专用热等静压机已在 1985 年投入使用。国外利用热等静压工艺已制备出直径大于 510 mm、长度大于 1 020 mm 的各种异型铍部件；我国可以制备直径为 400 mm，长度为 1 500 mm 的不同规格的热等静压铍制品。

4.3.3 压力加工

铍粉固结成形的坯料，主要以真空热压锭的形式可用常规的塑性变形手段加工成棒材、管材、板材、线材、箔材、型材及锻件。铍在 450℃及 800℃左右有两个塑性峰值区，分别称之为温加工区及热加工区。大变形量的加工应在热加工区进行。为防止氧化，改善加工坯料中的应力分布状况和有利于防护，热加工时应将铍坯料封焊于软钢包套之中，加工后的包套用酸洗法去除。铍的挤压温度为 850 ~ 1 060℃；当挤压的批量很大并足以补偿专用模具的费用时也可采用在 425℃下的温挤。棒材的直径可由 9.5 至 135 mm。管材的尺寸在外径 6.4 mm、壁厚 1 mm 至外径 150 mm、壁厚 3.2 mm 的范围。可以制备各种规格和断面的挤压铍型材。板材是铍的加工材主要的应用形式，交叉轧制可以保证得到两个方向上力学性能较为均匀的产品，铍板的规格在 0.025 mm × 51 mm × 51 mm 到 0.5 mm × 1 220 mm × 4 572 mm 的范围。厚度小于 1 mm 的铍板多在 330 ~ 540℃进行温轧，然后再冷轧至成品厚度和长度及宽度为 125 mm × 300 mm，或者切成直径 200 mm 的圆片用于 X 光窗口。常见的铍箔尺寸为 0.025 mm ~ 0.5 mm 厚。厚度小于 0.025 mm 的铍箔可用真空物理气相沉积的方法制备，已制得了厚度为 $7.6^{+2.5}_{-0.0}$ μm 的 X 光射线能谱仪的铍窗。铍丝的拉制工艺亦已成熟，用直径 9.5 mm 的铍挤压棒材为原料，在 400 ~ 420℃进行拉拔，ϕ0.5 mm 以上时用硬质合金模，ϕ0.5 mm 以下用金刚石模。可以制取直径 0.025 mm 以上的各种铍丝。锻造可显著地提高铍材的强度、塑性和抗疲劳性能。铍的锻造温度在 600 ~ 650℃选择，可采用浸有石墨乳的石棉纸作为润滑剂。仪表级铍热压材经锻造后抗拉强度和伸长率由 400 MPa 和 1%提高分别到 700 MPa 和 15%。旋压工艺也被成功地用于制取铍的大尺寸的薄壁圆筒和圆环。各种铍压力加工材的典型力学性能水平可参见表 6.3-31。

4.3.4 切削加工

铍的切削加工性能与灰口铸铁大体相当，可以获得良好的外表面和准确的加工尺寸公差。切削工具常用硬质合金刀具。也可以用电火花加工、电化铣削及化学铣削方法。铍对缺口敏感，因而应严格控制粗车及精车时的进给量并编拟出规定的加工程序。同时为消除表面损伤层对性能的影响，各种铍的结构件（含力学性能测试样）均应进行化铣处理，以去除厚度约为 0.1 mm 的损伤层。这种损伤层是由交叉孪晶和微裂纹组成的网状结构。要求尺寸稳定的精密部件还应进行消除应力的退火和冷热循环处理，以确保组织结构的稳定。

4.3.5 连接

钎焊是冶金法连接铍的优选方法。根据部件的使用条件要求，可选用锌（钎焊温度 427 ~ 454 ℃）、铝 - 硅（566 ~ 677℃）、银 - 铜（649 ~ 904℃）及银（882 ~ 954℃）作为钎焊合金。表面处理对铍的钎焊非常重要，应注意防止钎焊时铍在高温下与氧及氮的反应，影响焊接质量。氢化钛是铍钎焊的有效钎剂。铍也可与其他金属钎接，如与蒙乃尔镍铜合金、不锈钢及钛进行钎焊连接。铍和铍之间也可采用扩散连接，需在 1 120 ℃和几个 MPa 的压力下完成。连接的表面当然应非常光洁，应用 5% 的氢氟酸和 45% 的硝酸溶液清洗，而活化扩散粘结可在较低温度（875℃）但较高的压力（13.8 MPa）下完成。这需要用镍作为过渡界面层，而用电镀银则可使扩散粘结的温度进一步降低。熔焊方法一般不适用于粉末冶金铍材，但以铝作焊丝的气体保护焊曾获得过令人满意的连接强度。铍箔可用电阻点焊连接。

用高强环氧树脂粘接以及机械方法连接也是可以采用的选择方案。

4.3.6　表面处理

铍在干燥的空气中会形成表面保护氧化膜，但在潮湿的空气中以及在含有氯离子及硫酸根离子的介质中很容易表面腐蚀，故应避免金属铍与海水、自来水接触。甚至残留在加工表面的指纹印痕也会引起腐蚀。因此，在铍的应用实践中均进行必要的表面处理，包括在铬酸盐溶液中浸渍，使表面钝化；可以对长期库存的铍部件表面涂敷防蚀剂（类似于美国布拉什公司销售的 beryl-Coal Ⅱ）；还可以进行阳极氧化处理，形成由铬酸盐制备的氧化膜以及通过非电解电镀方法镀镍加以保护并提高铍的光学性能。

4.4　粉末冶金铍合金

铍铝合金是以铍为基体的最重要一组铍合金。出于综合铍及铝两种金属性能的优势以获取塑性更好的轻合金的设想，美国从 1961 年开始研发铍铝合金，铝的含量为 25%～43%。其后获得实际应用的为含铝 38% 的洛克合金（Lock alloy）。这种合金的比刚度仅亚于铍，而塑性得到明显的改善。近年来由于国家航天飞机计划的推动，铍铝合金的研发应用得以进一步强化，并以 AlBeMet 系列合金为其牌号。图 6.3-42 为这族合金的板带材制造工艺原理图。合金粉末是用惰性气体雾化法制备。其代表性的合金为 AlBeMet 162，含铍 68%，其余基本为铝。表 6.3-40 及表 6.3-41 中分别列出了其物理性能及力学性能。

铍铝合金 AlBeMet 的性能使之可以做为铝及钛在多种应用场合的替代候选材料，而且其焊接及连接工艺要比铍容易得多，因而当不需铍这么高的相关性能水平的应用场合，也可作为有吸引力的替代材料。AlBeMet 合金已用于战术歼击机的电子单元和天线以及多种民用领域，如方程式 1 赛车的制动器卡钳、高性能硬盘驱动器的音响线圈波动器。铍铝合金的工艺及应用研究工作仍在继续发展之中，已形成了半固态压铸技术及熔模铸造技术，以生产商业成本适当的形状复杂的精密部件。

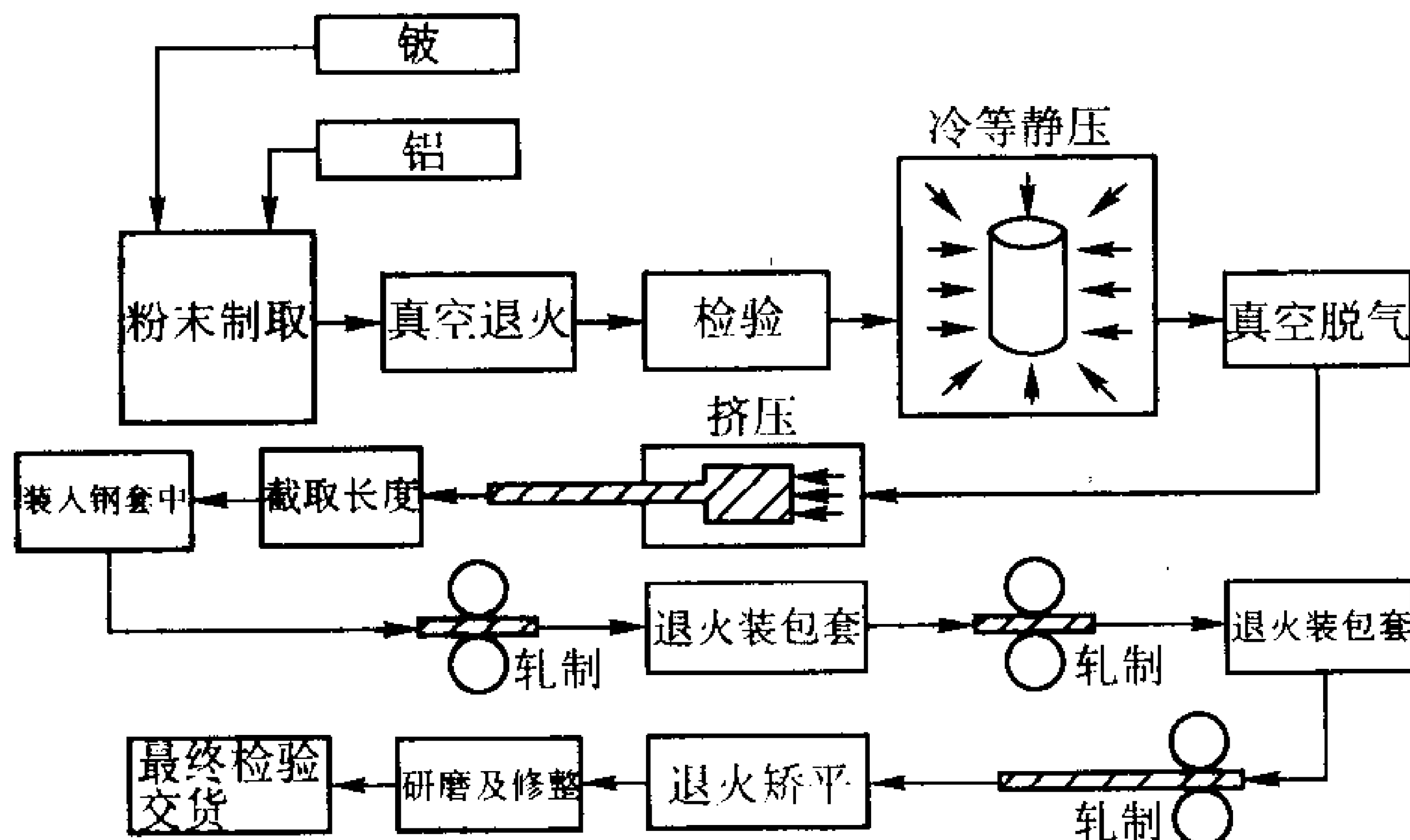


图 6.3-42　AlBeMet 162 铍铝合金板带材制造工艺图

表 6.3-40　AlBeMet 162 铍铝合金的物理性能

性　能	数　据
弹性模量（25℃）/GPa	200
弹性模量（200℃）/GPa	195
波松比	0.167
密度/$g\cdot cm^{-3}$	2.01
线胀系数（25～100℃）/$10^{-6}K^{-1}$	16.35
热传导 25℃/$W\cdot(m\cdot K)^{-1}$	212
比热容/$J\cdot(g\cdot K)^{-1}$	1.500
电阻率/$\mu\Omega\cdot cm$	3.43
固相线/℃	644

表 6.3-41　AlBeMet 162 铍铝合金的力学性能

产品规模及形状	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%
AMS 7913 板材	276	386	5
AMS 7911 热等静坯	193	262	2
AMS 7912 挤压材纵向	276	358	7

4.5　铍的应用

4.5.1　核领域的应用

由于铍具有很高的中子散射截面，使之成为有效的中子减速材料，作为反射层主要用于研究性反应堆（MTR 类型）。据国际核安全中心的统计目前在全世界运行着的 382 个研究用核反应堆中有 82 个使用了铍反射层（占总数的 21.5%）。我国在 1984 年建成的高通量材料试验反应堆即选用了热等静压工艺制备的铍作为反射层和慢化剂。

铍的优异的中子反射能力使之在核武器的弹头部分同样得到了应用。

用于中子活化分析的微型反应堆也需用铍作为反射层。

在热核聚变反应堆中铍的应用成为其在核领域应用发展的新方向，已召开过了 5 届专门的国际会议研究交流这一领域的进展。铍主要做为首层保护墙的盔甲层和中子增殖器以及堆内的等离子体诊测部件。铍已用于 UNITOR 及 JSX-B 型热核反应装置中。正在筹建的国际热核聚变反应堆 ITER 已选定铍材作为首层保护墙的盔甲层。ITER 是热核聚变发电由研究阶段向商业应用发展的标志，其成功实施对拓展铍的应用具有重要意义。

4.5.2　战略导弹领域的应用

金属铍在战略导弹中，包括洲际弹道导弹（ICBM）及潜艇发射的洲际导弹（SIBN）有多种用途，包括结构部件、电器系统和导航系统。例如美国的和平保卫者或三叉戟导弹（ICBN）中的姿态控制发动机的推力室及海神号（SLBNI）的鼻锥材料是采用铍材制备的。美国拟议推动的国家导弹防御计划（NMD）将为铍在这一领域开辟新的需求市场，包括地面雷达的电子系统和导弹部件。

4.5.3　航空航天领域中的应用

铍的低密度、高弹性模量使之成为航天及航空领域某些结构件的理想选材，如日本的 CS-2 卫星即采用铍作为推力锥筒组件，实验表明其承受的载荷达到理论限度的 160%。在美国的 OH-58D 型侦察直升飞机中使用了铍制的支撑桅杆瞄准器的结构件，每件重约 6 磅。

4.5.4　精密仪器仪表领域的应用

从上世纪 50 年代中期铍由于其低密度和高刚度能保证构件的尺寸稳定性，即被确认为精密导航仪的基本结构材料。至今仍用于飞机、空间飞行器、导弹、舰船及潜艇的导航仪表中，用来制作陀螺框架、加速度表、常平环、陀螺平台支架等。作为要求材料尺寸稳定性的仪表领域应用，除常规的力学性能之外，还应检测铍材的微屈服强度（MYS），即产生 2×10^{-6} 塑性应变所需的应力。这一数值应大于 49.7 MPa，而仪表级铍材当晶粒度不大于 6～8 μm 时，可以满足这一要求。

4.5.5　光声学领域中的应用

金属铍箔用于 X 射线平板印刷术中以复制超小型集成电路和作为 X 射线窗。铍窗被密封于 X 射 线管上，用于 X 射线衍射（XRD）和 X 射线荧光分析（XRF）设备中，铍箔还用于正比计数器、闪烁计数器的封窗材料和 X 射线能谱仪的护窗材料。用真空气相沉积法制备的 5 μm 厚的铍箔已用作高级扬声器的振动膜片。铍还作为高速磁带的传动轮。另外铍镜已成功地用于地球资源卫星和通讯及气象卫星的扫

描系统和作为高速摄影机的转镜并在飞机和坦克的激光和红外瞄准系统中作为传感器的基座材料得到应用。

4.6　安全与环保

铍作业的特殊性在于其毒性。铍对人体呼吸道有损伤的报道最早见于 1933 年。现已确认铍离子的毒性在各种工业毒害中是最突出的。吸入金属铍、氧化铍、氢氧化铍、硝酸铍、氟化铍以及其他含铍的盐类和铍铜合金的粉尘均会引起急性和慢性铍中毒，在不直接接触铍尘的厂区居民及员工家属中也会发生所谓的近邻病。慢性铍中毒会有 5～20 年的潜伏期，基于对引起铍病的污染浓度的判断，1949 年美国原子能委员会制定了铍工业卫生标准：

1）铍作业区内 8 h 工作日内平均空气中含铍量不应超过 2 $\mu g/m^3$；

2）任何短期时间内均不得有人暴露于含铍量超过 25 $\mu g/m^3$ 的空气中；

3）铍厂周围空气的呼吸带中月平均含铍量不应超过 0.01 $\mu g/m^3$。

上述标准实施之后，发病者有所减少并得以控制，但未能杜绝。实践证明，铍中毒发病的机制与个体的敏感性有关。

由于新的统计资料表明，铍也有诱发致癌的可能，因而 1977 年美国劳工部职业安全与卫生管理局曾建议降低空气中铍允许剂量，即 8 h 工作日内平均允许接触剂量改为 1 $\mu g/m^3$，最高允许接触限量为 5 $\mu g/m^3$。但这一建议由于涉及增加生产成本等因素而并未形成正式法律，故至今仍沿用原先的标准。近年来美国增加了清洁空气法规定的把铍工厂每天排出的空气悬浮铍量定为 10 g 的要求，但水道水中允许每升含铍 130 μg 的以保护水生物。美国环境保护署的结论是，饮用水中铍的含量不得超过每升 3.7 ng，食用鱼类也是 3.7 ng。

我国现行的卫生标准规定，作业地点空气中平均工作日内的铍最高允许浓度为 1 $\mu g/m^3$，并实行 6 h 工作制。前苏联及日本等铍生产国也有内容大致相同的规定。

为了防止铍毒污染，保证工业卫生标准的实施，必须采取严格而严密的工艺技术和组织管理措施：工艺及设备的选择是搞好铍毒防护的基础，应实施密闭化、管道化和自动化；应合理设计局部排风及厂房的总体送排风系统和收尘装置；工业厂房和实验室的建筑设计应按不同浓度的作业加以分隔并保持一定的负压；高度重视建立和执行严格的卫生管理制度，包括对作业人员认真和经常的防护知识及职业道德教育与培训，及内外环境的定期监测和规范的医学监督等。铍作业在防护设施方面的投入往往不低于生产项目总投入的 1/3。

在认真采取上列措施的条件下，铍毒的污染是可以得到有效控制的。美国、俄罗斯及我国均已形成了铍职业病的诊断标准。

5　粉末冶金高温合金

粉末高温合金（Powder Metallurgy Superalloy）系指采用粉末冶金工艺制备的高温合金。

新型高推重比、高燃效航空发动机的设计和制造，对材料和热工艺提出了更高的要求。发动机关键热端部件工作条件极为苛刻，要求其材料具有足够高的力学和热物理性能，以及良好的热工艺性能，特别是在使用温度下具有高可靠性和耐久性。

长期以来，航空发动机核心部件之一的涡轮盘件都采用 γ' 相沉淀强化型镍基高温合金制造，由于强化元素不断增多，合金中偏析严重，组织不均匀，热工艺性能恶化，常规熔炼和变形工艺制备的盘件无法满足新型发动机的需要。

随着快速凝固预合金粉末和热等静压成形技术的兴起，以粉末高温合金涡轮盘为代表的航空发动机热端部件的制造和应用得到迅速发展。粉末高温合金由于其组织均匀和晶粒细小的特点，以及优异的力学性能和热工艺性能，因而有效地保证了发动机的可靠性和耐久性。当前国际上品种多军、民用发动机已成功地使用了粉末盘和多种粉末高温合金部件，粉末高温合金成为新型高性能发动机必选的盘件材料。

5.1　粉末冶金高温合金的成分

目前国内外典型粉末冶金高温合金的成分见表 6.3-41。

表 6.3-42　粉末高温合金的成分（质量分数）　%

合金＼成分	C	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Nb	V	B	Zr	其他	Ni
Rene′95	0.07	13.0	8.0	3.5	3.5	3.5	2.5	3.5	—	0.01	0.05	—	余量
Rene′88DT	0.03	16.0	13.0	4.0	4.0	2.1	3.7	0.7	—	0.015	0.03	—	余量
Astroloy	0.02	14.5	16.5	5.0	—	4.0	3.5	—	—	0.03	0.06	—	余量
MERL76	0.02	12.4	18.5	3.2	—	4.3	5.0	1.65	—	0.02	0.05	—	余量
IN100	0.07	12.5	18.5	3.2	—	5.0	4.4	—	0.8	0.02	0.06	—	余量
N18	0.02	11.5	15.7	6.5	—	4.35	4.35	—	—	0.02	0.03	Hf 0.5	余量
U720	0.025	18.0	15.0	3.0	1.25	2.5	5.0	—	—	0.020	0.03	—	余量
FGH95	0.08	13.0	8.1	3.6	3.6	3.4	2.6	3.3	—	0.013	0.06	Ta 0.09	余量
FGH96	0.03	16.0	13.1	4.1	4.0	2.3	3.7	0.8	—	0.011	0.03	Ce 0.01	余量
Э П962П	0.07	13.5	9.0	4.3	2.8	3.8	2.6	3.5	0.35	≯0.015	—	Hf 0.55	余量
З П975П	0.07	8.0	10.0	2.9	8.5	6.0	2.0	2.5	—	0.022	—	Hf 0.7	余量
Э П741НП	0.04	9.0	15.8	3.8	5.1	5.05	1.8	2.6	—	≯0.015	≯0.015	Hf 0.3；Ce 0.01	余量

5.2 粉末冶金高温合金的制造技术

粉末冶金高温合金制造工艺流程如图6.3-43所示。

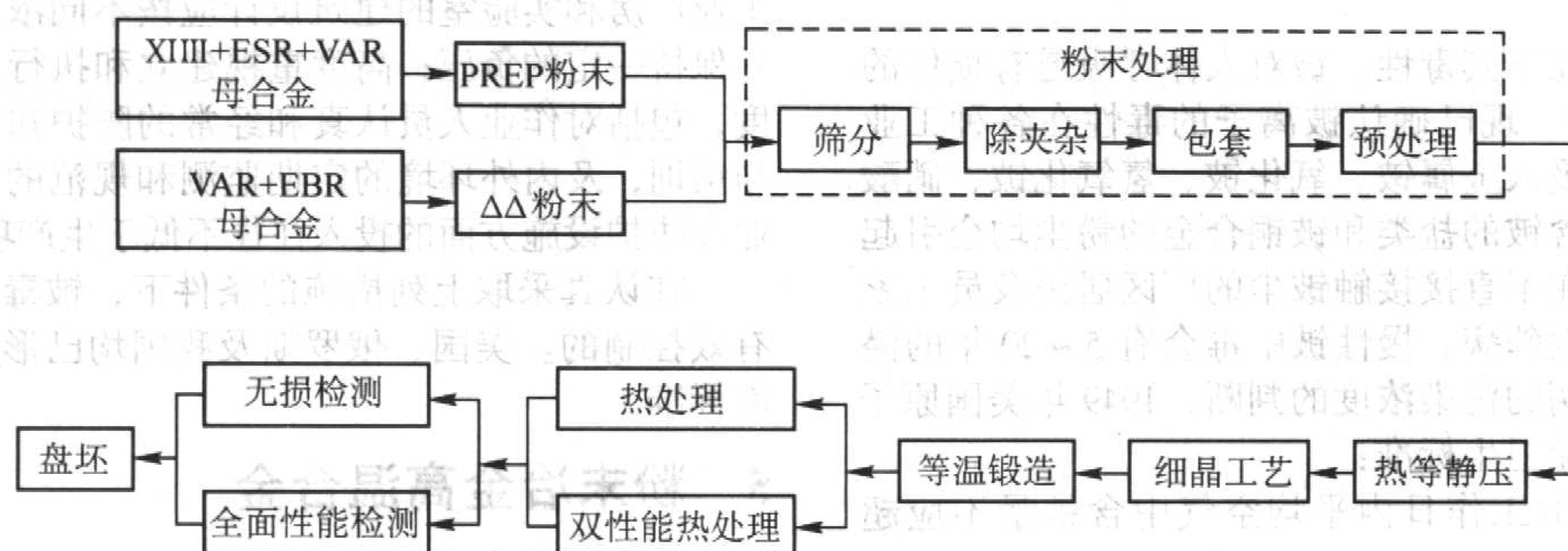


图6.3-43　粉末高温合金制造工艺流程图

注：VIM+ESR+VAR-真空感应熔炼+电渣重熔+真空电弧重熔，VAR+EBR-真空电弧重熔+电子束重熔，PREP-等离子旋转电极，AA-氩气雾化

5.2.1 粉末

(1) 粉末制造

高温合金粉末的制备方法主要有惰性气体雾化法、离心雾化法、真空雾化法、激冷粉末法等。目前广泛使用的是惰性气体雾化法和离心雾化法。

1) 惰性气体雾化法（Inert-Gas Atomization）　经真空熔炼的母合金在雾化设备的真空熔炼室中重熔，金属液经注口流下，在高压惰性气体压力介质下雾化成粉末（见图6.3-44）。惰性气体可以是氩气、氮气或氦气。氩气雾化法(AA)是目前制取高温合金中应用最广泛的，其优点是可以得到粒度较细快速凝固的粉末，缺点是可能形成空心粉而造成合金的热诱导孔洞缺陷。

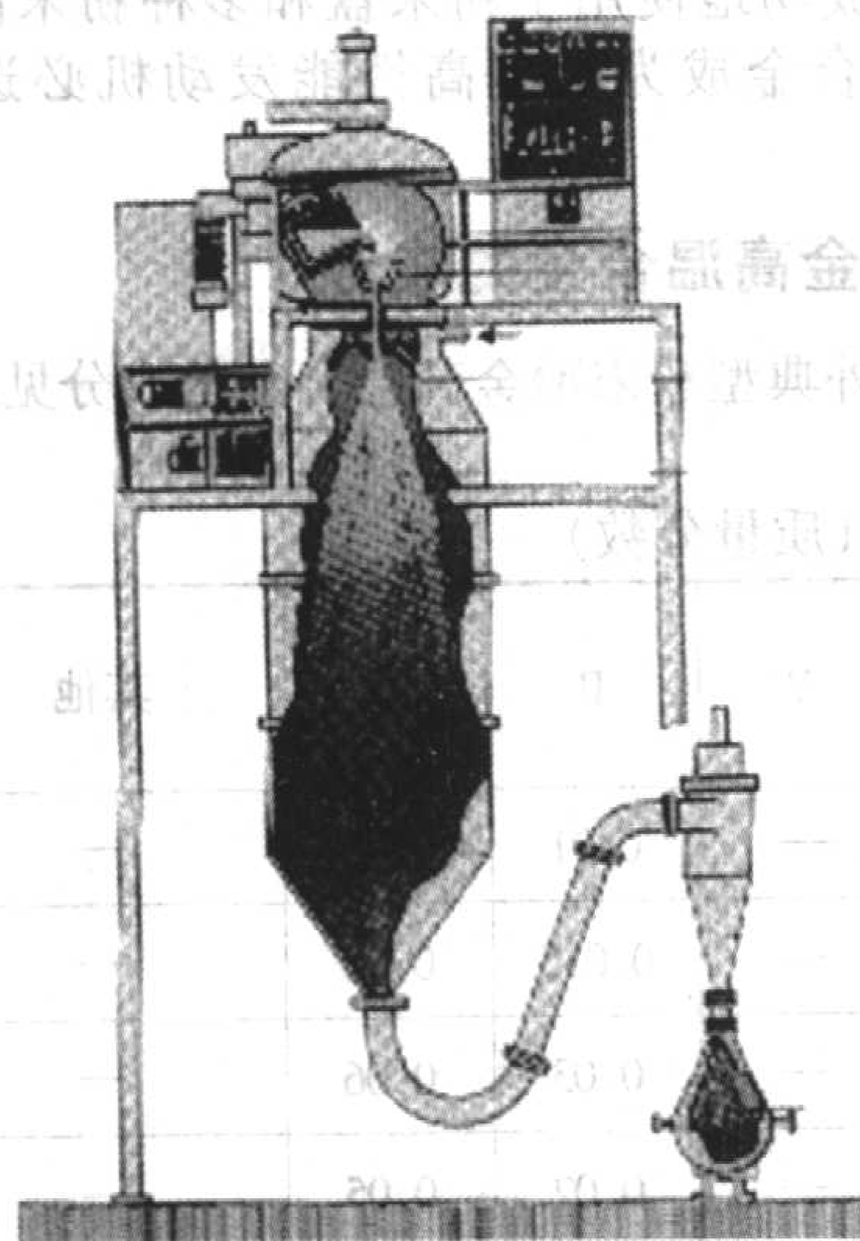


图6.3-44　氩气雾化法原理图

2) 离心雾化法（Centrifugal Atomization）　离心雾化法是把母合金棒作为旋转自耗电极，在微区熔化和离心力的作用下，电极端部熔化的金属液滴飞出，形成雾化颗粒。以固定钨电极产生的电弧连续熔化自耗电极的方法，称为旋转电极法（REP）；采用等离子弧连续熔化自耗电极的方法，称为等离子旋转电极法（PREP，图6.3-45）。由于方法本身的特点，所得粉末粒度较粗，但球形度好、不易形成空心粉。

(2) 粉末处理

采用上述方法制备的高温合金粉末的处理，包括筛分、除夹杂、真空除气、装包套和预处理等，均要求在真空或惰性气体保护下进行。

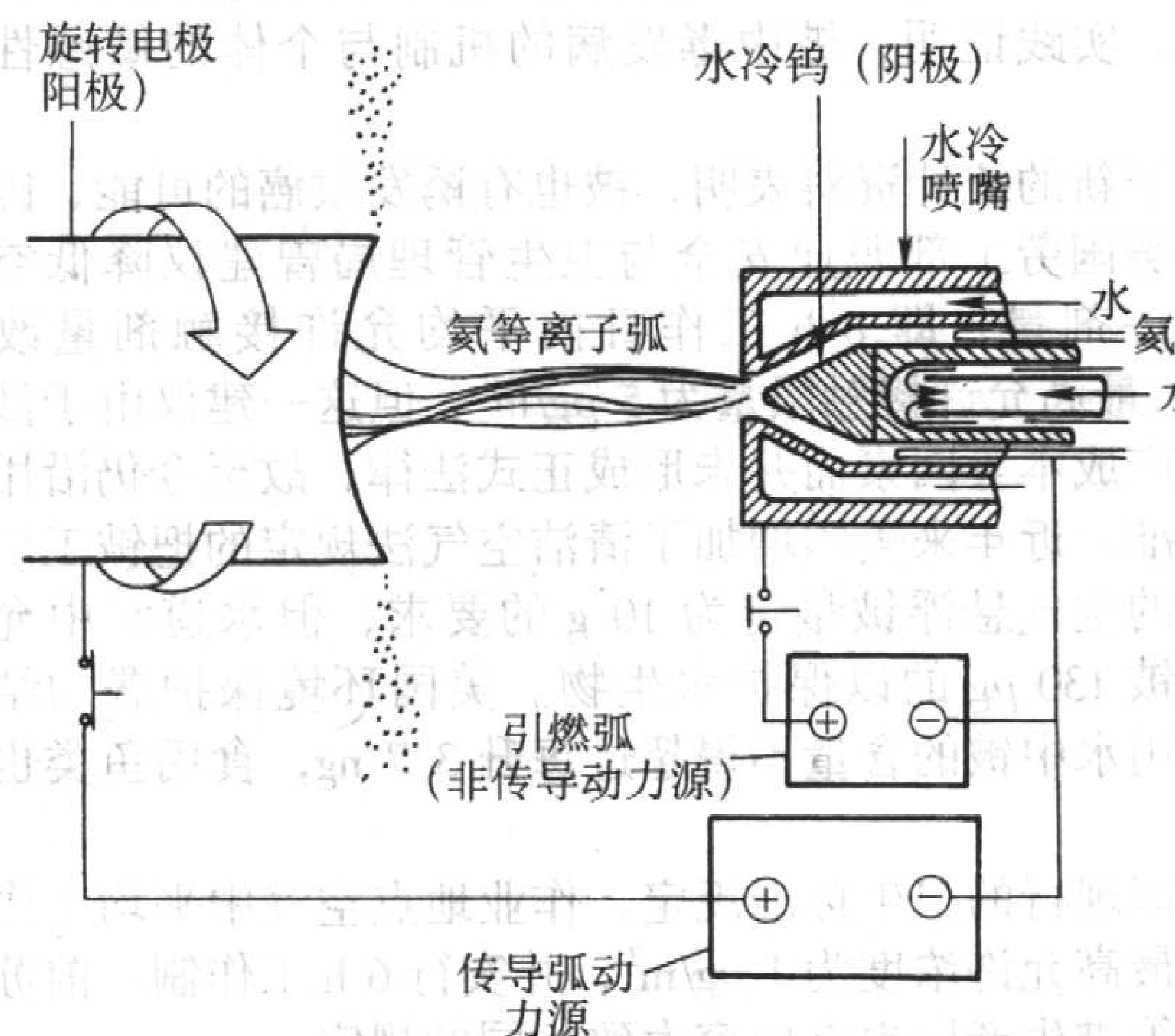


图6.3-45　等离子旋转电极法示意图

1) 筛分　满足使用要求的高温合金粉末必须有一定的粒度范围，目前AA粉末使用的粒度为45～75 μm，而PREP粉末使用的粒度为50～100 μm。因此，必须对原始粉末在惰性气体保护下进行筛分处理，选择粒度范围合适的粉末使用。

2) 除夹杂　高温合金粉末中的夹杂，主要来源于熔炼脱氧产物、坩埚衬里及喷嘴，后续粉末处理时也可能引入。一旦夹杂进入合金中，就很难彻底去除。为此，必须对粉末进行除夹杂处理。目前常用的方法是电荷分离、静电分离等，即利用陶瓷夹杂和金属粉末颗粒带电极性的不同将夹杂物分离出来。

3) 除气　为了脱除粉末在制备、储存及处理等过程中表面吸附的气体，粉末成形前需要在真空环境下加热，进行动态气体脱附处理，以改善粉末合金的原始颗粒边界(PPB)碳化物析出。

4) 装包套　为了制件成形，需要将松散的粉末在真空下充填入包套中（包套材料可以是陶瓷、不锈钢、碳钢等），振实并封焊包套后，对装满粉末的包套进行预热处理、热等静压或挤压致密化成形。

与普通粉末不同，高温合金粉末在筛分、除夹杂和装包套过程中，必须防止工艺过程中的外来污染（气体、杂质等），因此需要在密闭环境中，于惰性气体保护的条件下进行。

5）粉末预处理 预处理的作用是改善粉末高温合金的PPB析出，即在热等静压成形前，使粉末在包套内完成一次预热处理，促进碳化物聚集长大，以改善原始颗粒边界的碳化物析出特征，热等静压时就可以避免碳化物在PPB边界的沉积。

5.2.2 成形工艺

粉末高温合金成形工艺主要有直接热等静压（HIP）、热等静压+等温锻造（HIP+HIF）、热等静压+挤压+等温锻造（HIP+EX+HIF）、挤压+等温锻造（EX+HIF）等，其他工艺还有喷射成形（OSPREY）、大气压力烧结（CAP）等。

（1）直接热等静压成形

直接热等静压工艺是将预合金粉末封装在尺寸、形状接近零件的陶瓷或金属包套中，在高压惰性气体压力介质中使粉末在高温和均等压力下发生塑性变形，进行固相烧结，达到致密，得到使用要求的合金性能及各向同性的再结晶组织。这种工艺可以直接成形近终形零件，大大减少原材料消耗及加工费用，该成形工艺是粉末高温合金涡轮盘最早采用的工艺。目前国内外部分高性能小型航空发动机仍采用直接热等静压粉末涡轮盘。为保证高性能的大型发动机的可靠性和耐久性要求，盘件的成形工艺中都已增加挤压和等温锻造工艺。但俄罗斯的

（2）热等静压+等温锻造成形

该工艺是在直接热等静压工艺基础上的发展。对于大尺寸盘件，由于接热等静压工艺基础上的发展。对于大尺寸盘件，由于热等静压成形过程中粉末颗粒变形量不充分，存在组织均匀性和力学性能分散性等问题。热等静压预制坯通过大变形量的等温锻造，形成充分再结晶组织，并抑制PPB形成，破碎和分散夹杂，减少枝晶，细化晶粒，提高合金力学性能，特别是低周疲劳性能。其中热等静压+等温锻造（HIF）是当今粉末盘主要的生产工艺之一。

（3）热等静压+挤压+等温锻造或挤压+等温锻造成形

热等静压成形的预制坯（或粉末装包套直接挤压预制坯）在挤压过程中，由于大变形量和剪切作用，可以充分破碎PPB和陶瓷夹杂。经过热等静压和挤压的预成形坯组织均匀，晶粒细小，变形抗力较低，成形性能好，可以进行超塑性等温锻造，实现近终形成形。目前该工艺在欧美等国的粉末高温合金盘件生产中广泛采用，其产量达数万件。不过挤压及锻造成形设备投资大，全封闭等温锻造模具材料及工装要求高，使粉末盘的经济性下降。

上述3种工艺各有特点，直接热等静压工艺成本低，热等静压+锻造和热等静压+挤压+锻造工艺盘件组织性能改善，但制造成本较高。

（4）喷射成形

将母合金重熔后，经惰性气体雾化，直接快速沉积成形预制坯。由于雾化和成形一次完成，减少了粉末处理工艺，改善了合金纯净度，因此成本相对有所降低。但预成形坯需要经过热等静压或等温锻造才能使用。目前该工艺制备的盘件尚处于地面考核阶段。

（5）大气压力烧结

将高温合金粉末在真空状态下封装入玻璃包套内，在普通加热炉中加热烧结，大气压力通过玻璃包套均等地施加于合金粉末，促进致密化过程。该设备简单，工艺成本低廉，有望在民用工业生产中使用。

5.2.3 热处理工艺

热处理工艺是改善粉末高温合金组织，挖掘合金潜力，提高合金力学性能的关键技术之一，热处理工艺的合理性直接关系到最终材料的组织和性能。

粉末高温合金合金化程度高，γ'强化相含量大（40%~60%），其基本热处理制度是固溶+时效处理。固溶温度及固溶后的冷速是保证合金组织、综合性能及淬火完整性的重要参数。时效的目的是保证盘件在工作温度下的组织稳定性。

（1）固溶温度的影响

固溶处理的目的有两个，一是控制晶粒度，二是得到足够高过饱和度的固溶体，在随后冷却中改变第二相的形态、尺寸、分布和析出量。

合金热处理前的原始组织含有γ相、γ'相、碳化物和硼化物相，加热时的基本变化是强化相在基体γ相中的溶解，各个相的溶解温度依赖于合金过饱和度和析出相的本质。一般而言，碳化物溶解温度的高低次序是：$M_7C_3 < M_{23}C_6 < M_6C < MC$。溶解温度越高，碳化物越稳定。硼化物一般在1 120℃以上就可能溶解，γ'相溶解温度直接与铝、钛过饱和度有关。

晶粒长大与第二相（尤其是晶界相）溶解有关，温度升高及保温时间延长促使第二相溶解，第二相溶解越多，晶粒长大就越迅速，晶粒尺寸的大小对材料性能有显著影响。

（2）固溶后冷却速率的影响

固溶处理后的冷却速率是热处理的重要参数，它直接影响第二相的尺寸和分布，基本要求是保持足够高过饱和度的固溶体，为时效强化相的析出做好准备。固溶后冷速越快，第二相分布越弥散，尺寸越细小，从而提高了合金的屈服强度和抗拉强度，改善低周疲劳性能和光滑持久性能，但塑性降低。提高固溶温度，有利于降低对冷速的要求，即一定的冷速条件下，高固溶温度可获得较高性能。同时冷速过快会增大零件中的内应力，对缺口敏感性材料影响更大。慢冷可以得到较粗的γ'相而有利于产生弯曲晶界，减少由于剪切γ'相而发生局部集中的平面滑移倾向。因此热处理的重要任务就是选用合理的冷却速率及冷却介质，既使合金有足够高的强度和适当的塑性，又不致零件淬裂。对于粉末高温合金，选用合适的冷速至关重要。

（3）时效制度

固溶处理后的时效不会显著改变粉末高温合金已经形成的大γ'相和碳化物的形貌，主要会影响到次生γ'相的数量、大小和形态，最终影响合金的性能。时效处理的目的有两个，一是使第二相补充析出，改善合金的综合性能，二是实现合金在使用温度下的组织稳定性。根据合金的不同特点和要求，可以采用一级时效或二级时效。

5.2.4 特种制造技术的进展

（1）双性能粉末盘制造技术

为适应现代燃气涡轮发动机高性能的需要，作为航空发动机的核心部件的涡轮盘和压气机盘承受的负荷和使用温度越来越高，从盘芯到盘缘沿径向同时存在温度梯度和应力梯度。这种工作条件导致在盘件的不同区域对力学性能的要求不同。为了达到发动机最佳工作状态，要求涡轮盘件轮缘部分有极好的高温蠕变抗力和持续时间裂纹扩展抗力，因此应具有相对粗晶组织；而在轮毂部分要求有中温下高的屈服强度，因此应具有细晶组织。单一性能的盘件无法满足上述要求，必须考虑盘件的双性能结构。

双性能粉末盘制造的主要技术途径有：

1）双合金法 盘芯和盘缘使用不同的合金，以获得双性能。通过不同合金的匹配组合，满足盘件在工作条件下对使用性能的要求。但由于不同材料之间弹性模量、热膨胀性能等的差异，可能造成制备工艺过程或使用过程界面问题，双合金热处理过程中的界面淬裂及交变工作载荷作用下的界面弱化破裂，因此合金的选择很重要。同时要注意选择界面形状、位置和处理技术。其成形工艺有：

① 盘芯和盘缘两种合金粉末以特殊形式装入包套，用热等静压一次成形出双合金盘。这种方法成形次数少，两种

合金之间无机械连接的界面，且界面处形成一定厚度成分过渡的冶金结合层，对提高界面结合强度、降低界面应力有利，但装粉过程控制比较复杂。

② 盘芯先热等静压成坯料，盘缘粉末、盘芯先后装入包套封装后进行热等静压复合成形。这种方法控制比较容易，界面结合强度较好。图 6.3-46 为粉 – 固成形双合金双性能盘典型生产工艺过程。

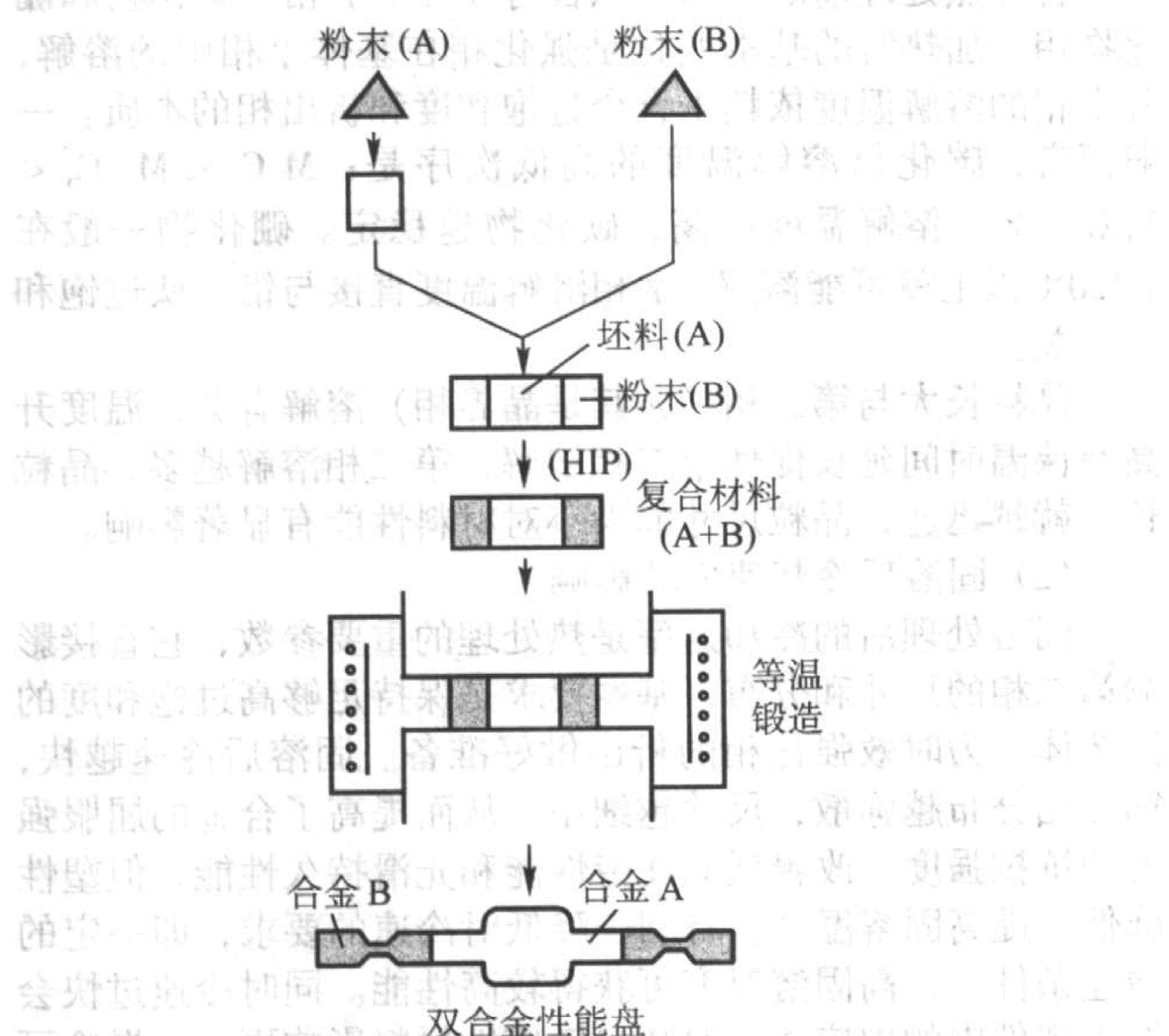


图 6.3-46 粉-固成形双合金双性能盘生产工艺过程示意图

③ 盘芯和盘缘都是成形后的粉末坯件，用热等静压及锻造方法组合成形盘件。

④ 成形后的双合金复合坯用等温锻造工艺完成盘件成形。

⑤ 喷射成形方法。

2）选择性热机械处理　热等静压盘坯材料为单一合金，在盘芯和盘缘采用不同变形量的等温变形，得到盘芯为细晶组织，盘缘为粗晶组织的双性能盘。单一合金选择性热机械处理 AF115 双性能盘性能见表 6.3-43。

表 6.3-43 选择性热机械处理 AF115 双性能盘性能

温度/℃	部位	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}$/MPa	δ/%	ψ/%
RT	盘芯	1 740	1 220	16.3	17.1
427	盘芯	1 610	1 130	18.8	18.2
650	盘芯	1 520	1 090	20.0	22.8
RT	盘缘	1 650	1 100	18.8	19.7
760	盘缘	1 200	1 090	7.0	9.7

3）选择热处理　单一合金的粉末盘坯在热处理过程中，通过对盘坯不同部位采取不同的热工艺参数，如控制加热温度场、固溶冷却介质与冷速等，使盘芯得到细晶组织，盘缘得到粗晶组织。

图 6.3-47 是经选择性热处理后的盘件晶粒度分布。采用单一合金选择性热机械处理法或选择性热处理方法，避免了不同材料组合可能存在的界面及热应力问题。单一合金热处理双性能技术与现有盘件加工技术衔接较好，技术经济性较好，是工程应用的有利条件。

(2) 热等静压复合成形整体叶盘

1）双合金整体叶盘的特点　涡轮发动机中的整体叶盘转子件，一般通过采用单一合金精密铸造和电化学加工工艺制造。叶片和盘件使用同一种合金，很难同时满足叶片高温蠕变性能和盘件中温强度及疲劳性能的要求。利用先进的热

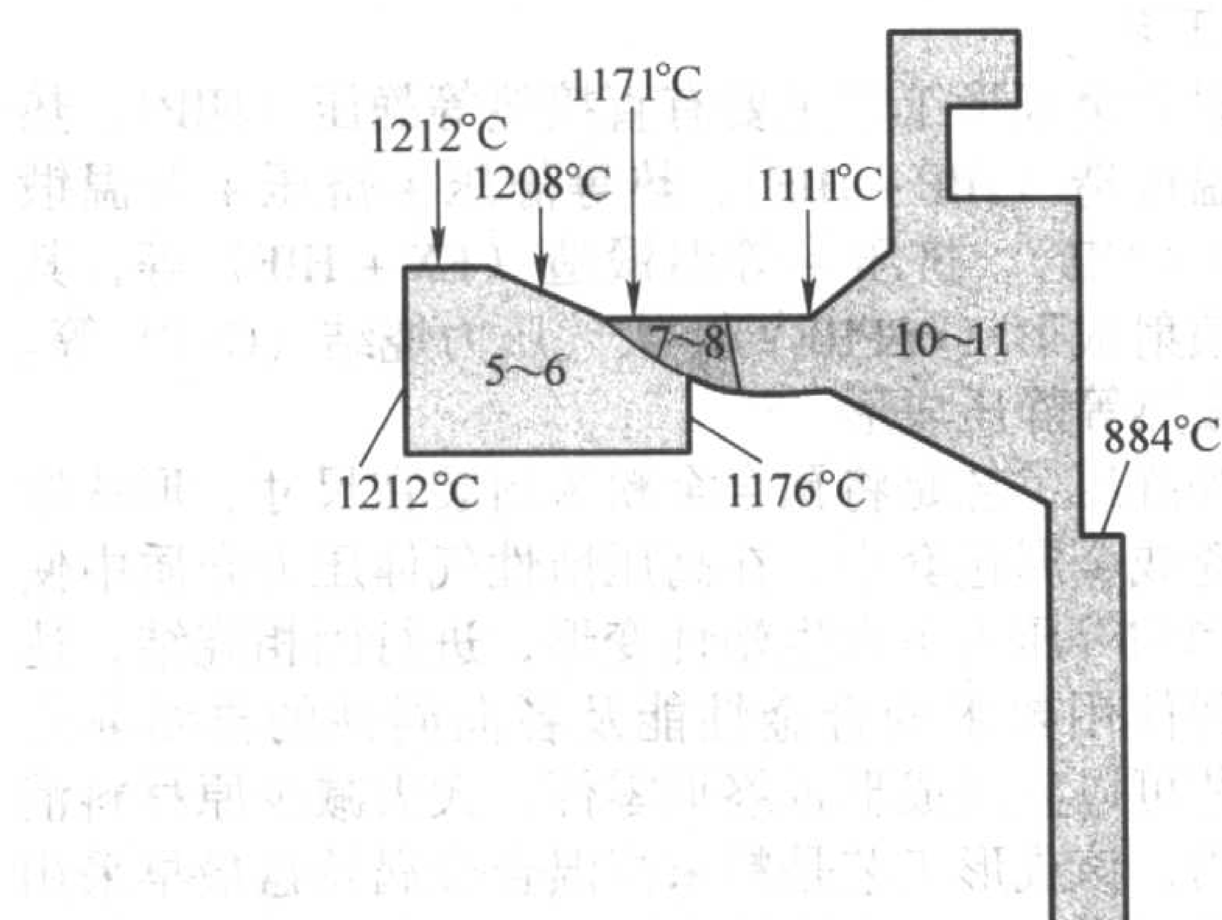


图 6.3-47 盘件选择性热处理温度与晶粒度分布图

等静压技术将双合金材料复合成无机械连接的剪裁结构，从而实现盘件与叶片的最佳性能合：即整体叶盘中盘件材料是粉末冶金高温合金，以满足轮盘部分高屈服强度和良好低周疲劳性能的要求；叶片材料是铸造高温合金，根据使用要求可为等轴细晶，定向晶和单晶状态。以满足工作叶片高的持久蠕变和热机械疲劳性能要求。与整体铸造叶轮相比，它可以兼顾盘心盘缘的性能；与机械榫齿连接的叶盘结构相比，可大大减少切削加工量，免除高精度加工和装配要求，减轻涡轮重量，从而提高涡轮转速、性能和可靠性。该项制造技术的应用可使涡轮盘结构重量降低 30%～40%，转速提高 30%，有很大的经济价值。其研制和应用情况见表 6.3-44。

表 6.3-44 热等静压双合金整体涡轮叶盘应用情况

研制应用部门	整体叶盘		整体叶盘类型	热等静压复合工艺
	盘件材料	叶片材料		
美通用汽车公司 DDA 分部	PM PA101	定向凝固 MAR-M246	Allision250 型无冷却轴流式 Allision250 型无冷却径流式 GMA500 型风冷轴流式 GMA500 型风冷径流式	固-固连接
Garrett 公司	PM Astroloy	IN713LC MAR-M246		固-固连接
ВИЛС	ЭП741НП	ЖС-6У ЖС-3ДК	液体火箭发动机整体涡轮叶盘	粉-固连接
北京航空材料研究院	FGH95	K418	轴流式涡轮叶盘	固-固连接

2）热等静压复合成形整体叶盘的制造工艺及技术

① 固 – 固连接工艺　固 – 固连接工艺是将预先成形的粉末高温合金盘与径向定位好的叶片（或铸造的叶片环）装配组合界面真空封焊后，经热等静压实现盘件与叶片的扩散连接，再通过热处理使叶片和盘件分别达到使用性能要求。Allision 公司和 Garrett 公司采用这种工艺生产的整体叶盘力学性能见表 6.3-45 和表 6.3-46。

表 6.3-45　Allision 公司涡轴发动机叶盘样件的性能水平

叶盘材料	连接区				PA101（盘）			MAR-M246（叶片）
温度/℃	20	649	—	—	20	649	760	20
$\sigma_{0.2}$/MPa	—	—	—	—	945	897	876	791
σ_b/MPa	881.1	886.6	—	—	1 473	1 315	1 088	840
δ/%	—	—	—	—	15.3	10.3	11.4	—
Ψ/%	—	—	—	—	14.1	13.0	15.3	—
持久性能 温度/℃	649	704	760	816	649	760	—	—
持久性能 σ/MPa	758	655	517	345	862	586	—	—
持久性能 寿命/h	977.2	123.8	254.8	56	98.4	59.6	—	—
持久性能 δ/%	—	—	—	—	5.3	10.0	—	—

表 6.3-46　Garrett 公司生产的整体叶盘性能水平

叶盘材料（Garrett 公司）	$\sigma_{0.2}$ /Mpa	σ_b /MPa	750℃/690 MPa 寿命/h，δ/%	815℃/518 MPa 寿命/h，δ/%
Astroloy（盘）	860	1 147	163.6，26.6	
MAR-M247（叶片）	814	994		46.6，1.5～1.7
Astroloy（盘）	814	1 289	191.6，27.9	
MAR-M247（叶片）	842	1 014		110.3，2.9
Astroloy（盘）	837	1 294	158.9，30.5	
MAR-M247（叶片）	839	1 017		227.7，7.4

固－固扩散连接技术的难点在于盘与叶片间的配合精度和尺寸控制、界面净化处理技术。

② 粉－固连接工艺　采用陶瓷或金属镶嵌块将定向（或单晶）叶片组环，装入热等静压复合成形包套后，向盘坯位置填充高温合金粉末，再封焊包套，在热等静压致密化过程中实现粉-固叶盘连接。Avco-Lycoming 公司为高性能 APU 用燃气发生器涡轮研制的 C103 定向凝固叶片与 PW101 粉末复合的整体叶盘典型件就是采用这种工艺。粉-固连接整体叶盘的性能水平见表 6.3-47。俄罗斯轻合金研究院（ВИЛС）在双合金整体叶盘制造技术上处于世界领先水平，采用陶瓷镶块粉-固连接技术，目前用于液氧火箭发动机上的ЭП741НП粉末盘与ЖС-3ДК叶片整体叶盘就是采用这种工艺制造的，见图 6.3-48。这种工艺较为复杂，影响因素较多，难度也较大，但材料选择的灵活性大，尤其对于选用单晶或定向凝固等难以直接铸造叶片环的叶片材料较为合适。

③ 其他工艺　美国 Allision 公司采用焊接方法将预先制造好的多个单晶多孔层板合金叶片焊接于双性能粉末盘上制成整体叶盘。Teledyne-CAE 生产的 J402-CA-700 涡喷发动机的整体叶盘，则是采用一种机械连接的方法将 MAR-M247 单晶叶片对机械连接到 Rene′95 粉末盘上。

表 6.3-47　粉－固连接整体叶盘的性能水平

材 料	$\sigma_{0.2}$/MPa	σ_b/MPa	δ/%	Ψ/%	704℃/794 MPa 应力持久
PA101 盘	1 113	1 659	13	11	
C103 叶片					56 h，δ=3%
ЭП741НП 盘	≥930	≥1 370	≥15	≥15	650℃/980 MPa ≥100 h
ЖС-3ДК 叶片					704℃/794 MPa ≥100 h
连接区	≥930	≥800	≥5	≥7	704℃/794 MPa ≥50 h

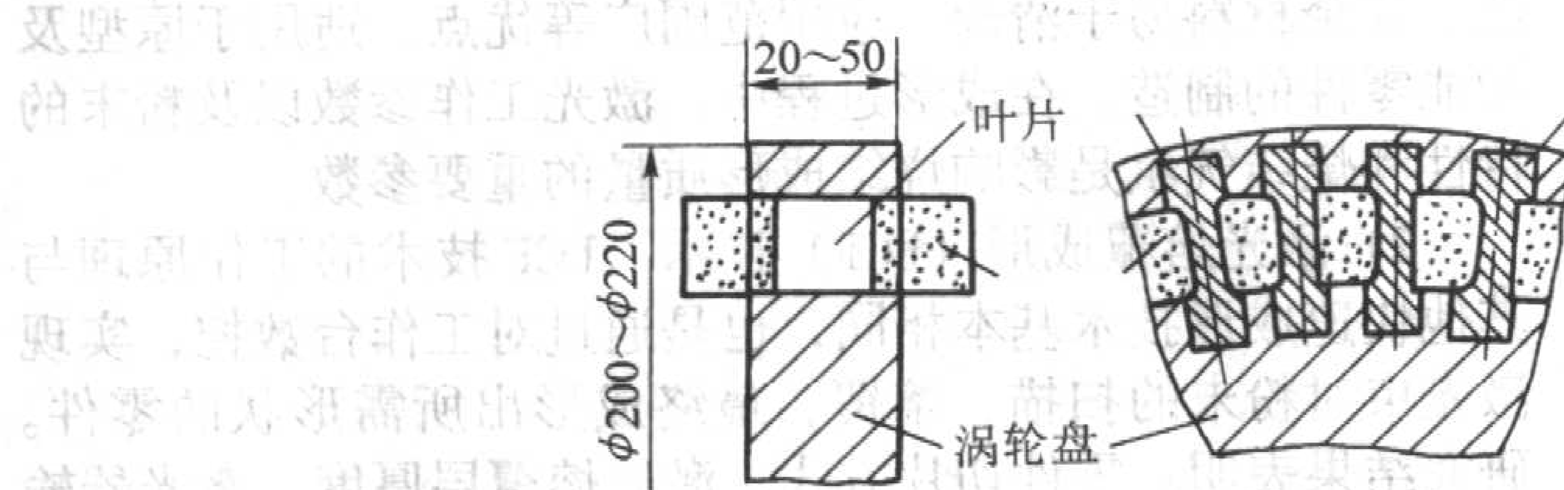


图 6.3-48　粉-固连接工艺示意图

(3) 喷射成形

金属与合金的熔体以超过 103℃/s 的冷速凝固时，可以获得与普通锻造合金截然不同的组织，使晶粒、组织（相）细化，扩大合金的固溶度，抑制偏析相的产生，合金成分均匀，生成新的亚稳相，改变结晶形态，形成微晶或非晶态组织等。喷射成形是一种特殊的快速凝固过程，其本质是将熔融金属的雾化和喷射沉积过程结合起来，以得到均匀的快速凝固组织，其方法见图 6.3-49。采用该方法制备的合金，具有较低的气体含量、较高的致密度和均匀细小的微观组织，同时这种快速凝固细化的组织，极大地改善了合金的热塑性和力学性能，见表 6.3-48。另外，喷射成形工艺还具有生产效率高、工序简单、经济性好等特点。

(4) 机械合金化

与常规铸造及传统粉末冶金技术不同，采用机械合金化（Mechanical Alloying）技术，可以制备出具有特殊性能和用途的粉末高温合金。将合金所需成分元素的金属粉末与弥散强化相（如 Y_2O_3 或其它稳定的氧化物）装入惰性气体保护的高能球磨机中，在球磨过程中这些粉末颗粒不断焊合、磨碎，最后形成一种均匀的合金化粉末。将这些合金粉末装入包套中，经除气、封焊、挤压并轧制成棒材。所有热加工完成后，车除去包套即可得到性能远优于普通锻造合金的产品。目前常用的机械合金化合金有美国的 MA6000、MA758、MA754 等，国内主要发展了 MGH754 合金。这些合金的主要成分见表 6.3-49，主要力学性能见表 6.3-50。

表 6.3-48　GH742 合金的拉伸性能对比

状 态	试验温度/℃	$\sigma_{0.2}$/MPa	σ_b/MPa	δ_5/%	Ψ/%
SD	20	898	1 372	26.3	36.6
SD + HIP + HF + HT	20	1 060	1 449	23.6	41.2
IM	20	898	1 352	19.4	22.9
SD	650	762	1 193	—	—
SD + HIP + HF + HT	650	957	1 326	—	—
SD	750	822	1 050	—	—
SD + HIP + HF + HT	750	952	1 059	—	—
技术指标	20	755	1 210	13	14
技术指标	650	686	1 127	—	—
技术指标	750	686	931	—	—

注：SD－喷射成形雾化沉积态；SD + HIP + HF + HT－喷射雾化＋热等静压＋锻造＋热处理；IM－常规铸锻＋热处理

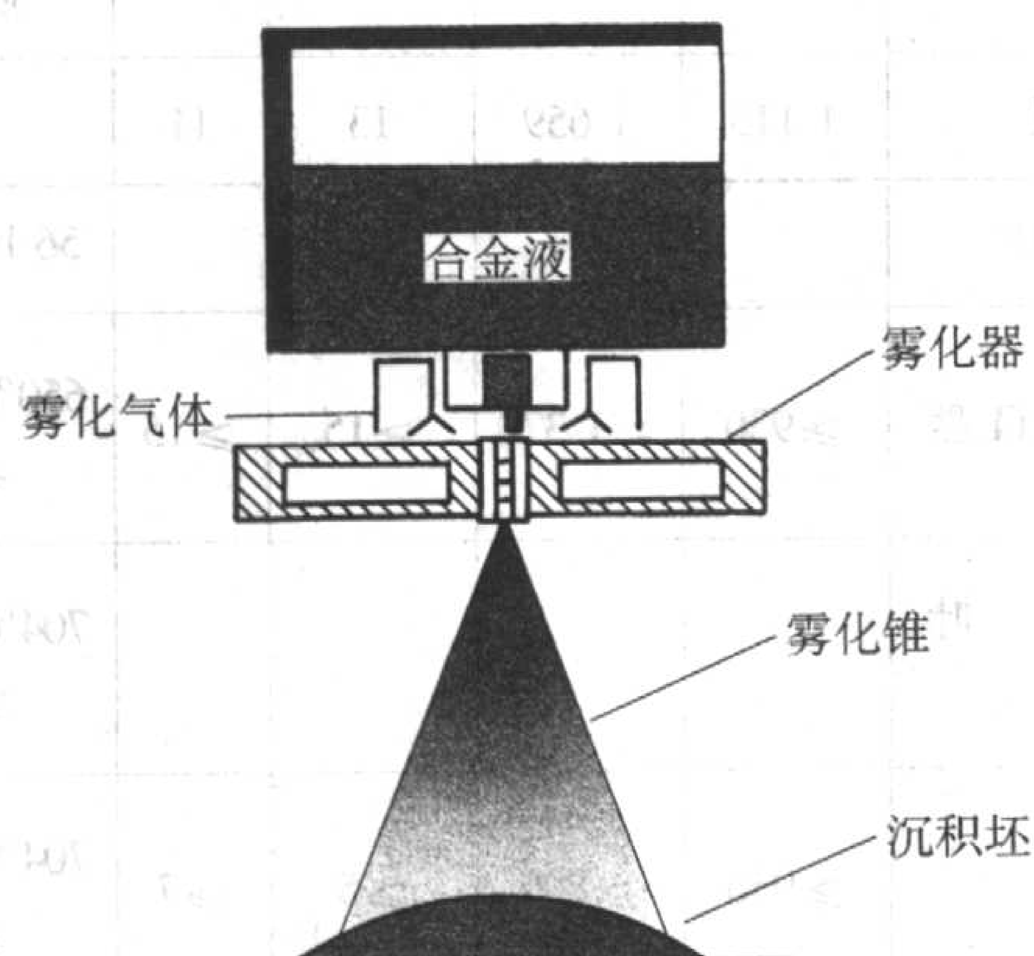


图 6.3-49　喷射成形法示意图

表 6.3-49　机械合金化合金的主要化学成分（质量分数）　%

合金＼成分	Cr	W	Mo	Al	Ti	Ta	C	B	Zr	Fe	Y_2O_3	Ni
MA754	20		—	0.3	0.5	—	0.05	—	—	—	0.6	余量
MA6000	15	4.0	2.0	4.5	2.5	2.0	0.05	0.01	0.15	1.0	1.1	余量
MA758	30	—	—	0.3	0.5	—	0.05	—	—	—	0.6	余量
MGH754	20	—	—	0.4	0.55	—	0.05	—	—	1.2	0.6	余量

氧化物弥散强化型（ODS）机械合金化合金在高温（高于 1 000℃）下具有很高的强度和抗氧化性能，可以用来制作先进航空发动机的某些高温部件，如导向叶片、导向器后篦齿环等。

表 6.3-50　机械合金化合金的主要力学性能（纵向）

合金＼性能	温度/℃	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}$/MPa	δ/%	ψ/%
MA754	20	965	586	21	33
MA754	650	600	476	25	44
MA754	870	248	214	31	58
MA754	1 093	148	134	12	24
MA6000	20	1 294	1 284	4	3
MA6000	760	1 156	781	6	12
MA6000	980	407	344	12	35
MA6000	1 093	222	192	9	31
MA758	21	949	560	27	—
MA758	700	546	371	29	—
MA758	800	339	214	47	—
MA758	1 000	173	151	29	—
MGH754	430	869	538	16	25
MGH754	760	345	276	34	55
MGH754	980	190	169	18	34

（5）激光快速成形技术

激光快速成形（Laser Rapid Prototyping，LRP）是将 CAD、CAM、CNC、激光、精密伺服驱动和新材料等先进技术集成的一种全新制造技术。与传统制造方法相比具有：原型的复制性、互换性高；制造工艺与制造原型的几何形状无关；加工周期短、成本低，一般制造费用降低 50%，加工周期缩短 70%以上；高度技术集成，实现设计制造一体化。近期发展的用于粉末高温合金制备的 LRP 主要包括选择性激光烧结（SLS）技术和激光熔覆成形（LCF）技术等。

1）选择性激光烧结（Selective Laser Sintering，SLS）技术　SLS 技术的原理是采用计算机控制激光束以一定的扫描速度和能量作用于金属粉末材料，对其表面进行逐点扫描，被扫描区域的粉末在激光束作用下快速熔化和固化，在零件上形成薄层。工作台下移一个层厚的距离，以便固化好的合金表面再敷上一层新的合金层，进行下一层的扫描加工，如此反复，直到整个原型制造完毕。该技术具有原材料选择广泛、多余材料易于清理、应用范围广等优点，适用于原型及功能零件的制造。在成形过程中，激光工作参数以及粉末的特性和烧结气氛是影响烧结成形质量的重要参数。

2）激光熔覆成形（LCF）技术　LCF 技术的工作原理与其他快速成形技术基本相同，也是通过对工作台数控，实现激光束对粉末的扫描、熔覆，最终成形出所需形状的零件。研究结果表明：零件切片方式、激光熔覆层厚度、激光器输出功率、光斑大小、光强分布、扫描速度、扫描间隔、扫描方式、送粉装置、送粉量及粉末颗粒的大小等因素均对成形零件的精度和强度有影响。

与其他快速成形技术的区别在于，激光熔覆成形能制成非常致密的金属零件，其强度达到甚至超过常规铸造或锻造方法生产的零件，因而具有良好的应用前景。

5.3　粉末冶金高温合金的新进展

20 世纪 80 年代以前主要是在铸锻高温合金的基础上，通过发展制造技术来提高粉末高温合金的强度和综合性能，近年来，根据发动机设计结构完整性的要求，研制了适应损伤容限设计的第二代粉末高温合金。其裂纹扩展速率明显降低，随着高性能发动机更新的要求，第三代高强损伤容限的合金也已进入材料的考核阶段。

（1）合金实现了由高强型向损伤容限型的转变

粉末高温合金实现了由高强型向耐损伤型的转变，合金的强度稍有降低，但疲劳裂纹扩展速率下降较多，工艺性能

得到改善，使用温度提高，达到 750℃或更高。750℃损伤容限型粉末高温合金已成为国内外高性能高燃效发动机涡轮盘的首选材料。

20 世纪 80 年代以前的粉末高温合金是以铸锻材料形成的，主要牌号有 ASTROLOY，IN100，Renè95，等。为了适应粉末工艺特点，改型后的合金的碳含量降低。合金的合金化程度都较高，γ′的含量大都在 50%以上，是强度最高的涡轮盘合金。特别是 Renè95，650℃的拉伸屈服强度达1 120 MPa 以上，但这类合金裂纹扩展速率都比较快，特别在高应力状态有保持时间时，裂纹扩展速率成数量级增加，不能适应损伤容限设计的要求。因此提出了发展适应损伤容限设计的粉末盘合金的研制计划。

(2) 制粉工艺向超纯净细粉方向发展

氩气雾化（AA）和等离子旋转电极雾化（PREP）是粉末高温合金最主要的制粉工艺。AA 法是目前在欧美广泛采用的方法，PREP 法在俄罗斯应用较多。两者各有优缺点，氩气雾化粉末冷速高，晶粒非常细，但粉末球形度差及易生成空心粉。目前制粉方法向无陶瓷高纯度细粉方向发展，无陶瓷熔炼技术如等离子体冷壁坩埚熔炼、快速凝固旋转盘气体雾化和超声气体雾化等得到发展，使用的粉末的粒形和空心粉大为改善。旋转电极粉末的球形度好，成形工艺性能佳，但其粒度较粗。

(3) 热等静压和挤压成形技术得到了发展

热等静压和热挤压是粉末成形的关键技术。热挤压可以得到细晶组织，适合用超塑性锻造（GATORIZING）成型盘件，材料的性能分散性小。热等静压工艺可以直接成形盘件，也可制坯再等温锻成盘件。直接热等静压成形盘件时盘件成本低得多，在小型、复杂形状的盘件中仍广为采用，在俄罗斯大尺寸粉末盘也采用 HIP 工艺制造。

(4) 双性能及复合成形整体叶盘研制并应用

利用热等静压复合技术、热机械处理、梯度热处理等制造盘芯具有高强度和高低周疲劳性能，而盘缘持久蠕变性能好的双性能盘，可以扩展盘件的使用温度范围。双性能盘已在高推重比发动机上应用。叶片和粉末盘热等静压复合的整体叶盘也已投入使用，大幅度提高了涡轮转速和发动机的性能。

(5) 等温锻是盘件制造的重要技术

等温锻是粉末盘近终形成形的重要手段，是当今高性能发动机粉末涡轮盘成形的主要工艺路线。

(6) 计算机技术得到广泛应用

计算机技术用于粉末盘研制的全过程，包括合金成分设计，热等静压包套设计，致密化过程模拟，等温锻过程的计算机模拟，预制坯设计和模具设计，热处理过程的组织、性能分布预测等。

粉末冶金高温合金在航空、航天地面燃机上的应用占有重要的位置，有着良好的应用前景。发展更高使用温度、高强、主损伤容限和工艺性能好、低成本的涡轮盘材料是重要的研发方向。

编写：汪礼敏（北京有色金属研究总院）
万新梁（北京有色金属研究总院）
李沛勇（北京航空材料研究院）
黄　旭（北京航空材料研究院）
李四清（北京航空材料研究院）
马福康（北京有色金属研究总院）
汪武祥（北京航空材料研究院）
何　峰（北京航空材料研究院）

第4章 难熔金属与硬质合金

1 难熔金属

W、Mo、Nb、Ta、Zr 属于稀有金属范畴，因其熔点高（1 830～3 400℃），称为稀有高熔点金属，亦称难熔金属，其主要物理力学性能见表 6.4-1。

表 6.4-1 难熔金属物理力学性能

性质	W	Mo	Nb	Ta	Zr
原子序	74	42	41	73	40
原子量	183.85	95.95	92.91	180.95	91.22
密度/$g\cdot cm^{-3}$	19.30	10.20	8.66	16.6	6.49
晶格类型	bcc	bcc	bcc	bcc	bcc
熔点/℃	3 410 ± 20	2 620 ± 10	2 469	2 996	1 830 ± 40
沸点/℃	5 950 ± 50	4 800	4 927	5 300	3 700～4 400
线膨胀系数/K^{-1}	4.4×10^{-6}	$(5.8\sim6.2)\times10^{-6}$	7.1×10^{-6}	6.5×10^{-5}	—
比热容/$J\cdot(kg\cdot K)^{-1}$	134	272.35	269.2	139	—
导热率/$W\cdot(m\cdot K)^{-1}$	167	147	52.3	54.4	—
电阻率/$\Omega\cdot m$	5.5×10^{-8}	$(4.5\sim10.2)\times10^{-7}$	1.522×10^{-7}	1.35×10^{-7}	4.4×10^{-5}
弹性模量/GPa	400	324	103	85	—

鉴于《中国材料工程大典》“非铁金属材料工程卷”单辟有章节详细介绍难熔金属，故本节不再赘及钨，而对于钼、钽、铌、锆，也只作简单介绍。

1.1 钼及其合金

（1）物理性能和主要用途

钼的熔点高，在高温下具有高强度，其合金具有高硬度、优良的耐热性和耐蚀性等特点。约 90% 的钼用于特殊钢和特殊合金（合金钢、不锈钢、工具钢、耐热合金）。其余则用于半导体材料和催化剂、触媒、电子和光学材料、电热材料、超导材料以及磁性材料等。

钼在高温下易氧化，往往需在真空中或惰性气氛中使用。在特殊钢和特殊合金领域，主要利用它的高温特性应用于以下方面：①工业上大量使用作为耐热材料的纯金属钼或高钼合金。②以线材或带材的形式作为电灯或真空管用金属材料。③作优良的玻璃封管用金属。④应用作玻璃熔化炉的电极棒或熔化玻璃容器的内衬。⑤作高温炉的发热体或支承片。

钼消耗量的 45% 左右用作合金钢的添加元素。钼与铬形成稳定的复合碳化物，使抗回火性增大。因此，同时添加钼和铬比单独添加钼产生更显著的效果。添加钼还能增大钢的淬透性，提高晶粒粗大化温度。在镍铬钢中添加钼，可消除其回火脆性。

对于不锈钢而言，钼形成复合碳化物，增大抗回火性，此外它还具有改善高温强度、耐蠕变性和耐硫酸腐蚀性等效果。对于工具钢而言，钼的添加量只需为钨添加量的一半时就能达到含钨钢的效果，它能增大钢的高温硬度、强度、抗蠕变性，同时增大钢回火时的二次硬化性等。

（2）制备方法

金属钼的制备通常采用氢还原法、直接或间接烧结法，以及电弧熔炼法等。合金的制备可以采用粉末冶金法。

（3）合金及组织性能

钼合金有多种，如 MoRe 合金、以及含 Ti，Zr，Hf 的碳化物-氧化物和添加 K-Si 等弥散强化钼合金。在所有钼合金中，TZM 合金是一种含 Ti，Zr，碳化物和氧化物（Y_2O_3、MgO、La_2O_3、Al_2O_3 等）弥散强化的钼合金，在工业上具有极其重要的作用。主要采用粉末冶金法生产。TZM 合金进一步发展，产生了含 Zr-Hf 或 Hf-碳化物和氧化物弥散强化作用的 ZHM 合金和 MHC 合金系列。

在金属材料的生产和使用中，再结晶处理是很重要的工艺措施，对 Mo 及其合金尤为突出。钼合金在生产过程中常常出现的再结晶脆性、显微组织不均等现象，都和再结晶处理有关。图 6.4-1 所示为不均匀再结晶，这种结晶往往是由于加工时变形不均匀，热处理不充分，杂质分布不均所致。

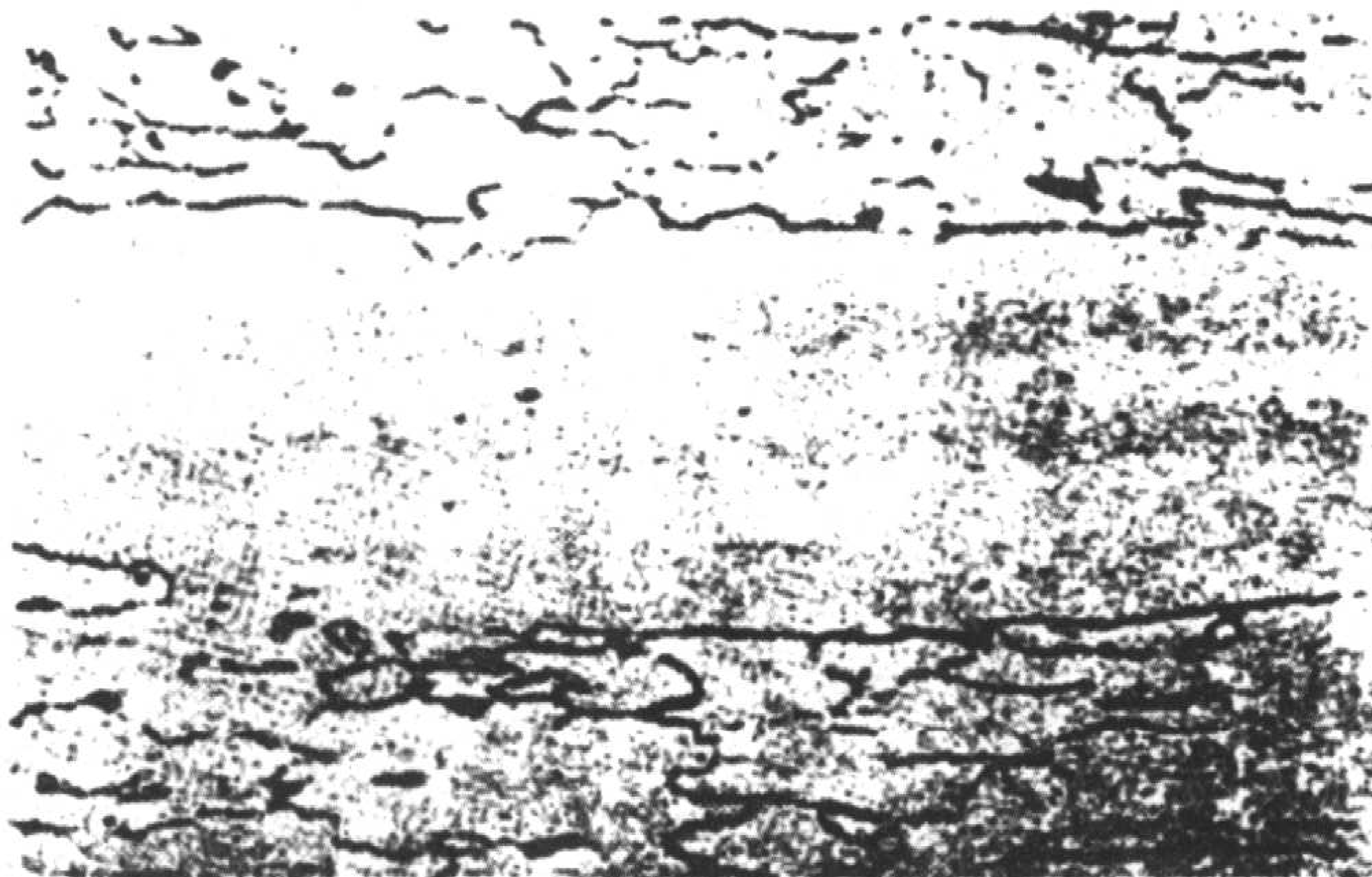


图 6.4-1 Mo-0.5 Ti 合金锻坯经 1 350℃ 60 min 退火后的再结晶组织 100×

Mo及其合金的再结晶晶粒形态有两种，一是等轴状组织，二是沿加工方向呈“条棒状”的组织，如图6.4-2、图6.4-3所示。影响再结晶的因素主要是再结晶温度和再结晶速度。

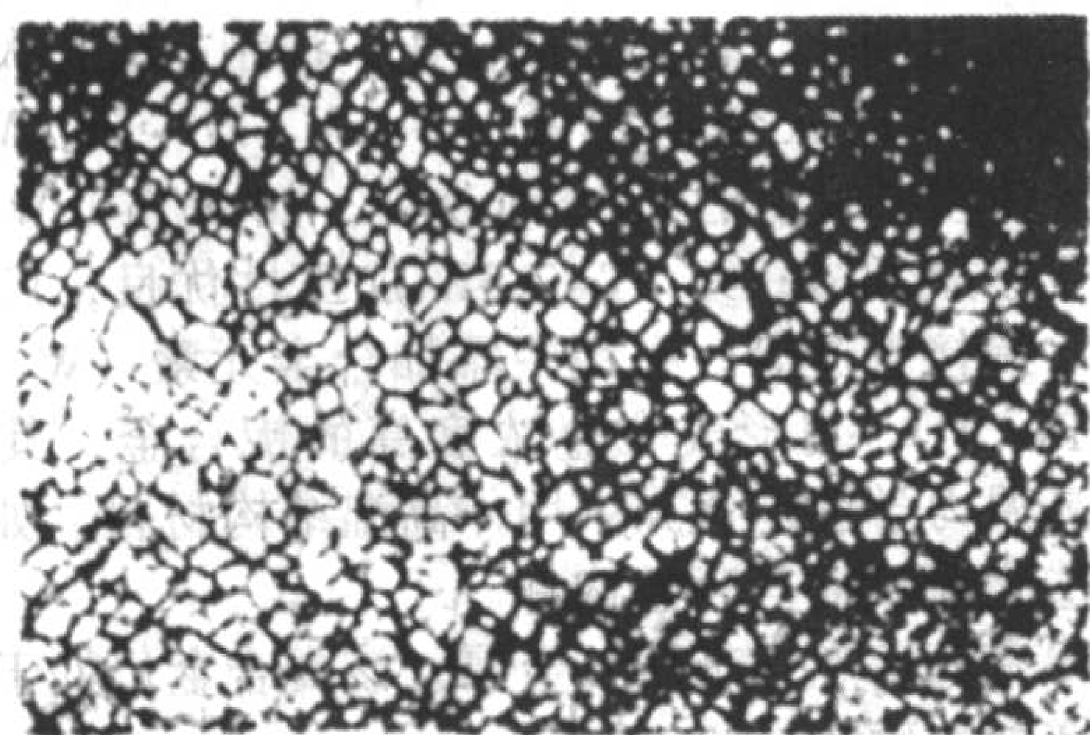


图6.4-2　Mo-0.5 Ti合金薄板材的再结晶组织　200×

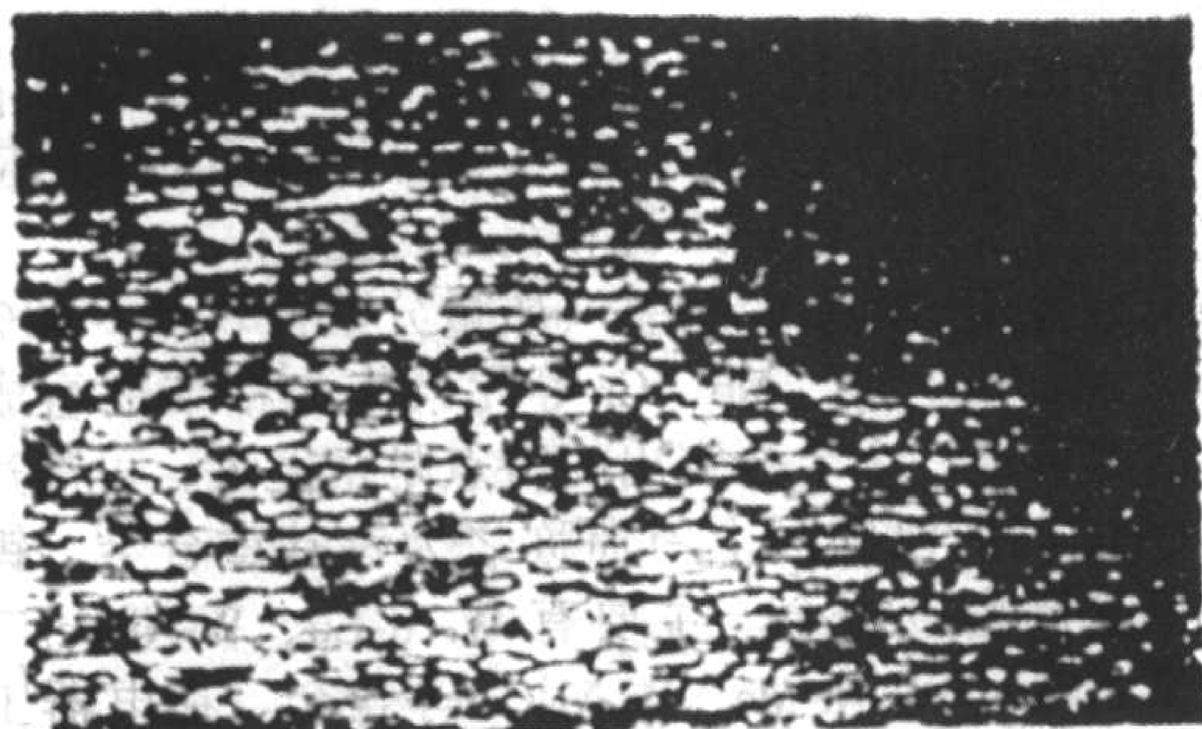


图6.4-3　TZM合金薄板材的再结晶组织0

(1 500℃，40 min）**100×**

Mo及其合金的性能随再结晶程度而变化，图6.4-4、图6.4-5分别表示不同退火处理的Mo-0.5 Ti合金薄板材料的室温力学性能及该合金的显微组织与退火温度的关系。由图可知，材料的抗拉强度和硬度随再结晶程度的增加而降低，延伸率随之升高。但是弯曲及杯突性能却随着再结晶程度的增加而大大降低，因而在冲型加工中容易出现脆裂，这就是通常所说的“再结晶脆性”。

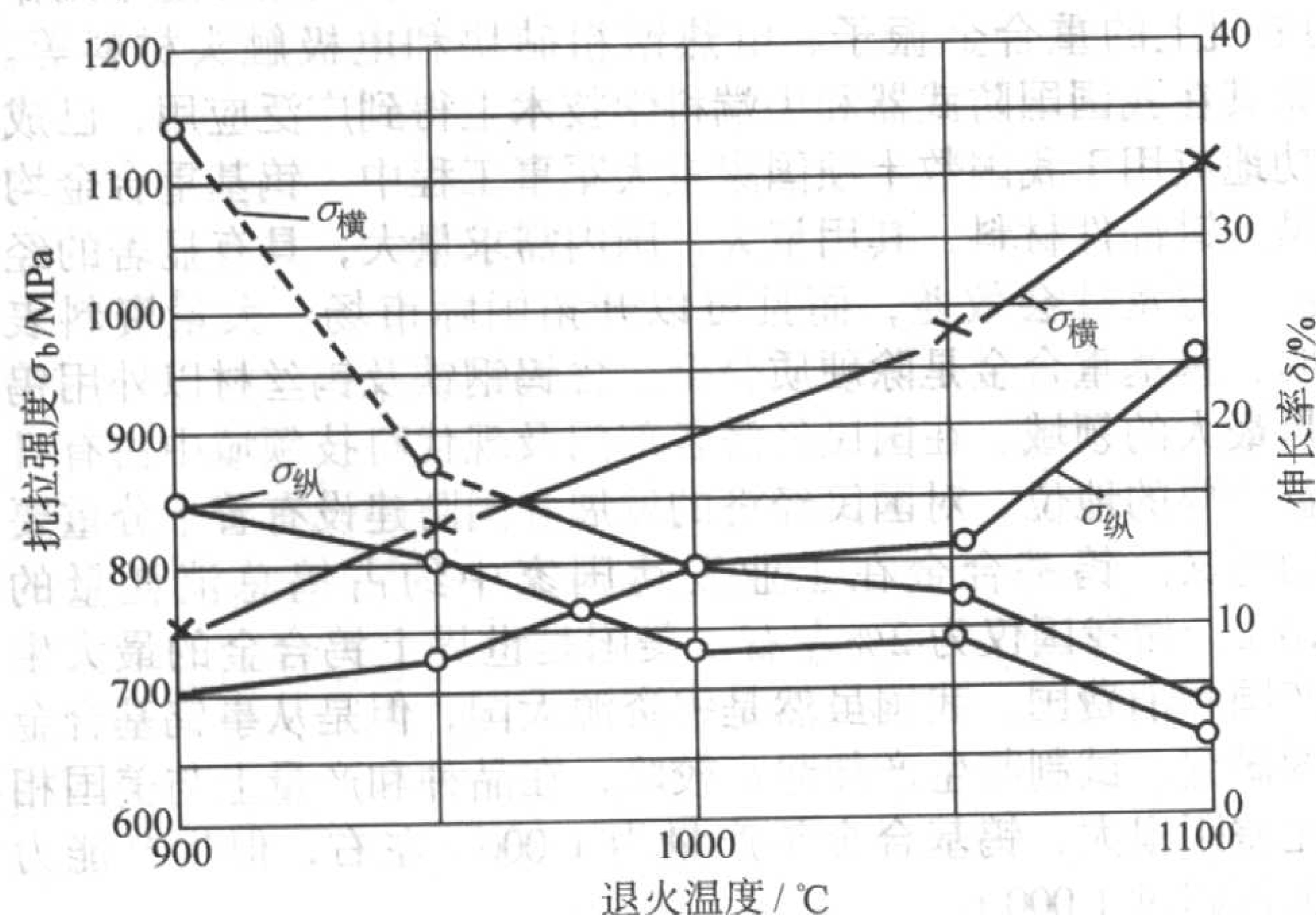


图6.4-4　Mo-0.5 Ti合金薄板材的室温力学性能与退火温度的关系

1.2　锆及其合金

(1) 物理性能和主要用途

金属锆的熔点为1 830℃±40℃，在物理化学性质和力学性能方面很像钛，但在抗蚀性能方面，则优于钛，而接近钽和铌，如在温度100℃下锆不受任何浓度的盐酸、硝酸以及浓度低于50%的硫酸的作用，碱的水溶液不与锆起作用。锆的特性（和钛一样）是其能激烈吸收气体—O_2、N_2、H_2，而形成固溶体。这些元素杂质对锆的力学性能有严重影响。锆对氧的亲合力很高，故锆粉有自燃性（80～285℃）。纯致密锆具有良好的加工性能——能锻打、压延成板。

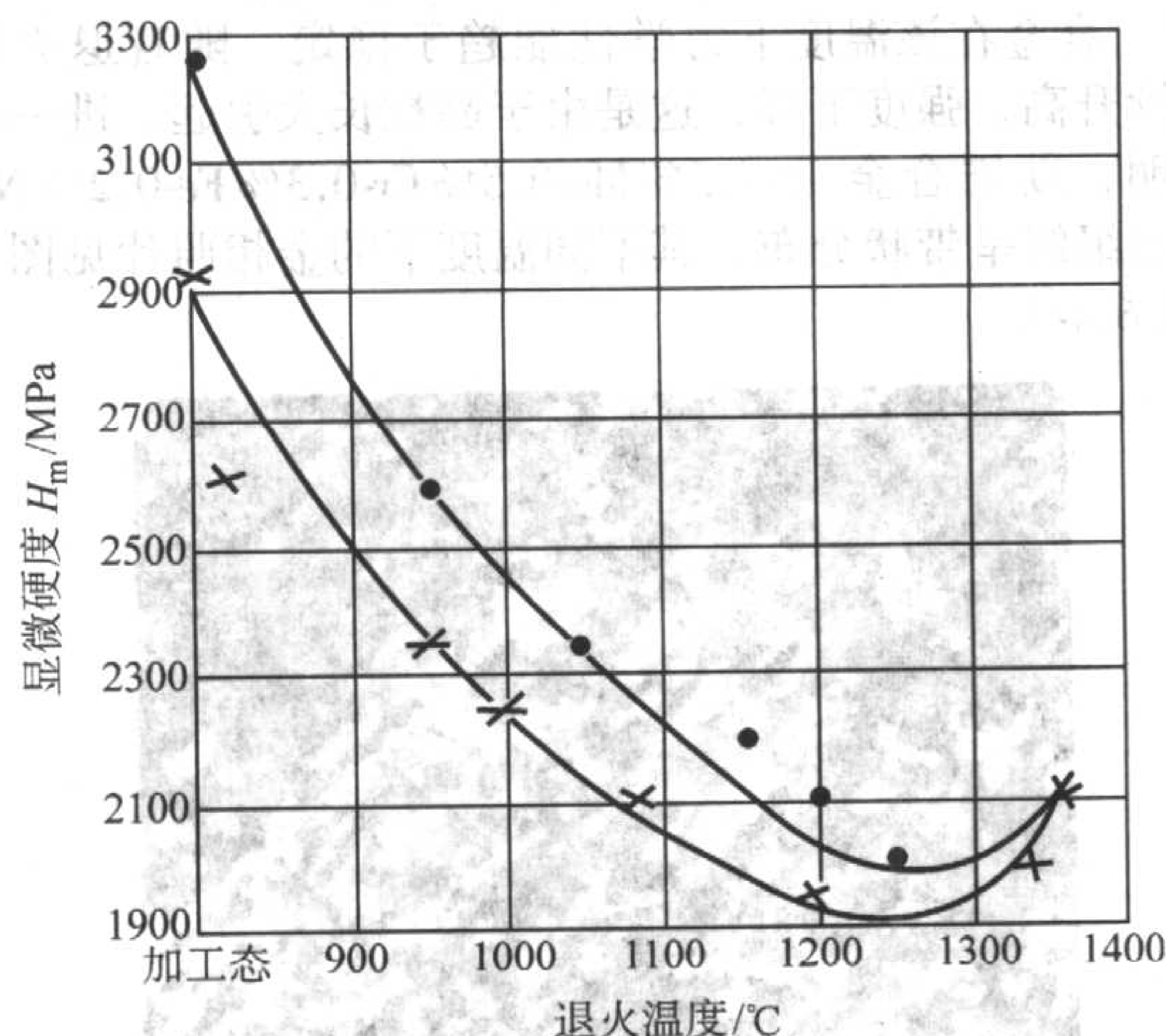


图6.4-5　Mo-0.5 Ti合金薄板材的显微硬度与退火温度的关系

锆作为金属的使用量是少的，90%以上的锆是以氧化物或其他化合物的形态使用。原子能工业使用的锆占金属锆总用量的80%左右。氧化锆的最主要用途是用作耐火材料。

现在工业上已较广泛地利用纯金属锆及其合金。其主要应用部门是原子能工业、烟火生产、电真空技术、钢和非铁金属生产以及陶瓷、耐火材料、搪瓷和玻璃的生产等。

(2) 制备方法

根据需要可采用干法、湿法、还原法、电解法、熔炼法、粉末冶金法等进行金属和合金的制备。

(3) 合金及组织性能

锆合金一般具有高强度和耐腐蚀的特点。主要有Zr-Sn、Zr-Nb、Zr-Cr、Zr-Fe和Zr-Mo等合金系。在锆合金系统中人们除对Zr-So和Zr-Nb等合金系进行了广泛研究外，对Zr-Cr、Zr-V和Zr-Mo等合金系也给予足够的重视。目的是研究提高力学性能而又不显著地降低耐蚀性，即提高其综合性能。

通过对合金系的研究比较，可以发现，Zr-Sn、Zr-Cr系合金的强化效果不显著，但塑性较好，耐腐蚀性好。如在Zr-Sn系中加入适量的Mo、Cr、Fe，在Zr-Cr系中加入适量的Sn、Fe、Nb等元素可提高强度，而耐腐蚀性降低不显著。Zr-Nb、Zr-Fe和Zr-Mo等合金系的合金强化效果较好，但耐腐蚀性不及前者。

Zr-Mo系合金虽然强度高，但耐腐蚀性能仍不理想。通过研究，人们吸取了Zr-Sn、Zr-Cr系合金耐腐蚀性好的优点，调整Zr-Mo系合金成分，从而改善合金的耐蚀性，并保持其高强度的优点。研究表明：新锆合金Zr-1.5%Mo-0.5% Cr-0.3%Fe-0.2% Nb不仅具有较高的强度，同时具有较好的耐蚀性。据资料报道，在水和蒸汽中最稳定的金属间化合物ZrO_2和$ZrFe_2$，它们均以弥散状态分布于锆中，可以保持合金的耐蚀稳定性。

影响合金性能的因素主要是合金成分和热处理。Mo、Cr、Fe、Nb等元素在α-Zr中的溶解度是有限的，这些元素在Zr中的加入量比较多时，必然有新相析出，这些相对合金的强度和耐蚀性起着直接的作用。以Mo作为主要元素加入Zr中，势必析出$ZrMo_2$相，该相弥散于Zr中起到了强化作用，提高了合金的强度。这种具有$MgCu_2$型Laves相结构的$ZrMo_2$相的存在已被X-光检验所证明。Cr在合金中亦析出$ZrCr_2$相，使合金强化。而Fe、Nb等在该合金中以什么状态

存在尚未确定。提高合金的再结晶温度是稳定合金高温力学性能的措施之一。Zr-Sn 合金（Zr-2 合金为例）的完全再结晶温度为 550℃，Zr-Mo 系合金由于 Mo、Cr、Fe、Nb 等元素的作用，其再结晶温度比 Zr-Sn 系合金提高了 30℃，达到 580℃。合金在该温度下力学性能趋于稳定。随着退火温度的继续升高，强度下降，这是由于晶粒长大引起。进一步研究证明，新锆合金 Zr-1.5%Mo-0.5%Cr-0.3%Fe-0.2%Nb 的再结晶组织呈带状分布。其不同温度下的金相照片见图 6.4-6、图 6.4-7。

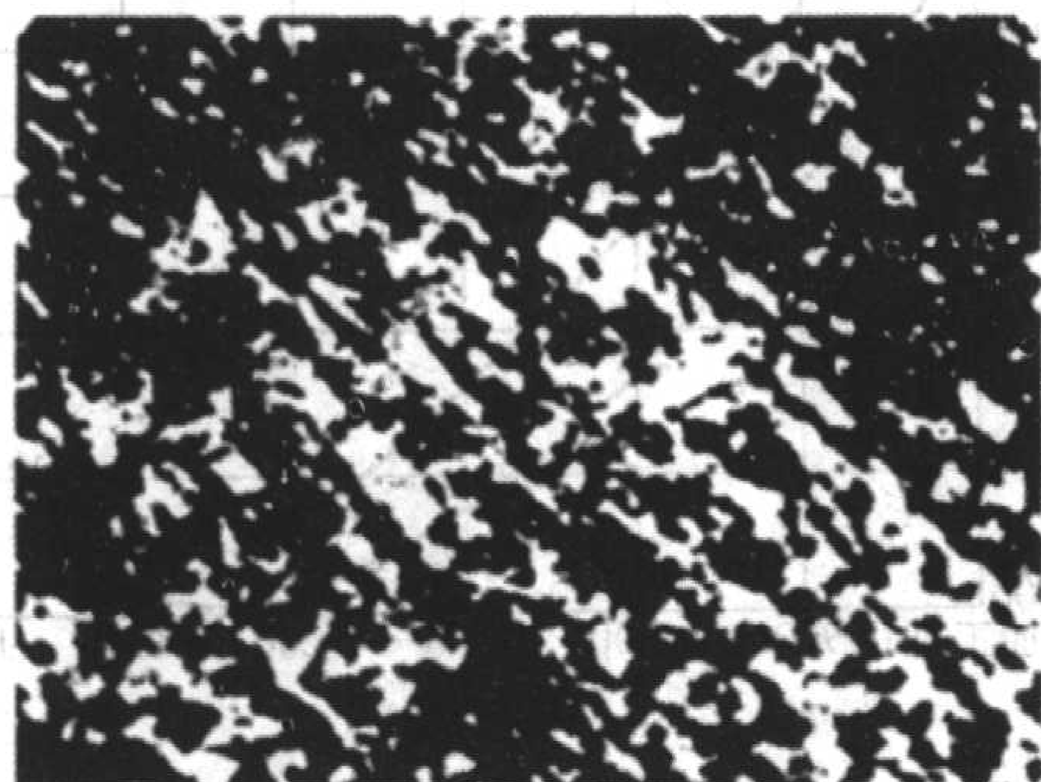


图 6.4-6 Zr-1.5Mo-0.5Cr-0.3Fe-0.2Nb 合金于 580℃ 1 h 退火的显微组织 250×

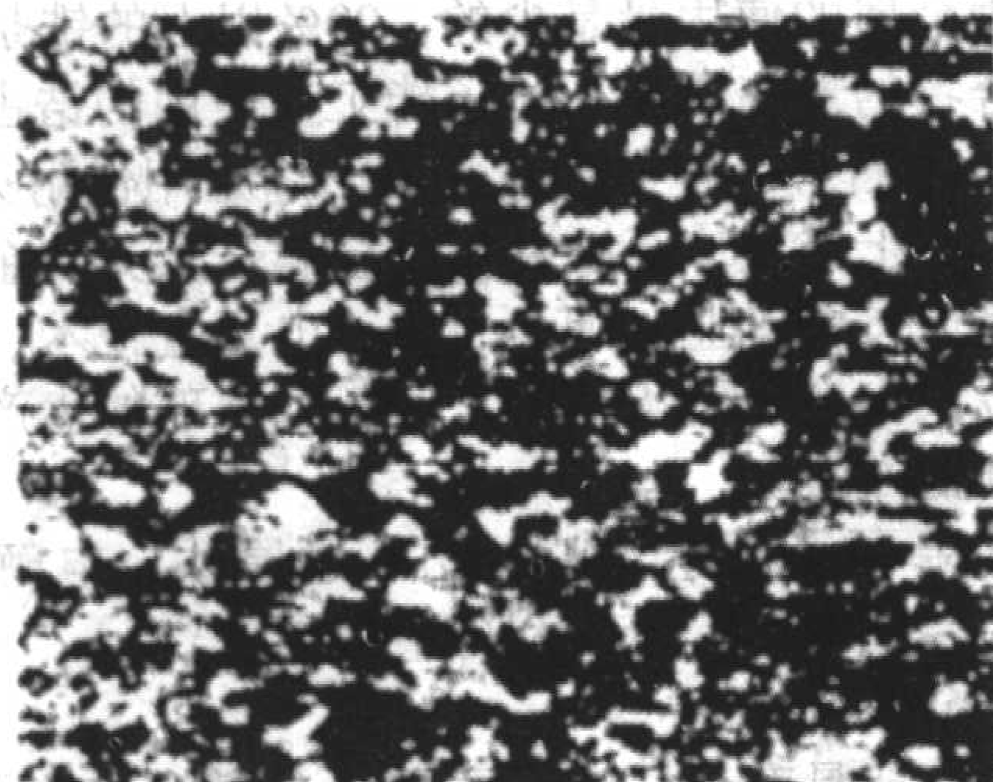


图 6.4-7 Zr-1.5Mo-0.5Cr-0.3Fe-0.2Nb 合金于 650℃ 1 h 退火的显微组织 250×

1.3 铌、钽及其合金

(1) 物理性能和主要用途

铌的熔点高达 2 469℃，具有耐蚀性好、导热率高等特点。不仅广泛应用于钢铁工业部门，而且在电子、光电技术和超导等领域内的应用日益扩大。铌用作钢铁和合金的添加元素，产生固溶强化效应，提高了高温强度；利用其超塑性，用作核反应堆压力管材的 Zr-2.5Nb 合金；利用 NbC 的高硬度和耐磨性，用作耐热合金；在超导领域，Nb-Ti 合金因其优良的超导性（Tc 为 9.6 K，Hc 为 20 T）和加工性，而成为产生 9T 以下高磁场的主要合金线材。

金属钽的熔点高（2 996℃），耐蚀性好，仅次于铂族金属，且加工性良好。侵蚀金属钽的酸只限于氢氟酸、发烟硫酸和高浓度碱等。常用作化学工业用的耐蚀材料、化学纤维用的喷丝头和电子器件材料等各种功能材料。

这两种金属具有一些相近的性质特点，表现在如下几方面：①熔点高，蒸汽压低；②在 20～150℃下对化学腐蚀及大气腐蚀的抗蚀性极强；③室温下，可塑性高，可以在冷态下进行压力加工，在高温下，强度仍较高；④对气体（氢、氮、氧）有吸收能力；⑤阳极氧化时，能生成稳定的氧化薄膜。在上述性质中，钽都比铌好，因此，以金属状态使用时，多用钽，而少用铌。与此相反，作为钢及其他合金的合金成分时，则多用铌。

(2) 制备方法

根据需要可采用还原法、电解法、熔炼法、粉末冶金法等进行金属和合金的制备。

(3) 合金及组织性能

此类金属一般用作钢铁和合金的添加元素，产生固溶强化效应，提高材料高温强度；而通过添加它们的图化物则能产生母体的析出硬化，达到弥散强化，控制晶粒长大（晶粒细化）的效果。加入合金元素（W、V、Zr、Hf、Mo、Nb、Re）可显著使钽强化，性能得到改善。如 90Ta-10W 高温强度好，用于宇航领域；97.5Ta-2.5W 加工性优良，广泛用作热交换器、焊接管道等。在铌中添加合金元素（W、V、Zr、Hf、Mo、Ta、Ti），可形成合金浓度高的铌合金，其加工性能良好，高温力学性能优异，用作高温结构材料。如 Nb-Hf 合金可制造火箭喷嘴等高温构件。

作为稀有高熔点（难熔）金属，该类合金仍处于研究开发阶段，详细明确的报道不多。

2 钨基合金

金属钨的熔点高达 3 410℃±20℃，密度为 19.3 g/cm^3，硬度高，耐腐蚀，导电性好。因其特殊性能而被广泛应用于硬质合金、合金钢、钨加工材和钨基合金。

钨基合金是一种以钨为基（质量分数为 80%～98%）加入少量的 Ni、Cu、Fe、Mo、Cr 等元素作为粘结剂组成的合金。因这类合金一个十分突出的特点是密度大，可高达 16.5～18.8 g/cm^3，所以国际上习惯称之为钨基重合金、钨基重合金或钨基高密度合金。主要有 W-Ni-Cu、W-Ni-Fe 二大系列以及 W-Ni-Cr、W-Ni-Mo、W-Ni-Co 等合金。在电器工业中应用的钨基合金可以称为电工用钨基合金。

随着现代科学技术的迅猛发展，对材料的要求也日益严格，而钨基合金由于其具有各种优良性质，如高密度、高强度、耐磨蚀、抗高温氧化性和较好的切削性等，因而被广泛应用于高科技领域中，是航空、航天、电子、电气、机械、医疗器械、兵器、舰艇、科学器材等领域中的重要材料，如利用钨基合金密度大、强度高、塑性好等特点，而被用做陀螺外缘转子及飞机上的配重和减震材料；在军工中用作穿甲弹弹芯和子母弹等；利用其吸收射线能力强的特点，在医疗行业中作防 X 射线屏蔽材料和 γ 射线刀；在民用工业中用作 BP 机上的重合金振子、电热镦粗砧块和电极触头材料等。尤其在我国国防武器和尖端科学技术上得到广泛应用，已成功地应用于我国数十项国家重大军事工程中。钨基重合金均是关键部件材料，其用量大，国内需求量大，具有显著的经济效益及社会效益，而且可以开拓国际市场。大量资料表明，钨基重合金是除硬质合金、含钨钢铁及钨丝材以外用钨量最大的领域。在国民经济各部门及现代科技领域中占有日益重要的地位，对国民经济的发展和国防建设有着十分重要的意义。钨基合金在工业发达国家中约占钨总消耗量的 10%，而我国仅为 2%左右，美国是世界上钨合金的最大生产国和消费国。我国虽然是钨资源大国，但是从事钨基合金的研究、试制与生产却起步较晚，在品种和产量上与美国相比差距很大，钨基合金年产量为 1 000 t 左右，但生产能力远远超过 1 000 t。

本节主要对 W-Ni-Cu、W-Ni-Fe 二大系列重合金及电工用钨基合金进行简要介绍。

2.1 钨基重合金

2.1.1 概述

钨基重合金的研究迄今已有 60 多年历史，早在 1938 年 G.H.Price 等学者便对 W-Ni-Cu 系钨合金进行过较详细的研究，由于该合金具有密度高、强度好、膨胀系数低、良好的切削性等优异的物理－力学性能，而得到快速发展与广泛的应用，后来又发现 W-Ni-Fe 系合金的强度和塑性均优于 W-Ni-

Cu 系。因此，自 20 世纪 50 年代以后，美、英、前苏联、法、德、日等国家不仅研究和开发了多个系列的钨合金，尤其是 W-Ni-Fe 系合金，而且在理论方面也进行了大量的研究。20 世纪末，不少第三世界国家开始引进或研究钨合金制品，如巴基斯坦等国。我国于 20 世纪 60 年代初开始研制钨合金，1965 年初首次成功地研制出一种 W-Ni-Cu 合金，随后又相继研制出 W-Ni-Fe、W-Ni-Cr、W-Ni-Co、W-Ni-Mo、W-Ni-Fe-Mo 等多个系列的钨基合金，广泛在我国高科技领域以及国防军事工业得到应用，如高动量杀伤破片的弹芯、弹丸和空间飞行体的导航陀螺等。在电工、机械、仪表等工业中也广泛应用，是飞机和直升飞机减震、配重的首选材料。

2.1.2 W-Ni-Cu 系重合金

（1）合金组元及作用

该系合金经粉末混合 - 压制 - 烧结制成。在液相烧结后形成两相合金，密度接近理论值。Price 等首先指出，发生液相烧结具有 3 个条件：①两组分的熔点差要大；②低熔点组分微溶或不溶于高熔点组分中；③高熔点组分在低熔点组分中有适当的溶解度。这就是钨基重合金设计的基本思想。Ni 一般含量 0.5% ~ 12%，如果 > 12%，则合金耐热性和耐腐蚀性均将降低。该合金中，除 W、Ni 外剩余含量就是 Cu 的含量。Cu 在合金中可提高钨合金的强度和塑性，另一重要特点是 W-Ni-Cu 合金无磁性，可作特殊应用。

（2）合金性质

W-Ni-Cu 系合金因具有优异的物理 - 力学性能，包括高密度、高强度、膨胀系数低、耐磨蚀、抗高温氧化性和良好的切削性等，而得到快速发展与广泛的应用。

（3）合金制备

W-Ni-Cu 系重合金制备主要采用粉末冶金方法，工序包括原料粉末准备、混合料制备、压制成形、烧结、后处理等。其工艺流程如图 6.4-8 所示。

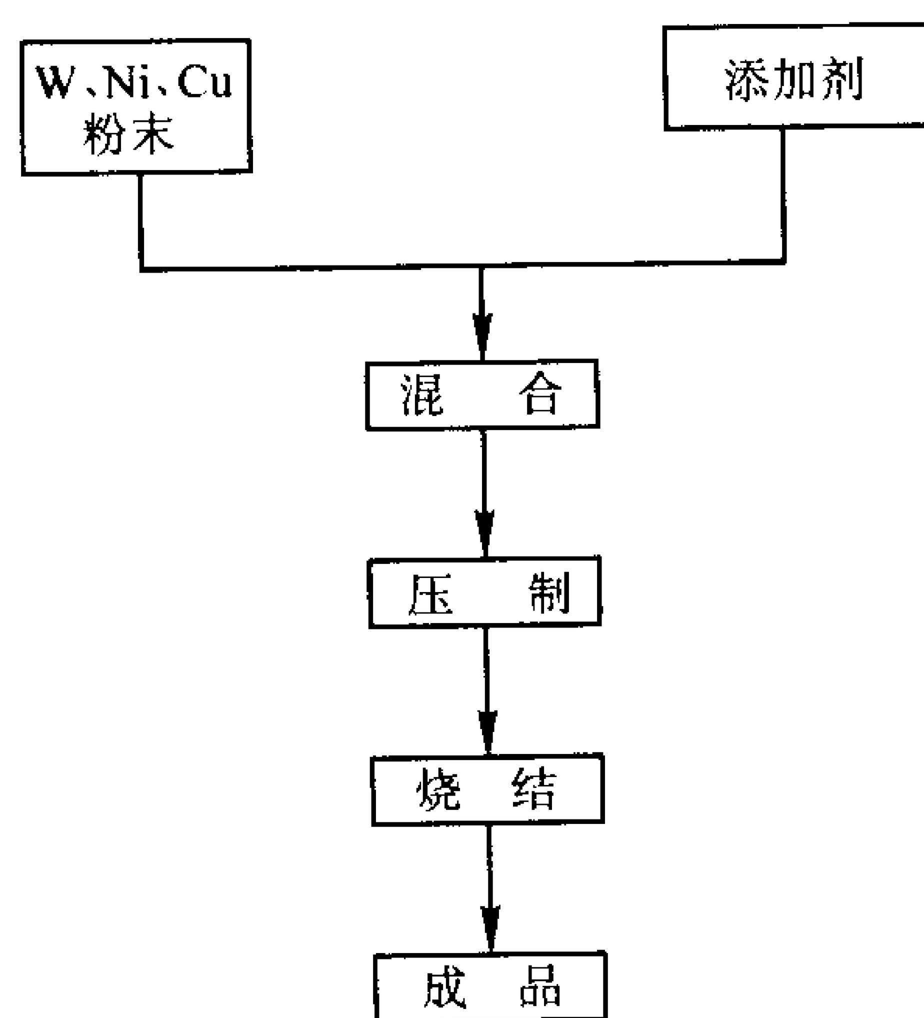


图 6.4-8 W-Ni-Cu 系重合金制备工艺流程

1）原料粉末准备　原料粉末主要是 W、Ni、Cu，也可以加入少量其他元素粉末，视需要而定。粉末纯度要高，应避免潮湿氧化，W 粉的纯度应大于 99.7%。杂质含量对 W 合金的塑性和冲击韧性影响很大。微量非金属杂质会引起 W-粘结相界面出现杂质偏析，造成合金脆化。钨基重合金的烧结密度和金属粉末的粒度及组成有密切关系，一般要求粉末粒度细，平均费氏粒度应小于 4 ~ 5 μm，而且粒度组成要适当，不然会降低合金的烧结密度，影响合金的力学性能。一般采用还原钨粉，羰基镍粉、铁粉和电解铜粉。

2）混合料制备

① 球磨混料法　一般来说，生产钨基重合金，混合料制备多采用原料粉末的干混法，即机械混合法。这种方法特点是，制备工艺简便。用 V 型或锥型混料机。由于 W、Ni、Cu 各种金属粉末的比重不同，为了达到混合料的均匀性，一般将 Ni、Cu、W 粉，混合 8 ~ 12 h。

② 二次热解还原法　为了将 W-Ni-Cu 各组分混合均匀，并使混合料具有极高的烧结活性，人们研制出一种被命名为“二次热解还原法”的新工艺。所得的具有一定包复性能的 W-Ni-Cu 混合料，其烧结温度较一般同成分的球磨混合料降低 100 ~ 130℃，而且所得合金更为优异。

二次热解还原法是首先将硝酸镍溶解于蒸馏水中，再将 W 粉与硝酸镍溶液均匀混合，经焙解与还原，得到镍包钨的复合粉末。然后将复合粉与氯化铜溶液混合、烘干、还原，最后得到 W、Ni、Cu 复合粉末。

③ 机械合金化　机械合金化工艺是 20 世纪 70 年代以后发展起来的一种制取特殊合金材料的成熟工艺。采用机械合金化将金属原料粉末按比例装入高能球磨机中，加入钢球，为防止脏化也可用同质量的 W 合金球。球磨时间达到 60 h 后，混合粉末达到成分均匀分布，然后进行成形和烧结。其烧结温度可大大降低。

此外，20 世纪 90 年代以后国外研究发展起来的又一种新工艺—— RSU 反应喷射沉积。采用这种方法时间短，见效快，生产的钨基合金粉末与机械混合粉末相比，大大提高了烧结活性、合金显微结构的均匀性和合金的力学性能。

3）压制成形　传统的成形方法多采用模压成形。可以压制成形状简单的生坯；采用双向压制比单向压制成形的生坯密度要均匀。随着粉末冶金新工艺、新技术的不断涌现和发展，相继出现了等静压成形、挤压成形、注射成形等新工艺。挤压成形主要适合于长径比大的管材、棒材，例如曾用此法生产 ϕ4 mm × 80 ~ 100 mm 的细条形重合金产品，材料利用率几乎达到 100%，这是模压成形无法达到的。注射成形则主要适合于形状十分复杂的近终形零部件，生产具有连续性，成本低，例如在生产重合金手机振子，深海捕鱼用重合金坠子等异形产品时，注射成形法便有独到的优势。成形方法的选择应根据产品要求来考虑决定。

4）烧结　W-Ni-Cu 系重合金烧结是一类典型的液相烧结。液相烧结的目的是尽量接近理论密度，应具备下列条件：①W 合金组元中有足够的液相；②固体在液体中有相当大的溶解度；③固相（W 颗粒）完全被液相所润湿。

关于重合金烧结机理，Kingery 提出了溶解 - 沉淀型液相烧结理论，把液相烧结过程分为 3 个阶段：①W 颗粒重新排列：在最初形成液相时，通过毛细管作用，使 W 颗粒重新排列及相互滑动，促进合金致密化；②溶解 - 沉淀：在液相产生以后，小颗粒和高能区的颗粒边角优先溶解，并沉淀在大颗粒的光滑表面上，使合金进一步致密化和固相颗粒长大。这是由于 W 颗粒表面能差所致；③晶粒长大：烧结时间延长，导致了 W 颗粒进一步长大，形成固相骨架，此时合金的致密化达到稳定。20 世纪 70 年代 Zukas 等深入研究液相烧结机制，提出了并吞型液相烧结机理的观点：认为在粘结相区域的 W 颗粒形核和长大是由于两个以上的 W 颗粒接触而并吞形成大的 W 颗粒。

重合金烧结制度包括预烧结和液相烧结。在烧结过程中，烧结温度、时间、烧结气氛和冷却速率是主要的工艺参数，它们对合金的密度、组织结构和力学性能影响显著。烧结气氛一般指氢气、氮气和真空。在最初加热阶段（t < 1 000℃），粉末中氧化物得到还原，称为预还原，这对合金的力学性能有直接影响。

① 烧结温度和时间　液相烧结温度根据合金成分（含粘结相）来确定。W 含量高时，烧结温度要高时，W 含量低，烧结温度则应降低。烧结时间以形成液相量而定，过长过短都不利于烧结，影响合金性能。研究表明：烧结温度和时间对 W-Ni-Cu 重合金力学性能影响明显（见表 6.4-2）。

表 6.4-2 工艺参数对 W-Ni-Cu 重合金力学性能的影响

合金成分（质量分数）/%	工艺参数		密度 /g·cm⁻³	抗拉强度 /MPa	伸长率 /%
	温度/℃	时间/min			
90W-6Ni-4Cu	1 400	60		700	11.0
90W-6.66Ni-3.33Cu	1 410	60		798	17.9
90W-7.5Ni-2.5Cu	1 300	6	15.4	312	0.4
		60	15.9	617	0.7
		300	16.6	715	0.7
	1 350	6	16.4	696	1.4
		60	16.7	755	2.3
		300	16.7	735	1.5
	1 400	6	17.1	774	5.3
		60	17.15	804	6.0
	1 450	6	17.15	784	5.5
		60	17.17	823	8.0

② 烧结气氛　烧结气氛主要包括还原气氛 H_2、惰性气氛 N_2、Ar 及真空，目的是保证烧结的顺利进行和产品质量。真空烧结有利于气体排除和孔隙收缩，致密化程度高。目前，在钨基重合金的制造过程中 H_2 仍是典型的烧结气氛。German 研究认为，气氛对合金的性能影响是很大的，真空烧结使合金在钨含量较低时具有较高的强度，但其塑性比在湿氢下烧结低一些。同时指出，先在氢气氛中烧结，然后再将气氛换成 Ar 或真空，烧结后合金性能比仅在氢气氛中烧结要好。

20 世纪 90 年代中后期，有研究表明：采用一种综合的气氛工艺即干－湿氢工艺可以取得很好的效果。这一工艺是先在干氢（露点为－44℃）条件下，缓慢升温到1 300℃，然后通入湿氢（露点为＋18℃），升温到最终烧结温度时保持 1/3 的烧结时间后，再通入干 Ar（露点为－60℃）进行烧结。这种工艺流程所得到的钨基重合金的抗拉强度和延伸率均比 H_2 + Ar 及 H_2 + 真空烧结工艺所得到的合金性能好得多（图 6.4-9）。

③ 冷却速率　近年来，人们对烧结后冷却速率进行了大量的研究。结果表明：对 W-Ni-Cu 系合金而言，冷却速率对合金的性能影响十分明显。如对 90W-6Ni-4Cu、90W-7Ni-3Cu、90W-7.5Ni-2.5Cu 等合金烧结后实行快冷，合金的性能得到显著提高，不仅晶粒细而均匀，更重要的是与随炉冷却的 W 合金相比，其抗拉强度可以提高 30%～50%。这主要是在冷却过程中，一方面使合金的晶粒得到细化，更重要的是使 W 在 Cu-Ni 固溶体中的固溶度得到提高，使粘结相被固溶强化而提高了粘结相与 W 颗粒之间的结合强度，且粘结相本身因过饱和固溶强化而提高了强度性能。故使合金的整体抗拉强度得到大幅提高。冷却速率应视具体情况来考虑。

(4) 检测和应用

无论在合金制备过程中还是制备完成后，都需要对合金进行检验、测试，以确保合金的性能和质量。检测内容主要包括组织结构及物理－力学性能如密度、粒度、纯度、强度、硬度、延伸率、冲击韧性等。这是钨合金制备中很重要的方面，须高度重视。

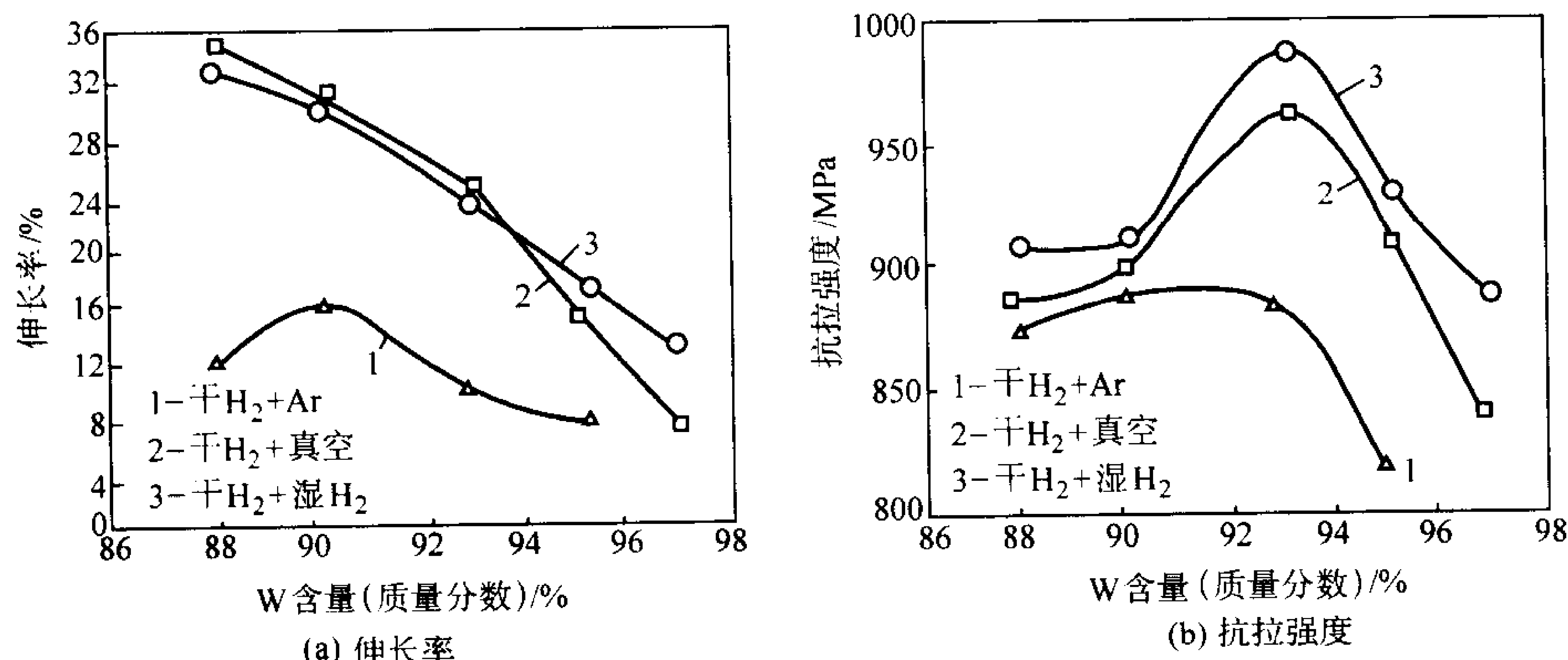


图 6.4-9　3 种典型工艺流程对 W-Ni-Cu 合金伸长率和抗拉强度的影响

2.1.3 W-Ni-Fe 系重合金

(1) 合金组元及作用

该系合金主要由 W、Ni、Fe 粉末经混合－压制－烧结而制成。其中，W 含量一般是 80%～98%，加入 Ni-Fe 粘结剂，在液相烧结后形成两相合金，密度接近理论密度。Ni 一般含量 0.5%～12%，如果 > 12%，则合金耐热性和耐腐蚀性均将降低。该合金中，除 W、Ni 外剩余含量就是元素 Fe 的含量，一般含量在 0.5%～8%，如果 > 8% 则合金脆性升高。Fe 在合金中可提高钨合金的强度和塑性，这类合金具有一定的磁性，可用作穿甲弹弹芯材料、子母弹等高动量杀伤碎片、配重等。

(2) 合金性质

W-Ni-Fe 系合金同样由于具有优异的物理－力学性能，包括高密度、高强度、膨胀系数低、耐磨蚀、抗高温氧化性和良好的切削性等，而得到快速发展与广泛的应用。合金具有一定的磁性，其强度和塑性均优于 W-Ni-Cu 系合金。

(3) 合金制备

与 W-Ni-Cu 系重合金相同，W-Ni-Fe 系合金制备也是主要采用粉末冶金工艺，包括原料粉末准备、混合料制备、压制成形、烧结、后处理等方面。其简要工艺流程如图 6.4-10 所示。

W-Ni-Cu 合金与 W-Ni-Fe 合金的制备工艺，除了原料和后处理以外，其他基本一致，因此，本节对工艺一般过程不再复述。主要介绍 W-Ni-Fe 系重合金制备过程中几个经常遇到的问题。

(4) 钨合金的后处理

钨合金的后处理是指对烧结态钨合金进行处理，主要目的是改善合金性能，提高合金质量。包括：热处理和形变加工（旋锻）等。

热处理是调节改善合金性能的有效手段。German 研究认为，热处理不会明显影响烧结后的显微组织，但能够通过改变合金内部的杂质含量和分布来影响合金的力学性能。主

要有烧结后热处理、真空热处理和热等静压处理等方式。

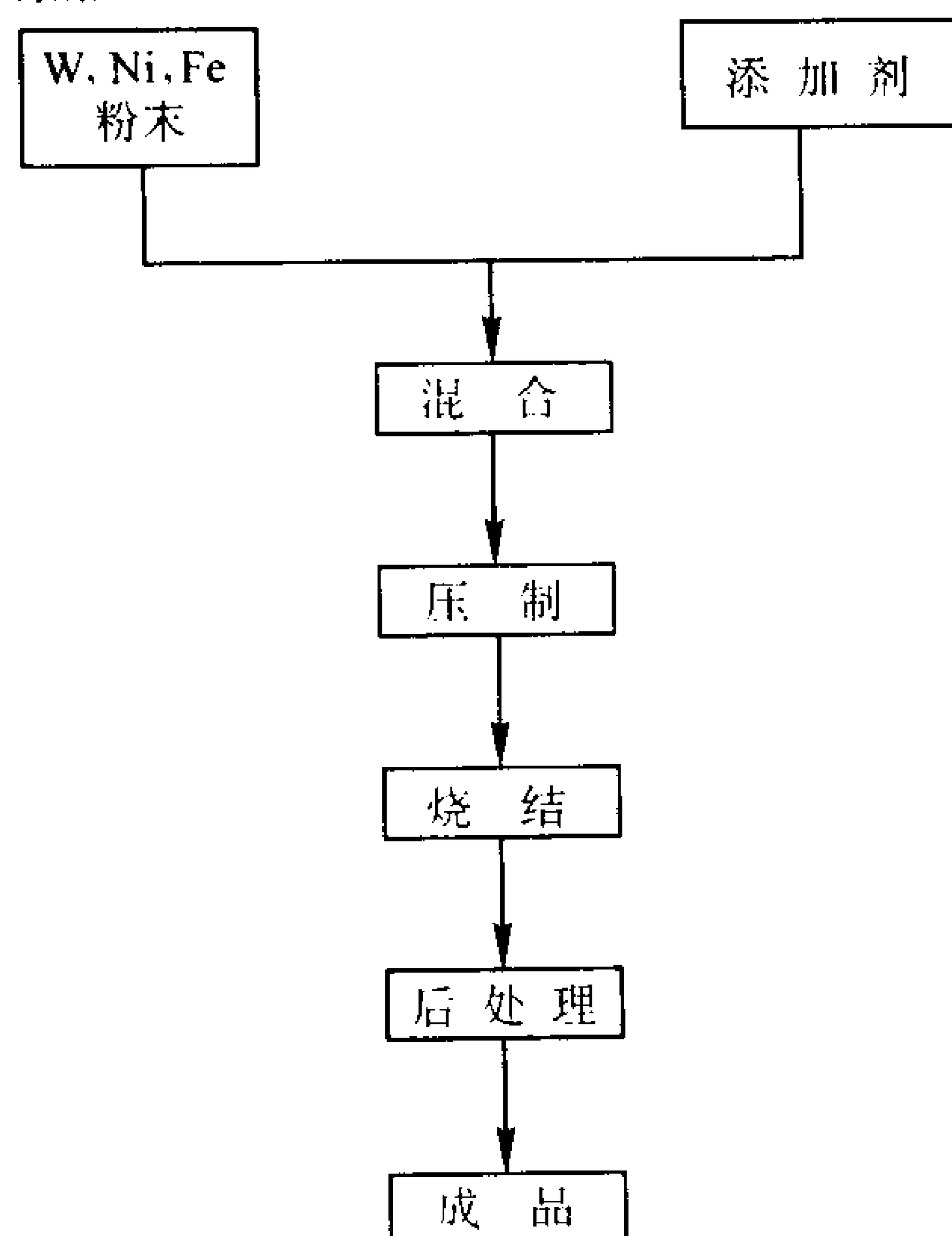


图 6.4-10　W-Ni-Fe 系重合金制备工艺流程

烧结后的变形加工（旋锻）可大大提高合金的强度，但塑性却有所降低。应根据实际情况要求来决定采取何种后处理。

(5) 高性能 W-Ni-Fe 系合金研制中的关键问题

1) 合金成分 W 含量和 Ni/Fe 比　重合金中 W 含量对合金性能的影响是比较复杂的。一般来说，W 含量 < 90%（质量分数）时，因粘结相量过多，合金的综合性能较低；W 含量 > 90%（质量分数）时，W 颗粒接触增多，抗拉强度和延性明显下降；W 含量 = 90%（质量分数）时，合金具有较好的力学性能。作为重合金中的主要组分和基体相，Ni、Fe 含量和 Ni/Fe 比对合金性能具有重大影响。早期人们认为，Ni/Fe = 7∶3 时，可避免粘结相出现“晶内偏析”，20 世纪 70 年代后，Churn 认为 Ni/Fe = 1∶1 是最佳比值。Bose 等人则认为：Ni/Fe 比在 2 ~ 4 之间时，合金的强度和延性呈现最佳值，当 Ni/Fe 比超出此范围时，就有可能形成脆性金属间化合物，并提出：合金中随 Ni/Fe 比的增大，W 在粘结相中的固溶度稍增高，W 晶粒增大，合金的塑性提高，强度降低。

一直到 20 世纪 80 年代，人们认为最合理的 Ni/Fe 比为 1 ~ 4，最好为 7∶3（= 2.3）。因为：当 Ni/Fe < 1 时，合金中析出脆性 μ 相金属间化合物 Fe_7W_6；当 Ni/Fe > 4 时，合金中将形成脆性金属间化合物 Ni_4W。Ni_4W 不同于 Fe_7W_6，它在高温时溶解于基体相，淬火时继续保持溶解而强化基体相。人们对含 93%W 的合金进行了系统研究，试验结果证实了上述观点。Ni/Fe 比对合金性能的影响见表 6.4-3。

表 6.4-3　Ni/Fe 比对 93%W 合金性能的影响

合金成分（质量分数）/%			Ni/Fe 比	真空退火态		退火 + 淬火态	
W	Ni	Fe		极限强度/MPa	延伸率/%	极限强度/MPa	延伸率/%
93	2.33	4.67	0.5	脆	断	脆	断
93	3.50	3.50	1	897	18.7	916	19.6
93	4.20	2.80	1.5	918	25.3	924	27.5
93	4.67	2.33	2	927	23.8	936	30.9
93	4.90	2.10	2.3	936	29.5	940	31.8
93	5.25	1.75	3	922	29.3	934	31.4
93	5.60	1.40	4	942	27.4	958	34.0
93	5.83	1.17	5	943	31.8	955	33.5
93	6.00	1.00	6	936	15.8	951	35.5

2) 烧结参数（烧结温度和时间）对合金性能的影响　钨基重合金在烧结过程中需要形成液相以达到致密化的目的。W-Ni-Fe 系相图表明，粘结相的最低熔化温度约为 1 435℃，但其混合粉末压坯在 1 465℃形成初始液相，故大多数 W-Ni-Fe 系重合金需要在 1 480℃附近或更高一点温度下进行烧结。L.L.Bourguignon 以 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金为对象进行研究，结果也体现了这一点（见图 6.4-11）。认为，烧结温度的变化将改变烧结期间钨在粘结相中的溶解度和扩散，表现为液相量的增加和钨晶粒长大速率的提高。当烧结温度升高时合金中的液相量增多，二面角减小，合金延性提高，强度降低。German 等人研究了烧结温度为1 500℃下烧结时间对 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金性能的影响（见图 6.4-12）。从图可知，当时间超过 1 h 时，合金密度不断提高，最终趋于某一稳定值。同时发现，随着烧结温度的升高和烧结时间的延长，合金性能均出现下降趋势，这主要是烧结工艺致使钨基重合金的显微结构发生变化，从而影响合金的力学性能所致。

3) 合金（强）化研究　钨基重合金的一个重要用途是代替贫铀合金作为穿甲弹弹芯材料。对这种材料既要求高的质量（密度）以获得高的动能，又要求有尽量高的强度和相当好的塑性。因此，它的强化一直是材料研究的重要课题。20 世纪 80 年代前，合金的强化主要围绕材料的制取工艺、形变加工和热处理进行。20 世纪 80 年代后，则开展了更广泛的合金化研究，以达到提高合金性能的目的。

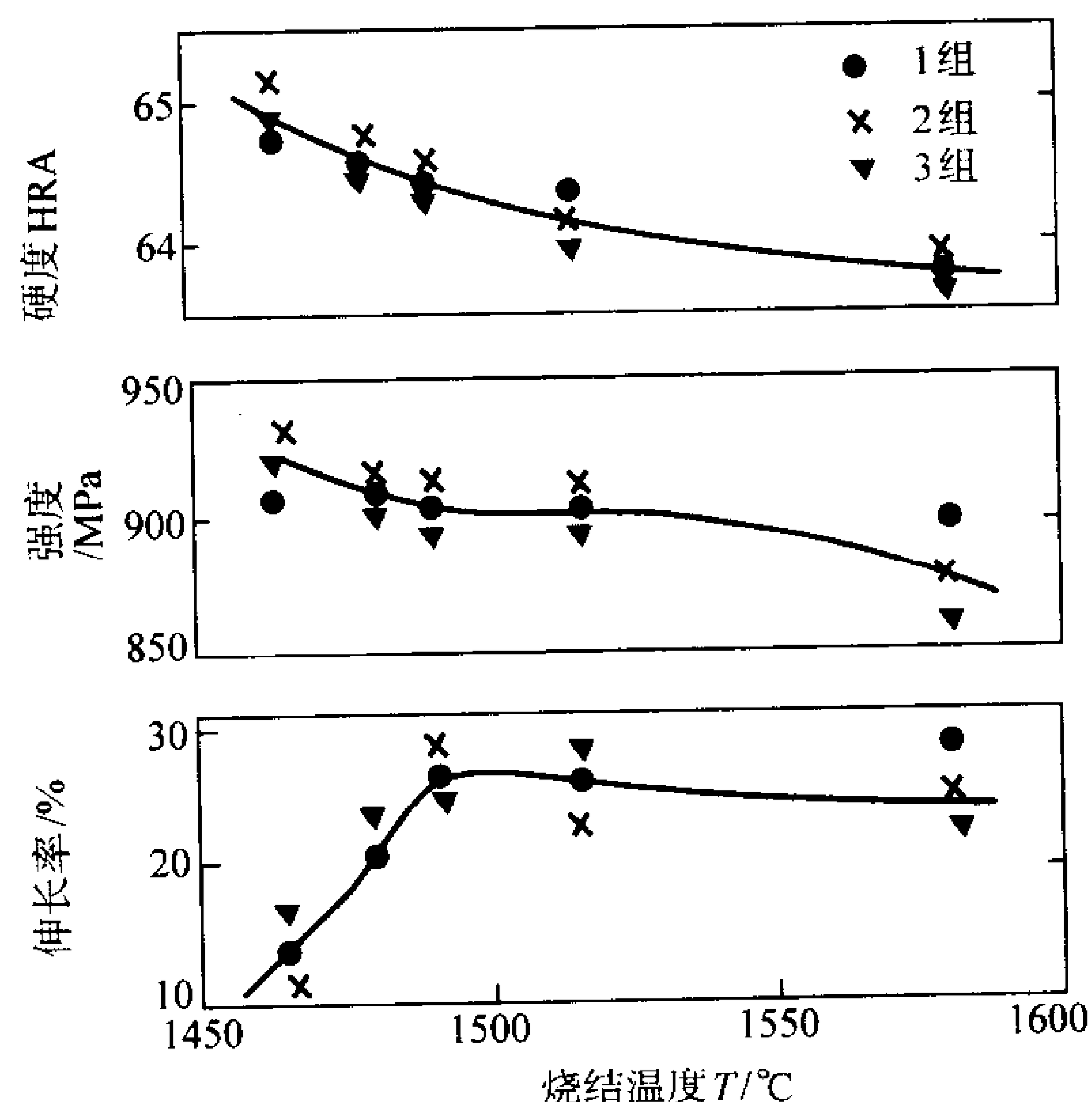


图 6.4-11　烧结温度对 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金性能的影响

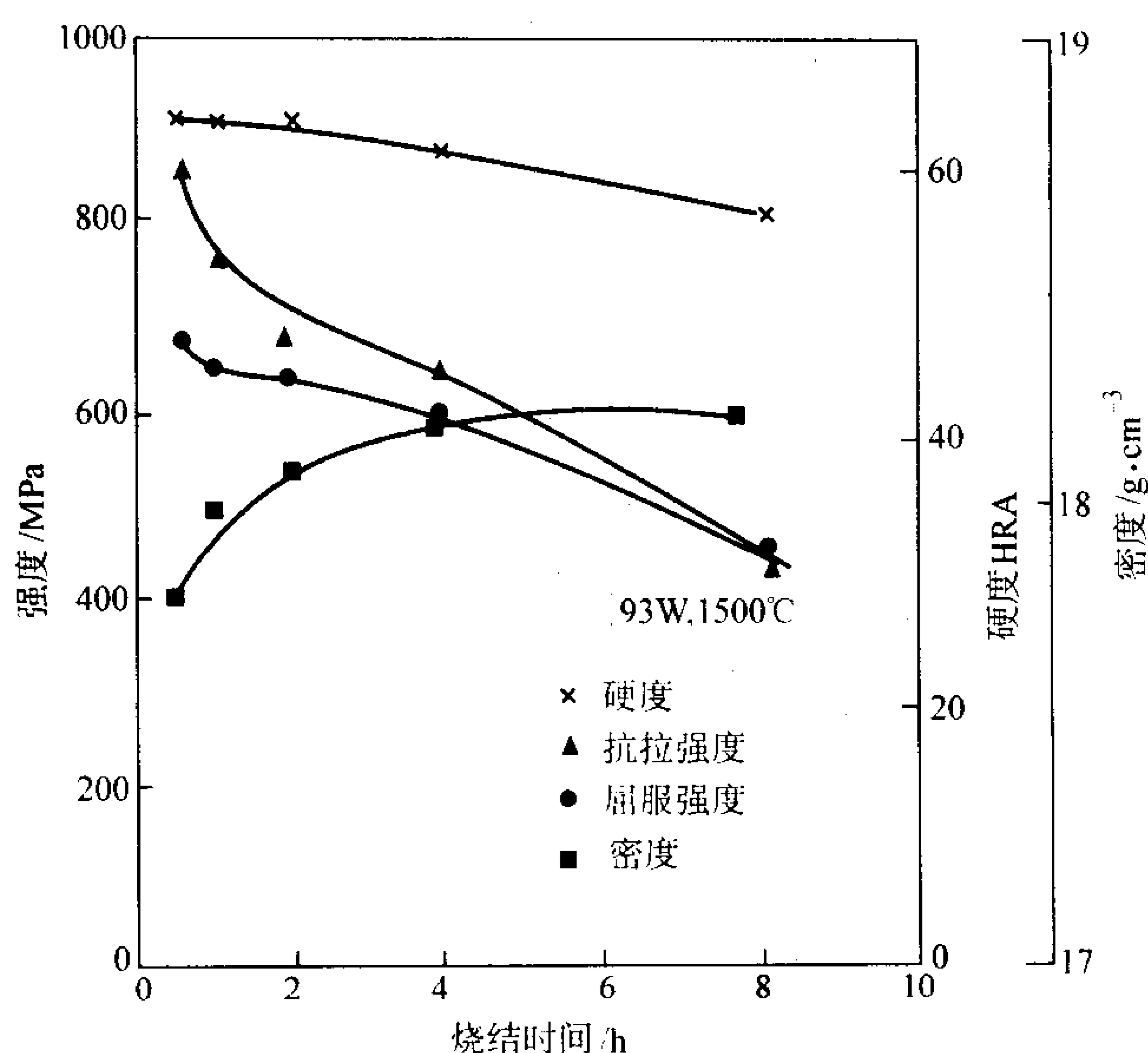


图 6.4-12 烧结时间对 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金性能的影响

在重合金中，Ni 是活化元素，可降低烧结温度，Fe (Cu) 的加入可有效控制 W 在 Ni 中溶解度，避免金属间化合物的生成，同时提高合金的强度和塑性。它的强化机理是典型的固溶强化，即通过形成固溶体来达到强化的目的。目前，许多研究都致力于通过在合金中添加少量或微量元素来提高钨合金的强度、硬度及韧性等力学性能。作为钨合金的添加元素大致有：Ni、Fe 、Cu 、Mn、V、Ti、Al、Ta、Zr、Cr、Co、Mo、Re、Nb、B、Si、Sn 及稀土等。根据这些元素对合金的作用及强化机理，可分为固溶强化、弥散强化、协同强化等。一般而言，Mo、Re、Ta、Nb、Cr 等元素都是用作固溶强化的添加元素。这些元素具有与 W 相同的体心立方晶格，它们可以固溶于 W，一定程度也可固溶于 Ni-Fe 基体相，使基体晶粒显著细化，钨合金得到固溶强化，从而达到改善强度和硬度的目的。Ti、Al、V、Zr、B、Si 及稀土等都是可作弥散强化的添加元素。Ti、Al 的加入能够析出一种 γ 沉淀相 (Ni_3Al)，该相是细而连贯的，且分布均匀，从而提高合金的强度（又称沉淀硬化）。其他添加元素则通过微合金化方式细化晶粒、净化脱氧和弥散分布来提高合金的性能。由于 Co 与 W 具有良好的浸润性和很高的互溶度，因此成为一种良好的协同强化元素。它们的加入使得合金同时具有固相烧结和液相烧结的显微结构，因而具有最佳的力学性能。含 Co 的 W-Ni-Fe 合金与不含 Co 的 W-Ni-Fe 合金相比，其抗拉强度和延伸率都要高。

2.1.4 其他系列重合金

钨基重合金除上述 2 大类外，还有 W-Ni-Cr，W-Ni-Co，W-Ni-Mo 和 W-Ni-Mn 等合金。关于这方面的研究报道并不多见，下面仅分别作一简要介绍。

(1) W-Ni- Cr 合金

Cr 元素作为固溶强化添加元素，具有抗蚀性和抗高温氧化，可提高合金的高温强度和硬度，一般含量为 0.2% ~ 5%。这种合金的特点是硬度高，达 Hv600，而 W-Ni-Fe 合金为 Hv310。W-Ni-Cr 合金的力学性能取决于 Cr/Ni 比。Cr/Ni 比低，塑性较好，硬度较高；Cr/Ni 比高，则硬度高，抗拉强度低，几乎没有塑性。

(2) W-Ni-Co 合金

Co 元素作为协同强化添加元素，可改善合金的高温性能，特别是强化粘结相，避免生成金属间化合物，明显提高合金的高温强度和硬度，一般含量为 0.5% ~ 5%。研究表明，当温度 < 500℃时，W-Ni-Co 合金与 W-Ni-Fe 合金相比，性能相差不大；当温度 > 500℃时，前者的强度和塑性明显高于后者。

(3) W-Ni-Mo 合金

Mo 元素作为固溶强化添加元素，一般含量为 0 ~ 25%。在液相烧结时可溶于粘结相中，从而起到固溶强化、细化晶粒的作用，有效地改善合金的力学性能，提高高温强度和抗热冲击力。研究表明，随着 Mo 含量的增加，合金的屈服强度、极限拉伸强度和硬度都在提高，而延性和烧结密度则下降。

(4) W-Ni-Mn 合金

Mn 元素作为固溶强化添加元素，活性大，易氧化，可改善 W-Ni-Fe-Mo 合金的延性。一般含量为 4% ~ 8%。该类合金一个最大优点是具有很好的穿甲自锐性，而 W-Ni-Fe 合金则不具有。其烧结温度比后者低，但是通过烧结 + 淬火，合金具有好的强度和相当的塑性。

2.2 电工用钨基合金

2.2.1 概述

钨基合金的另一个重要的应用领域是用作电工材料，即电触头材料、电极材料、电热加工材料等。但量大面广的主要是电触头材料，在这一节将系统介绍电触头合金材料的基本性能、应用及制备等。

电触头材料主要是采用粉末冶金方法制造，因此，又称为烧结电触头材料。电触头亦称触点或接点，是高、低压电器中的关键元件，担负着接通与分断电流的任务，它直接影响开关、电器运行的可靠性及使用寿命，所以人们将电触头称为电器的“心脏”。世界各发达工业国家如美国、德国、日本、英国等国都十分重视电触头材料的研究。我国从 20 世纪 50 年代开始研究生产电触头材料，50 多年来已形成一定生产能力，基本能满足我国高低压电器发展的需要。

在使用过程中电触头材料经常会发生起弧，氧化，熔焊和桥接而遭到破坏，因此理想的电触头材料必须满足下述要求，即有尽可能好的综合性能，包括：①物理性能：低电阻率，高热导率，熔点和沸点高，熔化热和升华热高，热稳定性好，热容量大，蒸气压低，起弧最低电流与电压高，电子逸出功高等；②力学性能：室温及高温强度高，硬度高，塑性与韧性好；③电接触性能：耐电弧烧损，接触电阻低且稳定，熔焊和桥接的倾向小；④化学性能：在较宽的温度范围内于不同介质中的耐腐蚀性好，大气中不易氧化、碳化、硫化及形成不易导电的化合物等；⑤加工性能：触头材料应能被焊接、钎焊或用其他方法固定到触头座、触头桥上。

事实上，没有一种材料能完全符合上述所有要求。例如，Ag 虽然有良好的导电、导热性和抗氧化性，但其耐电弧腐蚀性和耐机械磨损性差；W 虽然耐电弧和耐机械磨损，但其导电、导热性和抗蚀性差。因此，只有通过合金化或粉末冶金方法将几种金属（或金属与非金属）按性能要求组合起来，才能得到较为理想的触头材料。

目前，可用作触头材料的基本组成元素主要在元素周期表的中部，包括第五周期中原子序号为 42 ~ 47 的 Mo ~ Ag，和第六周期中原子序号为 74 ~ 79 的 W ~ Au。它们都是晶格常数小、密度高、熔点高和原子量较大的重元素。如 W 熔点最高达 3 410℃，沸点达 5 930℃；而 Cu、Ag、Au 则是电导率、热导率最高的金属，且延展性好。

钨基合金电触头材料制备方法主要有：①传统的制造方法：压制-烧结法、压制-烧结-复压-复烧或退火、压制-烧结-挤压、压制-烧结-轧制、压制-烧结-锻造、共沉淀法、熔浸法、热压法、活化烧结；②新技术、新工艺：快速定向凝固技术（雾化法、雾化沉积法）、原位反应铸造法、金属注射

成形（MIM）、功能梯度法（FGM）等等。上述新技术虽为提高材料的性能和开发新型合金提供了新途径，但普遍研究不够深入，加上所需设备都很昂贵，工艺较复杂，难于适应工业化生产。目前，常用的比较成熟的制备方法仍然是压制－烧结法和熔浸法。

2.2.2　W-Cu 系列电触头合金

W-Cu 系列电触头是钨基合金电触头材料中常见的一大类，属高、中压触头材料。它是由导电性高的铜和难熔金属钨组成。金属钨和铜之间既不互相溶解也不形成金属间化合物，只能形成假合金。W-Cu 合金呈现出钨的耐高温、高硬度、低膨胀系数和铜的高导热导电性、好的塑性等优异综合性能。由于这类合金耐电弧烧损、耐熔焊、耐冲击、力学强度高，因此，在电力工业中高压和中压范围内被广泛用作油、SF_6 开关装置的电触头材料。

高铜含量的合金（Cu≥20%质量分数）大多采用混粉-烧结工艺制取，低铜含量的合金　（Cu＜20%质量分数）还可采用熔浸（渗）法。

HIP 处理对于改善高铜含量的 W-Cu 合金性能起着良好的作用。一般情况下，高铜含量合金的相对密度为 96%～98%，其内部通常有 2%～4%的残余孔隙，通过合适的 HIP 处理，内部的疏松和缩孔基本上可消除，相对密度达 99.5%以上。

(1) 合金成分比例及性能

W-Cu 合金是由金属铜和难熔金属钨组成。一般而言，铜和钨可以按任意比例组合，铜钨比例常见有 70/30～10/90 不等。W-Cu 系列电触头合金的性能见表 6.4-4。

表 6.4-4　常见 W-Cu 系列电触头合金的性能

型号	密度/$g\cdot cm^{-3}$	硬度				电阻率/$\mu\Omega\cdot cm$	电导率/%IACS	热导率/$W\cdot(m\cdot K)^{-1}$
		HB		HV				
		软态	硬态	软态	硬态			
Cu-W30	10.6～10.8	100				2.1	80	316
Cu-W50	12.0～12.5	105	130	109	136	2.5～3.0	67～56	
Cu-W60	12.8～13.0	120	160	125	167	3.5	48	
Cu-W70	14.0～14.4	145	185	152	193	4.1	41	
Cu-W75	14.6～15.0	160	200	167	209	3.5～4.5	48～37	
Cu-W80	15.2～15.5	180	220	188	230	4.5～5.5	37～32	
Cu-W90	17.1	240				4.6～5.5	36～30	

(2) 制备方法

1) 压制-烧结法　这是一种制备 W-Cu 系列电触头合金的传统粉末冶金方法。首先将所需的 W 粉和 Cu 粉按一定比例配料，然后进行混合，同时加入润滑剂。混合后进行压制成形，再进行烧结，经过或不经过辅助加工制得成品。烧结一般有两种方法，一种是固相烧结，压坯在低于铜的熔点下烧结，在烧结过程中没有液相产生；一种是液相烧结，即烧结温度高于铜的熔点，烧结过程中有液相产生。后者较前者可获得较好的性能。除此外，高 W 的 W-Cu、W-Ag、WC-Cu 等触头还常采用压制-液相烧结法制造；而低 W 的 W-Cu、W-Ag 等触头可采用压制-固相烧结法制造，但由于不能很好地消除孔隙，故产品性能降低。

后来，人们多采用后处理如复压、复烧（退火）、挤压、锻造等手段来提高产品性能。由于制粉技术的改进，超细粉、纳米粉的应用，通过该法可获得密度高的烧结产品。该工艺流程参见图 6.4-13。

2) 熔浸（渗）法　熔浸（渗）法是目前制造 W-Cu 系列电触头常用的方法。可以制得几乎无孔隙的触头，适于制造高 W 的 W-Cu、W-Ag、Mo-Ag 以及 WC-Ag、WC-Cu 等高压触头材料。

首先，将所需的 W 粉或添加有少量 Cu 粉的 W 粉压制成坯，并将熔渗金属铜与压坯叠置在一起。然后在还原气氛（如 H_2）或真空中，于高于铜的熔点的温度下进行烧结。在烧结过程中，依靠毛细管作用，使熔融的铜渗入 W 骨架。烧结和熔渗可分开进行，也可合为一个工序。但预先烧结骨架再熔渗的方式可获得较高强度的骨架，使触头更耐电弧烧损。熔渗密度一般为理论密度的 97%～98%，因为，烧结骨架中总存在极少量的封闭孔隙不能被熔渗金属填充，熔浸制品不可能完全致密。熔浸后还可经冷、热加工，进一步提高密度。含 W 量＜60%的材料塑性较好，可以冷加工，含 W 量＞60%的材料的加工温度应为 600～800℃。熔浸温度一般超过铜熔点 50～100℃。熔浸时，易熔金属可置于骨架的上部或下部，但置于下部对骨架内部气体的排出较有利，并可控制冷凝方向获得密度较高的制品。

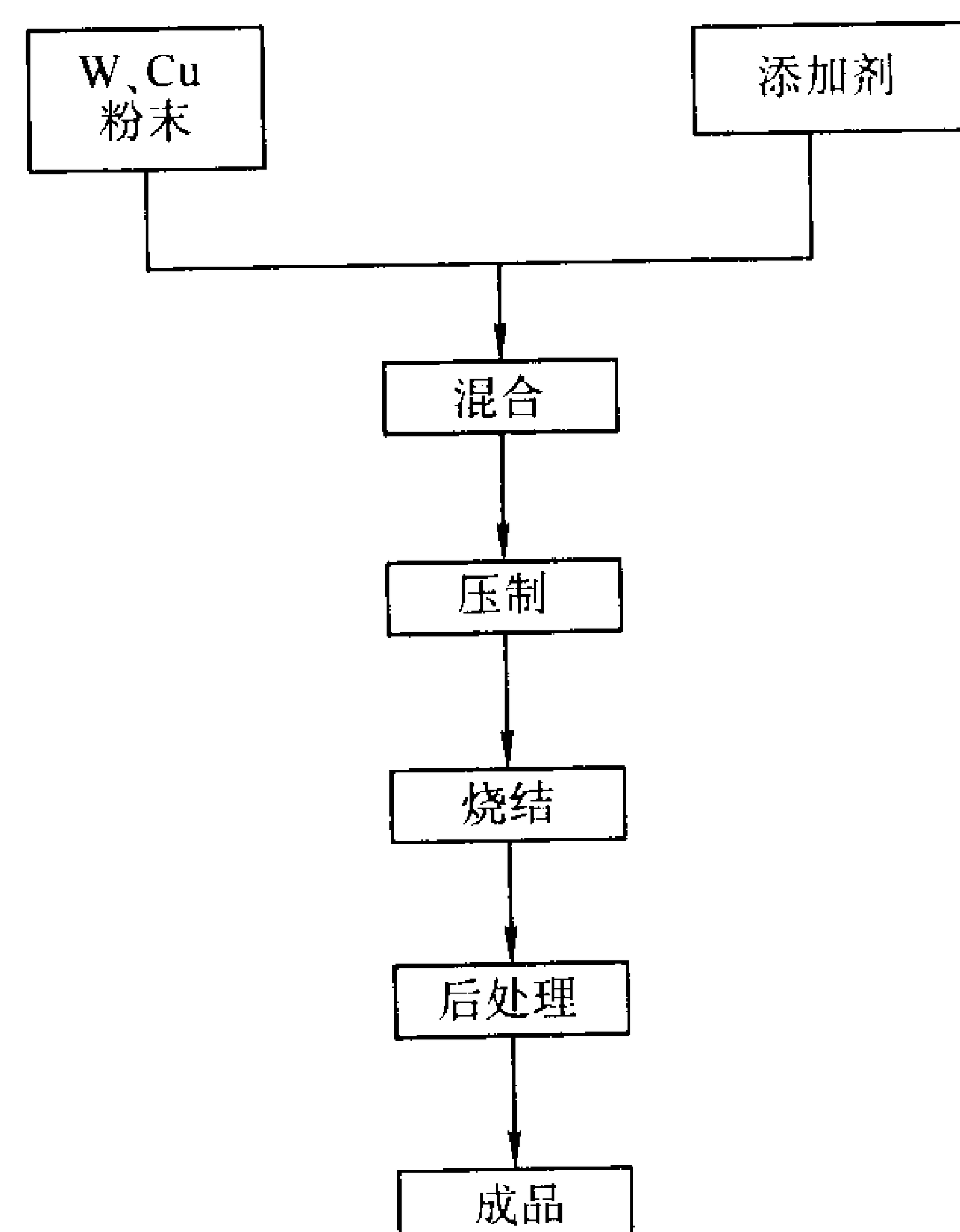


图 6.4-13　压制-烧结法制备 W-Cu 系电触头合金工艺流程

此外，采用熔浸（渗）法制备 W-Cu 系列电触头时应注意以下几点：①为了保证熔渗的效果，W 粉的粒度组成十分重要，这是制取良好钨骨架的关键。研究表明，选择粒度分布符合“高斯”曲线规律的钨粉（Fsss 粒度 7～10 μm）是比较合适的，因为由这种粉制得的钨骨架的烧结温度不高（＜2 000℃），所得的骨架本身具有良好的强度，渗铜效果很好，合金相对密度可达 99.5%以上。所得触头在运行过程中，耐电弧烧蚀性能好。②为了改善熔渗效果，一般在 W 粉中加入少量 Cu（2%～5%）做诱导金属，即将 W＋Cu 粉进行均匀混合，然后压制、熔渗，可以得到较好的熔渗效果。人们在研究中还发现若在 W 粉中加入少量 Ni 将得到更

好的熔渗效果。③熔渗用压坯的压制是十分关键的一环。为了达到理想的熔渗效果，必须根据有关经验公式计算出压坯的高度，保证压坯中有足够的连通孔隙。因此，在压制时首先要试制出特定的限制器，以保证压块的高度。④在 H_2 气保护下进行熔渗时，还应特别注意碳气氛的影响，即混合料中不能含有石墨粉，产品尽可能不与石墨舟接触等。熔浸（渗）法工艺流程参见图6.4-14。

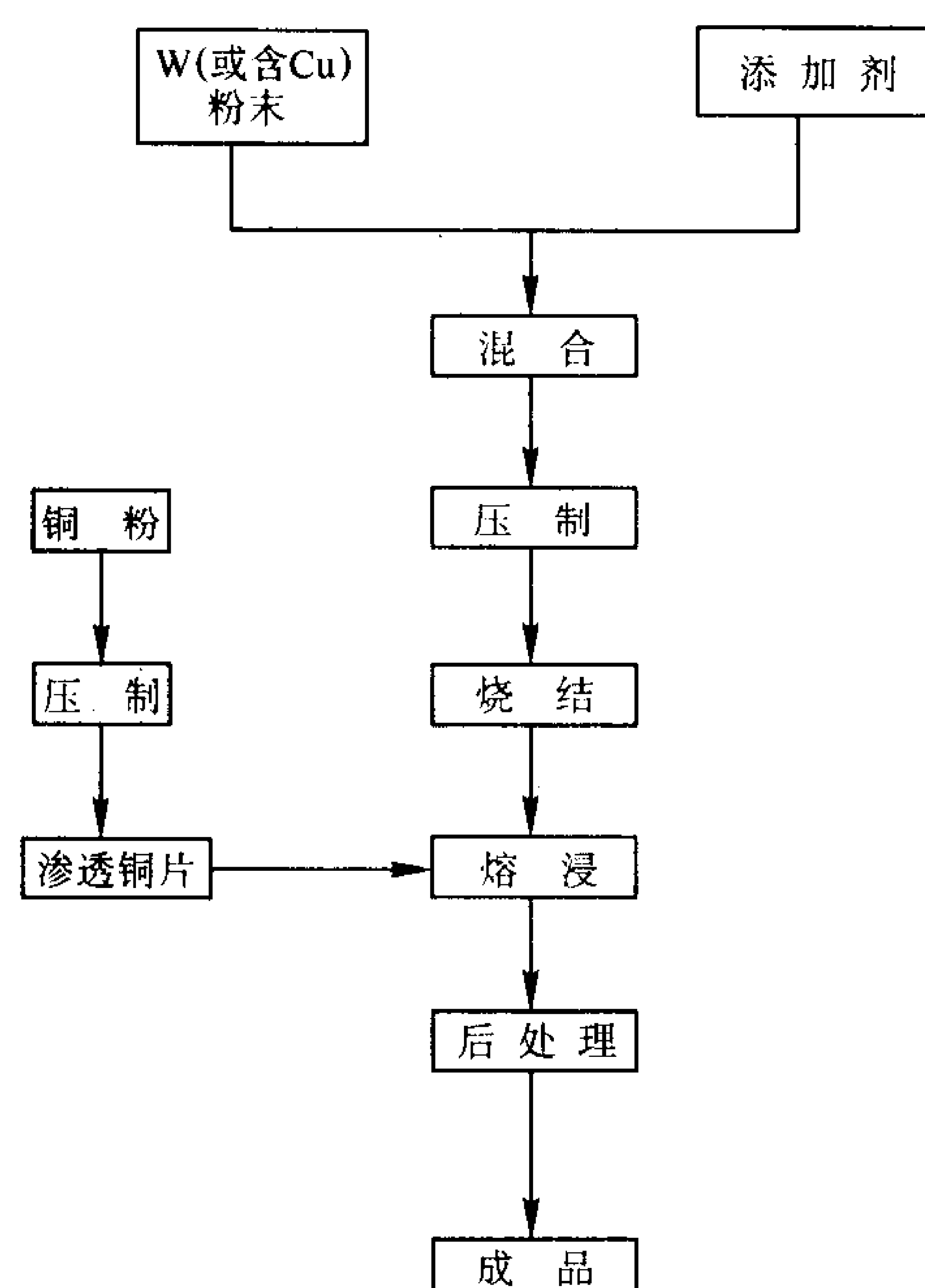


图6.4-14 熔浸（渗）法制备W-Cu系电触头合金工艺流程

(3) W-Cu合金致密化问题

如前所述，残余孔隙的存在对合金的某些物理-力学性能有着致命的影响。在许多应用场合，要求得到全致密的W-Cu复合材料。因此，W-Cu合金致密化是一个很重要的问题。而在常规熔渗、烧结条件下，复合材料的致密化过程受两种金属间互不溶解和低浸润特性影响。所以，其致密化速度和程度、组织结构分布和成分及尺寸的控制是该复合材料致密化过程的关键问题。采用活化烧结，氧化物共还原烧结，选择超细弥散粉末体系，采用高能球磨处理方法均可有效地加速致密化过程，提高致密化程度，获得弥散分布的两相分别连续的结构，并且可在较低温度下烧结，使成分和尺寸获得有效的控制。但是杂质的加入，对导电、导热特性是有害的。采用复压复烧、HIP技术、锤锻或冷、热轧制方法，已被证实为提高材料密度的有效方法。但是必须有足够的铜含量才可进行有效的延展性加工。

2.2.3 W-Ag系列电触头合金

据资料报道，全世界生产的银有25%用于电子和电工，其中绝大部分用于制造W-Ag电触头。W-Ag电触头合金由导电性高的银和难熔金属钨组成。金属钨和银之间只能形成假合金，因此，W-Ag合金呈现出钨的耐高温、高硬度、低膨胀系数和银的高导热导电性、好的塑性等优异综合性能。W-Ag假合金主要是用作电器行业中的交、直流接触器，断路器，继电器，起动器以及开关装置的电触头材料。W-Ag系列电触头是钨基电触头材料中常见的另一大类，属高、低压触头材料，耐电弧烧损、抗熔焊性好。其主要缺点是接触电阻不稳定。因此，近年来国外对W-Ag的研究，较多地放在改善其接触电阻方面。近期的研究表明，银钨触头接触电阻不稳定是由于触头在开断过程中，表面生成 WO_3、Ag_2WO_3 其他一些非导电性的化合物，以及银钨触头表面的钨逐渐增高等原因所致。解决途径可从两个方面进行。其一是材料成分组成，通过在银钨触头材料中添加金属镉、锌、镁、氧化铝及铁族元素来改善，其中以添加钴对改善银钨接触电阻的效果较显著，接触电阻值比原来的银钨合金低1/3~1/2，但磨损率增大，耐电弧腐蚀性能有所降低。另一方面是从制造工艺方法着手。银钨组分，钨粉粒度，制造方法对银钨触头性能都有影响。在高银含量的银钨合金中，钨含量越高，接触电阻越大，钨颗粒越粗，硬度越低，耐电弧腐蚀性越差。

对低钨银触头材料而言，不能仅靠提高压制压力来使产品致密，提高密度，因为当压制压力增大到一定程度后，制品烧结时出现膨胀。这是由于银粉内的气体在高温下膨胀，要排出体外，而孔隙却由于烧结而封闭，堵塞了气体出路，于是产生膨胀，使烧结件密度低于压坯密度。成形压力愈高，膨胀现象愈严重。银粉的烧结膨胀从400℃开始，在700℃附近出现一次高峰，当温度升至熔点附近时又发生显著的膨胀。因此，必须选择适当的压制压力和烧结温度来保证烧结产品的性能。采用压制－烧结－复压－复烧（退火）法制造W-Ag60复合材料，其工艺参数一般选择压制压力为250~300 MPa，烧结温度为850~900℃，复压压力为1 000 MPa。对高钨的银合金采用熔浸（渗）法。

(1) 合金成分比例及合金性能

W-Ag合金是由金属银和难熔金属钨组成。一般而言，银和钨可以按任意比例组合，银钨比例常见有70/30~20/80不等。W-Ag系列电触头合金的性能见表6.4-5。

表6.4-5 常见W-Ag系列电触头合金的性能

型号	密度 /g·cm⁻³	硬度 HB 软态	硬度 HB 硬态	硬度 HV 软态	硬度 HV 硬态	电阻率 /μΩ·cm	电导率 /%IACS	热导率 /W·(m·K)⁻¹
Ag-W30	11.8~12.2	55	80	55	83	2.3	73	339
Ag-W40	12.5~12.8	60	90	63	94	2.6	64	
Ag-W50	13.2~13.5	75	110	78	115	2.3~3.0	73~56	286
Ag-W60	14.0~14.4	95	135	99	141	2.8~3.3	60~50	
Ag-W65	14.5~14.9	110	155	115	161	3.4	50	
Ag-W70	14.7~15.1	120	175	125	183	3.5	48	
Ag-W75	15.4~15.8	137	195	140	200	3.2~3.7	52~45	222
Ag-W80	16.1~16.5	155	195	162	203	4.5	37	

(2) 制备方法

其制备方法与 W-Cu 系列电触头合金基本一致，也是采用粉末冶金工艺。一般来说低银高钨的 W-Ag 系列电触头，常采用压制－液相烧结法和熔渗法，特别是熔渗法，其工艺流程参见图 6.4-14；高银（含量 > 60%）低钨的 W-Ag 系列电触头，常采用压制－固相烧结－复压－复烧（退火）法。

此外，为了提高触头材料性能，近年来相继涌现出一些新工艺技术，如纤维强化法、等静压法、离子注入法、电弧熔炼法等。

2.2.4 WC-Cu 系列电触头合金

钨基合金电触头材料最常见的是前面介绍的两大类，即 W-Cu 系列电触头合金和 W-Ag 系列电触头合金。而 WC-Cu 系列电触头合金则少用，其主要用于小电流、高电压场合，作空气（真空）自动开关。这类材料综合了 Cu 的良好导电、导热性和 WC 的高熔点、高硬度和高耐磨性，而且抗熔焊性好，能经受强电弧腐蚀和分断大电流。其主要成分为 WC 和 Cu 组成，常用成分为 WC56-Cu44。

其制备方法与 W-Cu 系列电触头合金基本一致，只是用 WC 代替 W，多用熔渗法制造。将 WC 粉压制成骨架，在真空或纯氢中于 1 500℃左右烧结，然后在真空或纯氢中渗铜。WC 性脆且电阻率高，加入铜可大大改善材料力学强度和导电率。WC-Cu 系列电触头合金存在的缺点是，在使用时与上述二者一样，触头表面氧化生成氧化钨或钨酸盐膜，使接触电阻增高和温升增高。然而因 WC 比 W 稳定，氧化速率较慢，故比含 W 触头的抗氧化性好。由于 WC 的硬度比 W 高，因此，WC 含量高的触头较难加工。

3 硬质合金

3.1 概述

3.1.1 起源

20 世纪初，人们发现高速钢之所以具有突出的切削能力，是由于在金属基体中含有很硬的碳化物颗粒，其主要成分为碳化钨。后来在非常困难的情况下（需要2 000℃的温度）制备出由纯碳化钨组成的切削工具。但是这种切削工具很脆，远不能用于工业目的。1914 年，卡尔·施勒特（Karl Schröter）成功地解决了这个问题。他发现，如果将碳化钨粉与质量分数达 10%的铁、钴、镍之类金属混合，再把压制坯料在 1 500℃左右的温度下烧结，便可制得具有低孔隙度、高硬度和高强度的产品。经过几十年的发展，硬质合金生产成为一个完整独立的工业体系。目前，硬质合金已成为现代工业部门和新技术领域不可缺少的工具材料和结构材料，在国民经济中发挥着越来越重要的作用。

3.1.2 定义

硬质合金是指由一种或多种难熔金属的碳化物（如碳化钨、碳化钛等）作为硬质相，用金属粘结剂作为粘结相，经粉末冶金技术制造出来的材料。作为切削刀具用的硬质合金，常用的碳化物有碳化钨（WC）、碳化钛（TiC）、碳化钽（TaC）、碳化铌（NbC）等，常用的粘结剂有钴（Co）、镍（Ni）、铁（Fe）。硬质合金的强度主要取决于粘结剂的含量。由于硬质合金具有高强度、高硬度、耐磨损、耐腐蚀、耐高温和膨胀系数小等优点，因此在工业部门中得到了越来越广泛的应用，已成为最优良的工具材料之一。

3.1.3 分类及性能

硬质合金的品种很多，其分类主要有 2 种：①按使用条件，即被加工材料分类；②按成分分类。

(1) 根据被加工材料种类的分类

国际标准化组织（ISO）根据 ISO 513-1975（E）规定，切削用硬质合金按用途分为 P、K、M 3 类；P 类主要用于加工钢件，包括铸钢；K 类主要用于加工铸铁、非铁金属和非金属材料；M 类用于加工钢（包括奥氏体钢、锰钢等）及铸铁、非铁金属等。

各类硬质合金的详细用途及使用条件见表 6.4-6。在现代的被加工材料中，90% ~ 95%的材料可用 P 和 K 类硬质合金加工，其余 5% ~ 10%的材料可用 M 类硬质合金加工。

(2) 根据成分的分类

前苏联采用此法分类。我国常用硬质合金按其化学成分及用途可分为 3 类：

1) 钨钴类（WC-Co）硬质合金　硬质相是 WC，粘结相是 Co，其代号为 YG，相当于 ISO 标准的 K 类。

2) 钨钛钴类（WC-TiC-Co）硬质合金　硬质相除 WC 外，还加有 TiC，粘结相也是 Co，其代号为 YT，相当于 ISO 标准的 P 类。

3) 钨钛钽（铌）钴类（WC-TiC-TaC（NbC）-Co）硬质合金　这类硬质合金是在 YT 合金成分中添加 TaC（NbC）而成，其代号为 YW，相当于 ISO 标准的 M 类。

表 6.4-6　按国际标准化组织 ISO 513-1975（E）规定的切削用硬质合金的应用分类

类别		加工材料	使用条件
P	P01	钢，铸钢	精车，精镗。高切削速度，小切削截面，高尺寸精度和表面质量，工作时无振动
	P10	钢，铸钢	车削，仿形车，切螺纹及铣削。高切削速度，小或中等切削截面
	P20	钢，铸钢 长切屑可锻铸铁	车削，仿形车，铣削。中等切削速度，中等切削截面和小切削截面的刨削
	P30	钢，铸钢 长切屑可锻铸铁	车削，铣削，刨削。中等或低切削速度，中等或大切削截面可在不利条件下加工①
	P40	钢 有砂眼和缩孔的铸钢	车削，刨削，插削。低切削速度，在不利条件下①用大切削截面和大的切削角度加工，用于自动机床
	P50	钢 有砂眼和缩孔的中等或低抗拉强度的铸钢	用于要求高韧性硬质合金的工序：车削、刨削、插削。低切削速度，大切削截面，在不利条件下①可用大切削角度，用于自动机床

续表 6.4-6

类别		加工材料	使用条件
M	M10	钢，铸钢，锰钢 灰铸铁，合金铸铁	车削。中等和高切削速度，小或中等切削截面
	M20	钢，铸钢，奥氏体钢和锰钢，灰铸铁	车削，铣削。中等切削速度，中等切削截面
	M30	钢，铸钢，奥氏体钢，灰铸钢，高温合金	车削，铣削，刨削。中等切削速度，中等或大切削截面
	M40	软钢，低强度钢，非铁金属和轻合金	车削，切断。特别适于自动机床
K	K01	高硬度灰铸铁，肖氏硬度85以上的冷硬铸铁，高硅铝合金，淬硬钢，高耐磨塑料，硬纸版，陶瓷	车削，精车，镗削，铣削，刮削
	K10	HB220以上的灰铸铁，短切屑可锻铸铁，淬硬钢，硅铝合金，铜合金，塑料，玻璃，硬橡胶，硬纸版，瓷器，石材	车削，铣削，钻孔，镗削，拉削，刮削
	K20	HB220的灰铸铁，非铁金属：铜，黄铜，铝	车削，铣削，刨削，镗削，拉削。要求高韧性硬质合金的场合
	K30	低硬度灰铸铁，低强度钢，压缩木材	车削，铣削，刨削，插削。在不利条件下①加工并允许用大切削角度
	K40	软木或硬木，非铁金属	车削，铣削，刨削，插削。在不利条件下①加工并允许用大切削角度

① “不利条件”指原材料或零件形状呈难加工状态，包括：即铸造或锻造外皮，硬度不一致，切削深度不均，断续切削，工作时有振动等。

以上3类合金中，有些虽含有TiC、TaC、NbC等，但其主要成分是WC，故统称为WC基硬质合金。

国产常用硬质合金牌号、成分及性能见表6.4-7。

近些年来，随着生产的需要，出现了很多硬质合金新品种，例如：超细晶粒硬质合金，这是指碳化物晶粒的平均尺寸在1 μm以下的WC-Co硬质合金；表面涂层硬质合金，这是

表 6.4-7　国产常用硬质合金牌号、成分及性能

类别	牌号	化学成分/%				物理性能			力学性能					相应的ISO牌号
		WC	TiC	TaC（NbC）	Co	密度/g·cm^{-3}	导热系/W·(m·K)$^{-1}$	线胀系数 10^{-6} K^{-1}	硬度/HRA	抗弯强度/MPa	抗压强度/MPa	弹性模量/GPa	冲击韧性/kJ·m^{-2}	
WC + Co	YG3	97			3	14.9～15.3	87.9		91	1200		680～690		K01
	YG3X	96.5		<0.5	3	15.0～15.3		4.1	91.5	1 100	5 400～5 630			K01
	YG	94			6	14.6～15.0	79.6	4.5	89.5	1 450	4 600	630～640	约 30	K20
	YG6X	93.5		<0.5	6	14.6～15.0	79.6	4.4	91	1 400	4 700～5 100		约 20	K10
	YG8	92			8	14.5～14.9	75.4	4.5	89	1 500	4 470	600～610	约 40	K30
	YG8C	92			8	14.5～4.9	75.4	4.8	88	1 750	3 900		约 60	K30
WC + TaC（NbC）+ Co	YG6A	91		3	6	14.9～15.3			91.5	1 400				K10
	YG8N	91		1	8	14.5～14.9			89.5	1 500				K20 K30
WC + TiC + Co	YT30	66	30		4	9.3～9.7	20.9	7.0	92.5	900		400～410	3	P01
	YT15	79	15		6	11.0～11.7	33.5	6.51	91	1 150	3 900	520～530		P10
	YT14	78	14		8	11.2～12.0	33.5	6.21	90.5	1 200	4 200		7	P20
	YT5	85	5		10	12.5～13.2	62.8	6.06	89.5	1 400	4 600	590～600		P30
WC + TiC + TaC（NbC）+ Co	YW1	84	6	4	6	12.6～13.5			91.5	1 200				M10
	YW2	82	6	4	8	12.4～13.5			90.5	1 350				M20

一种在韧性较好的硬质合金基体上沉积一层几微米硬度高、耐磨性好的金属化合物如（TiC、TiN、Al_2O_3 等）的硬质合金；钢结硬质合金，这种硬质合金的硬质相仍是 WC 或 TiC，但粘结相不是 Co、Ni、Mo，而是工具钢、高速钢、不锈钢等，其代号为 YE。

3.1.4　应用

硬质合金的应用主要有 3 大领域，即切削刀具、矿用刀片和异型件；各类硬质合金因其成分和性能的不同，有着不同的应用领域。

（1）WC-Co 硬质合金

WC-Co（YG）类硬质合金主要用于加工铸铁、非铁金属和非金属材料。加工铸铁时，切屑呈崩碎块粒，刀具受冲击很大，切削力和切削热都集中在刀刃和刀尖附近。YG 类合金有较高的抗弯强度和冲击韧性（与 YT 类比较），可减小切削时的崩刃。同时，YG 类合金的导热性较好，有利于切削热从刀尖散走，降低刀尖温度，避免刀尖过热软化。加工非铁金属及其合金时，由于在熔化温度下金属及其合金不会与 WC 产生溶解或溶解速率非常慢，因此，YG 类合金能成功地加工非铁金属及其合金。YG 类合金的磨削性较好，可以磨出锐利的刃口，适于加工非铁金属和纤维复合材料。

YG 类硬质合金中含钴量较多时，其抗弯强度及冲击韧性均较好，特别是提高了疲劳强度，因此适于在受冲击和振动的条件下作粗加工用；含钴量较少时，其耐磨性和耐热性较高，适合于作连续切削的精加工用。当含钴量较少时，合金硬度较高，耐磨性也较好。

（2）WC-TiC-Co 硬质合金

WC-TiC-Co（YT）类硬质合金适于加工塑性材料如钢材。钢料由于加工时塑性变形很大，与刀具之间的摩擦剧烈，切削温度高。YT 类合金具有较高的硬度，特别是有较高的耐热性，在高温时的硬度和抗压强度比 YG 类合金高，抗氧化性能好。另外，在加工钢材时，YT 类合金有很高的耐磨性。YT 类硬质合金的导热性较差，切削时传入刀具的热量较少，大部分的热量集中在切屑中，切屑受强热后会发生软化，因而有利于切削过程的顺利进行。

YT 类硬质合中含钴量较多、含碳化钛较少时，抗弯强度较高，较能承受冲击，适于作粗切削加工用；含钴量较少、含碳化钛较多时，耐磨性及耐热性较好，适于精加工用。但含碳化钛愈高，其磨削性和焊接性能也愈差，刃磨及焊接时容易产生裂纹。

（3）WC-TaC（NbC）-Co 硬质合金

许多 WC-Co 硬质合金可以通过添加少量（0.5% ~ 3%）的 TaC、NbC、Cr_3C_2、VC、TiC、HfC 等碳化物来改进性能。这些碳化物的作用是细化晶粒，可使合金保持均匀的细晶结构而不发生明显再结晶；同时还可明显提高合金的硬度和耐磨性而不降低其韧性。此外，添加少量碳化物还可改进合金的高温性能，以及产生一层坚韧的自行补偿的氧化膜，该氧化膜能在切削某些金属及合金时抵抗粘结和扩散磨损。目前使用较多的是添加 TaC（NbC）和 Cr_3C_2。

这类硬质合金刀具，可顺利加工各种铸铁（包括特硬铸铁及合金铸铁）。含有 TaC（NbC）3% ~ 10% 的低钴硬质合金，可作为通用牌号。

（4）WC-TiC-TaC(NbC)-Co 硬质合金

在 WC-TiC-Co 硬质合金中加入适当的 TaC，可提高其抗弯强度（显著增加刀刃强度）、疲劳强度和冲击韧性，提高耐热性、高温硬度、高温强度和抗氧化能力，提高其耐磨性，增加抗月牙洼磨损和抗后刀面磨损能力。这类合金兼有 WC-TiC-Co 及 WC-TaC-Co 合金的大部分最佳性能，它既可用于加工钢料（主要用途），又可用于加工铸铁和非铁金属，故常被称为通用合金（代号 YW）。这类合金通常用于加工各种高合金钢、耐热合金和各种合金铸铁、特硬铸铁等难加工材料。如果适当提高含钴量，这类硬质合金便具有更高的强度和韧性，可用于对各种难加工材料的粗加工和断续切削。

上述不同牌号硬质合金的使用范围见表 6.4-8。

表 6.4-8　常用硬质合金的用途

牌号	使用性能	使用范围
YG3	属中晶粒合金，在 YG 类合金中，耐磨性仅次于 YG3X、YG6A，能使用较高的切削速度，对冲击和振动比较敏感	适于铸铁、非铁金属及其合金、非铁金属材料（橡皮、纤维、塑料、板岩、玻璃、石墨电极等）连续切削时的精车、半精车及精车螺纹
YG3X	属细晶粒合金，是 YG 类合金中耐磨性最好的一种，但冲击韧性较差	适于铸铁、非铁金属及其合金的精车、精镗等，亦可用于合金钢、淬硬钢及钨、钼材料的精加工
YG6	属中晶粒合金，耐磨性较高，但低于 YG6X、YG3X 及 YG3，可使用较 YG8 高的切削速度	适于铸铁、非铁金属及其合金、非金属材料连续切削时的粗车、间断切削时的半精车、精车、小端面精车、粗车螺纹、旋风车丝、连续端面的半精铣与精铣，孔的粗扩和精扩
YG6X	属细晶粒合金，其耐磨性较 YG6 高，而使用强度接近 YG6	适于冷硬铸铁、合金铸铁、耐热钢及合金钢的加工、亦适于普通铸铁的精加工，并可用于仪器仪表工业小型刀具及小模数滚刀
YG8	属中晶粒合金，使用强度较高，抗冲击和抗振动性能较 YG6 好，耐磨性和允许的切削速度较低	适于铸铁、非铁金属及其合金、非金属材料加工不中平整端面和间断切削时的粗车、粗刨、粗铣，一般孔和深孔的钻孔、扩孔
YG8C	属粗晶粒合金，使用强度较高，接近于 YG11	适于重载切削下的车刀、刨刀等
YG6A (YA6)	属细晶料合金，耐磨性和使用强度与 YG6X 相似	适于硬铸铁、灰铸铁、球磨铸铁、非铁金属及其合金、耐热合金钢的半精加工，亦可用于高锰钢、淬硬钢及合金钢的半精加工和精加工
YG8N	属中晶粒合金，其抗弯强度与 YG8 相同，而硬度和 YG6 相同，高温切削时热稳定性较好	适于硬铸铁、灰铸铁、球磨铸铁、白口铁及非铁金属的粗加工，亦适于不锈钢的粗加工和半精加工

续表 6.4-8

牌号	使用性能	使用范围
YT5	在 YT 类合金中，强度最高，抗冲击和抗振动性能最好，不易崩刀，但耐磨性较差	适于碳钢及合金钢，包括钢铸件、冲压件及铸件的表皮加工，以及不平整断面和间断切削时的粗车、粗刨、半精刨，不连续面的粗铣，钻孔等
YT14	使用强度高，抗冲击性能和抗振动性能好，但较 YT5 稍差，耐磨性及允许的切削速度较 YT5 高	适于在碳钢和合金钢加工中，不平整断面和连续切削时的粗车，间断切削时的半精车和精车，连续面的粗铣，铸孔的扩钻与粗扩
YT15	耐磨性优于 YT14，但抗冲击韧性较 YT14 差	适于碳钢和合金钢加工中，连续切削时的精车，半精车及精车，间断切削时的小断面精车，旋风车丝，连续面的半精铣与精铣，孔的粗扩与精扩
YT30	耐磨性及允许的切削速度较 YT15 高，但使用强度及冲击韧性较差，焊接及刃磨时极易产生裂纹	适于碳钢及合金钢的精加工，如小断面精车、精镗、精扩等
YW1	热稳定性较好，能承受一定的冲击负荷，通用性较好	适于耐热钢、高锰钢、不锈钢等难加工钢材的精加工，半精加工，也适于一般钢材的铸铁及非铁金属的精加工
YW2	耐磨性稍次于 YW1 合金，但使用强度较高，能承受较大的冲击负荷	适于耐热钢、高锰钢、不锈钢及高级合金钢等难加工钢材的精加工，半精加工，也适于一般钢材和铸铁及非铁金属的加工

3.2 硬质合金的制造工艺原理

硬质合金的生产工序长而复杂，几乎其中的每个因素都对合金的性能有着举足轻重的影响。在许多方面，这些工艺是硬质合金工业中所特有的。

硬质合金的生产阶段主要是：金属钨粉的生产，碳化钨的制备，复式碳化物和其他碳化物的制备，同钴混合制取混合料、压制、预烧、成形加工、烧结。其生产流程见图 6.4-15。

3.2.1 粉末原料的制备

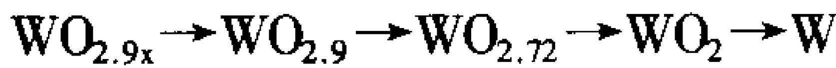
硬质合金生产用的原料，主要有钨粉或三氧化钨、二氧化钛、钽（铌）粉或五氧化二钽（铌）、钴粉或氧化钴和炭黑等。在硬质合金生产中，一般需要制取碳化钨、碳化钛、碳化钽、碳化铌和金属钴粉等。

（1）钨粉

目前，制备钨粉的方法有三氧化钨氢还原、蓝色氧化钨还原等方法。所制得的钨粉的规格如表 6.4-9 所示，图 6.4-16 列出了制得的钨粉照片。

1）三氧化钨氢还原　三氧化钨氢还原目前可分为一次（直接）还原法和二次还原法。一次还原就是直接将三氧化钨还原成金属钨，二次还原是首先将三氧化钨转变为褐色氧化钨（WO_2），然后进一步把褐色氧化钨还原成金属钨。

钨氧化物还原机理的研究表明，钨氧化物还原成金属钨的过程经历不同的反应转变阶段，即：



$$WO_{2.9x} \rightarrow WO_{2.9} \rightarrow WO_{2.72} \rightarrow WO_2 \rightarrow W$$

在这些转变阶段中，物料不仅颜色发生变化，而且晶体形态也发生复杂的变化。这些变化是通过化学气相迁移来实现的。在这些变化过程中，所有中间相均可生成具有较为完整小晶面的晶体。

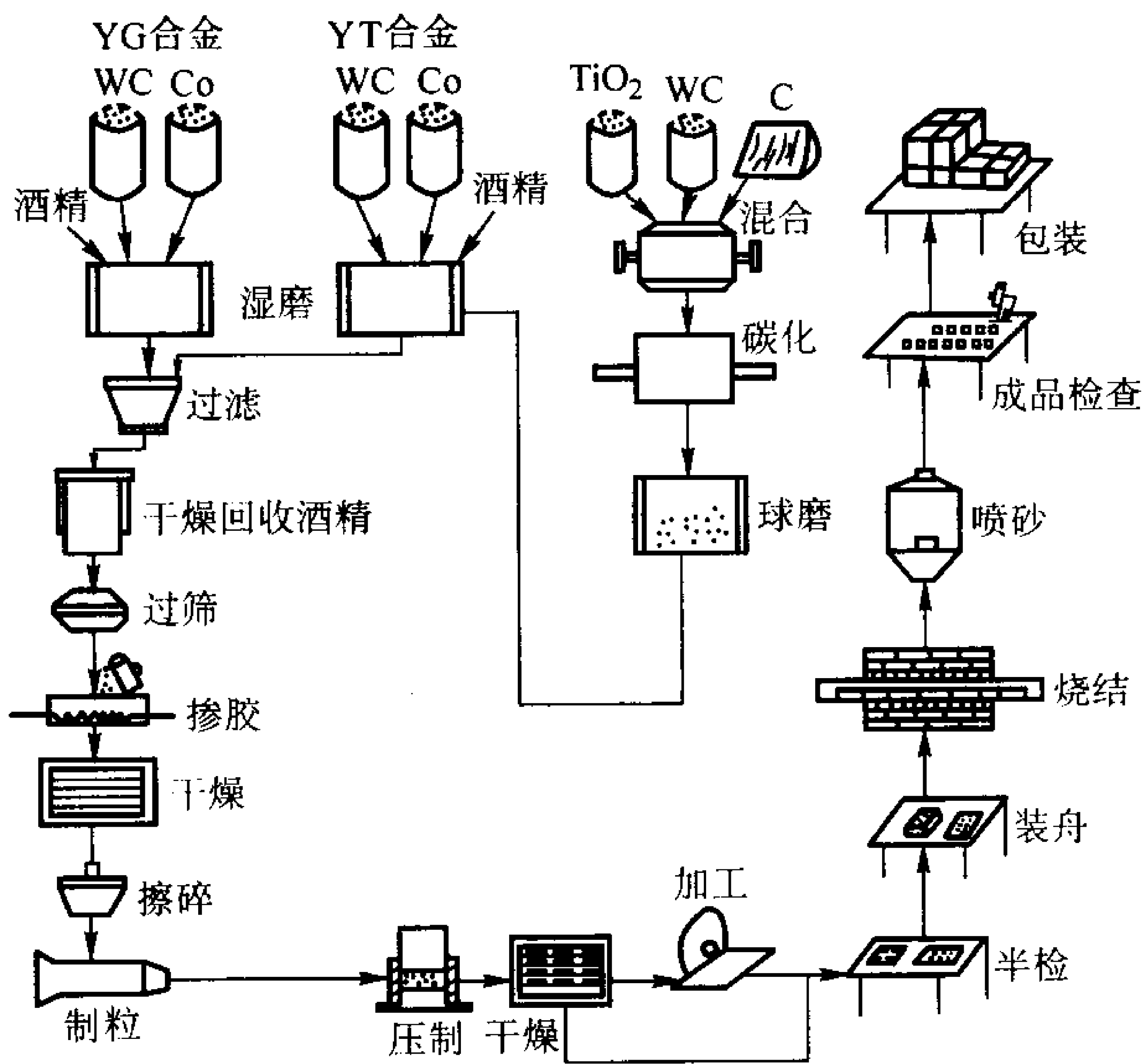


图 6.4-15　硬质合金生产工艺流程

表 6.4-9　金属钨粉的规格和成分

名称	粒度/μm	元素含量（质量分数）/%							
		O_2	Fe	Ca	C	Mo	Ni	Si	W
超细	<1.0	0.20	0.03	0.005	0.01	0.2	0.005	0.01	≥99.5
细	1~3	0.15	0.03	0.005	0.01	0.2	0.005	0.01	≥99.5
中	3~6	0.10	0.03	0.005	0.01	0.2	0.005	0.01	≥99.5
中粗	8~12	0.08	0.03	0.005	0.01	0.2	0.005	0.01	≥99.5
特粗	≥15	0.08	0.03	0.005	0.01	0.2	0.005	0.01	≥99.5

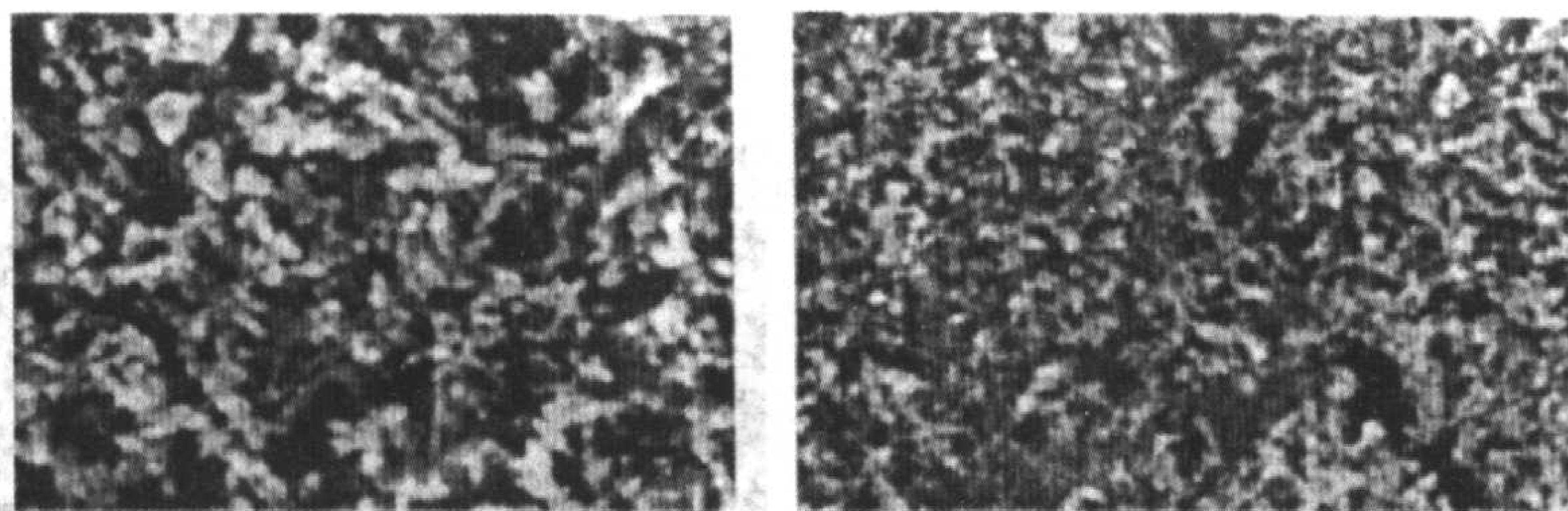


图 6.4-16 型号为 FW06 的钨粉照片

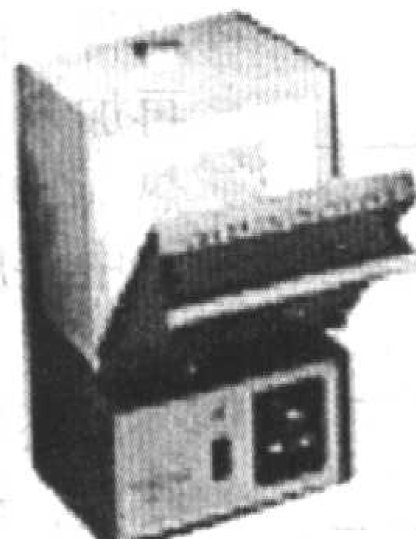
在钨氧化物还原过程中，除微量杂质对钨粉特性的影响外，还原工艺条件对钨粉的质量起着决定性的作用。其中，还原温度是影响与决定钨粉粒度的关键，必须根据粉末颗粒长大的机理，严格控制还原炉内各带的温度，并结合对钨粉的不同粒度要求，采用不同的还原温度和升温速率。为了制取优质钨粉，同时必须使用高纯氢气，因为氢气纯度越高，在还原过程中粒度及其分布越容易控制，生产的钨粉质量越好。因此为了制取符合技术要求的各种类型的粉末，必须选择优良原料，同时严格控制工艺条件。

2）蓝色氧化钨还原　工业用蓝色氧化钨（TBO）是一种由多种钨化合物组成的粉末状混合物。一般是由铵钨青铜（ATB）、氢钨青铜（HTB）、三氧化钨、β-氧化钨（$WO_{2.9}$）和γ-氧化钨（$WO_{2.72}$）混合组成。其表观颜色随氧指数（O/W）从2.72到3.0由紫色向黄色连续变化。其特点是表面多裂隙、易于还原，而且容易控制粒度。这种粉末特别适用于制取较细的钨粉。

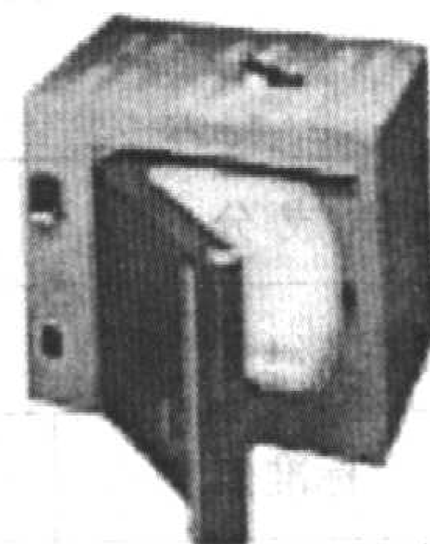
采用还原法将蓝色氧化钨制成金属钨粉的方法有碳还原法、含碳气体还原法、分解氨气还原法和氢气还原法等，其中应用最广的为氢气还原法。以蓝色氧化钨为原料制取钨粉时，影响钨粉质量的因素有装舟量、推舟速度、氢气流量等。采用的设备有四管马弗炉、多管炉和回转炉等，见图6.4-17。



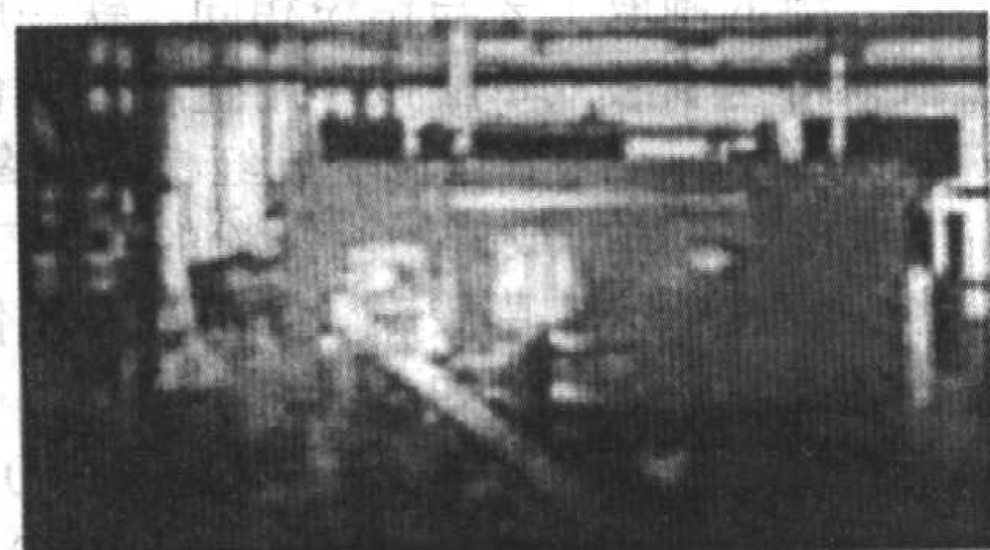
高温马弗炉



台式马弗炉



大容量马弗炉



80kW单管回转炉



200 kW双管回转炉

图 6.4-17 生产中采用的马弗炉和回转炉

（2）碳化钨

碳化钨形成的总化学反应是 W + C = WC。钨粉碳化过程是通过含碳的气体来进行的，即是一气相反应。通常都是采用金属钨粉和固体碳（炭黑或石墨）来制取碳化钨。如果在有氢气的情况下进行碳化时，则发生如下的反应：



$$2C + H_2 = C_2H_2 \qquad 2W + C_2H_2 = 2WC + H_2$$

如果在 CO_2 气氛中进行，碳化将按如下反应进行：



$$C + CO_2 = 2\ CO \qquad 2\ CO + W = WC + CO_2$$

碳化温度一般为1 300～1 800℃。

影响碳化钨粒度的因素很多，其中主要的是钨粉原始颗粒的大小。一般地，钨粉颗粒越粗，所得到的碳化钨颗粒也越粗。钨粉的表面状态、混合料中的碳含量对碳化钨的粒度也有一定的影响，而碳化温度对碳化钨颗粒大小的影响并不显著，特别是对于粗颗粒的钨粉，提高碳化温度几乎不使碳化钨的颗粒长大。图6.4-18所示为制得的碳化钨粉照片，而YG3的原料混合粉的形貌和工艺性能以及合金性能列入表6.4-10。

（3）复式碳化物

在制造钛钨钴合金时，碳化钛通常以TiC-WC固溶体（复式碳化物）的形式加入，其原因是：工业碳化钛一般均含有较多的氧（还有氮），并且TiC与TiO的晶格类型相同，晶格常数相近，因而很容易形成连续固溶体。如果碳化钛直接加入合金混合料中，在合金烧结时形成TiC-WC固溶体，便会由于碳原子置换TiC晶格中的氧原子和氮原子而析出CO和 N_2 气体，阻碍合金的正常收缩，增加合金的孔隙度。但是，预先制取TiC-WC复式碳化物，可以在很大程度上排除TiC晶格中的氧和氮，将有利于合金的烧结，保证合金的质量。

制取TiC-WC复式碳化物的方法有如下几种：

1）用三氧化钨、二氧化钛和炭黑的混合料在1 700～2 000℃温度下于氢气中进行碳化，直接制取TiC-WC固溶体。

采用这种方法时，由于三氧化钨、二氧化钛和炭黑的体积大，因此不能有效利用炉子的工作空间。所制得复式碳化物的游离碳较高，而且容易产生“黑心”。

2）分别制出碳化钨和碳化钛，然后在1 600～1 800℃温

度下于氢气中制取。

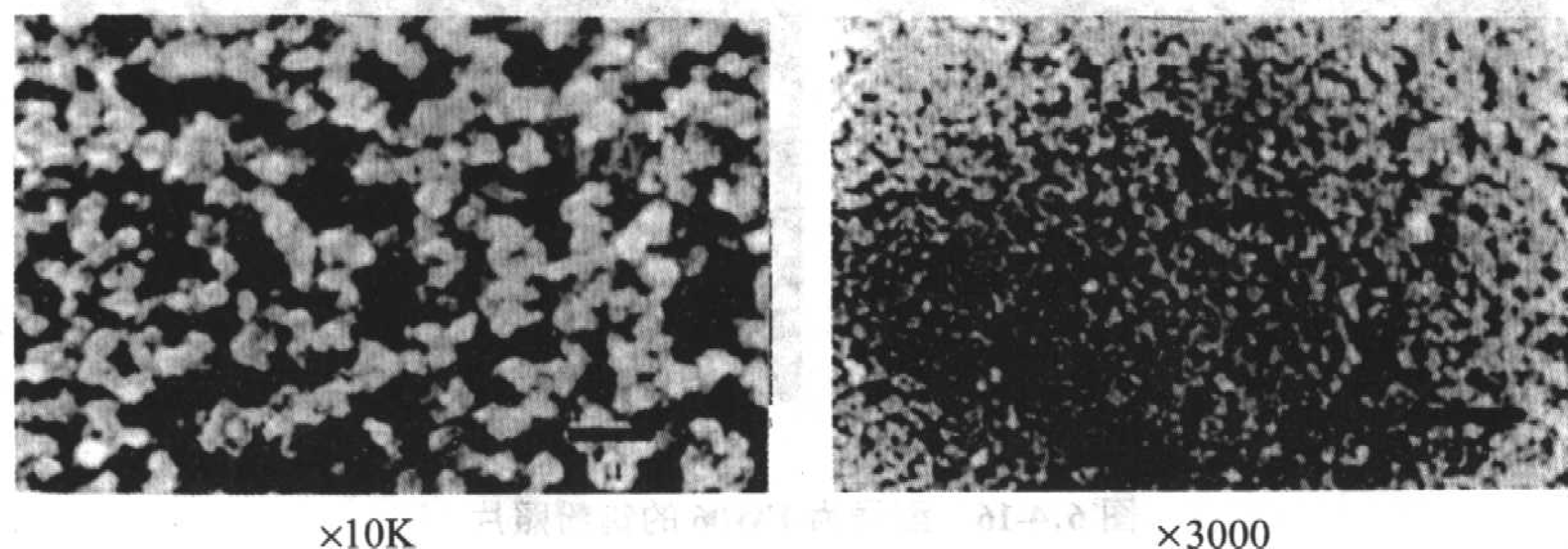
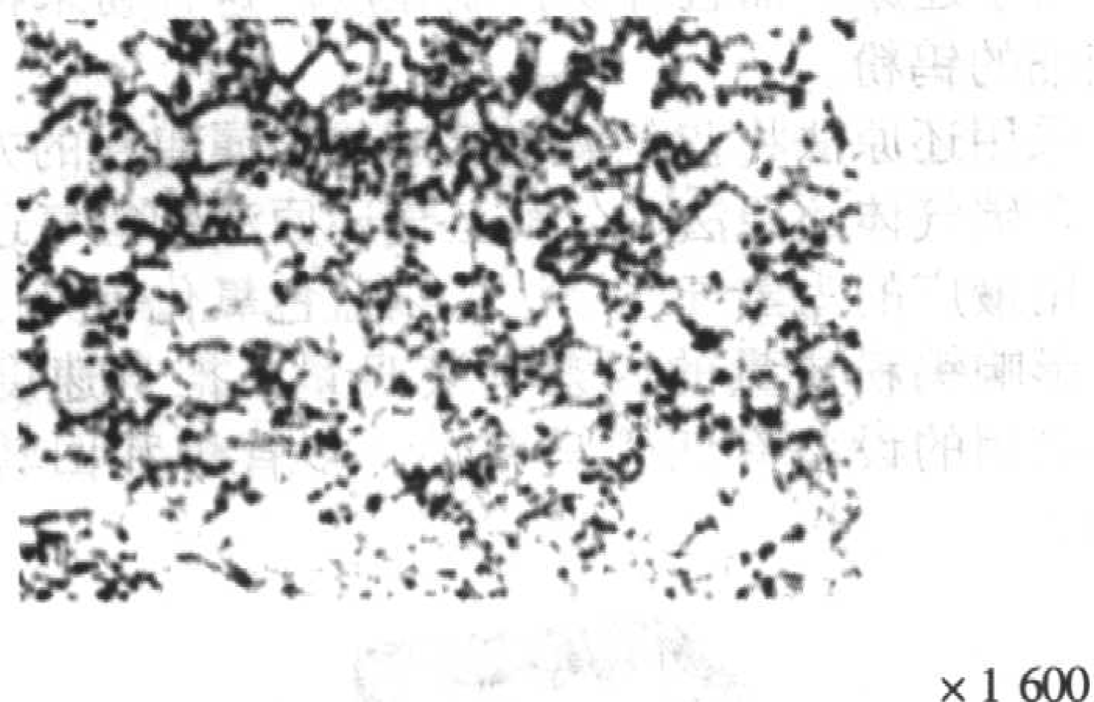


图 6.4-18　型号为 FWC06 的碳化钨粉照片

表 6.4-10　YG3 粉末的形貌、工艺性能和合金性能



×1 600

化学成分		
WC-3% Co		
	标准值	典型值
粉末性能		
霍尔流速/S·(25 mL)$^{-1}$	—	32
松装密度/g·cm^{-3}	—	3.24
工艺过程		
氢气烧结/℃	1 400 ~ 1 410	1 400
线收缩率/%	16 ~ 18	16.7
硬质合金性能		
硬度 HRA	≥90.5	90.8
密度/g·cm^{-3}	15 ~ 15.4	15.2
孔隙度	A04B04C02	A02B02C00
矫顽磁力/kA·m^{-1}	16.0 ~ 20.0	18
磁饱和/%	2.2 ~ 3.2	2.7
抗弯强度/MPa	≥1 300	1 700

用这种方法需要分别制出碳化钨和碳化钛，因此工序较多，而且用一般生产方法又不易制得纯度较高的碳化钛。同时，为了加快固溶体的形成，必须预先将碳化钨和碳化钛磨细，容易引入杂质。

3）预先制取钨粉，然后与二氧化钛和炭黑在 1 700 ~ 2 000℃温度下于氢气中制取。

这种方法虽然可以省去制造碳化钨的工序，但化学成分和质量难于控制。

4）预先制取碳化钨，然后与二氧化钛、炭黑在 1 700 ~ 2 300℃温度下于氢气中制取。

这种方法目前在生产中广泛采用，其优点是：当形成细小和活性高的碳化钛颗粒后，碳化钨便以极高的速率溶解于碳化钛而生成稳定的 TiC-WC 固溶体，因此质量稳定，而且生产效率也较高。

(4) 钴、铁和镍粉

制造硬质合金的钴粉，一般以还原氧化钴（草酸钴焙烧而得）的方法制取。其过程是：用硝酸将钴溶解成硝酸钴，再加入草酸或草酸铵沉淀出草酸钴（粉红色），将草酸钴加热（200℃左右）使其转变成氧化钴（黑色），经过筛后在氢气中还原即得钴粉（金属灰色），还原反应如下：



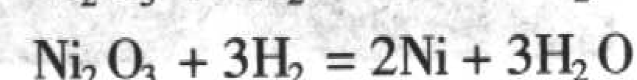
$$Co_3O_4 + 4H_2 = 3Co + 4H_2O$$

还原温度为 500 ~ 600℃，温度过高会使粉末颗粒长大和结块，还原不完全可进行重新还原。重新还原时的温度可适当降低，约为 420 ~ 460℃。

铁、镍的制取工艺与钴粉相同。铁一般是用盐酸先制成氯化铁，再与草酸或草酸铵作用生成深黄色的草酸铁，将草酸铁加热（180 ~ 200℃）转变成红棕色的氧化铁，氧化铁在 600 ~ 650℃还原后即成铁粉。镍粉的制取工艺与钴粉完全相同，也是经过硝酸 – 草酸镍（绿色）– 氧化镍（黑色）– 镍的过程。还原反应分别如下：



$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$$



$$Ni_2O_3 + 3H_2 = 2Ni + 3H_2O$$

(5) 混合料的制备

制备混合料的目的，在于使碳化物和粘结金属粉末混合均匀，并且使它们进一步磨细。硬质合金成品的性能，在很大程度上取决于混合料的制备方法。

球磨机是制备混合料的主要设备。球磨的各项工艺参数对混合料的质量有着明显的影响，图 6.4-19 示出了两种不同类型的球磨机。为了获得最佳球磨效果，球磨时的参数应选择如下：

1）球磨机的转速必须接近 60% 的临界转速：

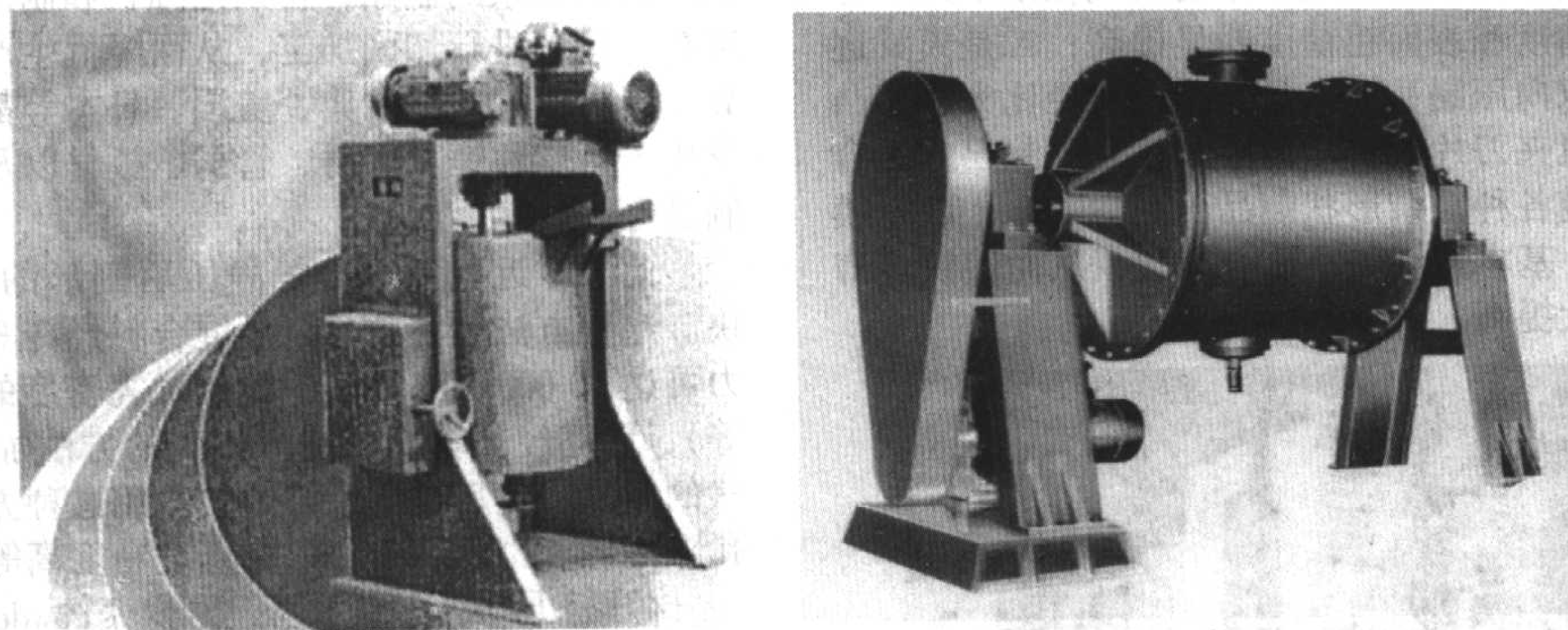
$$N_{临界} = \frac{42.2}{\sqrt{D}}$$

式中，D 为球磨筒的直径，m。

2）加入适量的液体介质。常用的液体介质有酒精、苯、丙酮等。

3）研磨球常用硬质合金球，球料比在 2.5:1 ~ 5:1 之间，球的直径一般为 ϕ5 ~ 10 mm。装料量在 40% ~ 60% 时为宜。

4）球磨时间的长短对球磨效果有很大的影响，在一定范围内，球磨时间越长，混合得越均匀，颗粒也越细。对于一般晶粒合金的球磨时间约为 1 ~ 2 昼夜，对于细晶粒合金可增加到 3 昼夜，甚至更长些。



(a) LQM300型立式球磨机　　(b) WQM500系列卧式球磨机

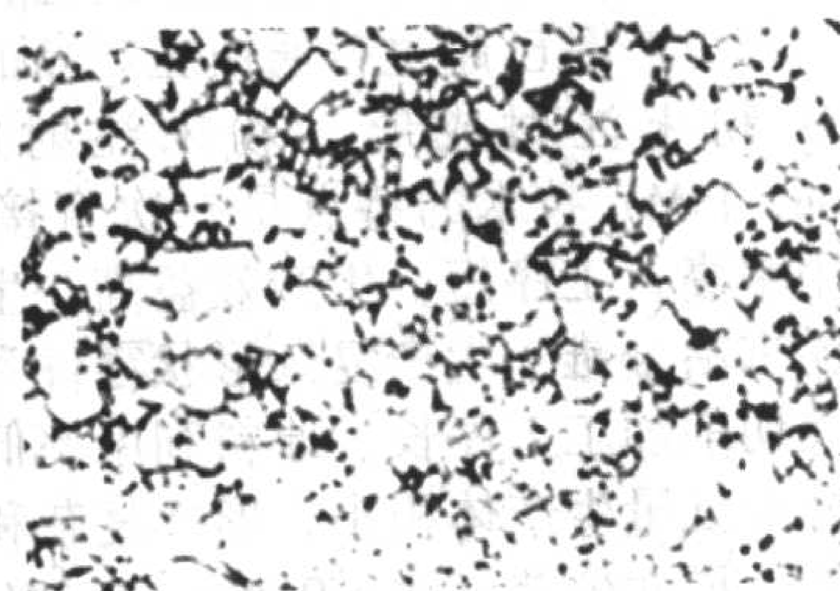
图 6.4-19 两种不同类型的球磨机

表 6.4-11 混合料的技术条件

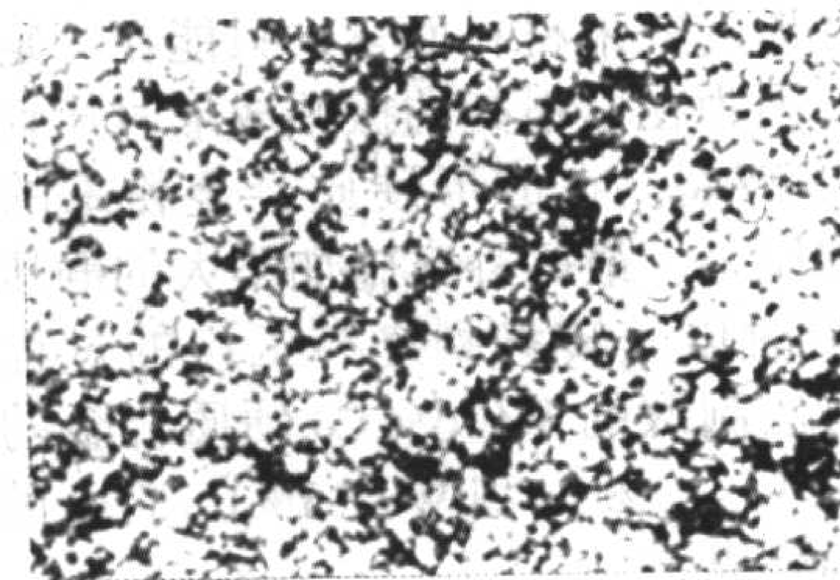
用于制造合金的牌号	总碳/%	游离碳/% <	钛/%	钴/%	铁/% <	氧/% <
YG3	大于5.50	0.10	—	2.8~3.3	—	0.5
YG4C	大于5.50	0.10	—	3.9~4.3	—	0.5
YG6，YG6X	大于5.40	0.10	—	5.7~6.2	—	0.5
YG8	大于5.30	0.10	—	7.5~8.2	—	0.5
YG11	大于5.10	0.10	—	11.0~12.0	—	0.7
YG15	大于5.00	0.10	—	14.0~15.0	—	0.7
YT5	6.00~6.40	0.15	4.7~5.3	8.9~9.3	0.5	0.5
YT5-7	6.00~6.40	0.15	4.7~5.3	6.7~7.3	0.5	0.5
YT14	7.10~7.60	0.25	11.0~11.6	7.7~8.3	0.5	0.5
YT15	7.30~7.80	0.25	12.0~13.0	5.5~6.3	0.5	0.5
YT30	8.90~9.30	0.25	21.0~23.0	4.1~4.5	0.5	0.5

球磨后的混合料需符合表6.4-11的要求。

图6.4-20列出了WC-3%Co粉末及WC-3Co-0.5TaC粉末的照片。



(a)



(b)

图 6.4-20 WC-3%Co的粉末照片（a）和WC-3Co-0.5TaC的粉末照片（b）

3.2.2 硬质合金的成形技术

硬质合金是典型的粉末冶金制品，而成形又是粉末冶金的最基本的工序之一。硬质合金成形的基本目的和要求大致有以下几点：

使粉末结合成一体，并尽可能地使其达到最终制品所要求的形状；

使成形后的压坯具有一定的强度，以便运送到下道工序加工；

尽量使压坯各部位的密度均匀，以免烧结时造成不均匀的收缩、弯曲或裂纹。

(1) 压制前的粒料准备

硬质合金的主要组成部分钨、钛或钽等金属的碳化物是一些既硬而又无延展性的粉末，压制这些脆性粉末时，由于粉末相互之间和粉末与模壁之间的巨大摩擦阻力，会阻碍粉末的进一步压实，降低压坯的强度和密度的均匀性。为了减少压制时的摩擦阻力，提高这种粉末的压制性能，往往需要在粉末中添加一些润滑剂。常用的润滑剂有汽油合成橡胶溶液、汽油石蜡溶液、酒精甘油溶液、酒精乙二醇溶液等。

采用自动压力机压制时，擦碎的料粒必须进行制粒。自动压制时压坯的重量是依靠模腔的容积来控制的。经过制粒，可以使料粒变为比较均匀的球状颗粒，改善料粒的流动性，使料粒易于均匀地流入模腔，并保证每个压坯重量的一致性。图6.4-21为精密全自动压力机。

(2) 压制与成形

1) 普通模压成形　模压成形仍是目前硬质合金生产中所采用的主要成形方法。由于这种方法成形比较简单，适应范围广和适用于大批量生产，广泛受到研究人员和生产人员的重视，因而在模压成形设备和工具方面都取得了很大的进展，以致使以前某些不能用模压法成形的制品能用模压法成形。

现代的先进压力机大都实现了高精度、高速度和自动化，装备有自动拣制品的机械手和自动监控装置。而模压成

形的主要工具-模具也在不断改进，主要表现在以下几个方面：一是模具尺寸精度和表面粗糙度明显提高；二是模具逐渐由单向压制转为双向压制，可满足长或高直径比大、带凸肩的制品以及双面机夹刀片压制的需要；三是研制出的组合模具日益增多以适应各种复杂形状制品压制的需要；四是模具（包括上下模冲）基本实现了硬质合金化，从而使模具寿命和压坯精度都大大提高。

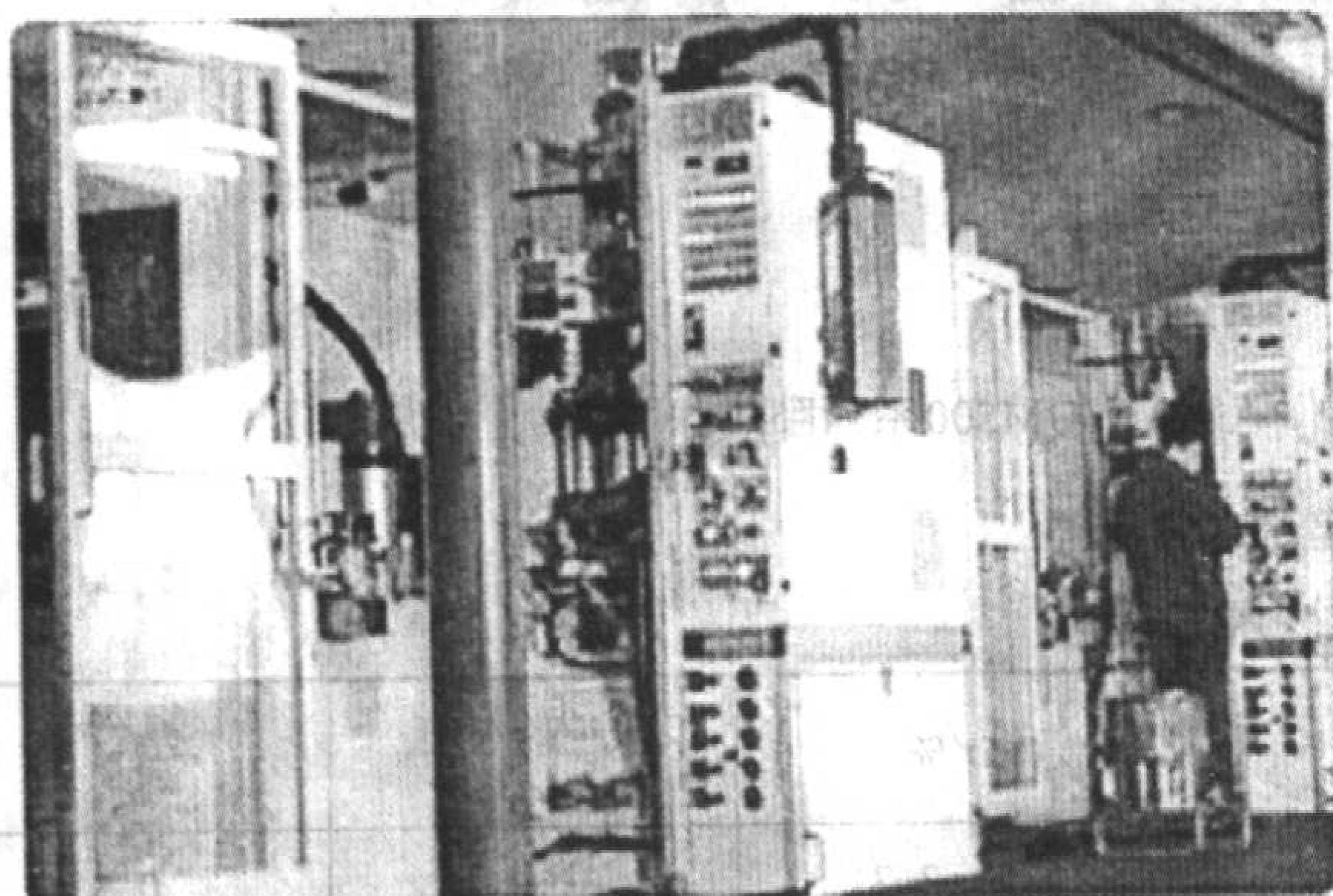


图 6.4-21 精密全自动压力机

2) 振动压制成形 振动压制成形（Vibrating Molding，VM）的主要特点是可大幅度降低压制压力。获得比普通模压成形时更加均匀的压坯的密度分布，制造形状复杂的制品等。

在振动成形时，为了提高制品密度，粉末中通常加入表面活性润滑剂（甘油、油酸等）。在用这种方法成形时，决定压坯密度的工艺因素是每次振动时产生的最大力。振动力的大小主要取决于振幅，而且压坯的密度随着振动力的增大而提高。由于压坯密度与振动量无关，因此振动成形宜于在低频率（50~200 Hz）下进行，为此可采用机械振动器和电磁振动器。

对于不产生塑性变形的粉末材料而言，只能在一定的振幅下产生有效的压实，因为在以很高的振幅成形时压坯内部会产生裂纹而导致压坯破裂。在成形硬质合金粉末的情况下，为了制取较致密的压坯，最好补充施加不大的静压。这也可以防止压坯在脱模时以及转移到烧结工序的过程中损坏。用振动压制成形方法制取的 WC-6%Co 硬质合金的密度如表 6.4-12。振动成形 WC-12%Co 和 WC-15%Co 合金的矿山刀片时也取得了良好的效果。

表 6.4-12 振动成形烧结前后的 WC-6%Co 合金毛坯前密度

振动频率/Hz	压力/kPa	密度/g·cm^{-3}		振动频率/Hz	压力/kPa	密度/g·cm^{-3}	
		烧结前	烧结后			烧结前	烧结后
50	31	6.70	14.8	150	62	7.15	15.0
100	31	6.95	14.9	50	24	7.46	15.2
150	31	7.00	14.9	100	24	7.47	15.2
50	62	7.08	14.0	150	24	7.45	15.2
100	62	6.82	15.0				

3) 冷等静压成形 冷等静压成形（Cold Isostatic Pressing，CIP）是将硬质合金混合料装入天然橡胶、聚氯乙烯等薄膜制的包套中，密封后放入高压容器内施加以均衡的液体压力。这种成形方法的主要特点是可制取几乎接近于成品尺寸的制品，加工量小；制品成形率高且密度均匀，烧结后可获得接近理论密度的制品；可以低廉的模具费用和加工费用制取形状复杂的制品，特别是细长和制品和大制品；压坯强度高，足以进行切削加工，从而降低生产成本等。因此，世界上不少国家，如瑞典、美国、日本等都在进行研究，并广泛用于生产顶锤、棒材、管材、板材以及各种难成形的异形制品等。

此外，近些年来冷等静压后割形的方法在国外发展很快。这种方法是将硬质合金混合料经冷等静压机（其成形压力可达 10 000 MPa 以上）压制成高密度的压坯（板坯、棒坯等），压坯经预烧后用切削加工的方法加工成各种所需要形状的制品，然后进行最终烧结。用这种方法制得的制品具有孔隙度低、密度均匀、质量好、精度高等优点。

4) 挤压成形 挤压成形（Powder Extrusion Molding，PEM）工艺是在压力作用下，使添加增塑剂的粉末混合料，从具有一定形状的挤压嘴中挤出成形成长条状制品的一种工艺方法。用粉末挤压成形技术可生产等断面而长度不受限制的管、线、棒等异形件。生产出的制品其组织结构均匀，形状接近最终制品的形状。硬质合金混合料挤压工艺进展的特点是不断采用新型增塑剂，使其日益复杂化。早期主要以石蜡作增塑剂，目前则采用合成树脂、塑料、橡胶、淀粉、甲基乙醇以及其它合成增塑剂等。例如，美国通用电气公司使用淀粉、阿拉伯橡胶和合成树脂；德国采用加入量为 48%~59%（体积分数）的地蜡、硬石蜡和石蜡油的混合物；有的厂家还在增塑剂中加入表面活性物质。

在硬质合金混合料挤压过程中，工艺的控制很重要。在挤压时，挤压嘴要保持一定的温度，挤压速度要适当控制。此外，由于挤压制品中含有大量增塑剂，因此脱蜡（脂）温度和速率必须严格控制，以免产生变形和裂纹。脱蜡（脂）最好在氢气中进行，其温度一般控制在 300℃以下，以缓慢升温为宜。

近 20 年来，硬质合金混合料挤压技术，无论在挤压工艺还是挤压设备方面均取得了很大的进展，国外已发展到相当高的水平，能提供的挤压制品的品种日益增多，质量不断提高，部分产品已超过普通模压产品的质量指标。

5) 粉末注射成形 粉末注射成形（Powder Injection Molding，PIM）技术的特点是一次直接成形近终形制品，材料利用率高，工序短，生产效益高，生产成本低。它克服了传统粉末冶金难于生产复杂形状零件和精密铸件中所存的偏析以及切削加工工序长、原料利用率低、成本高等缺点，特别适合大批量生产体积小、形状复杂和材质难切削加工的异型零件。尺寸公差可达 ±0.1%~0.3%。由于这种方法为硬质合金提供成形复杂形状制品的巨大潜力而受到人们的重视，并开展了广泛的研究，目前它已被认为是一种很有发展前景的方法。

目前用硬质合金 PIM 工艺成功生产的制品包括硬质合金刀具、微形钻头、离心器、喷嘴、各种泵用零件、活塞、过滤器、各种体育用品、纺织机械用导线器等。近年来人们直接利用 PIM 制品的美学价值，生产了高尔夫球头、表带、表壳等制品。

6) 压注成形 压注成形（Pressure Injection Molding）是用压缩空气将浓粉浆压入模腔来成形的方法。从理论上，它可以使任何复杂形状的密闭容器内的任何一点的压力相等，即粉末的的密度相等。因此，它可以生产各种复杂形状的制品。而且，该方法操作简便，生产效率高。硬质合金手表壳多半是用这种方法成形的。据报道，压注成形工艺在美国、俄罗斯和瑞士等国已实现产业化。

除了上述几种成形方法外，还有粉末轧制成形、冲击成形、增塑毛坯成形、热扭成形等。

3.2.3 硬质合金的烧结原理

烧结是粉末冶金制品生产中重要的工序之一，其目的是

使制品强化，以达到最终要求的物理－力学性能，图 6.4-22 为真空气压烧结炉。

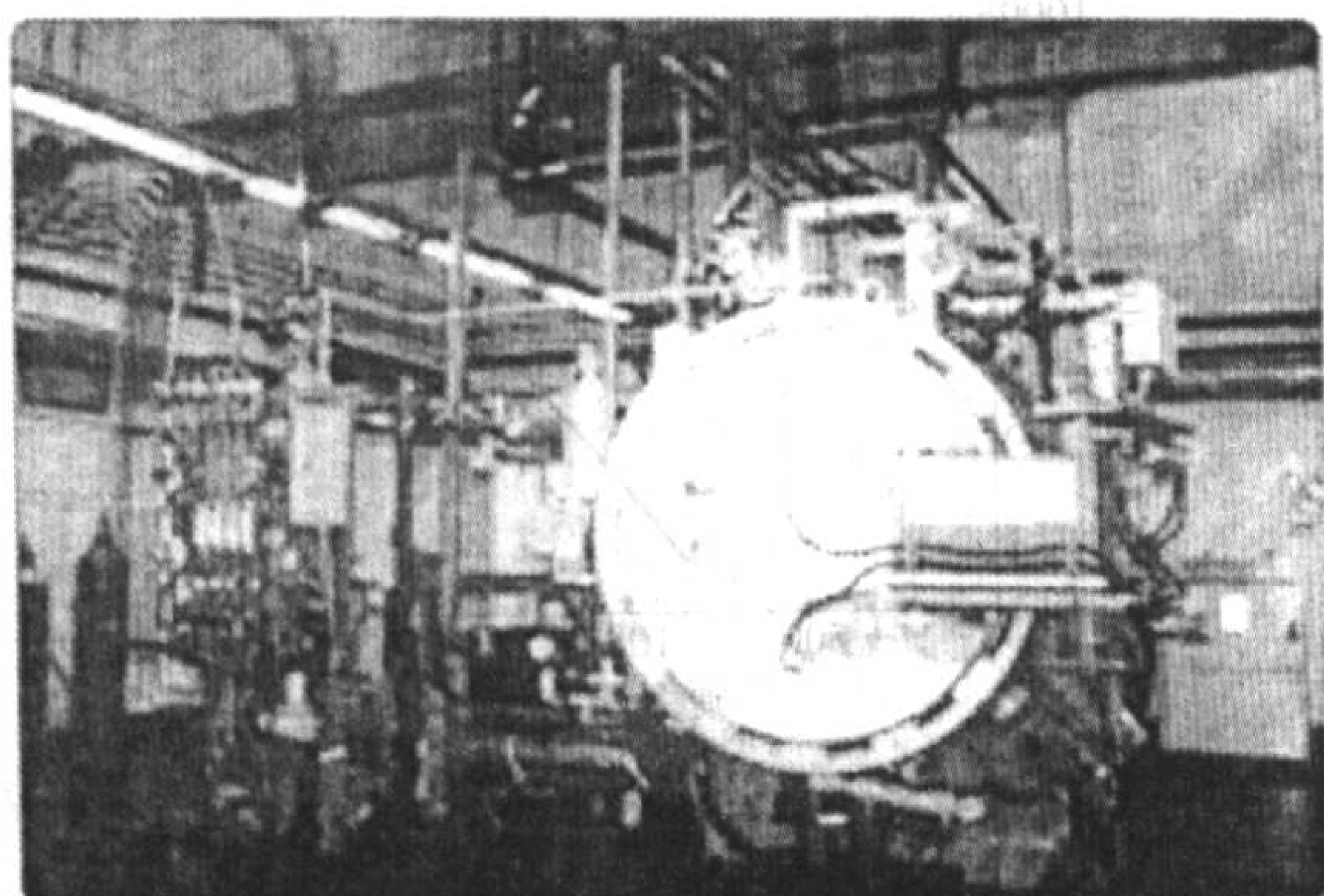


图 6.4-22 真空/气压烧结炉

硬质合金的烧结是典型的液相烧结过程，可分为 3 个阶段：

(1) 第 1 阶段

低温烧结阶段，通常指 1 000℃以下的烧结过程。这一阶段主要在烧结炉预热带，以及预热带到高温带之间的过渡区进行。在这一阶段内发生的变化主要有：

1) 压坯中残留的应力，随着烧结温度上升的退火作用而逐渐消失。

2) 压坯中吸附的水分随着温度上升而挥发。

3) 成形剂挥发。

硬质合金压坯成形时，一般添加有 0.5%～1.5%左右的成形剂。这些成形剂的挥发性能虽然不一样，但随着温度的升高，一般在这个阶段以内全部或绝大部分逐渐挥发，少量的碳残留在产品内。当使用橡胶为成形剂时，由于橡胶不易挥发，升温速率必须适当控制。如果升温太快，成形剂挥发过快，可能引起产品起皮或鼓泡胀裂；而且成形剂还来不及挥发就热裂分解成碳，会增加产品游离碳含量，降低产品的密度、强度及硬度。如果升温太慢，成形剂还未挥发完全就进入高温带，残留的成形剂仍然会在高温带附近发生挥发过快使产品起泡以及产品内部热裂分解成碳。

4) 大约在 400℃以上时，压坯间颗粒表面，特别是钴粉颗粒表面的氧化物薄膜被炉内保护气氛中的氢还原成为金属，从而使粉末颗粒间原来主要为非金属性质的接触变为主要为金属性质的接触，在钴粉颗粒与颗粒间开始发生"焊接"现象。由于"焊接"刚刚开始，在这个阶段内，产品收缩还不显著（一般收缩为 0.8%左右），产品强度开始增加，但也还不显著，仅满足切削加工的要求。

5) 在此阶段中，碳化钨于钴中的溶解度小于 4%，因此碳化钨向钴中的扩散过程还不活跃，只在颗料表面进行扩散。

6) 由于工业碳化钨中的化合碳含量，通常低于理论值。在这种情况下，碳化钨中的 W_2C 或 W 将在 800℃以上与钴生成钨钴复碳化物 Co_3W_3C，这种化合物叫 η_1 相，它破坏了粘结金属钴的作用，使合金变脆。

在实际生产过程中，有时也将低温烧结阶段作为一个单独过程，即预烧。

(2) 第 2 阶段

高温烧结阶段，此时温度从 1 000℃到烧结温度。一般钨钴硬质合金的烧结温度在 1 380℃到 1 490℃之间。保温时间为 30～120 min。钴（熔点为 1 490℃）与碳化钨（分解温度大约为 2 700℃）能够生成低熔点的共晶体。这个共晶体的熔点很低（大约为 1 340～1 380℃），而且可能由于少量杂质（例如铁等）和 W、W_2C、C 的影响而变得更低。出现液相是硬质合金烧结过程在这个阶段的重要特征。WC-Co 二元系相图见图 6.4-23。

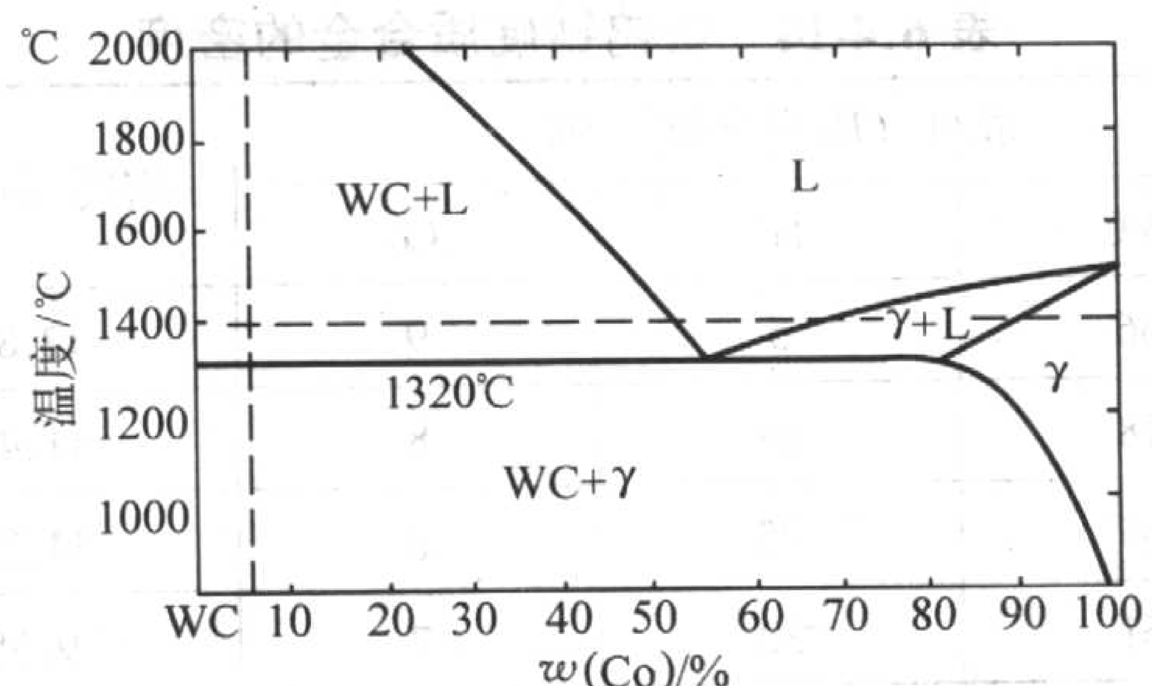


图 6.4-23 WC-Co 伪二元系相图

由于液相的出现，在这阶段发生的变化有：

1) 碳化物逐渐溶解在液相内，碳化钨在共晶温度时在钴内溶解度可达 22%。

2) 粉末颗粒由于液相表面张力的作用逐渐相互靠拢，颗粒间孔隙逐渐被液相与细小粒末颗粒的混合物所填满，合金密度显著增加。

3) 硬质合金产品内部颗粒与颗粒间，颗粒与液相间接触密切程度增加，产品发生显著收缩。冷却后的产品强度比烧结前显著增加。

(3) 第 3 阶段

冷却阶段，温度从烧结温度降到室温。

在这一阶段发生的变化有：

1) 随着温度的降低，产品内部液相量逐渐减少，当温度降到钴的碳化钨的共晶熔点（1 280～1 340℃）以下，合金会凝成固体，烧结坯的形状基本上就此固定。

2) 随着温度的降低，液相中的碳化物溶解度也会降低，因而有部分碳化物从液相中析出，或沉积在原有碳化物表面上，或生成新的碳化物颗粒。

3) 如果产品含碳量过高，或发生渗碳现象时，在冷却阶段内，一部分碳将从钴相中分解游离成为分散的石墨结晶，分布在产品的内部；如果含碳量不足时，则有 η 相析出。

3.3 硬质合金的特性

3.3.1 密度及硬度

(1) 密度

硬质合金的密度范围很广，从 TiC 基合金 5.5 g/cm³ 到低钴 WC 基合金 15.4 g/cm³。烧结的硬质合金一般具有一些残余孔隙，所以实测的密度值略低于理论值。对于钨钴硬质合金，其密度首先取决于钴含量，钴含量愈高，密度愈低。此外，石墨夹杂、孔隙度和外来杂质会使密度有一些降低，而合金中显著地出现 η 相时会引起密度稍微增加，η 相严重时，其密度可超过理论值。不同成分合金的密度列于表 6.4-13。

表 6.4-13 钨钴合金的密度

成分（质量分数）/%		密度/g·cm⁻³
WC	Co	
97	3	15.26
94	6	14.93
92	8	14.75
89	11	14.31
85	15	14.02

对于钛钨钴合金，其密度与碳化钛和钴的含量有很大的

关系。随着碳化钛或钴含量的增加，合金的密度下降，其密度如表6.4-14。

表6.4-14 钛钨钴硬质合金的密度

成分（质量分数）/%			密度/g·cm⁻³
WC	TiC	Co	
86	5	9	12.87
78	14	8	11.41
69	25	6	11.27
61	32	7	9.55

（2）硬度

硬质合金中因含有大量硬质碳化物，故其硬度比高速钢高得多。切削用YG类硬质合金的硬度一般为HRA88～91.5，YT类硬质合金的硬度为HRA89～92.5。硬质合金中粘结剂钴的含量愈多（硬质相碳化物的含量愈少）时，合金的硬度愈低，如图6.4-24所示。

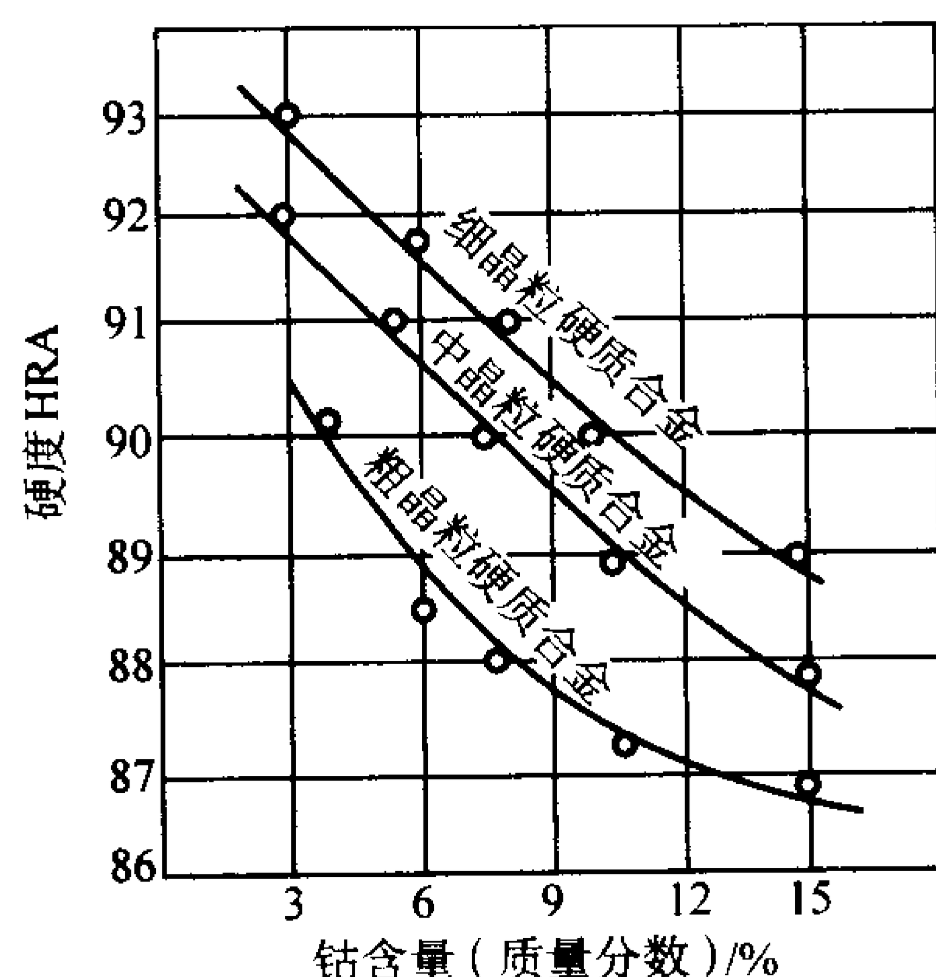


图6.4-24 WC-Co合金的硬度与钴含量和碳化钨晶粒度的关系

在WC-Co硬质合金中加入TiC时可提高硬质合金的硬度，这是因为TiC的硬度（HV3200）高于WC（HV2400）的缘故。TiC的含量愈高，硬度也愈高，见图6.4-25。当Co含量相同时，YT类硬质合金（如YT15）的硬度高于YG类（如YG6）。

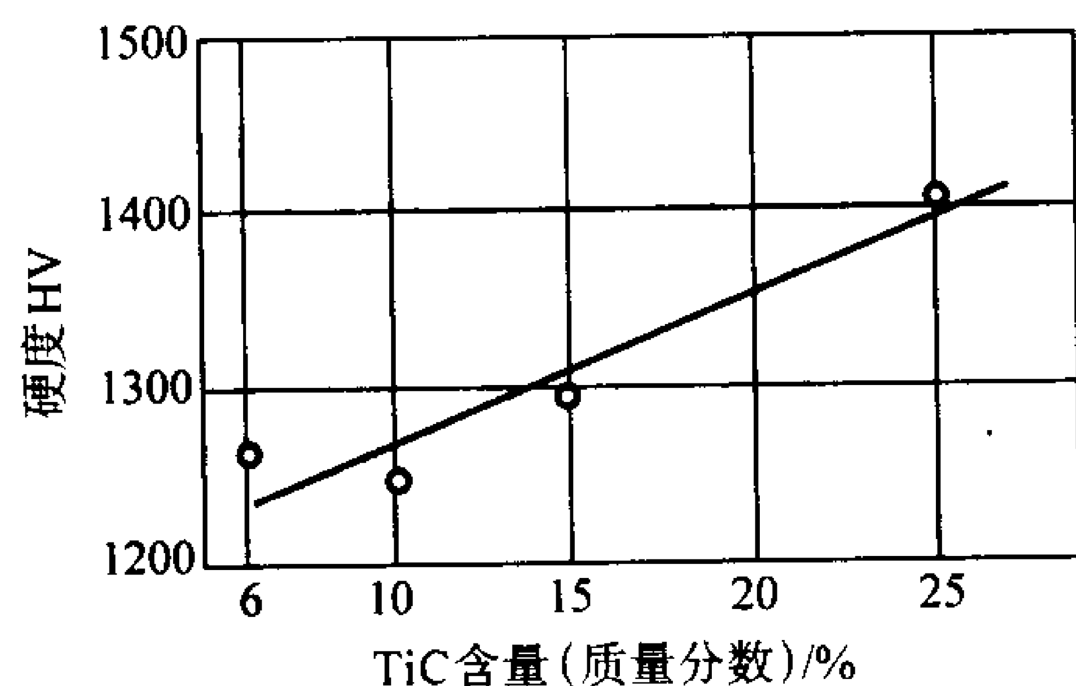


图6.4-25 含Co9%的WC-TiC-Co合金的硬度与TiC含量的关系

在WC-Co硬质合金中添加TaC或NbC后，可提高其硬度，特别是其红硬性。加入TaC可提高HV40～100，加入NbC可提高HV70～150。如YG6A（含TaC3%）的硬度为HRA91.5，而钴含量相同，但不含TaC的YG6的硬度却只有HRA89.5。

除了碳化物的种类和含量对硬度有影响外，硬质合金中WC的晶粒大小对其硬度也有影响。图6.4-24中已经显示出细晶粒硬质合金的硬度高于中晶粒、更高于粗晶粒合金的硬度。

硬质合金的耐磨性与其硬度有着密切的关系（图6.4-26），当硬度增加时，硬质合金的耐磨性也明显增加。

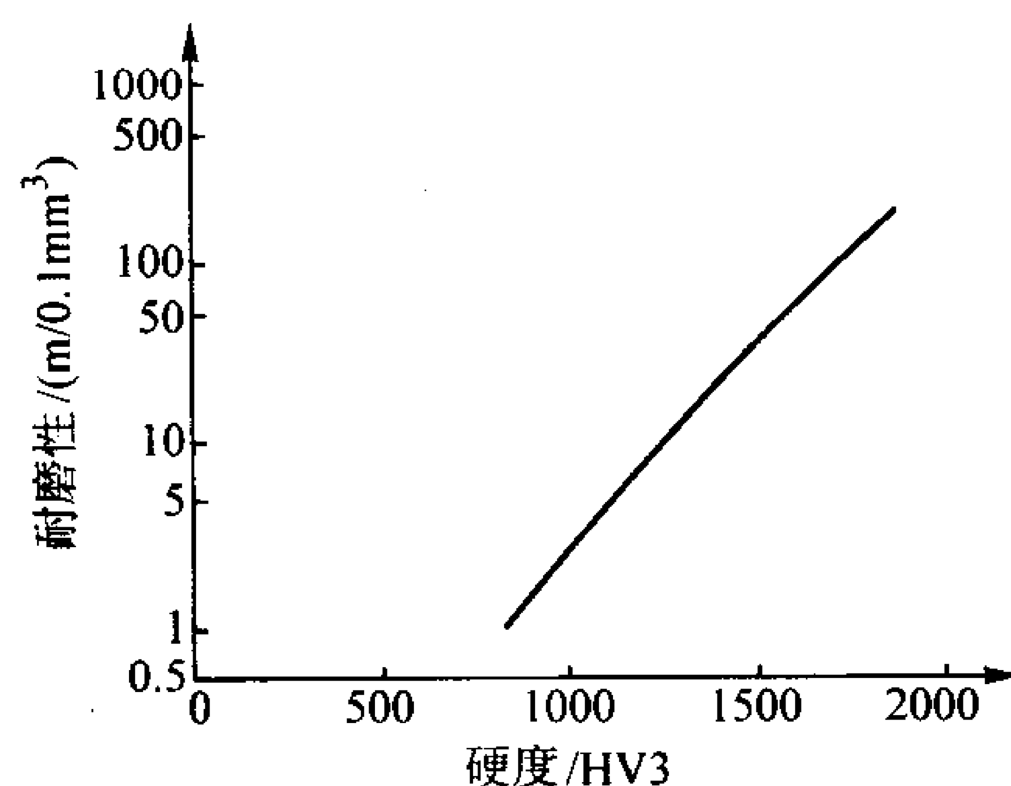


图6.4-26 WC-Co硬质合金的耐磨性
磨去0.1 mm³硬质合金所走过的总距离（m）与硬度的关系

3.3.2 静态力学性能

（1）抗弯强度

刀具在切削时通常都受到弯曲应力的作用，因此，一般用抗弯强度来表示硬质合金的强度特性。硬质合金的抗弯强度比高速钢低得多，即使是强度较高的YG8合金（σ_{bb} = 1 500 MPa），其抗弯强度也只有$W_{18}Cr_4V$高速钢的一半左右。

钴在硬质合金中起粘结剂的作用，钴含量愈高，硬质合金的抗弯强度也愈高（图6.4-27）。例如，YG3的抗弯强度为1 200 MPa，而YG6的抗弯强度为1 450 MPa。

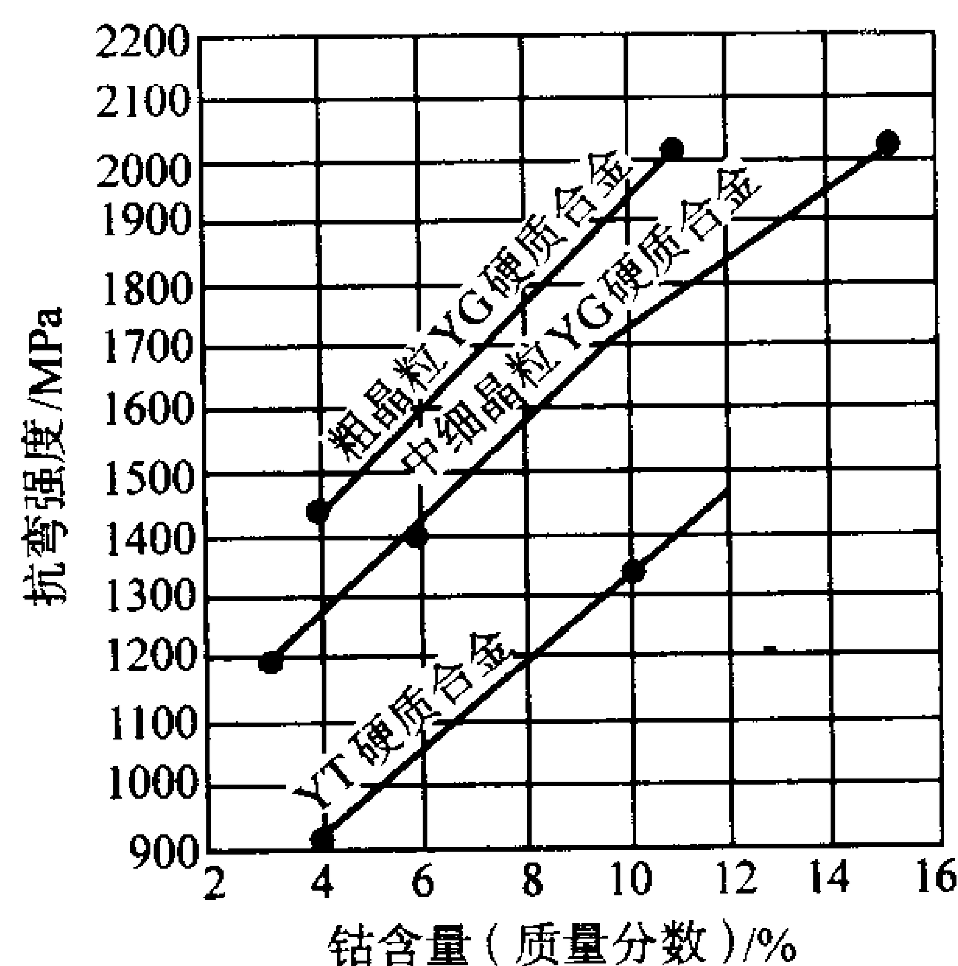


图6.4-27 硬质合金的抗弯强度与钴含量的关系

当钴含量相同时，WC-TiC-Co合金的抗弯强度低于WC-Co合金。而且TiC含量增加时，合金的抗弯强度降低（图6.4-28）。在WC-TiC-Co类合金中添加TaC可提高其抗弯强度，添加4%～6%TaC可使强度增加12%～18%。当合金中的TiC与TaC总量不变时，其抗弯强度随TaC的增加而增加（图6.4-29）。

除碳化物种类和钴含量外，WC晶粒的大小也对硬质合金的抗弯强度有影响。如图6.4-27所示，粗晶粒合金的抗弯强度高于中晶粒的细晶粒。

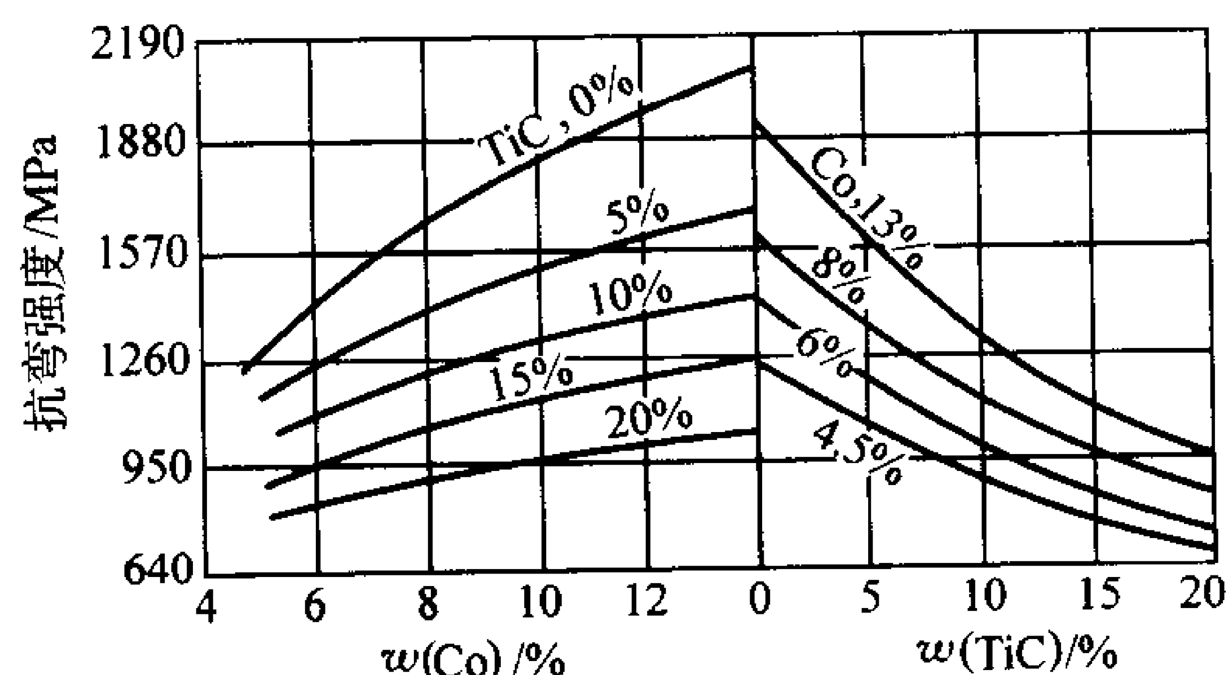


图6.4-28 TiC及Co含量对WC-TiC-Co合金抗弯强度的影响

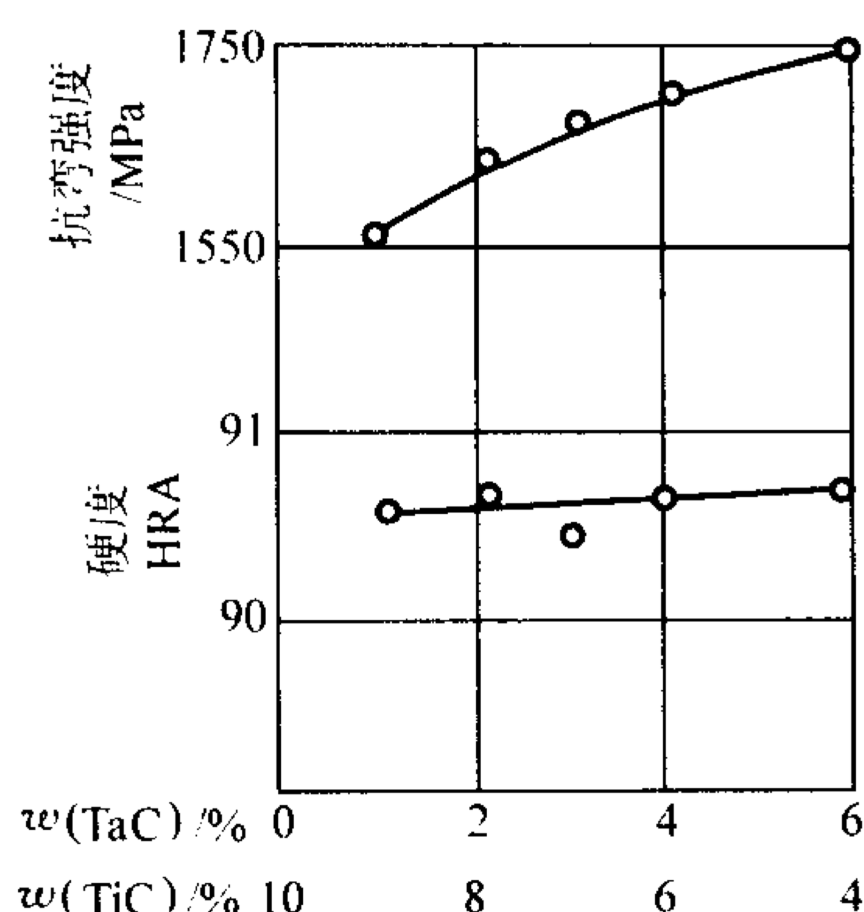


图 6.4-29　TiC、TaC 相当含量对 WC-TiC-TaC-8%Co 合金抗弯强度和硬度的影响

（2）抗压强度

硬质合金的抗弯强度虽然较低，但抗压强度却很高（大约比高速钢高 30%～50%），约为 3 500～5 600 MPa，热等静压产品则可达 6 000 MPa。硬质合金的抗压强度与其钴含量和 WC 的晶粒度有关。当钴含量达 5%时，其抗压强度值达到最大，若继续增加钴含量，其抗压强度则随之下降（图 6.4-30）。细晶粒钨钴合金的抗压强度较粗晶粒的高（图 6.4-31）。YT 类合金的抗压强度低于 YG 类合金，并随 TiC 含量的增加而降低。添加少量其他碳化物（TaC、NbC、VC 等），由于有细化 WC 晶粒的作用，能提高合金的抗压强度。

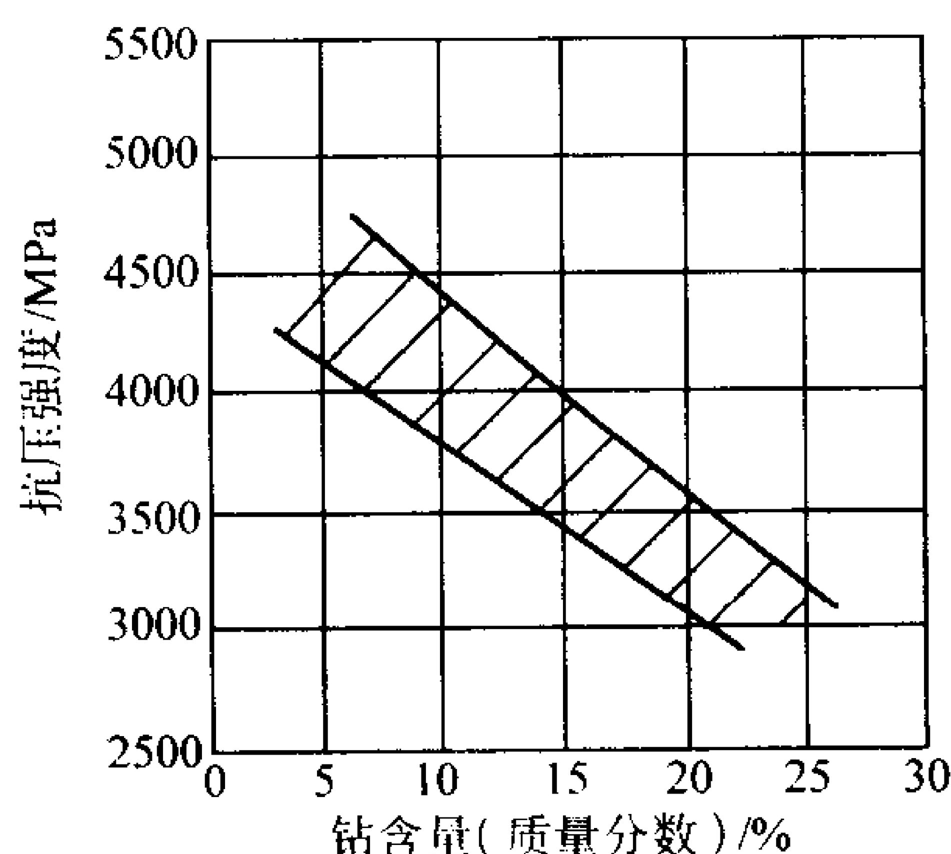


图 6.4-30　硬质合金钴含量对抗压强度的影响

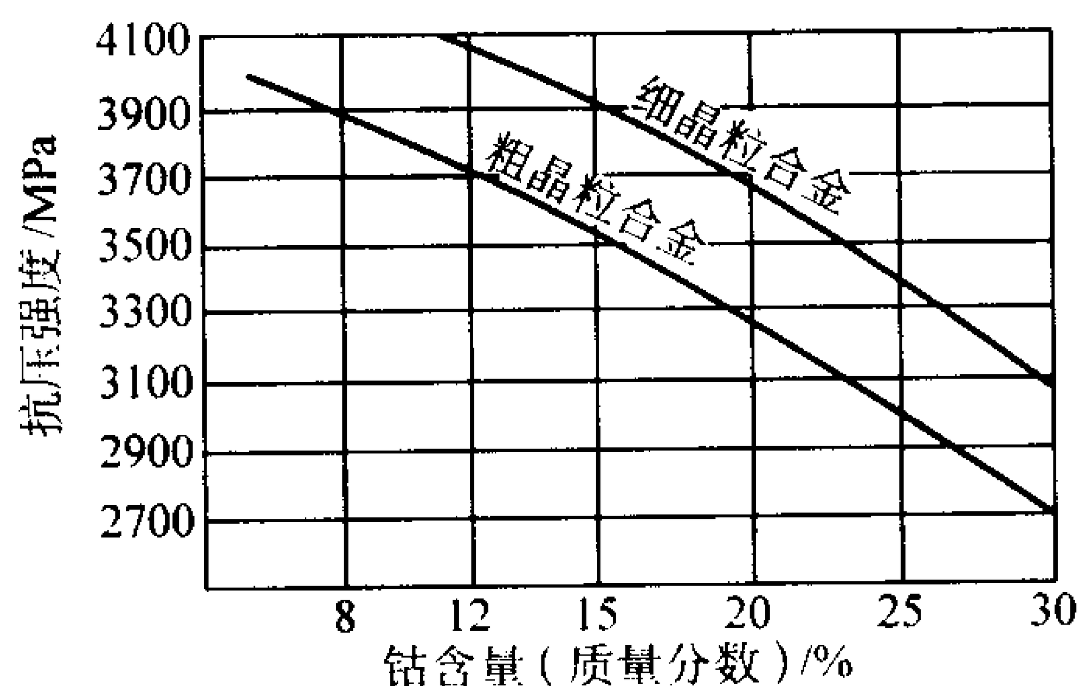


图 6.4-31　钴含量及 WC 晶粒大小对抗压强度的影响

由于硬质合金的抗压强度大大高于其抗弯强度，因此，在设计刀具结构和选择刀具角度时，应力求使刀头不受弯曲力矩而受压应力。

（3）抗拉强度

硬质合金的抗拉强度范围为 750～1500 MPa，大约为抗压强度的 1/4 左右。由于影响硬质合金材料塑性的因素很多，因此，单一硬质合金的抗拉强度值通常都在一定范围内波动。

3.3.3　动态力学性能

（1）冲击韧度 a_k

硬质合金的韧性比高速钢低得多，性能较好的 YG8 合金的冲击韧度仅 30～40 kJ/m²，而 $W_{18}Cr_4V$ 高速钢则为 180～320 kJ/m²。

硬质合金中钴含量增加时，冲击韧度略有提高（图 6.4-32）；并且，粗晶粒硬质合金的韧性优于细晶粒合金（高 20%～30%）。

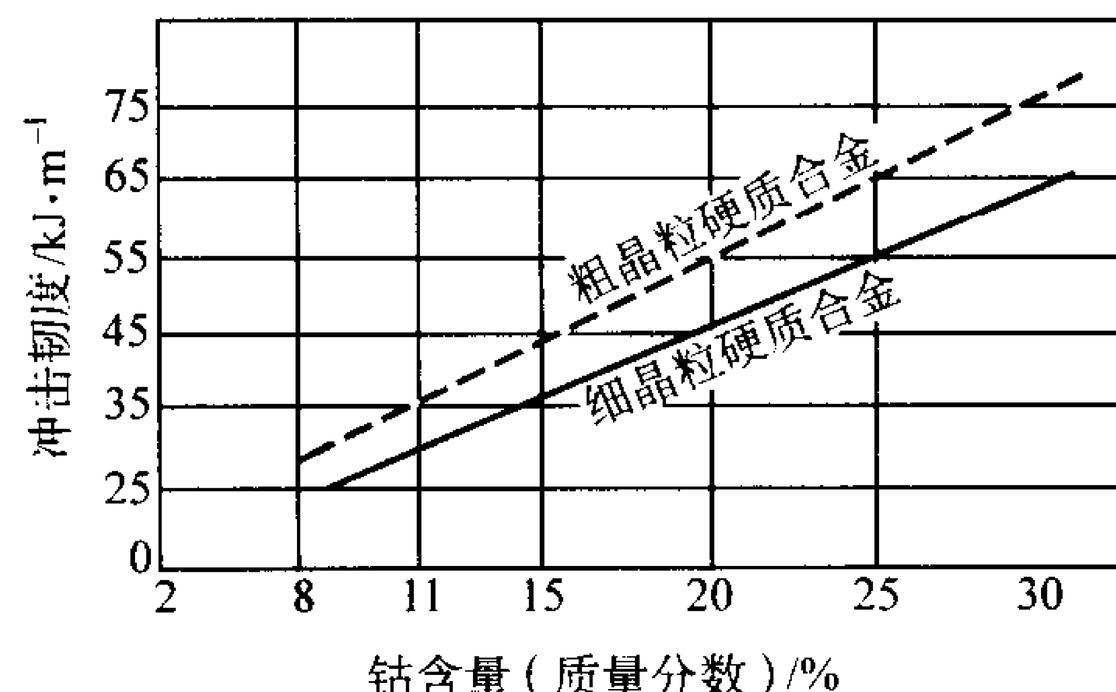


图 6.4-32　硬质合金的冲击韧度与含钴量的关系

含 TiC 的 WC-TiC-Co 合金的韧性比不含 TiC 的 WC-Co 合金还要低。当 TiC 由 6%增至 10%时，冲击韧度会显著降低，但如 TiC 含量继续增加，则韧性几乎无变化。

温度对 WC-Co 硬质合金的韧性有一定的影响。在较高温度下，WC-Co 合金的冲击韧度有一定提高。而 WC-TiC-Co 合金的冲击韧度基本上不随温度的变化而变化，甚至在高温下韧性还要低些。

由于硬质合金的冲击韧度比高速钢低得多，因此它不宜在有强烈冲击和振动的情况下使用，否则很容易崩刃，而在低速切削时，如果发生强烈的粘结作用，崩刃现象更为严重。

还应指出，硬质合金的冲击韧度数值波动很大，这是由于硬质合金脆性很大引起的。冲击韧度的绝对值与实验方法有很大关系，因此，仅在用同类仪器来比较形状和尺寸相同的样品的冲击韧度才有意义。

（2）疲劳强度

刀具通常都是在动态条件下工作的，特别是在断续切削条件下，切削刃每分钟要经受几百次甚至几千次的冲击，这将导致材料的疲劳破坏。因此，刀具材料的疲劳强度十分重要。

图 6.4-33 为钴含量不同的 WC-Co 硬质合金在常温下的疲劳曲线，由图可见，钴含量愈多，疲劳强度愈高。

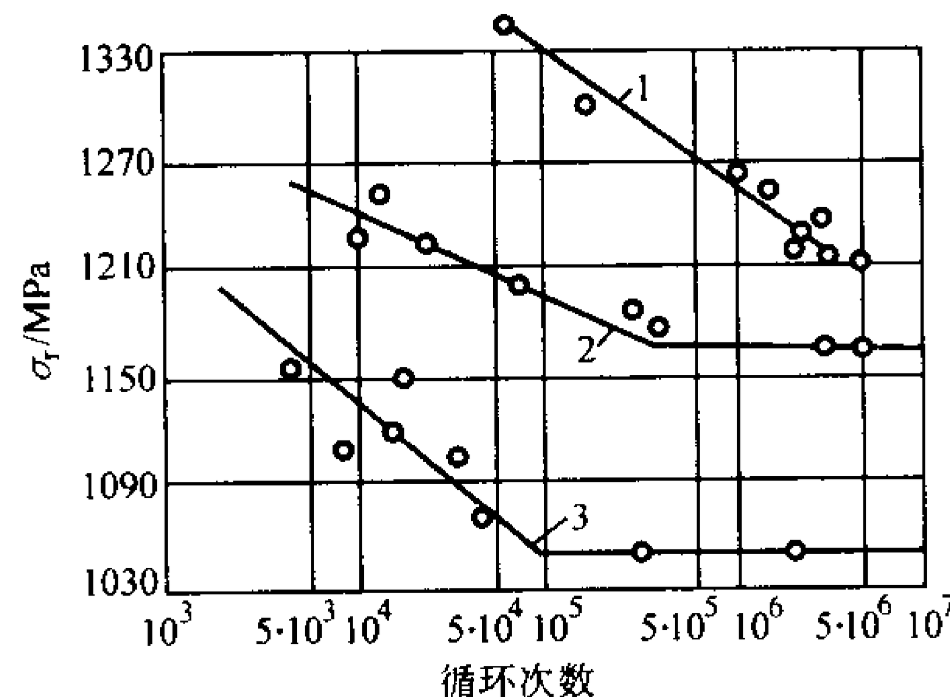


图 6.4-33　室温时 WC-Co 合金的疲劳极限曲线

1—YG8；2—YG6；3—YG4

循环特征：$r=\sigma_{min}/\sigma_{max}=0.1$，疲劳极限的对应循环次数 $N=5\cdot10^6$

在 WC-TiC-Co 硬质合金中添加 TaC 可显著提高其疲劳强度。随 TaC 含量增加，疲劳强度增加。

硬质合金的疲劳强度与试件表面质量有很大的关系。例如，把试件表面粗糙度由 $R_a2.5\ \mu m$ 研磨到 $R_a0.08\ \mu m$ 时，

可提高疲劳强度1倍。并且，采用不同的方法加工，硬质合金的疲劳强度也不同。用金刚石砂轮研磨可获得最好的效果，用电火花加工的试件疲劳强度最低，见表6.4-15。

表 6.4-15 表面加工方法对硬质合金疲劳强度的影响

加工方法	加工规范	表面粗糙度 $R_a/\mu m$	疲劳极限/MPa	
			YG8	YT5
砂轮（$TL_{25}ZR_1A$）磨削	$v=15$ m/s，$f_a=3$ m/min，$f_r=0.03$ mm/dst	0.4	700	670
用涂有碳化硼（粒度5）及煤油的铸铁盘研磨	$v=2$ m/s	0.1	920	850
金刚石砂轮（$ACM_{40}B$）研磨	$v=25$ m/s	0.1	1 050	930
用石墨填充剂砂轮导电磨削	$V=66$ V	0.1	910	850
化学切削加工	$v=2$ m/s	0.2	820	790
阳极切削加工	$v=15$ m/s，$V=18$V，$I=3.5$ A	0.2	510	500
电火花加工	$I=0.5$ A	0.2	420	420

3.3.4 热学性能

热学性能是决定刀具材料的效率和寿命的又一关键性能，高的热导率可以避免刀具材料在切削时由于产生剧烈摩擦和热量所引起的热应力集中。硬质合金的热导性高于高速钢，常用YG类硬质合金的导热率为75.4～87.9 W/（m·K）。由于TiC的导热率低于WC，故加入TiC的YT类硬质合金的导热率低于不含TiC的YG类合金。例如，YT15的导热率还不及钴含量相同的YG6的一半。硬质合金中含TiC愈多，则热导性也愈差。表6.4-16、表6.4-17为钨钴硬质合金和钛钨钴硬质合金的热学性能。

表 6.4-16 钨钴硬质合金合金的热学性能

成分（质量分数）/%		热导率 /W·（m·K）$^{-1}$	线胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$
WC	Co		
97	3	87.78	—
94	6	79.42	3.6（0～300℃）
89	11	66.88	3.8（0～300℃）
85	15	—	6
80	20	—	4.7（0～300℃） 6.2（300～600℃）
75	25	—	6.7（300～600℃）

表 6.4-17 钛钨钴硬质合金的热学性能

成分（质量分数）/%			热导率 /W·（m·K）$^{-1}$	线胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$
WC	TiC	Co		
86	5	9	62.7	5.5
78	14	8	33.44	6.2
69	25	6	20.9	7
61	32	7	16.72	—

3.3.5 磁学性能

硬质合金中的钴及铁、镍具有铁磁性。η相即W-C-Co系中的缺碳相，诸如M_6C（W_3Co_3C，W_4Co_2C）、$M_{12}C$（W_6Co_6C）以及分子式近似于M_4C的κ相是非磁性的，所以一生成该相，硬质合金的磁性就发生变化。硬质合金的矫顽力与烧结温度有关，在适当的烧结温度下，矫顽力达到最大值。常用WC-Co合金的磁性能见表6.4-18。

表 6.4-18 WC-Co合金的磁性

组成（质量分数）/%	矫顽磁力 H_C/kA·m^{-1}
94WC-Co粗颗粒	145～155
94WC-Co细颗粒	225～235
89WC-11Co	100～110
85WC-15Co	90～100
80WC-20Co	—
75WC-25Co	—
91.5WC-7Co-1.5（TaC、VC）	245～255

3.3.6 化学性能

刀具材料应具有较好的化学稳定性，硬质合金与工件材料的相互化学作用可能有如下3种情况：

1）碳化钨分解成钨和碳，而后碳扩散到被切削的铁中，同时游离钨散失掉；

2）碳化物的氧化；

3）碳化物在铁基体中的溶解，例如，在1250℃中，有7%的WC溶解在铁中。

硬质合金抗氧化磨损能力取决于材料在不同温度下的氧化程度。表6.4-19列出了不同硬质合金在高温下的氧化损失。

表 6.4-19 硬质合金在不同温度下（加热2 h）的氧化重量损失（质量分数） %

牌号	氧化温度/℃			
	700	800	900	1 000
YG6A	4.9	8.4	26.7	42.2
YG6	2.6	9.3	34.5	48.1
YG8	2.5	10.4	36.7	52.7
YG11	2.0	10.2	41.4	58.3
YG15	1.7	8.0	45.7	62.9
YW2	0.8	7.1	29.8	43.2
YT15	0.3	10.0	24.4	28.8
YT30	0.5	7.5	22.1	24.5

从表6.4-19可以看出，在低于700℃条件下，硬质合金在空气中加热时的氧化程度并不严重，但在800℃时氧化加速，900℃时急剧氧化，其表面生成一层疏松的氧化物。含钴量愈高，在高温下硬质合金的氧化也愈严重。YT类硬质合金的抗氧化能力高于YG类，是因为TiC的开始氧化温度远高于WC。WC的氧化物WO_3在800℃时即升华，而TiC能形成稳定强固的氧化膜，可阻止氧化的进一步发展。因此，在高温下，YT类硬质合金的氧化损失比YG类合金小得多；而且含TiC愈多，抗氧化能力愈好。

硬质合金中添加TaC或NbC可提高抗氧化性能。高温时，刀具材料与工件材料的原子产生相互扩散。硬质合金中的Co、WC分解为W和C都分别向钢中扩散，其中C向钢中的扩散速率高于W。硬质合金中的TiC不易分解，钛元素的扩散速率远低于Co和W。TiC在铁中的溶解度也很低，TiC、(Ti/W)C、TaC在1 250℃时的溶解度仅为0.5%，为WC的1/8；WC在947℃以上开始在铁中明显扩散，TiC明显扩散温度为1 047℃。由此可知，加入TiC的YT类硬质合金的抗扩散能力明显优于YG类合金。YT类合金中加入Ta和Nb后形成（W、Ti、Ta、Nb）C固溶体，更不易扩散，因此含有TaC和NbC的硬质合金抗扩散能力更强。YG类合金与钢产生显著扩散作用时的温度约为850～900℃，YT类合金则为900～950℃。

3.4　硬质合金的加工

硬质合金材料虽然具有硬度高和耐磨性能优异等一系列优点，但它的加工性能很差，这在一定程度上限制了它的应用范围。因此，硬质合金的发展及其扩大应用，是与硬质合金加工技术的发展相互联系和相互促进的。

3.4.1　硬质合金的常规精加工

除了粘结剂含量很高（25%～30%）的硬质合金，尤其是以可热处理的钢粘结的特殊类型的合金外，烧结硬质合金通常不适合于普通切削加工。因此，大部分精加工工序都是用磨削的方法。硬质合金的可磨削性随着合金牌号及合金钴含量不同而有区别。WC-TiC-Co硬质合金由于强度低于WC-Co合金而较易于磨削，甚至在强度相同的情况下，磨削WC-TiC-Co合金时的切削力也略低于磨削WC-Co合金时的切削力。但是，WC-TiC-Co合金的热导率比WC-Co合金低一半，因此在磨削过程中由于周期性的热冷循环而易于产生裂纹。其产生裂纹的倾向性随着TiC含量的提高和钴含量的降低而增大。

WC-TiC-TaC-Co硬质合金与上述两类合金相比，具有更差的可磨削性，在磨削过程中产生裂纹的倾向性随碳化钽含量的升高而增大。

硬质合金制品用氧化铝砂轮磨削几乎是不可能的，因为氧化铝的硬度接近于碳化钨并低于碳化钛，因此氧化铝晶粒在磨削过程中迅速被磨钝，使砂轮失去工作能力。绿色碳化硅具有比氧化铝高的硬度，在磨削硬质合金时具有较高的耐用性。但硬质合金制品用绿色碳化硅砂轮有效地磨削只有在其强烈自锐的条件下才有可能。因此，绿色碳化硅砂轮一般只推荐用于粗磨。

金刚石砂轮具有最高的硬度和耐磨性，在磨削硬质合金时不仅可在砂轮自锐的条件下工作，而且也可在磨钝的状态下工作。因此金刚石砂轮既可用于硬质合金的粗磨，也可用于精磨。

3.4.2　电火花加工法

电火花加工是以硬质合金工件作阳极，通过电路的设计，使其与相对应的工具电极之间发生火花放电，借瞬间发生的热量所带来的局部高温（10 000～15 000℃），在工件上进行诸如打孔、研磨之类的加工。

电火花加工的基本原理如图6.4-34所示。当阳极（工具）E和工件W在绝缘液体中处于如图6.4-34（a）所示的位置时，施加电压，使电极向工件靠近。当工具和工件的距离（极间距离）相当近时，液体的绝缘被破坏而发生火花放电。由于所用的电源供给脉冲电流，因此电火花瞬间便消失，此时放电产生的热量能使放电点附近的微区熔化或蒸发，从而形成一个小坑（放电坑）。不断重复上述过程，则在工件上与电极端面形状相对应的范围内布满放电坑。当电极断续进给时，便会加工出如图6.4-34（b）所示的与电极形状相对应的腔或孔。绝缘液体（工作液体）可采用煤油、水等，电极材料可采用铜、钨或钢。

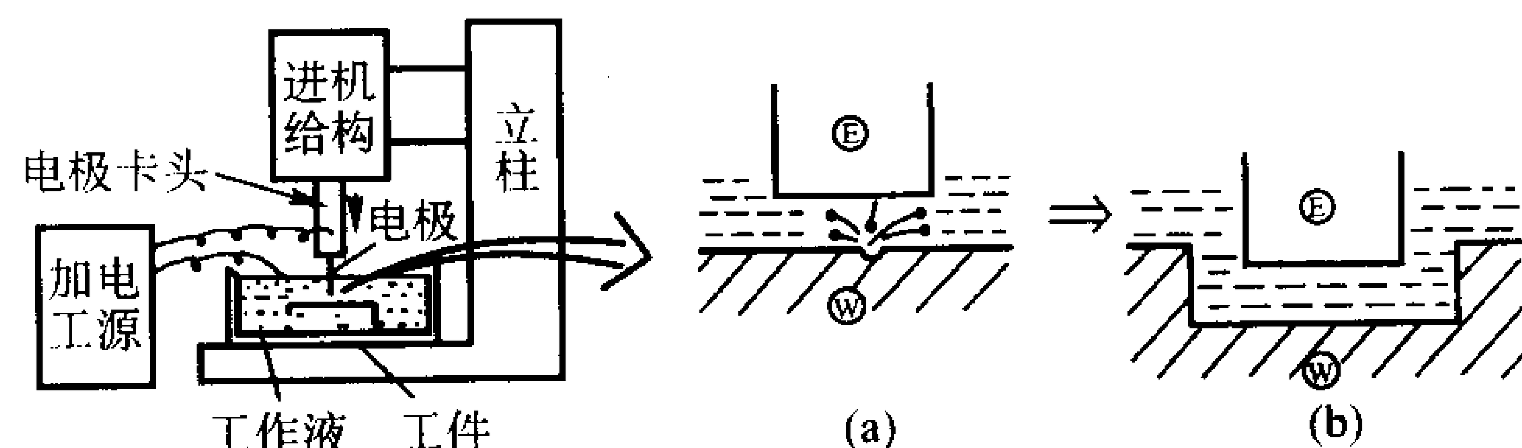


图6.4-34　电火花加工原理示意图

电火花加工通常采用两种电源电路，即晶体管电路和阻容（*RC*）电路。晶体管电路一般用于加工大尺寸的孔，而阻容电路则用于加工直径小于0.02 mm的微孔。用电火花加工法可加工直径小到10 μm的孔，加工孔的深度一般在孔径的5倍以内。

电火花加工时，加工面的粗糙度主要取决于脉冲条件。阻容电路加工硬质合金时，粗糙度与电容的变化关系如图6.4-35所示。

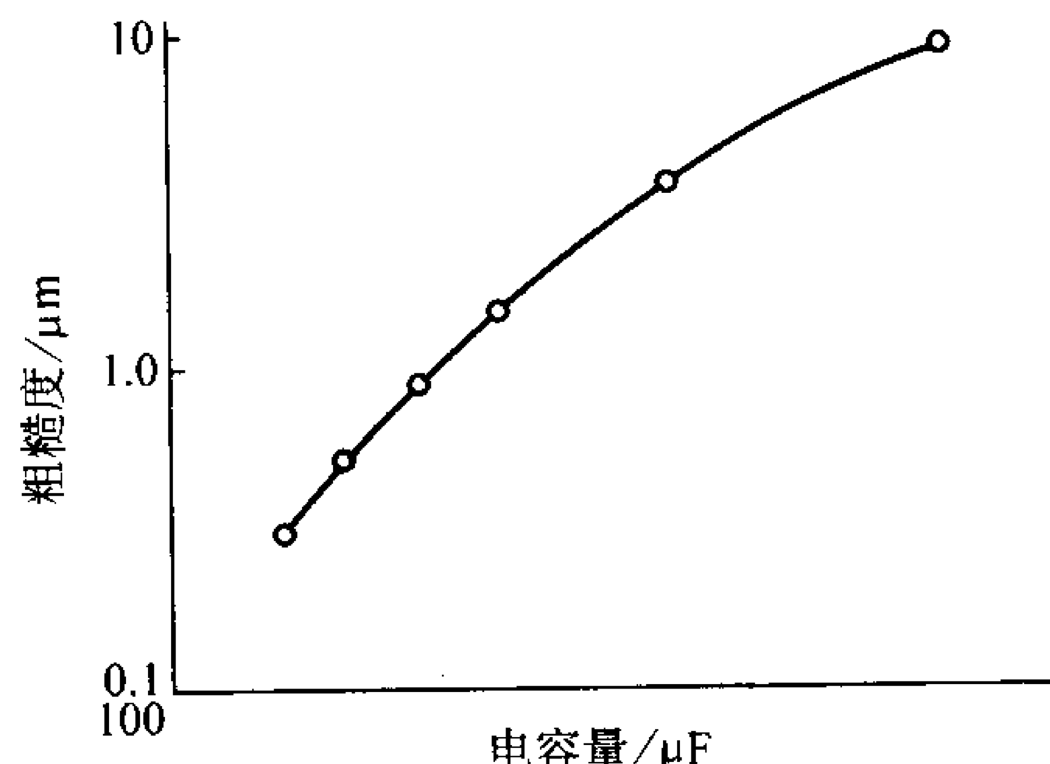


图6.4-35　硬质合金加工面的粗糙度与电容的关系
（阻容电路，电压100 V）

3.4.3　电解磨削加工法

电解磨削加工是一种以导电砂轮作阴极，以工件作阳极，在电解液中使两极靠近到一定的距离，借助电解作用（阳极溶解）和机械磨削作用（去除氧化层及碳化钨、碳化钛骨架）进行加工的一种方法。

电解磨削加工的方式根据工件形状、加工精度和加工批量大小不同而不同。根据磨轮的类型不同和电流供给方式不同，大体上可分为3种方式。

1）用金属结合剂粘结的金刚石砂轮及导电磨轮，使电解加工与切削加工同时进行的方式。电解磨削加工方式的基本原理如图6.4-36所示。电解磨削是以磨轮导电部分作阴极，被加工工件为阳极，当接通直流电源并使电解液在两者之间流过时，直流电流便从工件通过电解液流到磨轮轴上，再经过磨轮轴汇流，回到电源。这时在工件和磨轮的导电材料之间就发生电解加工，而被电解掉的物质和工件表面上生成的阳极膜则由磨料的机械磨削作用被刮除掉。

2）经上述的粗加工、半精加工之后，切断电解加工的电流，只用机械磨削方法进行精加工的方式。这是一种提高加工精度的方式，这种方式利用电解磨削高效率的优点，在

迅速去掉加工余量之后停止电解加工，在不更换磨轮的情况下，使用同一个磨轮即可对剩下的加工余量进行精密磨削加工，因此，其加工精度与一般机械磨削相同。

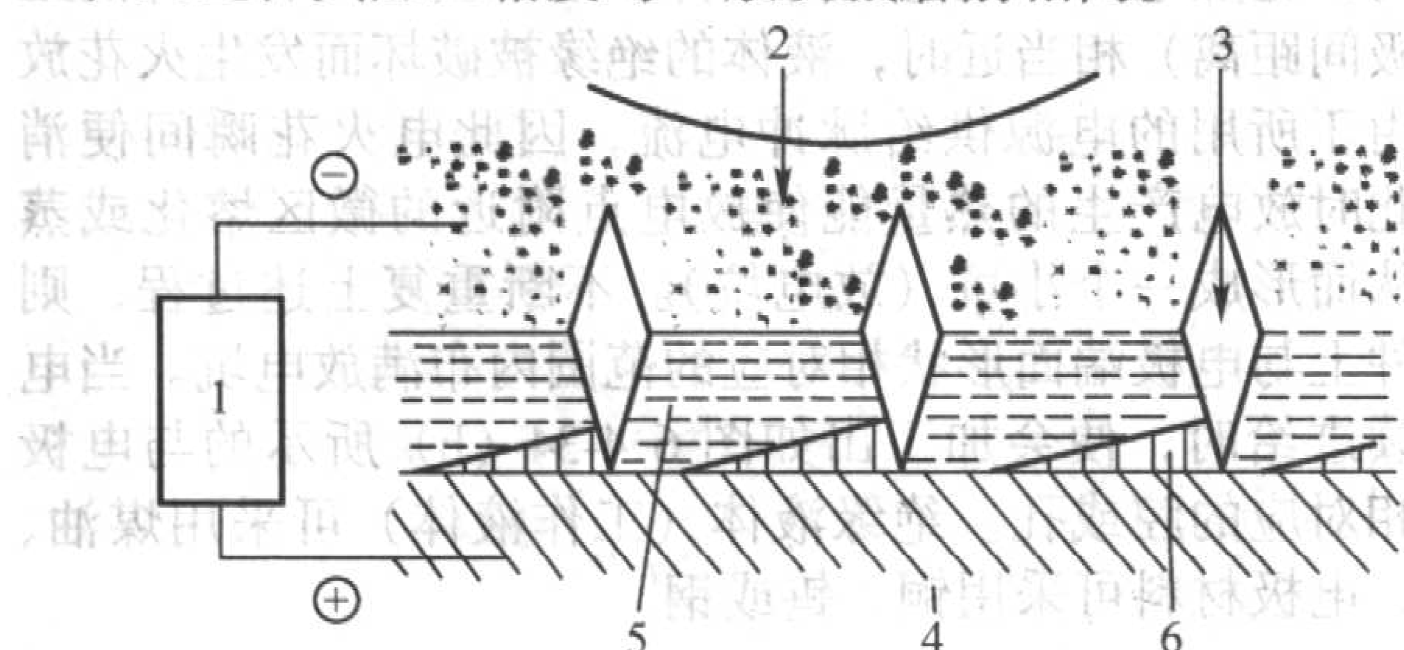


图 6.4-36 电解磨削原理图
1—直流电源；2—导电贴结材料；3—磨料颗粒；4—工件；5—电解液；6—机械磨削切屑

3）利用石墨磨轮在其与工件上处于完全非接触的状态下进行电解成形磨削的方式。首先按加工要求制成与工件形状相同的高速钢样板车刀，用来车削石墨磨轮的外圆，使其成形。然后用成形的石墨磨轮进行电解磨削。

3.4.4 超声波加工法

超声波加工法与电火花加工、电解磨削加工方法不同，它不是直接向工件通电进行加工，而是利用高频率振荡，一边使工具与工件接触、离开，一边供给研磨剂进行加工的方法。因而不仅对导体，对非导体也能进行加工。

超声波加工的基本原理如图 6.4-37 所示。有一个作超声振动的工具，其振动频率为 15 ~ 30 kHz，振幅为 10 ~ 150 mm。在工具和工件之间充以浆液（磨料和加工液的混合物）并以一定的静压力（加压压力）通过工具端部振动来实现磨料对工件的冲击破碎。

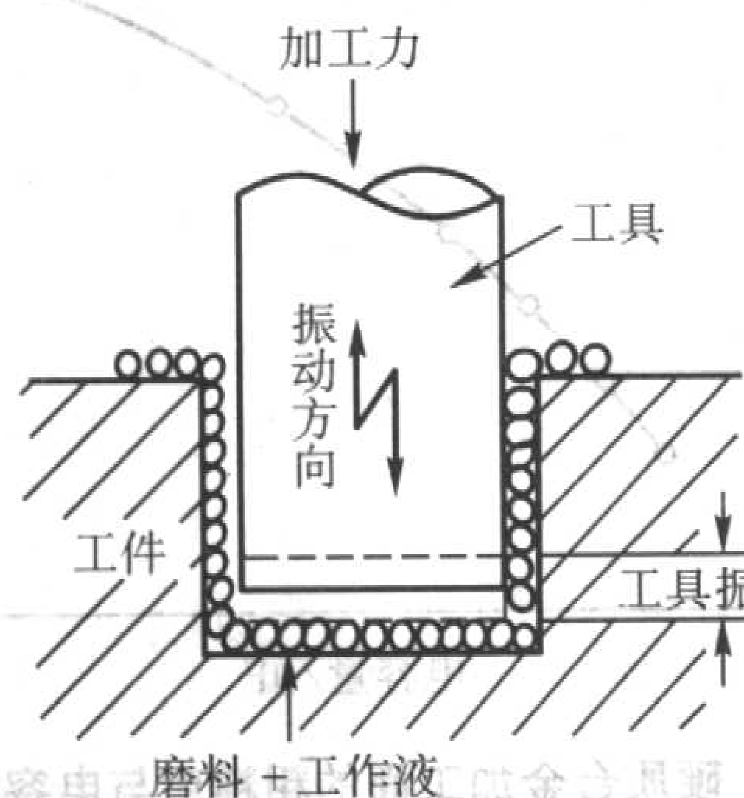


图 6.4-37 超声波加工原理图

在超声波加工中，可采用碳化硼（B_4C）、碳化硅（SiC）、氧化铝（Al_2O_3）、金刚石等粉末作磨料。

在超声波加工时，存在一个使加工速率最大的最佳加压压力，而且加工面积越小，最佳加工压力越向压力大的方向移动，如图 6.4-38 所示。

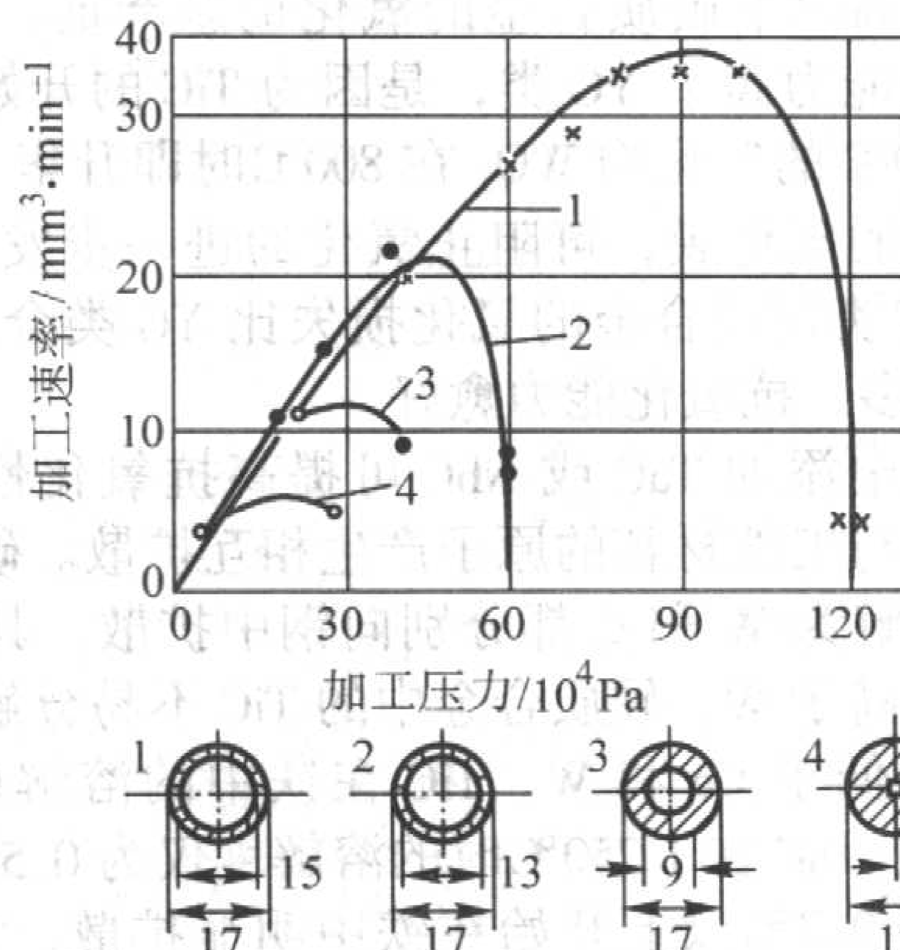


图 6.4-38 超声波加工压力对加工速率的影响

3.5 硬质合金的应用

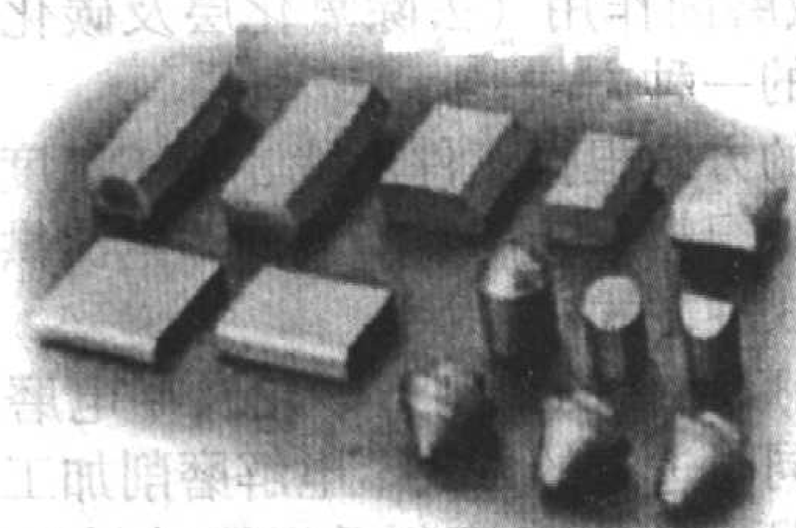
硬质合金主要用于切削工具、模具（成形工具）、地质矿山工具以及耐磨零件等。

3.5.1 硬质合金的应用特点

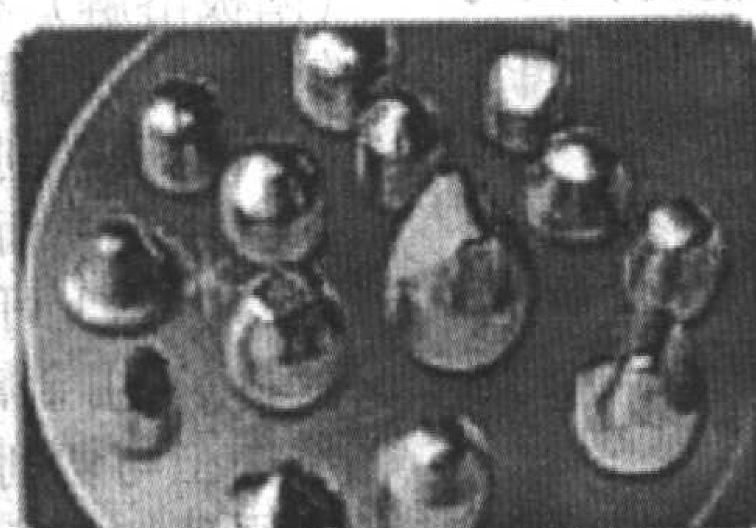
自上世纪二十年代末期硬质合金问世以来，伴随着工业的迅速发展已逐步形成完整的产业体系，硬质合金被誉为工业的“牙齿”，其重要性是显而易见的。据不完全统计，2002 年世界硬质合金产量已达 36 000 t，产值在 110 ~ 150 亿美元。就材料而言，硬质合金是一种介于陶瓷与高速钢之间的高性能材料；就工业性能而言，它主要用于切削工具、模具（成形工具）、地质矿山工具以及耐磨零件等。近年来，切削工具在硬质合金中所占比重略有增加，其中涂层刀具呈上升趋势，一般刀具有所下降。模具方面则由于高速高精度冲床的问世以及加工装备的完善，对高寿命模具的需求不断增加和应用日益扩大，使其在硬质合金总产量中所占比重逐步增加。地质矿山工具以及耐磨零件方面，虽然用量接近整个硬质合金的一半，但就技术进步与发展而言，明显不及前两者。如何依靠科技进步来发展我国的硬质合金产业，从而为国民经济其它部门提供更多、更好的高效模具与其它结构材料，具有重大的现实意义。

3.5.2 矿山与合成金刚石用硬质合金

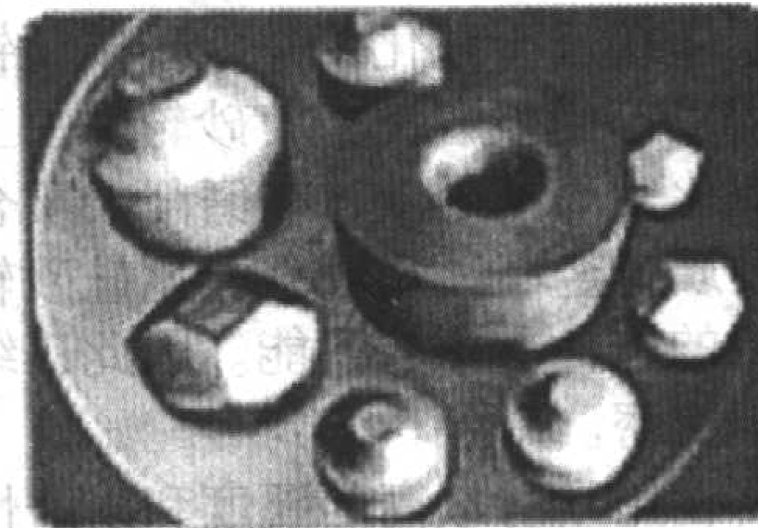
硬质合金材料具有耐高温、耐磨损以及耐腐蚀等特性，可以满足地质矿山采掘特殊工况要求。图 6.4-39 列出了几种矿山、人造金刚石用硬质合金。



(a) 矿山工具



(b) 硬质合金矿用球齿、挖路齿



(c) 硬质合金顶锤、压缸

图 6.4-39 矿山和人造金刚石用硬质合金实例

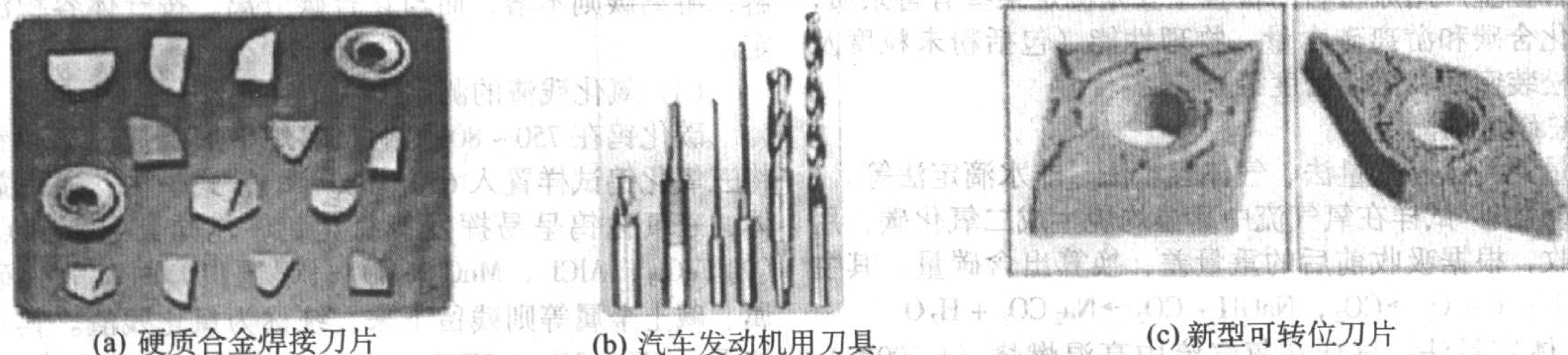
硬质合金顶锤是合成金刚石必不可少的模具部件，目前合成金刚石的顶锤有两面顶、四面顶、六面顶，其中两面顶为国外普通采用，而六面顶为国内主流，四面顶则较少使用。国外的金刚石合成设备主要采用两面顶装置，因此其所用的项锤多为两面顶硬质合金顶锤和压缸。国外两面顶压机的吨位一般为 20 ~ 100 MN，以 100 MN 为主，压腔直径达 120 mm。国外用于制造硬质合金顶锤与压缸的材料是 WC-Co，有的加了 TiC。

美、日、瑞典等国的此类硬质合金属 K 类合金，苏联属 BK 类合金。为了适应今后人造金刚石单晶粗颗粒、高强

度、多功能和人造金刚石聚晶大直径、细粒度的发展趋势，国外顶锤与压缸将趋向大型化，用于装配大吨位压机。

3.5.3 刀具用硬质合金

由于硬质合金具有良好的综合性能，与高速钢相比，它具有较高的硬度、耐磨性和红硬性；与超硬材料相比，它具有较高的韧性，这些性能使得硬质合金刀具能以大大高于高速钢刀具的切削速度进行切削。因此，硬质合金在刀具行业得到了广泛应用。目前国外90%以上的车刀、55%以上的铣刀均采用硬质合金材料制造。在金属切削中，硬质合金刀具约占金属切削刀具的45%～50%。硬质合金还是制造钻头、端铣刀等通用刀具的常用材料。同时，铰刀，立铣刀，加工硬齿面的中、大模数齿轮刀具，拉刀等复杂刀具使用硬质合金的也日益增多。图 6.4-40 为几种硬质合金刀具的实例。



(a) 硬质合金焊接刀片　(b) 汽车发动机用刀具　(c) 新型可转位刀片

图 6.4-40　刀具用硬质合金实例

3.5.4 模具、轧辊用硬质合金

与传统的模具钢材料相比，模具用硬质合金材料有以下一些特点：

1) 极高的抗压强度，一般约为钢的 2～3 倍。

2) 很高的硬度，一般模具钢的淬火硬度在 HRC65 以下（相当于 HRA<85），而硬质合金一般硬度为 HRA88～93。

3) 良好的热强性能。与模具钢相比，硬质合金有更好的高温硬度和强度，而且两者之间的差异，在一定范围内随温度升高而增大。

4) 极高的弹性模量，一般约为钢的 25～35 倍。

5) 极好的导热性能，一般约为钢的 3 倍。

6) 较低的热膨胀系数，一般约为钢的一半。

7) 良好的耐蚀性能，比钢具有更好的抗氧化以及抗其它腐蚀介质的能力。

8) 抗融焊能力高。模具在使用过程中，随工作温度升高，由于固态扩散的加剧而导致被加工件与模具之间出现融焊现象，硬质合金模具比钢模具的抗融焊能力要强得多。

9) 材料各向同性。由于硬质合金采用粉末冶金方法制造，不具有钢材普通存在的偏析与各向异性现象，因此即使高钴硬质合金的硬度与一般高速钢相当，由于硬质合金硬度稳定，实际使用中亦可获得比钢好得多的耐磨性。

10) 较差的抗拉强度和冲击韧性，仅为模具钢的几分之一。必须在模具设计中注意受力方式，如采用过盈套装（不单纯是为了节约硬质合金材料），使拉应力通过加强套施加的预应力而减弱，总之设计原则上尽量使其承受压应力等。

11) 硬质合金材料的价格比钢高，制造模具的成本相对亦高。但是由于硬质合金模具寿命高，并可获得高质量的制品，因此单件成本反而降低。这里可以看出，硬质合金模具更适宜于大批量、高质量的制品。

综观国内外硬质合金模具的应用，有以下几个发展过程：①由原来的单冲向多工位以及变化多工位级进模发展；②随着硬质合金加工和使用技术的不断发展，在复杂形状模具中，已由原来的整体式结构转变为采用便于装拆更换的镶拼式结构，其外形也由原来单一轴对称向非对称异形方向发展；③由于冲床转速和精度的不断提高，模具材料倾向于采用更耐磨的硬质合金牌号；④以冷温加工取代原来复杂形状或难加工零件的热加工，其应用面已由原来的冷作模向热作模延伸。

图 6.4-41 为硬质合金模具、轧辊实例。



(a) 复合轧辊　(b) 棒材　(c) 高速线材轧辊

(d) 凹凸模　(e) 轧辊及耐磨件

图 6.4-41　模具、轧辊用硬质合金实例

3.6 硬质合金的检测及质量控制技术

由于硬质合金是由粉末压制后经高温烧结制成的，又由于其脆性和使用条件恶劣，使得微小的裂纹或内部缺陷都会造成零件损坏。为保证零件能正常工作，对硬质合金从原材料到成品都需进行严格的检验。

3.6.1 原材料的检测控制技术

硬质合金生产用原材料的检查主要是测定某些有害杂质，碳化物的化合碳和游离碳含量，物理性能（包括粉末粒度及其分布、松装密度、压坯密度等）。

（1）总碳量的测定

总碳量的测定有重量法、气体容量法、非水滴定法等。

1）重量法：试样在氧气流中高温灼烧生成二氧化碳，用碱石棉吸收，根据吸收前后的重量差，换算出含碳量。其主要反应如下：$C + O_2 \rightarrow CO_2$，$NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$

2）气体容量法：试样在氧气流中高温燃烧（1 200℃），碳生成二氧化碳，用氢氧化钾吸收，根据吸收前后的容积差，计算含碳量。其主要反应如下：$2WC + 5O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2WO_3$，$CO_2 + 2KOH \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$

3）非水滴定法：试样在氧气流中高温燃烧，碳生成二氧化碳，用含有氢氧化钾的甲醇-丙酮吸收滴定。其主要反应如下：$CH_3OH + KOH \rightarrow CH_3OK + H_2O$，$CH_3OK + CO_2 \rightarrow H_3C-OCOOK$

（2）游离碳的测定

游离碳的测定有氢氟酸法、磷酸法等。

1）氢氟酸法　试样用硝酸、氢氟酸分解，化合碳完全被溶解，游离碳则不溶，而与化合碳分离。其主要反应如下：$2WC + 8HF + 4HNO_3 \rightarrow 2WOF_4 + 4NO_2 + 2CH_4 + 2H_2O$

2）磷酸法　试样用磷酸、硝酸分解，化合碳完全被溶解，游离碳则不溶，而与化合碳分离。按气体容积法进行测定。

（3）氯化残渣的测定

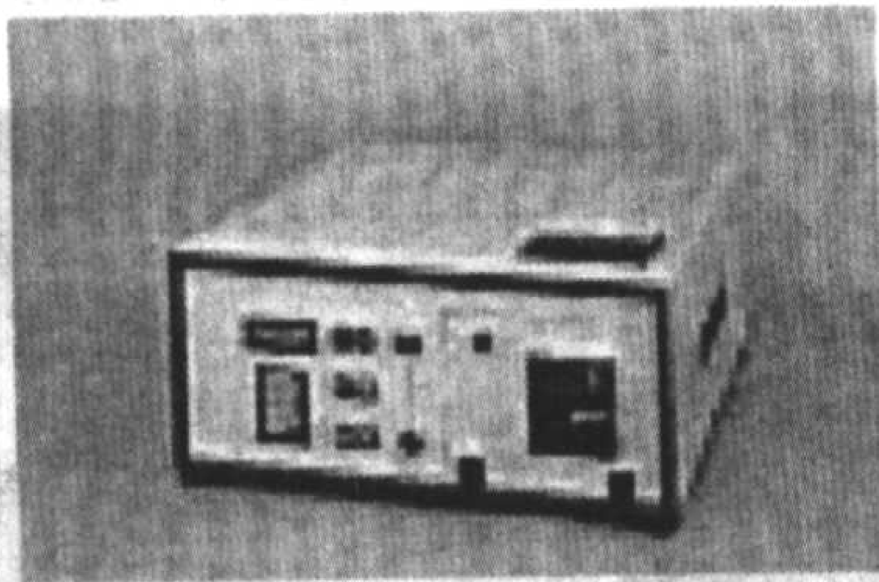
碳化钨在750～800℃的马弗炉中煅烧成三氧化钨，然后将三氧化钨试样置入650～680℃的管式炉内，通入氯化氢气体，三氧化钨呈易挥发氯氧化钨，连同其它低沸点氯化物（如$FeCl_3$、$AlCl_3$、$MnCl_4$等）一起逸出，而二氧化硅、碱金属、碱土金属等则残留下来，统称为氯化残渣。其主要反应如下：$2W + 3O_2 \rightarrow 2WO_3$，$WO_3 + 2HCl \rightarrow WO_2Cl_2\uparrow + H_2O\uparrow$，$WO_3 + 4HCl \rightarrow WOCl_4\uparrow + 2H_2O\uparrow$

（4）粉末粒度的测试

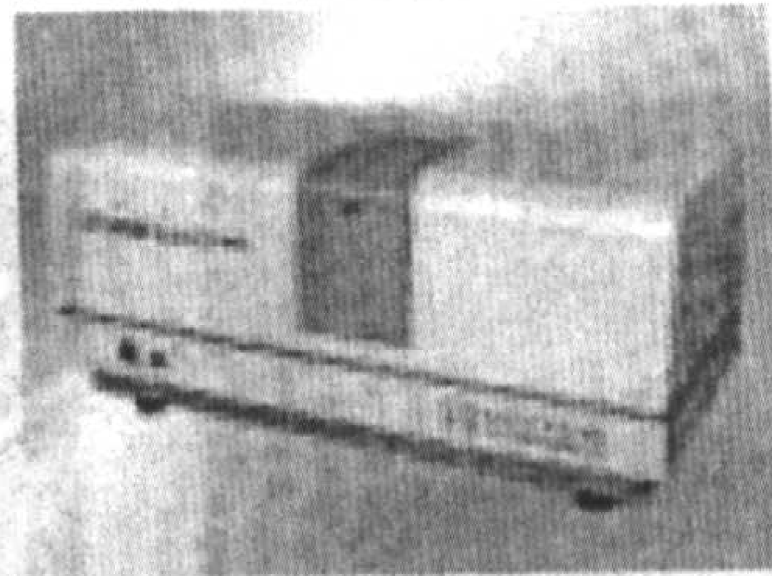
粒度和粒度分布是粉末颗粒最重要的特征之一，目前普通采用的粉末粒度测试方法主要有筛分法、显微镜法、沉降法、电感应法和光学测试方法。表6.4-20列出了常用的一些粒度测试方法。图6.4-42示出了几种测量粉末粒度的仪器。

表6.4-20　常用粒度测试方法

粒度测试方法	粒度测量范围	特　点
筛分	5 μm～10 μm	操作简单，重复性差
聚焦光束反射	1～1 000 μm	在线分析，表观粒度
光学显微镜	1～1 000 μm	分辨率高，统计精度差
库尔特原理	0.5～1 000 μm	重复性差
重力沉降	0.5～100 μm	
离心沉降	0.05～5 μm	
全息摄影	0.3～1 000 μm	三维，瞬间记录
光学计数器	0.05～5 000 μm	分辨率高
光衍射	0.05～8 000 μm	动态范围宽，快，应用广
流体动力色谱	0.02～500 μm	分级
电子显微镜	0.001～200 μm	分辨率高，统计精度差



(a) 沉降式粒度仪（美国布鲁克海文仪器公司）



(b) 激光粒度仪（丹东市百特仪器有限公司）

图6.4-42　测量粉末粒度的沉降式粒度仪和激光粒度仪

3.6.2 成品的检测控制技术

（1）密度的测定

合金单位体积的质量即为合金的密度。合金密度的测量主要采用排水法，即分别测定样品在空气和水中的重量，按下列公式计算其密度：

$$\rho = \frac{W_1}{W_2 - W_3}$$

式中，ρ为试样密度，g/cm³；W_1为试样在空气中的质量，g；W_2为浸渍后试样在空气中的质量，g；W_3为浸渍后试样在水中的质量，g。

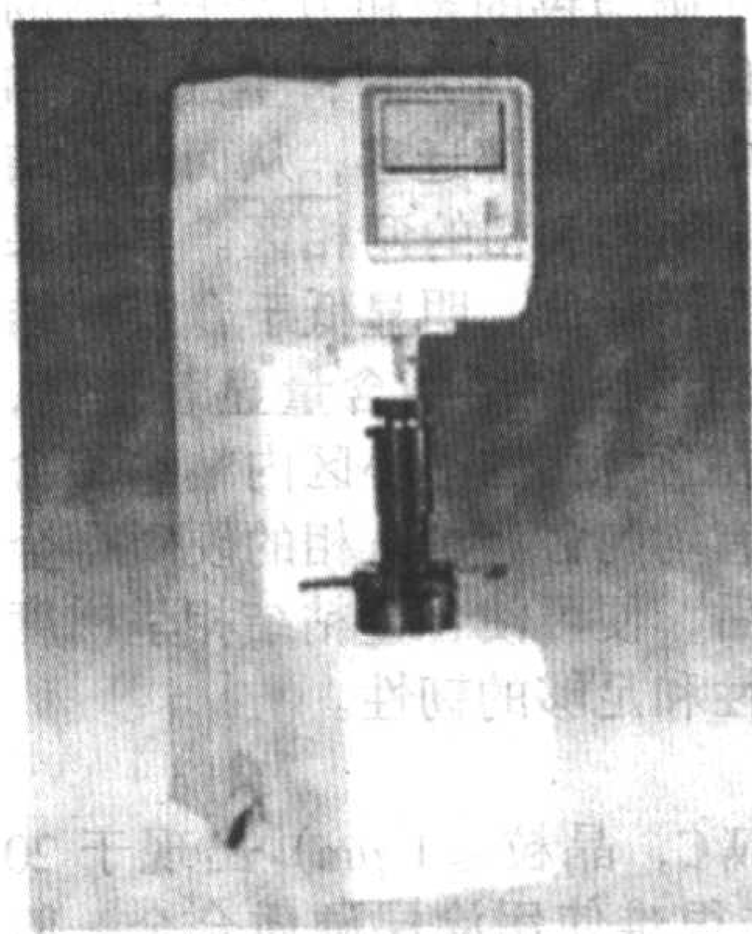
测试中试样的体积不得小于0.5 cm³，若需测定体积小于0.5 cm³试样时，可将几个试样合在一起，但每个试样的体积不得小于0.05 cm³。应事先处理试样表面粘附的外来物，如灰尘、油污等。

（2）硬度的测定

将硬质压头在一定的负荷下压入预测材料的表面上，当压头压入时，材料表面便产生抵抗变形的阻力，这种阻力的大小就反映了材料的硬度高低。由于硬质合金的硬度较高，通常采用洛氏硬度计测定（以HR表示）。图6.4-43为两种洛氏硬度计。



(a) 洛氏硬度计（天津时代公司）



(b) 数显洛氏表面洛氏硬度计（上海材料试验机厂）

图 6.4-43 两种洛氏硬度计

(3) 矫顽磁力的测定

硬质合金含有铁磁性金属－钴、铁、镍等，具有铁磁材料的特征。在磁化后，便产生磁性。当去掉外加磁场后，合金中仍保留有一定剩余磁感应强度（称为剩磁）。为了完全去掉合金中的剩磁，必须加一个方向相反的磁场，这个磁场的强度称为矫顽磁力（H_{CM}）。

测量步骤为：置试样于一直流磁场中，使其长轴方向与磁场方向一致，并使试样磁化到技术磁饱和状态。然后在反向的直流磁场中使试样去磁，去磁的速率必须足够慢。最后，对去磁的试样测定矫顽磁力 H_{CM}。

(4) 抗弯强度的测定

硬质合金在使用中要受到强烈的冲击和弯曲应力的作用，如果硬质合金的质量不高，就会在使用中碎裂或崩刃。因此，对硬质合金的抗弯强度进行测量，以间接确定硬质合金韧性的好坏。硬质合金抗弯强度的测定是将试样自由地放置在两个支点上，在其中点加一集中负荷至破断，以破断时的力按一定公式计算出抗弯强度。图 6.4-44 为用于硬质合金力学性能测量的材料试验机。

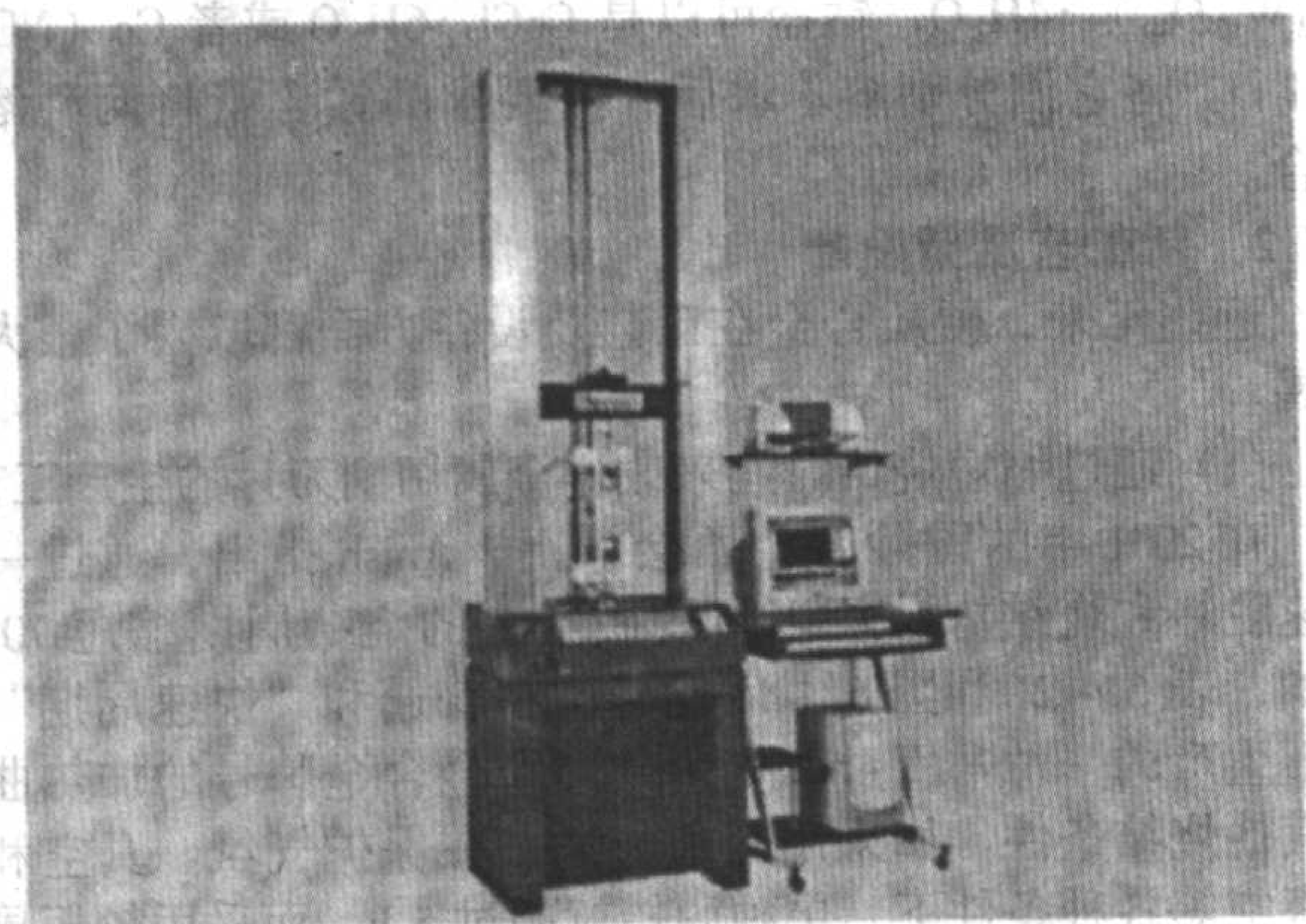


图 6.4-44 用于测量材料力学性能的材料试验机

抗弯强度根据试样形状不同，分别按下列公式计算：

长条形试样：$$\sigma = \frac{3 \times L \times P}{2 \times h^2 \times b}$$

刀片形试样：$$\sigma = \frac{3 \times L \times P}{2h^2 \times (b - 0.2 \times h) \times K}$$

圆柱形试样：$$\sigma = \frac{2.5 \times L \times P}{D^3 \times K}$$

式中，σ 为抗弯强度值，MPa；P 为破断负荷，N；L 为支点间距离，mm；h 为试样高度，mm；b 为试样宽度，mm；D 为试样直径，mm；K 为试样截面积系数。

圆柱形试样和刀片的截面积系数如下：

试样的截面积/mm^2	截面积系数/K
10～50	1
50～100	0.9
100～200	0.8
200 以上	0.7

如果试样的宽度比高度大 3 倍以上，不论其截面积大小，截面积系数均采用 0.7。

3.7 硬质合金材料和制备技术的发展

在 70 多年中，随着世界工业的发展及其对硬质合金要求的不断提高，在世界范围内对硬质合金的基础理论、生产技术、工艺装备、产品开发等各个方面都进行了大量卓有成效的研究，使得硬质合金的生产技术日趋成熟、工艺装备日臻完善、应用技术日益提高。特别是近二十年来，国内外硬质合金的生产技术不断发展，新技术不断涌现，质量不断提高，品种不断扩大。

3.7.1 新型硬质合金

近些年来，研制并推广了一些新型硬质合金，例如梯度硬质合金、超细硬质合金、涂层硬质合金、碳氮化钛基金属陶瓷合金、钢结硬质合金等，这些产品的应用不仅对满足工业发展的需要，特别是新技术领域的某些特殊需要起了重要作用，而且开拓了新的应用领域，扩大了应用范围。

(1) 梯度硬质合金

梯度硬质合金，又称为多结构或多相硬质合金，是指其金相组织在断面的不同部位呈现有规律差别的一种合金。它是 20 世纪 80 年代后期利用已取得专利的新工艺开发的一种新型硬质合金材料。这种材料的开发成功地被认为是“自 50 年代初以来硬质合金发展史上的一次最重要的创新”。这种创新工艺的特点是可同时提高硬质合金的耐磨性和韧性，从而为解决硬质合金耐磨性和韧性之间的矛盾提供一条有效的途径。它的实质是在制取缺碳即含 η 相的硬质合金的基础上通过渗碳处理来改变合金中粘结相的分布，使其呈梯度，借以赋予不同部位以不同的性能，达到提高其使用性能的目的。这种工艺目前主要用于生产两种产品：硬质合金凿岩球齿和可转位刀片涂层基体。

目前，制备梯度硬质合金的方法有缺碳硬质合金渗碳处理法、复合硬质合金法（Compound Hard Metal Technique）、粘结剂含量不同的粉末分层压制法、金属熔体浸渍法等。其中，缺碳硬质合金渗碳处理法是低成本制取梯度结构硬质合金一种有效的方法、这种方法可根据使用要求赋予合金不同部位以不同性能组合，因而特别适用于制取诸如凿岩工具、冲剪工具、拉伸模具以及耐磨零件等要求硬质合金兼有高耐磨性和高韧性的应用场合。当含 η 相的硬质合金烧结体在高

温下于渗碳气氛中处理时，由于碳与钨的亲和力大于与钴的亲和力，因而碳与η相中的钨化合而使其分解，生成WC和游离钴，并迫使游离出来的钴向合金内部迁移，从而使烧结体表面区内的η相消失，形成α相和β相的两相区。其结果是在无η相的表面区内粘结相含量降低，明显低于合金粘结相的公称含量；在含η相的中间区内粘结相含量显著增高，大大高于粘结相的公称含量；在含η相的中心区内粘结相含量则相当于粘结相的公称。含有均匀公布的η相的硬质合金烧结体经过在高温下渗碳处理后，便可使合金粘结相呈梯度分布，从而赋予合金以高耐磨性和足够的韧性。

(2) 超细硬质合金

细晶硬质合金（0.6 μm < WC，晶粒 ≤ 1 μm）出现于20世纪60年代。后来，针对一些很难使用涂层硬质合金，但又要求刀具具有较高硬度和强度的情况（比如直径为零点几毫米的微钻），80年代后期出现了超细硬质合金（0.1 μm < WC晶粒 ≤ 0.6 μm）。对低钴合金而言，碳化钨晶粒变细时，硬度与强度同时提高。比如，WC晶粒为0.6 μm的WC-0.6%Co合金，其抗弯强度可达3 500 MPa，硬度可达1 900HV。

超细硬质合金不仅硬度高，耐磨性好，而且还具有高的强度和韧性，因此在难切削加工领域得到广泛应用。Co含量在10%以下的超细合金的耐磨性是普通合金的3～10倍，10%～20%Co的高钴合金，用于电子工业集成电路板的微型钻，其寿命超过不锈钢的50倍。

目前，制备超细硬质合金的主要方法是先制备出超细钨粉，然后加碳进行碳化获得超细或亚微细的碳化钨粉末，再与超细钴粉混合。也有采用直接从含碳化合物中进行碳化制取超细碳化钨再同钴粉混合的方法。为了阻止WC晶粒的长大，常常在碳化钨-钴粉中加入Ta、Nb、Cr、V等元素。超细硬质合金制取工艺的关键是超细WC的制取与晶粒长大抑制剂的添加方式。

常用的超细WC制取方法有低温还原碳化法、氧化物直接碳化法、等离子化学-碳化法、卤化物碳化法、复盐沉淀法、自还原性胺钨盐制取超细WC粉法等。日本住友（SUMITOMO）电气公司和东京钨有限公司用 WO_3 + C粉在氢气气氛的回转炉内直接连续还原碳化生产超细WC粉末，再加钴粉和抑制剂烧制的AFI牌号超细晶粒WC-12Co合金的硬度达93HRA、强度达5 000 MPa左右。瑞典山特维克公司1997年推出的T002超细晶粒WC合金，晶粒度为0.25 μm，硬度达93.8HRA、强度达4 300 MPa。目前，我国已能生产硬度达1 800HV（相当于93HRA）、抗弯强度达到3 800 MPa的WC-6%Co的硬质合金，其WC晶粒为0.6 μm，硬度1 900HV、抗弯强度为3 800 MPa、WC晶粒为0.4 μm的WC-8%Co硬质合金不久亦可投入生产。

加入晶粒长大抑制剂是目前制取超细硬质合金最有效的方法，它通过降低致密化速率有效地抑制WC晶粒的长大。Cr_3C_2、VC、TaC、NbC、TiC、ZrC、HfC是硬质合金生产普通采用的晶粒长大抑制剂。其抑制效果主要取决于它的黏结中的溶解度。通常，抑制剂的化学稳定性愈，在粘结相中的溶解度愈高，抑制晶粒长大的效果就愈好。此外，抑制剂与Co的共晶温度也影响其抑制晶粒长大的效果。VC和 Cr_3C_2 是制取超细硬质合金最常用的添加剂。为了使抑制剂最大限度地发挥其抑制WC晶粒长大的作用，抑制剂应在碳化之前加入。

硬质合金的晶粒长大有均匀和非均匀两种。均匀长大是由于烧结温度高，保温时间长，WC高的比表面能和高和晶格畸变能以及碳含量和钴含量高等引起的；非均匀长大是由于WC颗粒的聚集和不均匀分布，存在不均匀的粗晶WC，局部或整体抑制剂数量不足或抑制剂分布不均匀，局部高碳等原因引起的。关于剂的作用机理，可概括为三种：①吸附机理。抑制剂吸附在碳化物颗粒表面，降低了碳化物的表面能和碳化物液相中的溶解度，从而降低溶解-析出速度；②溶解度机理。抑制剂在液相中的溶解度愈大，阻止基体碳化物通过液相的重结晶长大作用愈大；③析出机理。由于添加的抑制剂弥散颗粒吸附在碳化物颗粒表面，溶于液相的钨、碳原子在碳化物颗粒上析出困难，从而抑制了碳化钨晶粒的长大。

目前在硬质合金方面生产纳米相WC-Co混合料的一种有希望的方法是热化学转化工艺。美国Nanodyne公司已将此工艺投入工业生产，其工艺流程见图6.4-45。



图6.4-45　WC-Co复合粉热化学转化流程图

该工艺所用的原粒都是固体结晶粉末。将这些固体原料分别溶于水中，然后按照WC-Co复合粉的含钴量要求将两种溶液混合，再经喷雾干燥得到要求成分的钨钴复盐或络合物，最后经流态床反应器进行热化学转化成WC-Co复合粉末。用以制备溶液的原料有两组：一组是钨钴乙二胺复盐 $Co(En)_3WO_4$，(En表示乙二胺)。这种复盐是由 $CoCl_2$ 水溶液混合析出的结晶，其Co/W（原子比）等于1，相当于WC-Co复合粉末的含Co量为23%（质量分数）。另一组是以偏钨酸铵和钴盐为原料，其中偏钨酸铵的分子式为 $(NH_4)_6 \cdot (H_2W_{12}O_{40}) \cdot 4H_2O$，钴盐可以是 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 或者 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$。将它们分别溶于水后，按要求的钴含量将两种溶液混合。

3.7.2　新工艺及新设备

近些年来，硬质合金在工艺及设备方面都取得了很大的进展。

(1) 通过缩短烧结时间来改进金属切削刀片的生产工艺

在2001年的国际普兰西会议上，Anish指出，通过一种快速脱蜡和烧结方法可以将硬质合金的烧结周期缩短70%。例如，表6.4-21和图6.4-46比较了在普通和“快速周期”条件下生产的一种常用金属切削硬质合金合金牌号的加热曲线和其他烧结条件。如采用普通方法，在保护气氛、真空和部分真空等各种条件下，单独脱蜡就超过5 h，而采用较短周期的方法，包括最终烧结以及脱蜡在内的全过程还不到5 h。

表6.4-21　生产硬质合金传统烧结周期和改进的烧结周期一览

烧结方法	脱蜡时间（室温～650 ℃）/h	烧结时间（650℃～烧结温度）/h	总烧结周期/h	脱蜡气氛	烧结气氛
传统周期	8.3	7.2	15.5	Ar	真空/Ar、Ar + Co 3 L/min @600 Pa
改进的周期	1.8	2.9	4.7	脉冲的 H_2 + Ar_2： 10 L/min @2 500Pa	真空/脉冲 Ar Ar：20 L/min @3 500 Pa

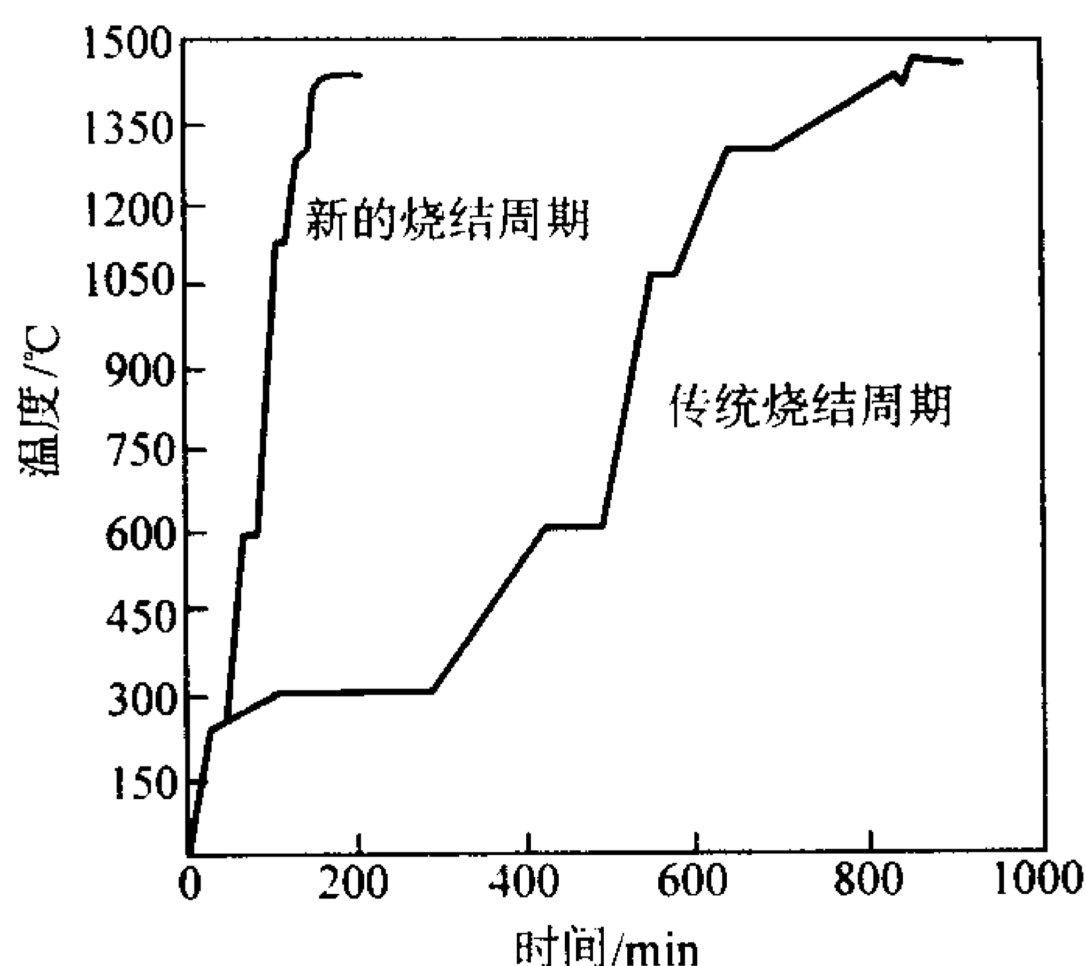


图 6.4-46 用来烧结切削牌号硬质合金的普通烧结周期和快速周期的比较

(2) 微波烧结

硬质合金传统的液相烧结是一个通过加热元件对产品从外到内进行辐射和对流而加热的漫长过程，而且受导热速率的限制，周期长使晶粒长大和性能下降。

微波烧结是利用 1 m 到 1 mm 波长、频率从 300 MHz 到 300 GHz 的电磁波进行烧结。比较而言，微波烧结是从内部均匀和快速（高达 400℃/min）地对压坯本身加热，使晶粒几乎没有时间和机会长大。这样，整个过程被加快，并且不需要添加晶粒长大抑制剂，大大提高了烧结的活性。Rödiger K 等用 2.45 GHz 微波反应烧结 WC + 6Co，和普通烧结方法相比，孔隙度明显降低，且可有效地抑制 WC 晶粒的长大，比添加了 VC 晶粒长大抑制剂的晶粒还要细小。

此外，还有放电等离子体烧结（SPS）、等离子体活化烧结（PAS）、烧结锻造（Sinter forging）等，这些方法都可以用于某些硬质合金制品的烧结，提高其强度和韧性。

随着机械工业的发展，许多新式设备不断应运而生，例如在制粉方面出现了还原炉、中频感应碳化炉；在混合料制备方面，出现了搅拌球磨机、可倾斜式球磨机、喷雾干燥器等设备；在成形技术方面，出现了真空挤压机、冷等静压机等；在烧结技术方面，出现了各种新式真空烧结炉、低压烧结炉、热等静压机等；在加工技术方面，出现了先进的刀片研磨机床、微型钻头加工设备等。这些设备的应用，无疑对提高硬质合金生产技术水平起到很大的推动作用。

4 金属陶瓷

4.1 概述

4.1.1 起源和定义

基于代替镍基高温合金以制造喷气式飞机的涡轮叶片的想法，美国和其它西方国家早在上个世纪 40 年代就开始了金属陶瓷的研究。此后，金属陶瓷成为国际材料学界最感兴趣的研究领域之一。最早研究的金属陶瓷是 Al_2O_3-Fe 系烧结材料在高温下的力学性能与耐磨性、抗腐蚀性，以后则是对金属与陶瓷的烧结复合材料（即以“金属陶瓷”这一名称所概括的材料）在各个工业领域中的应用进行了广泛的研究。经过 20 多年的努力，人们尝试了多种金属与陶瓷的组合，使其性能不断得到提高。虽然由于其冲抗击性能达不到应用的要求，金属陶瓷未能成功地应用到涡轮叶片上，但由于其具有许多独特的性能，成功地应用到其他许多领域中。

最初，金属陶瓷有很多名称，如“Cerametallic”、“Ceramul”及“Cermet”等，后来人们都比较认可“Cermet”这一名称。“Cetmet”是陶瓷（Ceramic）和金属（Metal）两词词头的组合。作为一类先进材料，金属陶瓷随着人们对其认识的不断深入，其定义也在不断的丰富和发展。目前，已有的金属陶瓷的定义有多种，较有代表性的主要有如下两种：

美国材料与试验学会（American Society for Testing and Materials 简称 ASTM）的 C-21 委员会（Task Group Bon Cermets of ASTM Committee C-21）曾建议用下面的定义：“一种由金属或合金同一种或几种陶瓷相所组成的非均质的复合材料。”随后，ASTM 的金属陶瓷研究委员会进一步将金属陶瓷定义明确为：“一种由金属或合金同一种或几种陶瓷相所组成的非均质的复合材料，其中后者约占 15 到 85 的体积百分数；同时在制备温度下，金属相与陶瓷相间的溶解度极小。”这一定义很明显地把那些通过在晶界面上沉淀一种“硬质相”、“陶瓷相”或“非金属相”来强化的合金从金属陶瓷中取消掉了，即把部分弥散强化材料、沉淀硬化材料、烧结铝等排除在金属陶瓷之外。

我国国标 GB 3500 - 83 对金属陶瓷的定义基本上与第一个定义相同，为“由至少一种金属相和至少一种通常为陶瓷性质的非金属相组成的烧结材料。”按照这一定义，弥散强化材料、烧结摩擦材料、硬质合金以及含石墨或氧化物、碳化物的电触头材料都属于金属陶瓷。

4.1.2 金属陶瓷的组成、结构及性能

金属陶瓷由金属相和陶瓷相组成。金属相通常是某些过渡族金属或它们的合金。作为金属粘结相的原料可由各种元素组成，例如 Ti、Cr、Ni、Co、Fe、Mo、W。陶瓷相通常是高熔点的氧化物（如 Al_2O_3、ZrO_2、BeO、MgO 等）、碳化物（如 TiC、SiC、WC 等），硼化物（如 TiB_2、ZrB_2、CrB_2 等），氮化物（如 TiN、BN、Si_3N_4、TaN 等），而硅化物的熔点虽高，但易与金属反应，所以在金属陶瓷的配方中很少采用。

金属陶瓷之所以得到广泛应用，与它兼具金属和陶瓷的优点密切相关。金属及其合金的热震稳定性好、延展性好，但在高温下易氧化和蠕变；陶瓷则脆性大，热震稳定性差，但硬度高，高温性能好，耐腐蚀性强。金属陶瓷就是把二者结合成一体，使之具有高的硬度、高的强度，耐腐蚀，耐磨损，耐高温和热膨胀系数小等优点。金属陶瓷的性能一方面与金属组分和陶瓷组分的性质和浓度有关，另一方面受结构的影响很大。

Gurland 和 Read 等人的研究表明：比较理想的金属陶瓷的组织结构是金属相形成一种连续的薄膜，将细而均匀分布的陶瓷颗粒包裹住。在这种结构中，细而分散的脆性陶瓷相所承受的机械应力与热应力可通过呈连续分布的金属相来分散；而金属相则由于呈薄膜状均匀分布在陶瓷颗粒之间而获得强化，从而使整体材料的高温强度、抗冲击韧性、抗热震性能都得到改进。

4.1.3 金属陶瓷的形成条件

理想的组织结构是制得优良性能金属陶瓷的关键，要制得组织结构理想的金属陶瓷，金属相和陶瓷相必须满足以下 3 个条件：

(1) 金属相和陶瓷相的润湿性

简单地说，就是液态的金属相在固态的陶瓷相的表面要能充分展开。液态金属对固态陶瓷的润湿程度可用图 6.4-47 中所示的润湿角 θ 的大小来表示。当 $\theta = 180°$时，完全不润湿；当 $\theta = 0$ 时，则完全润湿，对于其他值，润湿性则介于两者之间。

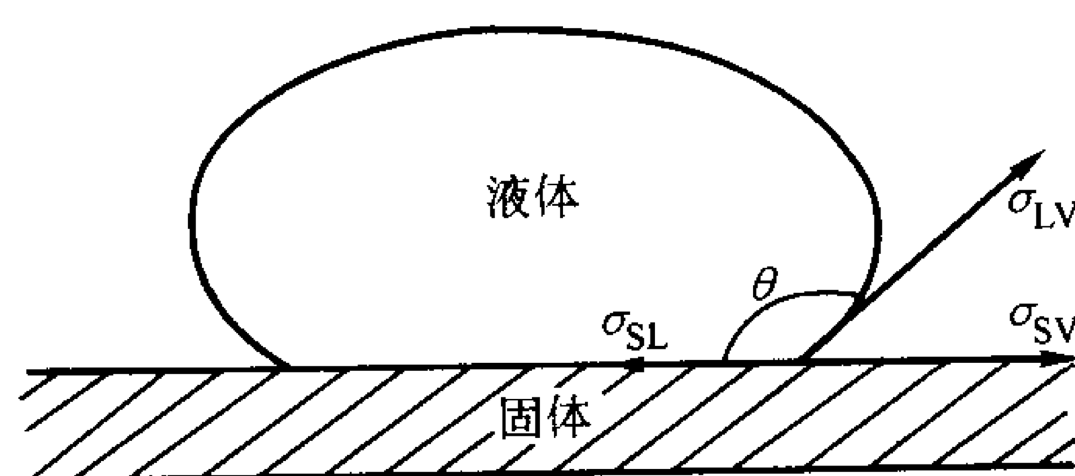


图 6.4-47 金属液相与陶瓷固相的润湿情况

对陶瓷相被熔融金属润湿时的表面张力进行向量分析，由图 6.4-47 可得：

$$\vec{\sigma}_{SV} - \vec{\sigma}_{SL} = \vec{\sigma}_{LV}$$

式中，σ_{SV}，σ_{SL}和 σ_{LV} 分别为固－气界面、固－液界面和液－气界面的表面张力。

降低液相的表面张力 σ_{LV} 是改善液相对固相润湿性常常采用的方法，因为这个方法在实际应用中比较容易实现，只需在液相中添加某种适当的添加剂。固相中少量的杂质，或固相表面少量气体的吸附常会降低 σ_{SV}，使润湿性变坏。降低固液界面能 σ_{SL} 可改善润湿性，在液固界面发生的优先吸附和固液界面所产生的扩散过程是改变 σ_{SL} 的另一重要机理。Livery 与 Murry 的研究表明，纯铜在 1 100℃时，在碳化锆上的接触角是 135°（不润湿），而在铜中添加少量镍，会使接触角变小到 54°（润湿）。又例如在 Fe 中添加 Ti，在 Ni 中添加 Cr 与 Ti，液相本身的表面张力并不发生变化，但降低了液相与 Al_2O_3 间的界面能，而使润湿性得到改善。

（2）金属相和陶瓷相之间应有一定的溶解度，但无剧烈的化学反应

金属相和陶瓷相之间有一定的溶解度和一定的反应有助于粘结相和非金属相之间的牢固结合。这一点被认为是钴－碳化钨合金中促进高强度的机理。对金属－碳化物系统的研究，也提出：要获得一种满意的粘结，所必须的条件之一是在烧结温度下，固相在粘结剂中要有一定的溶解度。为了获得一定程度的互溶或单相溶解，添加另一组元或控制工艺也是方法之一。例如 Cr-Al_2O_3 体系，如果在烧结时适当控制氧化气氛，使金属铬表面生成一层 Cr_2O_3，这层 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 异晶同构，极易形成固溶体而产生牢固结合。

（3）金属相和陶瓷相的线膨胀系数应尽可能接近

对于一种单一材料来说，膨胀系数越小，抗热震性越好。但对于金属陶瓷来说，除考虑单个组元的膨胀系数之外，还要考虑组元材料之间膨胀系数的差别。如果差别太大，材料在急冷急热的使用条件下会产生巨大热应力，使得材料产生裂纹或断裂。例如，碳化钛-镍（TiC-Ni）金属陶瓷中，碳化钛的线膨胀系数为 $7.61 \times 10^{-6}/℃$，而镍的线膨胀系数约为 $17.7 \times 10^{-6}/℃$，二者相差一倍多。在烧结加热和冷却过程中，金属镍的张应力高达 700 MPa，远远超过一般金属镍所能承受的张应力，从而使其抗机械与热震动的能力大大降低而极易开裂。

4.1.4 分类及其用途

金属陶瓷一般按陶瓷基体的不同划分为氧化物基金属陶瓷、碳化物基金属陶瓷、氮化物基金属陶瓷、硼化物基金属陶瓷等。

由于金属陶瓷结合了金属和陶瓷的性能优点，因此在多种领域得到了广泛应用。金属陶瓷主要用于高温材料、摩擦与密封材料、量具材料等。各类金属陶瓷由于其各自的性能特点，也就有不同的用途。各类金属陶瓷的用途将在 4.3 节中作详细介绍。

4.2 制备工艺

制备金属陶瓷最基本的方法主要有 3 种，即常规粉末冶金烧结方法、热压法和浸渍法，基本工艺流程如图 6.4-48 所示。

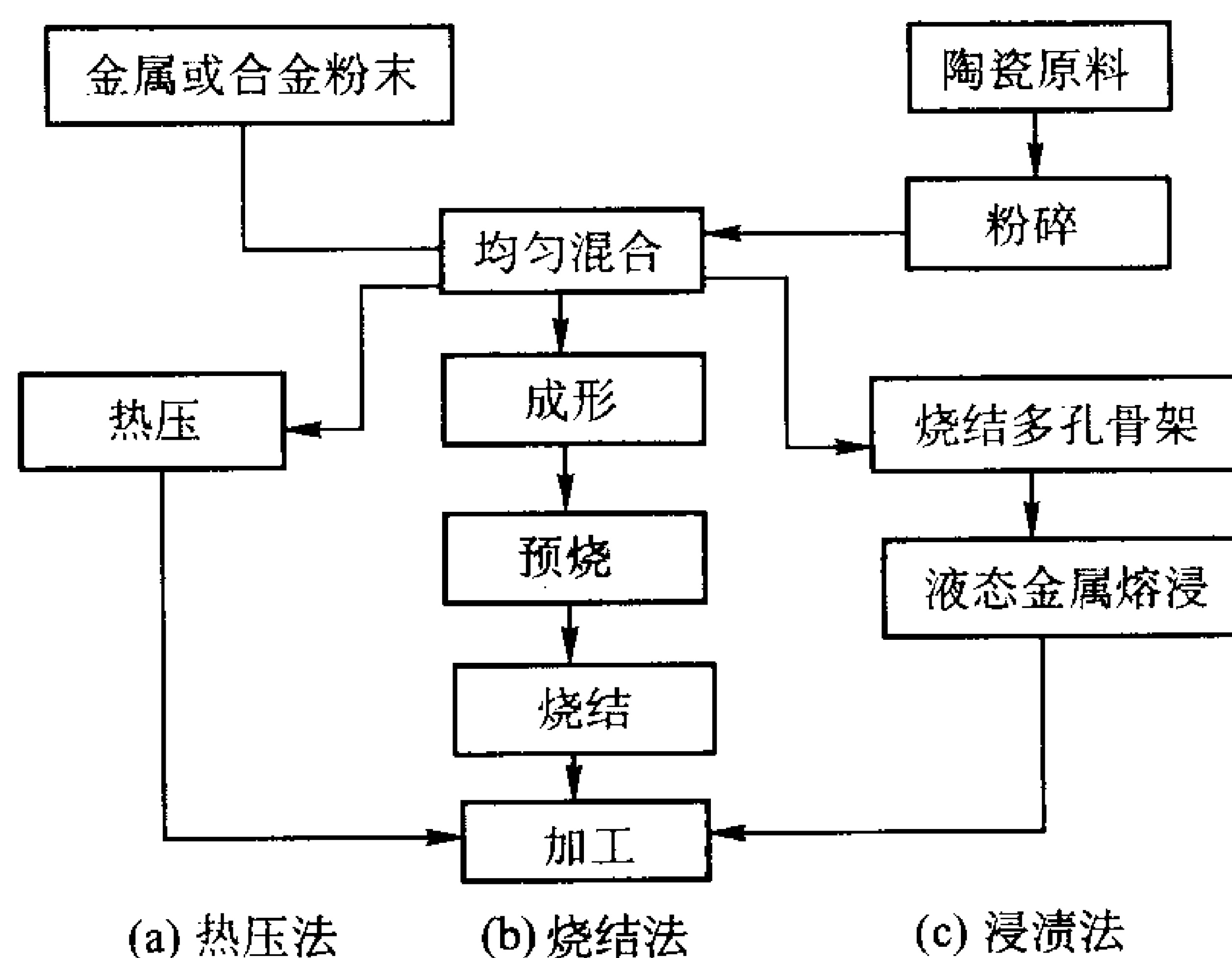


图 6.4-48 金属陶瓷制造工艺流程图

4.2.1 常规粉末冶金烧结法

常规粉末冶金烧结法是最早也是目前采用最多的金属陶瓷制备工艺，它是基于粉末冶金工艺和传统的陶瓷烧结工艺而发展起来的，主要工序为混料、成形和烧结等。

（1）粉末的制取

金属陶瓷粉末原料的制取一般采用将金属或合金粉末和陶瓷粉末机械混合，并进行球磨。

机械合金化在金属陶瓷的制备中也得到了一定应用。利用高能球磨作用来制备金属陶瓷复合材料，可以使弥散相粒子相互形成原子尺度的混合，对采用液相急冷或气相凝固法有困难的、熔点或蒸气压相差较大的元素来制备各种材料是一种有效的方法。

采用模压工艺成形对粉末的要求较高，通常要满足以下几个条件：①完全不含氧化物和其它杂质；②添加适当种类与数量的润滑剂；③流动速率要符合所采用的模压成形方法的要求；④松装密度要均匀。金属氧化物，特别是氧化钴，在模压时会使坯体强度减低或在烧结过程中出现起泡现象。通常在粉末中要添加一种模压用成形剂，一般使用的是石蜡。在碳化物粉末中石蜡的含量通常是 1%～2%。此外，模压的设备及工具加工质量等因素也会对模压产生一定的影响。

（2）成形

金属陶瓷的基本成形方法与一般的粉末冶金制品的成形方法相差不多。模压成形、冷等静压成形、挤压成形和热压成形，以及最近发展的注射成形都可以用来制备金属陶瓷。金属陶瓷可应用的基本成形方法的相对特征见表 6.4-22。

表 6.4-22 金属陶瓷成形方法比较

项目	粉浆浇注	模压	热压	挤压	注射
尺寸限度	受生坯强度的限制	受压机容量的限制	受压机容量的限制	范围很广	较小尺寸
形状限度	复杂形状，空心形状等	四边平直，只有少数精细部位	四边平直，极少数精细部位	在长度方向成直线	复杂形状
所需模具	木质或金属的样模，石膏模	硬质钢模	石墨模	耐磨钢模	钢模
生产速率	慢	快	中等	快	高
生产劳动费用	高	低到中等	中等到高	低	中

1）等静压制　金属陶瓷和其它粉末冶金制品一样，最常用的方法是模压和等静压。等静压与模压相比有以下优点：①能压制具有凹形、空心、细长件以及其它复杂形状的零件；②摩擦损耗小，成形压力较低；③压力从各个方面传递，压坯密度分布均匀、压坯强度高。

等静压制的缺点是：压坯尺寸和形状不易精确控制。等静压制有干袋式和湿袋式两种方式。图 6.4-49 和图 6.4-50 分别为干袋式等静压制和湿袋式等静压制原理示意图。干袋式生产率较高。

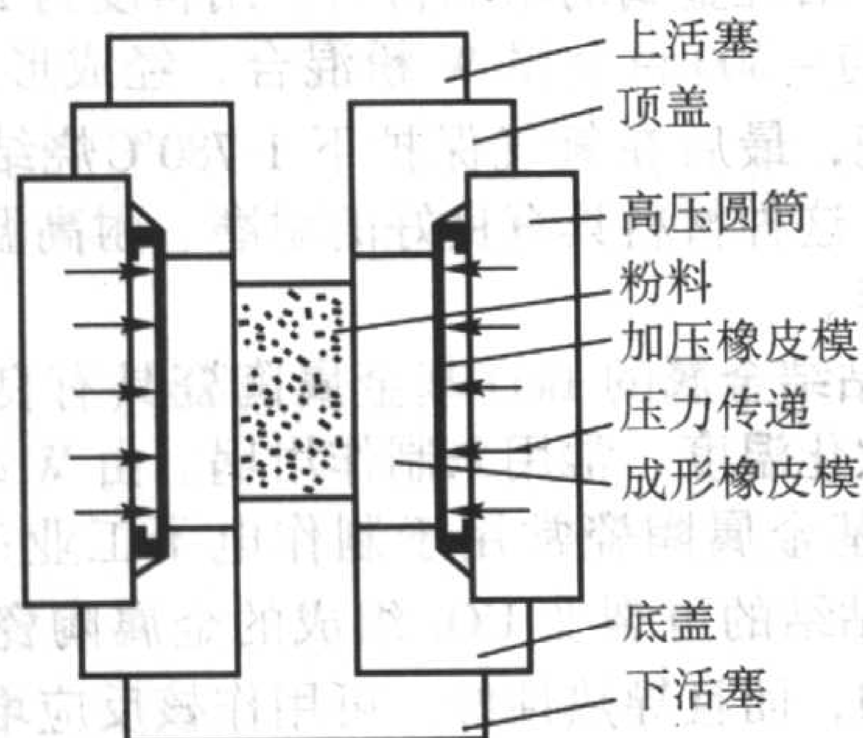


图 6.4-49　干袋式等静压制原理图

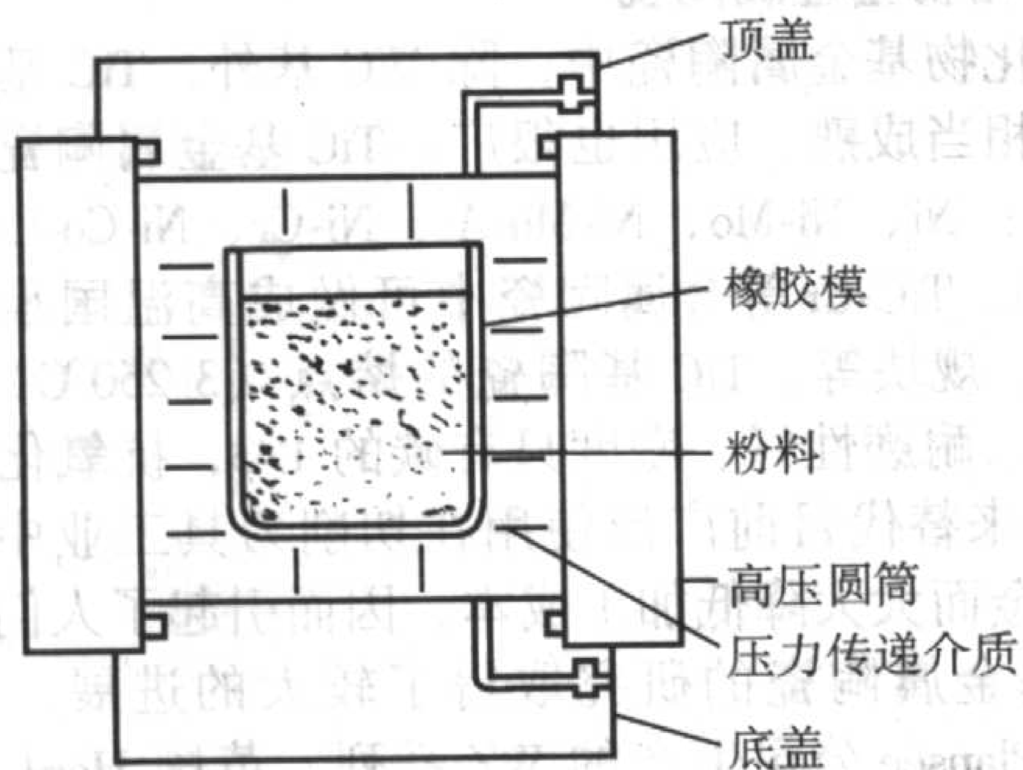


图 6.4-50　湿袋式等静压制原理图

2）粉浆浇注　用于制备陶瓷材料的粉浆浇注法在金属陶瓷的制备中也得到了广泛的应用。尽管粉浆浇注法是传统生产工艺，但对于形状复杂，尺寸大的金属陶瓷制品的成形，粉浆浇注法仍具有很大优势。图 6.4-51 为用粉浆浇注法制成的金属陶瓷产品。粉浆浇注主要有普通注浆法、压力注浆、离心注浆和真空注浆等方法，其中离心注浆法制得的坯体厚度均匀。图 6.4-52 为离心注浆示意图，此法适用于制造大型环状零件。

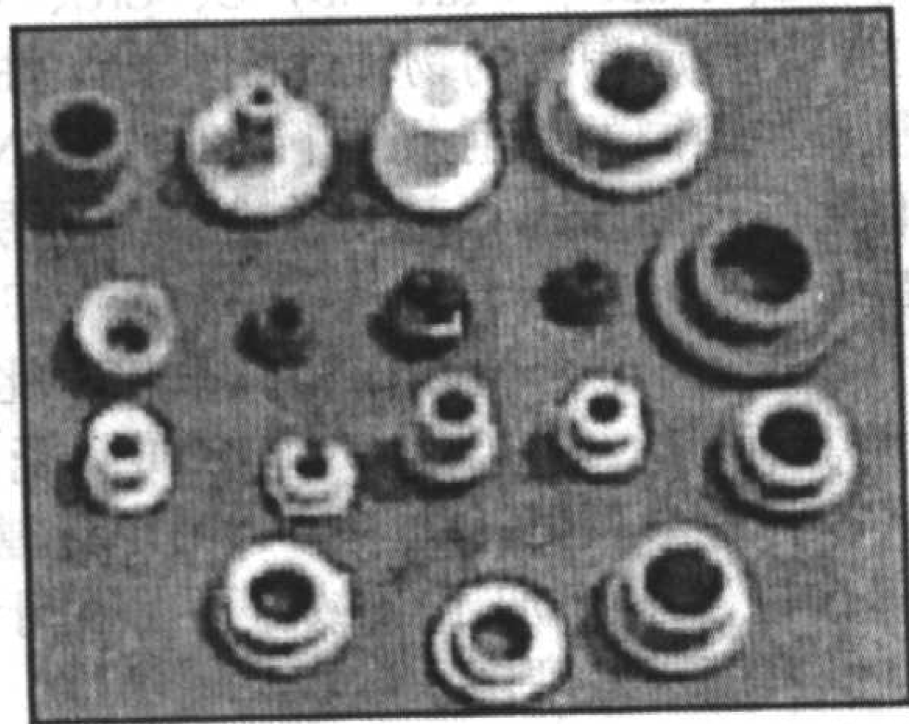


图 6.4-51　用粉浆浇注成形制成的金属陶瓷典型产品

(3) 烧结

金属陶瓷的常规烧结工艺与普通陶瓷相同。烧结制度需要理论、具体实验和生产实践相结合来确定。升温速率与坯体在烧结过程中的物理化学变化密切相关，合理的升温制度和保温时间是控制坯体收缩的关键。金属陶瓷的烧结制度要达到：①排除坯体内残余水分；②排除坯体中结晶水、有机物；③同质异晶的相互转化；④排除坯体最终气孔，体积收缩稳定，提高密度，提高强度。

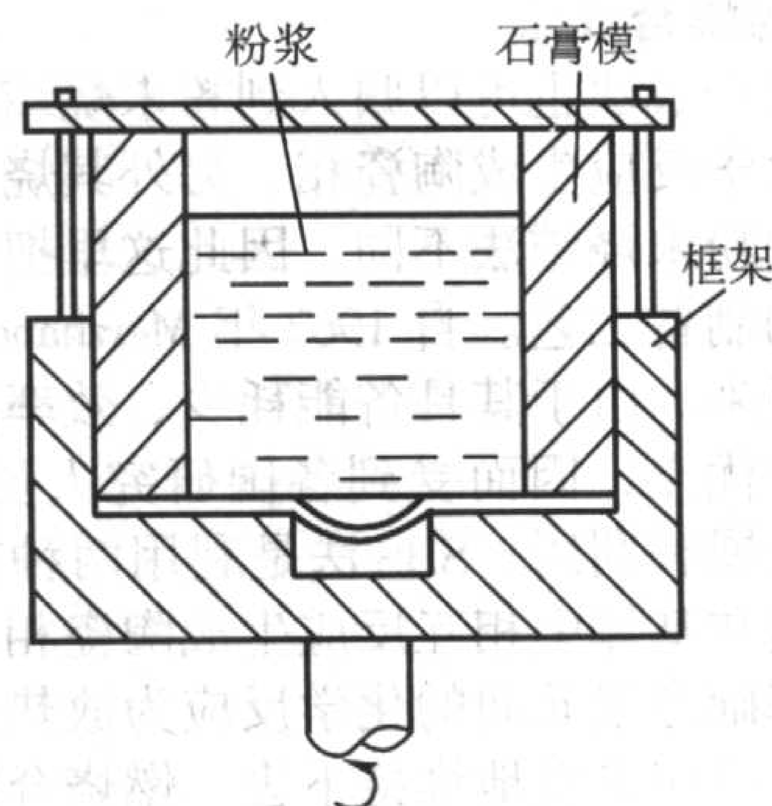


图 6.4-52　离心注浆示意图

金属陶瓷的烧结按烧结过程中是否施加压力可分为常压烧结、热压和热等静压等，此外还有反应烧结、反应加压烧结、熔浸法等。图 6.4-53 为热压示意图，采用间接加热的方式，样品可直接得到所需形状。热压法生产率较高，但费用昂贵。图 6.4-54 为反应热压装置图。反应烧结的特点是，坯块在烧结过程中尺寸基本保持不变，可制得尺寸精确的制件，同时工艺简单、经济，适于大批量生产；缺点是材料力学性能不高，这是由于密度较低造成的。此外，微波烧结和脉冲烧结在金属陶瓷的制备中也得到了应用。各种烧结方法在工艺、性能、成本等方面都各具优缺点。

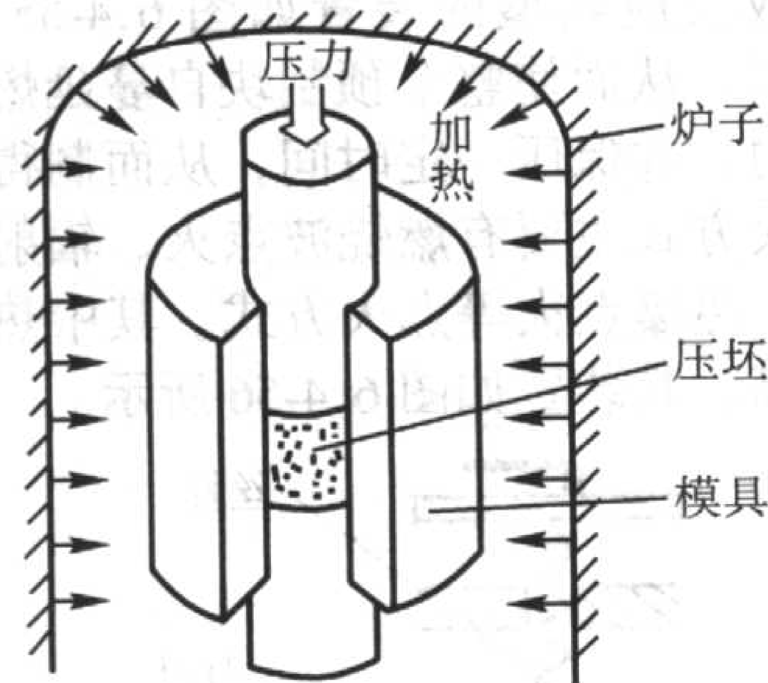


图 6.4-53　间接加热热压示意图

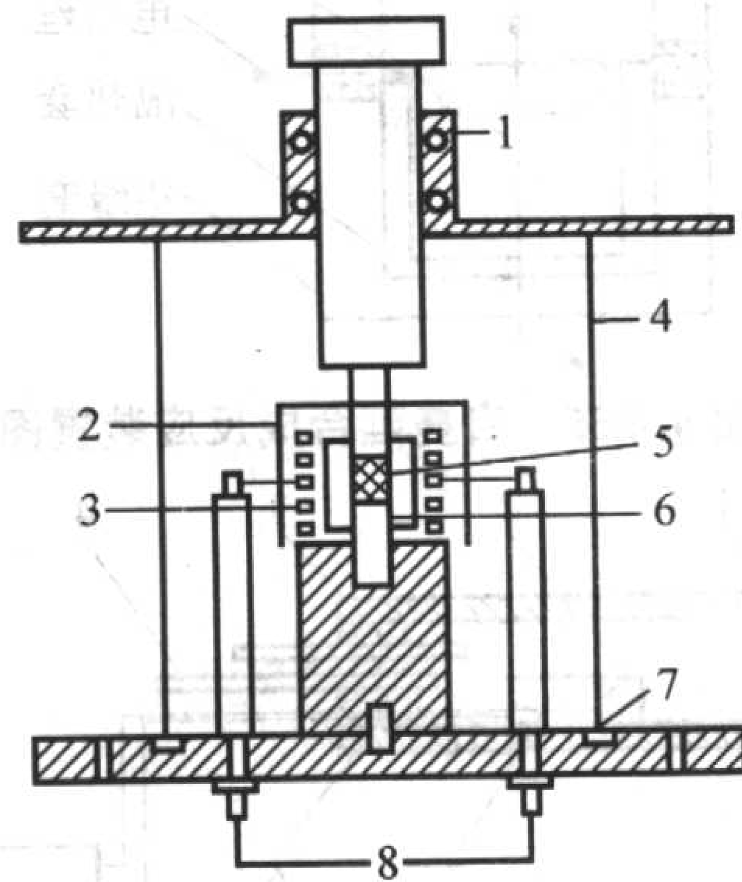


图 6.4-54　反应热压装置图

1—密封圈；2—石墨毡；3—加热线圈；4—不锈钢炉体；5—坯体；6—石墨模具；7—密封垫；8—电源

自 1965 年以来，等离子烧结法一直受到了美国、日本等国材料学家的重视。最近，这种烧结技术在金属陶瓷的制备中也得到运用。日本用等离子烧结法对 WC-Co 合金进行了烧结，烧结温度为 1 300 ~ 1 400℃，保温时间为几分钟，已初步制备出晶粒度小于 0.5 μm、相对致密度高于 99% 的 WC-Co 系金属陶瓷。放电等离子烧结（SPS）是粉体内部自发热快速升温烧结法，材料升温速率极快，能快速通过低温区，有利于活化晶界和晶格扩散，抑制表面扩散，从而有利

于获得致密的细晶材料。

4.2.2　自蔓延燃烧合成法

自蔓延燃烧合成法也可以归入到粉末烧结法中，但在制备过程中是由化学反应生成陶瓷相，另外其烧结机理和烧结设备又与一般的粉末烧结法不同，因此这里把它作为一种独立的金属陶瓷的制备工艺。自1967年Merzhanov发明自蔓延燃烧合成技术以来，由于其具备能耗少、效率高、产物纯和工艺相对简单等优点，因而受到各国研究人员的高度重视，得到了迅猛的发展和利用。SHS法是利用两种或两种以上的元素或化合物间在基体中相互反应生成陶瓷相，而达到强化的目的。它的基础是组元间的化学反应为放热反应，能形成燃烧波，使化学反应自发地维持下去。燃烧合成的基本要素是：

1）利用化学反应自身放热，完全（或部分）不需要外加能源；

2）通过快速自动波燃烧的自维持反应得到所需成分和结构的产物；

3）通过改变热的释放和传输速率来控制过程的速率、温度、转化率和产物的成分和结构。

目前利用SHS法合成了碳化物、硼化物、硅化物、氮化物、金属间化合物等超过500种化合物，其中很多在工业上得到了利用。SHS结合致密化技术是SHS技术发展的一个方向。俄罗斯、日本、美国的科学家利用SHS技术结合热压、轧制、挤压、冲击波等方法成功地制备了致密的金属陶瓷材料。自蔓延合成反应典型的装置如图6.4-55所示，通过电阻丝引燃点火剂，从而使整个预制块自蔓延燃烧，反应结束后立即施加压力，并保压一定时间，从而制得致密度较高的金属陶瓷。点火方式主要有燃烧波点火、辐射点火、激光点火、微波点火、热爆点火等点火方式。其中热爆反应制得的样品的性能较高，其装置如图6.4-56所示。

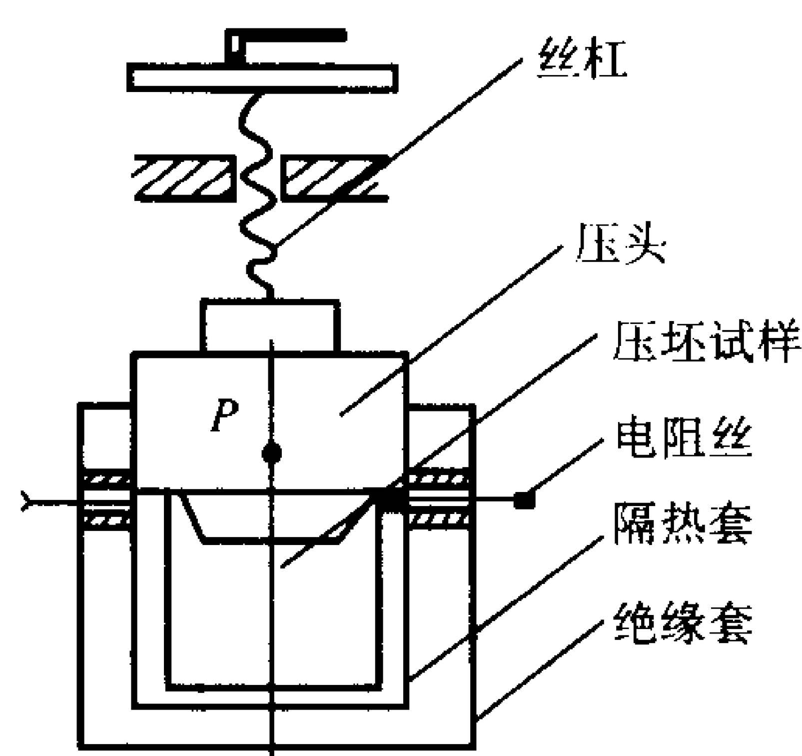


图6.4-55　自蔓延合成反应装置图

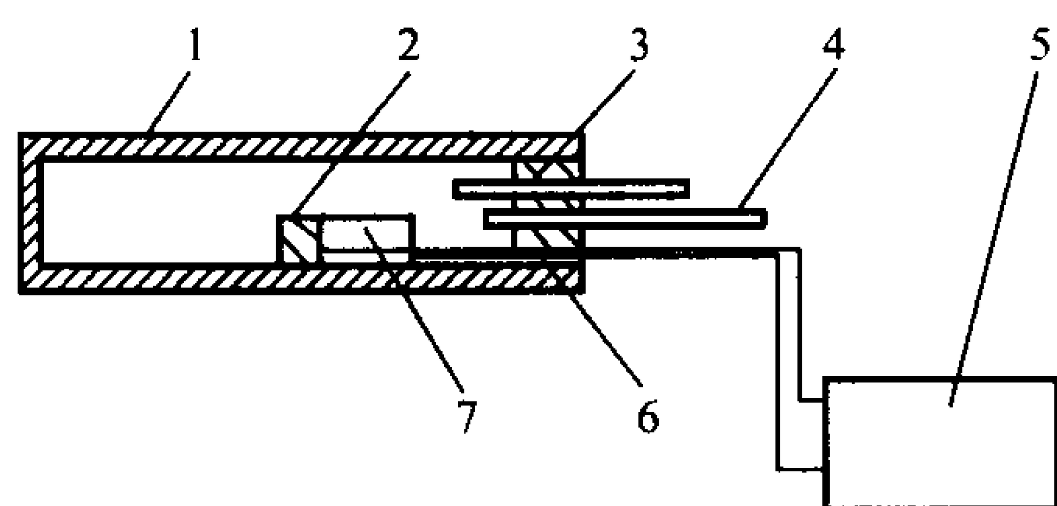


图6.4-56　热爆反应装置图

1—陶瓷管；2—模具；3—进气管；4—排气管；
5—记录仪；6—热电偶；7—压坯

4.3　几种主要的金属陶瓷

4.3.1　氧化物基金属陶瓷

对氧化物基金属陶瓷研究最成功的是氧化铝-铬系金属陶瓷。Al_2O_3陶瓷力学强度高，并且抗弯强度和抗拉强度随Cr含量增加而增加。采用Cr-Mo合金为粘结金属的氧化铝-系金属陶瓷可在许多高温条件下应用。例如作为喷气火焰控制器、导弹喷管衬套、熔融金属流量控制针、“T”形浇口、炉管、火焰防护杆以及热电偶保护套管和机械密封环等。Al_2O_3-Fe系金属陶瓷硬度高、耐磨、耐腐蚀、热稳定性好，广泛用作机械密封环、农用潜水泵机械密封环，以及在高温、导热、导电场合下应用的高温零件部件，使用寿命长，而且不会因临时启动产生大量的热量而破碎。

ZrO_2基金属陶瓷可以制成有用的耐火材料。用5%～10%（原子分数）Ti粘结的ZrO_2基金属陶瓷，适于作为制备稀有金属和活性金属的坩埚材料。用料度为2～3 μm的稳定化ZrO_2粉与－300目金属W粉混合，经成形并在1 000℃的真空中预烧，最后在氢气保护下1 780℃烧结，可制备火箭喷嘴材料。这种材料具有良好的耐磨、耐高温、抗氧化和耐冲击等性能。

用W作粘结金属的BeO基金属陶瓷具有良好的抗热震性和较高的软化温度，常用来制作坩埚。由W或Mo作粘结金属的ThO_2基金属陶瓷常用于制作电子工业产品。由Al、不锈钢或W粘结的可裂变UO_2组成的金属陶瓷可以较好的抑制裂变产物，而且导热性好，可用作核反应堆堆芯的燃料元件。

4.3.2　碳化物基金属陶瓷

在碳化物基金属陶瓷中，除WC基外，TiC基金属陶瓷也研究得相当成熟，应用也很广。TiC基金属陶瓷轴的金属相主要有：Ni、Ni-Mo、Ni-Mo-Al、Ni-Cr、Ni-Co-Cr等。TiC-Co、TiC-Ni、TiC-Cr等金属陶瓷中可做成高温国承、切削刀具、量具、规块等。TiC基陶瓷的熔点（3 250℃）高于WC（2 630℃）、耐磨性好、密度只有碳的1/3，抗氧化性远优于WC，可用来替代目前广泛使用在切削刀具工业中的WC-Co基硬质合金而大大降低加工成本，因而引起了人们的极大兴趣。TiC基金属陶瓷的研究取得了较大的进展，如奥地利Metallwek Plansee公司生产的WZ系列、英国Hard Metal Tolls公司生产的R系列、美国Kennameal公司生产的K系列和美国Firth Sterling公司生产的FS系列都是成功的例子。张幸红等人通过自蔓延高温合成结合准热静压法（SGS/PHIP）制备了致密TiC-16.8Ni-4.Mo基金属陶瓷，其抗弯强度非接接近K138A。

碳氮化物基金属陶瓷是在TiC基金属陶瓷基础上发展起来的一种具有高硬度、高强度、优良的高温和耐磨性能、良好的韧性以及密度小、导热率高的新型金属陶瓷。Ti（C，N）基金属陶瓷基体成分是TiC-TiN，以Co-Ni为粘结剂，以其它碳化物如WC、Mo2C、（Ta，Nb）C、CrC、VC等为添加剂，Ti（C，N）基金属陶瓷的物理性能和力学性能可以在一定范围内调整。在相同的切削条件下，Ti（C，N）基金属陶瓷刀具的耐磨性远远高于WC基硬质合金及涂层硬质合金。在高速下，Ti（C，N）基金属陶瓷比YT14、YT15合金的耐磨性高5～8倍，比YT10合金高0.3～1.3倍，比涂层硬质合金高0.5～3倍。目前，Ti（C，N）基金属陶瓷应用于加工领域已成现实，各种微型可转位刀片，用于精镗孔和精孔加工以及“以车代磨”等精加工领域。而且由于Ti（C，N）基金属陶瓷有低密度、低摩擦系数、高耐磨性、良好的耐酸碱腐蚀性能和稳定的高温性能，还可用于制作各类发动机的高温部件，如小轴瓦、叶轮根部法兰、阀门、阀座、推杆、摇臂、偏心轮轴、热喷嘴以及活塞环等；石化工业中各种密封环和阀门；各种量具，如滑规、塞规、环规。

Cr_3C_2基金属陶瓷以Cr_3C_2为主要组分。用Ni、Ni-Cr、或Ni-W作粘结金属的金属陶瓷具有密度低、耐磨、耐腐蚀性好、热膨胀系数低、高温抗氧化性好等一系列优良的性能，从而在工具和化学工业中得到了应用。可以用作海洋捕鱼杆导圈、抗热盐水腐蚀与磨损的轴承与密封材料、块规、

千分尺接头和其他测量工具、黄铜挤压模具、高温轴承、油井阀门的阀球等。这种材料的硬度为HRA88.3，密度为7.0 g/cm³，抗弯强度为780 MPa，在982℃热暴露5 h之后，表面仅稍微变暗。

其它碳化物、如ZrC、HfC、TaC、NbC等，都可以用延性金属作粘结剂而制成金属陶瓷，但由于这些碳化物的耐高温氧化性都不好，而且非常脆，所以未能得到真正的应用。除了上面提到的碳化物外，目前发现还有B_4C和SiC等碳化物可用做碳化物基金属陶瓷中的硬质相。例如，B_4C-不锈钢、B_4C-Al金属陶瓷可做成原子反应堆控制棒；SiC-Si-UO_2金属陶瓷可做成核燃料元件等。

4.3.3 硼化物基金属陶瓷

系统研究硼化物的性能是从20世纪80年代末开始的。研究表明，金属硼化物具有高的导热率和高温稳定性。硼化物基金属陶瓷用于需要非常耐热和耐蚀的条件下，如在与活性热气体和熔融金属接触的场合。TiB_2基金属陶瓷由于TiB_2陶瓷具有某些独特的物理化学性能，例如：高温硬度极高、密度和电阻率低、弹性模量高、热传导性好、与金属陶瓷材料很有发展前途的硬质相。目前在TiB_2基金属陶瓷中，研究较多的是TiB_2-Fe、TiB_2-FeMo、TiB_2-Fe-Cr-Ni等系。TiB_2-FeMo基金属陶瓷与其它金属陶瓷相比，具有良好的耐磨性，因此可用作切削工具、凿岩工具和耐磨零件。但由于这类材料强度较低、脆性较大，不适于在冲击载荷下使用。用0.02%～0.05%（质量分数）的B粘结ZrB_2的金属陶瓷可以在极高温度下使用，包括燃烧室、火箭发动机和喷气动机的反应系统。这种金属陶瓷可应用于处理熔融金属的系统，如在压铸机上压铸液态合金所用泵的叶轮和轴承；雾化金属粉末用的喷嘴以及与熔融活性金属或蒸气接触的炉子零部件。

多元硼化物基金属陶瓷具有优异性能，目前，这种材料在日本已经用于制冲压易拉罐的模具、铜的热挤压模、钢丝冷热拉模、锅沪热交换器的保护零件、汽车气门热锻模等。用0.10%（质量分数）的Cr-Mo合金粘结的CrB基金属陶瓷，具有良好的断裂强度和足够高的抗机械震动性，可制造蒸汽和燃气涡轮叶片、内燃机阀座和阀坐圈以及喷气动机的排气喷口和排气管。

4.3.4 其他类型的金属陶瓷

含石墨结构碳的金属陶瓷可制造电触头，用于：电动机和发动机的金属电刷，（金属相为铜或青铜）；较低摩擦速度和低接触压力下的滑动触头（金属相为银）。此外，这类材料还广泛用来制造制动器衬面和离合器衬片。在金属基体内加入从粗的碎片到细的粉末状金刚石组成的金属陶瓷，可作为各类工具。

编写：熊湘君（中南大学）
赵慕岳（中南大学）
易建宏（中南大学）
叶途明（中南大学）

第 5 章　粉末冶金材料性能

1　高性能粉末冶金零件材料的力学性能

粉末冶金技术最初是为生产难熔材料与其他特殊材料而兴起的，现已发展成为有竞争力的一种成形方法，广泛用于制造汽车、飞机、园艺设备与运动器械等。上世纪 20 年代末，廉价的粉末冶金轴承首次在电动机上得到应用。当时，利用粉末冶金材料的孔隙可填充以润滑油的特点，开发出自润滑轴承材料。

就是在今天，粉末冶金轴承仍然是一项主要产品，但粉末冶金范围已由当初的各种低密度材料，扩大到了全致密结构零件，后者性能等于或优于锻造合金的性能。粉末冶金材料的最重要特性是密度，图 6.5-1 与图 6.5-2 示各种铁基材料的密度对力学性能的影响。密度由 6.8 g/cm³ 增加到 7.4 g/cm³，性能缓慢提高。随后密度向理论密度（7.87 g/cm³）接近时，性能呈指数增高。

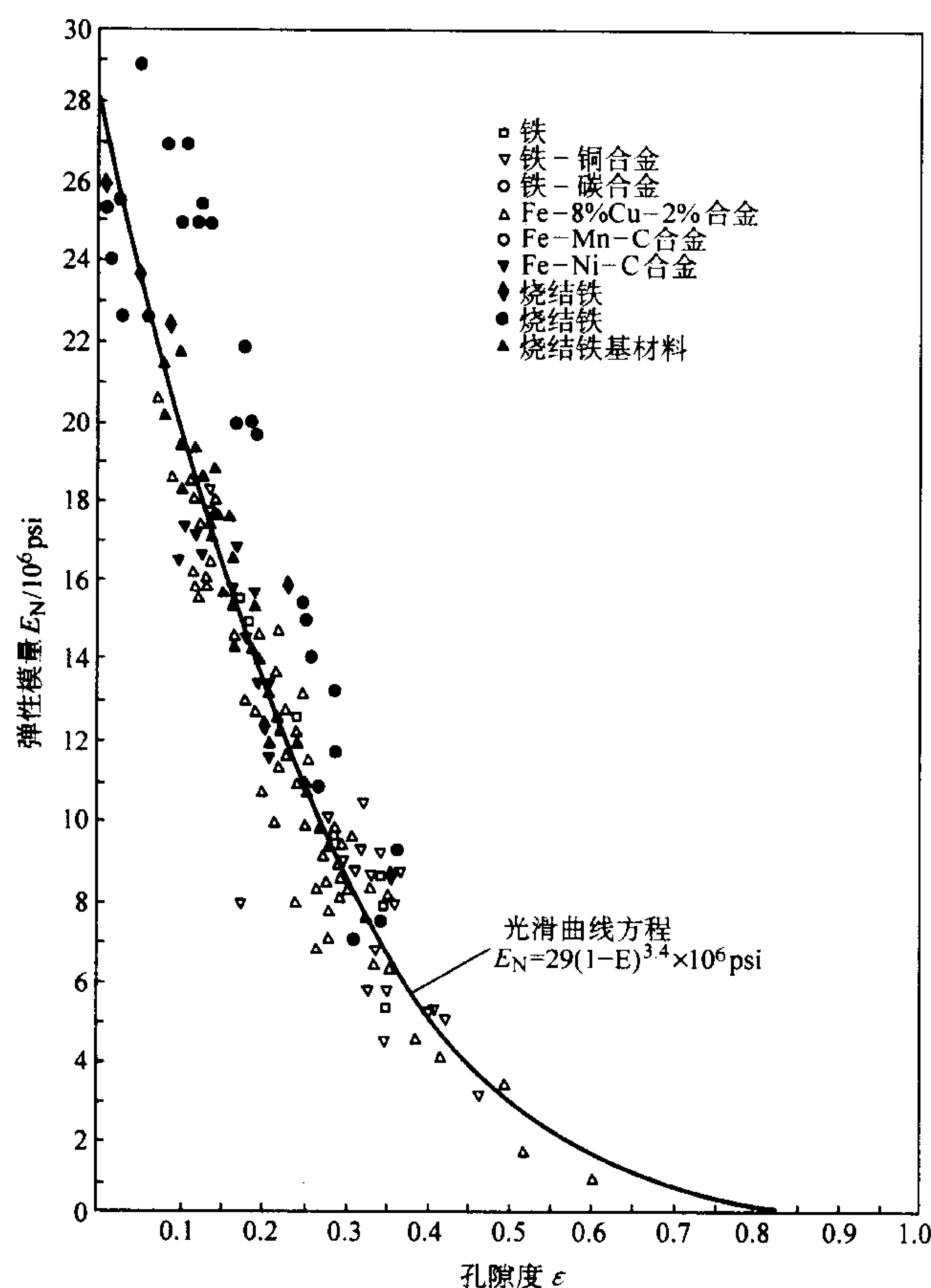


图 6.5-1　铁基烧结材料的弹性模量随密度的变化

注：1 psi = 6.895 × 10³ Pa，下同

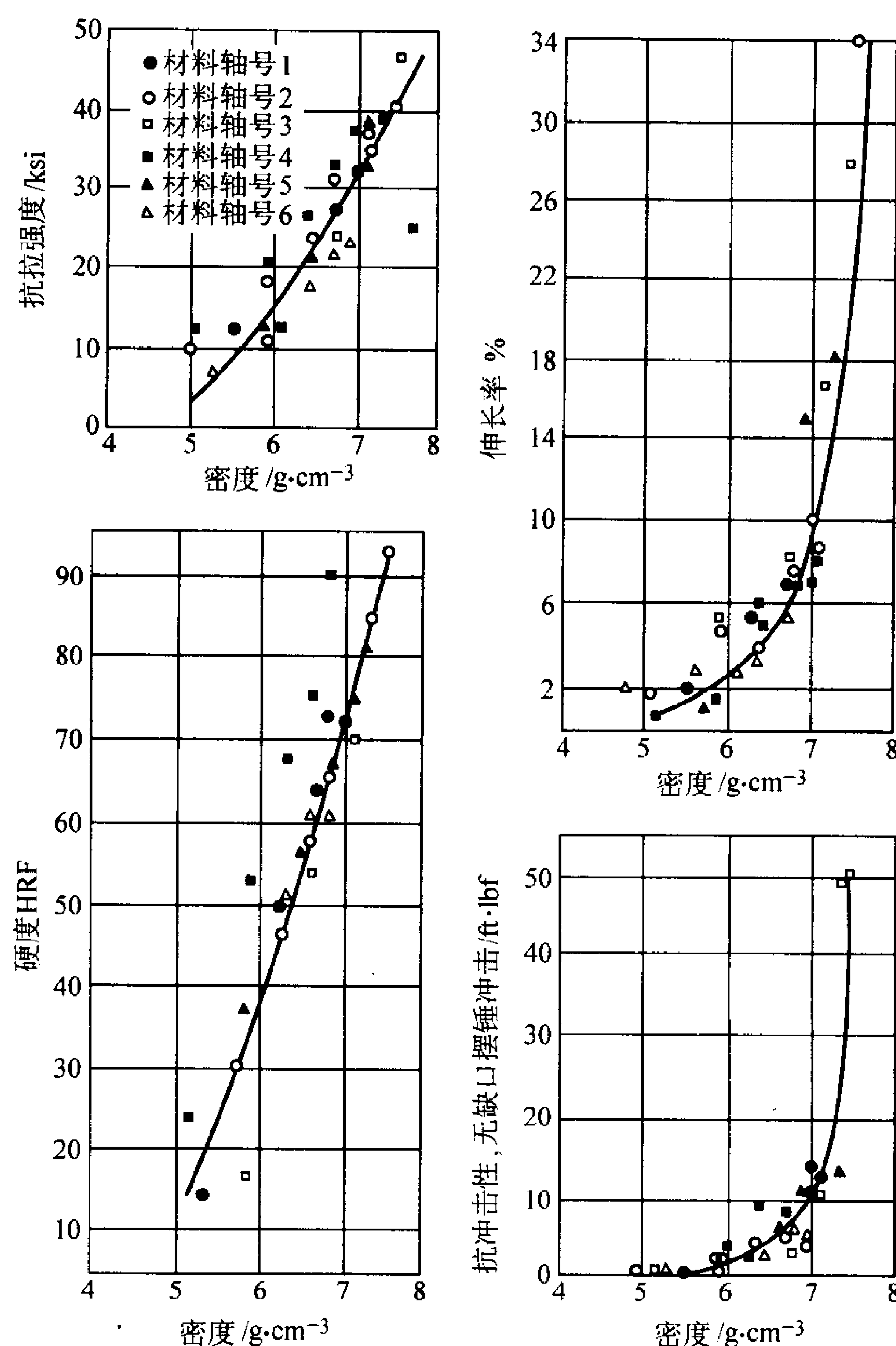


图 6.5-2　铁基烧结材料压坯的力学性能随烧结密度的变化

注：1 ksi = 6.895 × 10⁶ Pa；1 ft·1 bf = 1.352J。下同

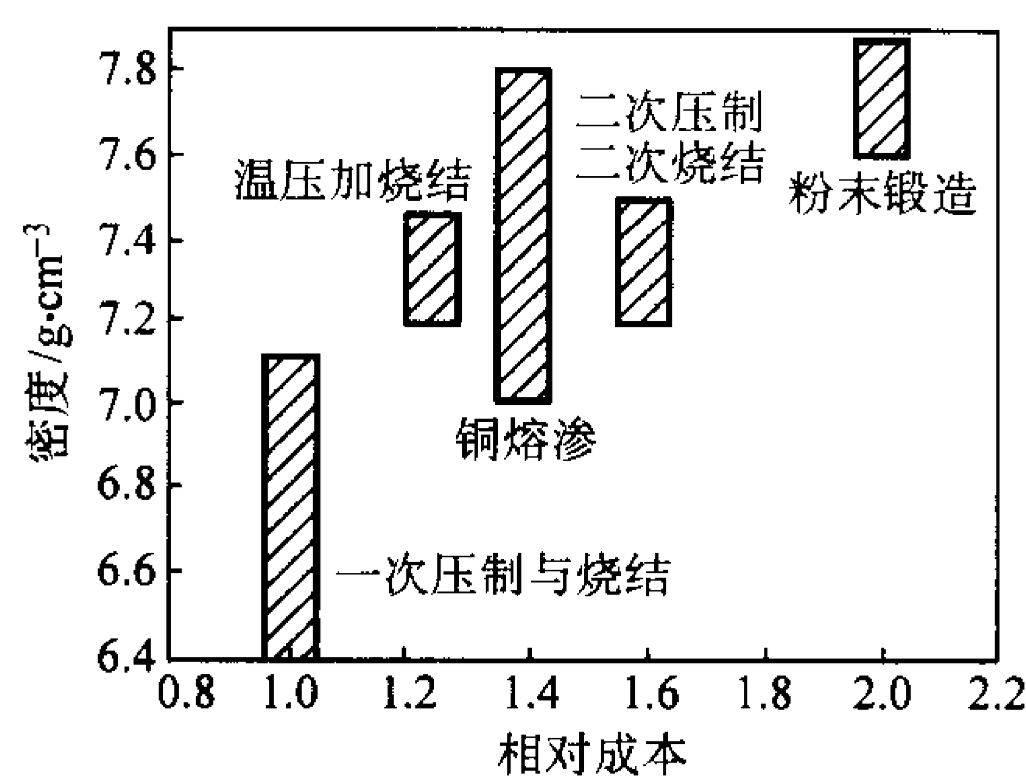


图 6.5-3　几种粉末冶金工艺制造的铁基零件烧结体密度及其相对成本

制造廉价粉末冶金零件的传统方法是 1 次压制与烧结。只通过冷压与烧结，铁基粉末冶金件的密度可达 6.4 ~ 7.1 g/cm³，约为理论密度的 80% ~ 90%。再进行熔渗或 2 次压制/2 次烧结等处理，可进一步提高密度，但要增加一些生产成本（见图 6.5-3）。为使高性能粉末冶金件具有足够高的力学性能，提高密度是完全必要的。下面将介绍高密度粉末冶金工艺，以及密度和工艺参数对力学性能的影响。

粉末冶金件的相对密度小于 75% 的为低密度零件，95% 以上的为高密度零件，中间的为中等密度零件。一般来说，结构零件的密度在 80% ~ 95% 以上。下表示出铁基结构零件的粉末冶金工艺类型及其相应的密度。

下面将简要介绍相对密度至少达到 95% 粉末冶金零件（对铁与低合金钢密度超过 7.4 g/cm³）的制造工艺，并着重介绍相应材料的力学性能。

工 艺	方 法	密度/g·cm³
一次压制/烧结	415～690 MPa 压制 1 120～1 260℃烧结	6.8～7.0
烧结硬化	方法同上，但所用合金在烧结炉中冷却时硬化	6.8～7.1
熔渗铜	孔隙用铜熔渗	7.0～7.3
温压	用聚合物粘结剂约 150℃模压	7.2～7.4
二次压制/二次烧结	二次压制/二次烧结	7.2～7.5
高疲劳强度合金制造	压制/烧结/精整/热处理	7.5～7.65
热成形	热成形后在 760～980℃锻造	7.7～7.85

1.1 二次压制/二次烧结

像复压等后续处理一样，通常用于制造高密度粉末冶金零件。在复压工艺中，要将压制的零件在 760～900℃进行预烧结，然后复压到较高密度，在常规烧结温度下烧结。预烧结件的典型密度为 6.8～7.0 g/cm³，复压后密度增加到 7.3～7.5 g/cm³，因而提高了粉末冶金零件的力学性能，可作为中等强度零件应用。

改变二次压制/二次烧结工艺的压制与复压（精整）压力，可使粉末冶金零件的性能在很大的范围内变化。铁与碳的元素混合粉经压制，在约 870℃烧结，可使压块退火而不会使碳溶解。然后复压（精整）以便提高密度与尺寸精度，而后在常规烧结条件下，于 1 120～1 260℃，在保护气氛中烧结。表 6.5-1 列出典型的压制与精整条件及所得材料的性能。

表 6.5-1 元素混合镍钢粉（2Ni－0.5C）FN－0205 的压制与精整

性能	精整压力/MPa			
	0	415	620	825
烧结件密度/g·cm³	6.67	7.13	7.32	7.43
硬度 HRC	28	40	45	48
断裂模数/MPa	1 040	1 580	1 820	1 895
冲击韧度/J	3.8	6.1	8.1	8.8
烧结尺寸变化/mm	0.001	0.002	0.002	0.003
抗拉强度/MPa	570	870	—	—

注：压制压力 415 MPa，1 120℃烧结，并作热处理。

图 6.5-4 示出硬度、断裂模数（横向抗弯强度）、抗拉强度随精整压力的变化。由图 6.5-4（c）可清楚地看出，既可通过 690 MPa 压制而后烧结，达到抗拉强度 448 MPa，也可通过 415 MPa 压制、预烧结、415 MPa 精整、再烧结达到同样的抗拉强度 448 MPa。通常，为经济起见，人们喜欢一次压制/烧结。但有时采用其他途径也是必要的。表 6.5-2 列出了相同密度的 FN－0205（2Ni－0.5C）钢的各项力学性能，相同密度是通过不同的压制与精整压力组合达到的。但不管密度是如何达到的，只要密度相同，力学性能基本上是一样的。图 6.5-5 示热处理 2Ni 钢的硬度、断裂模数与冲击性能。这里再次说明，性能取决于工艺条件。

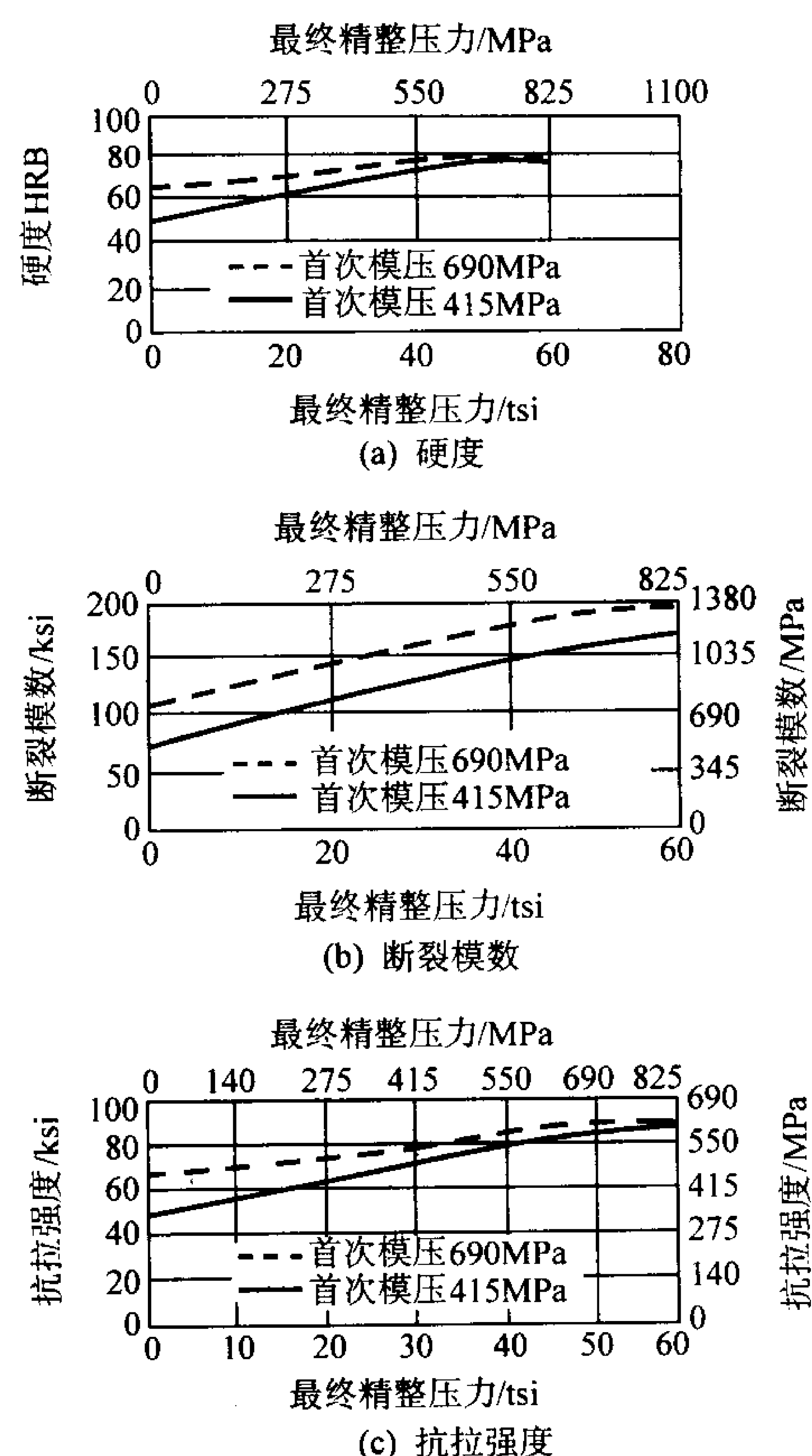


图 6.5-4 精整压力对二次压制/二次烧结镍钢 FN－0205（2Ni－0.5C）力学性能的影响，在 1 120℃烧结

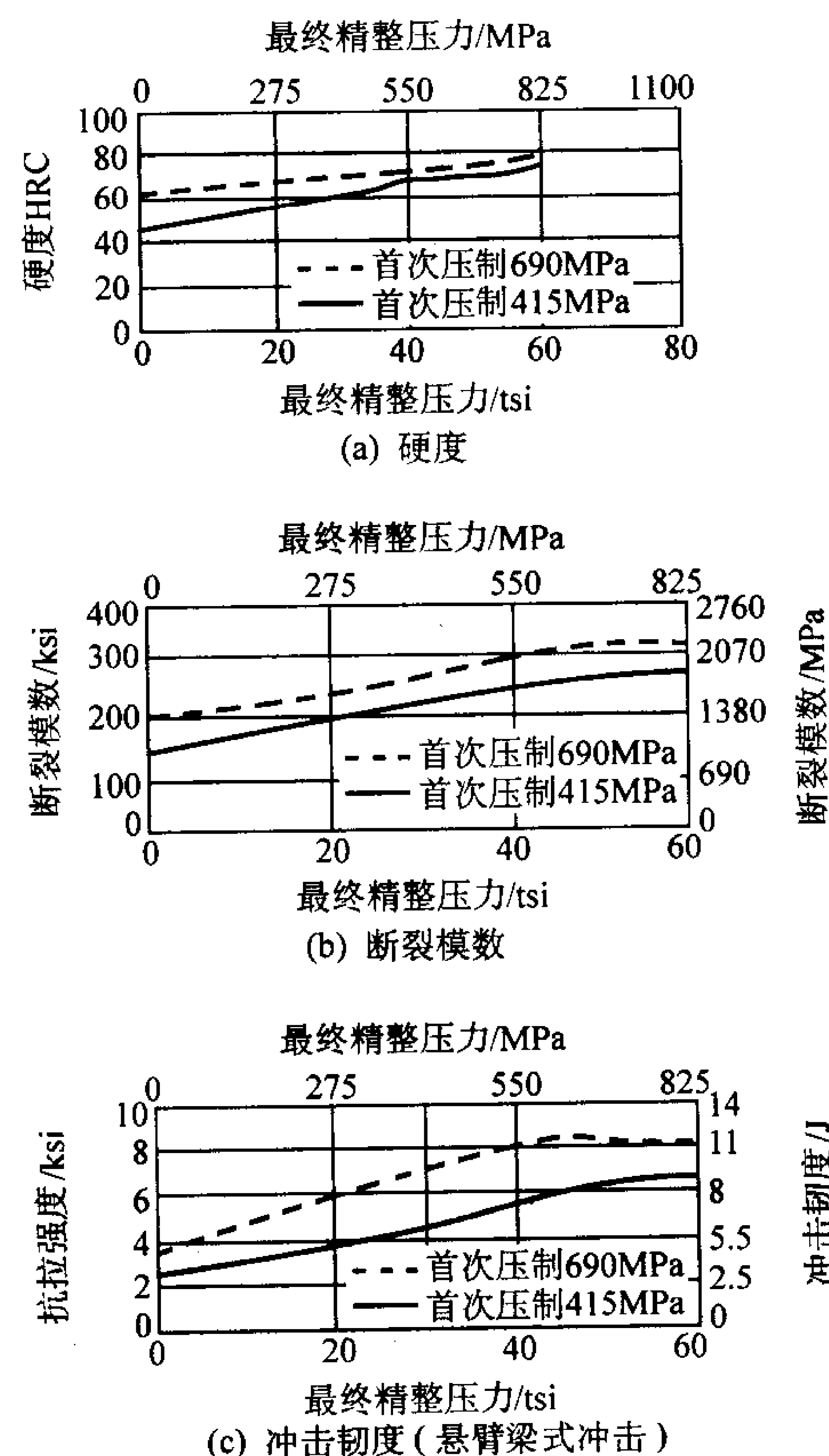
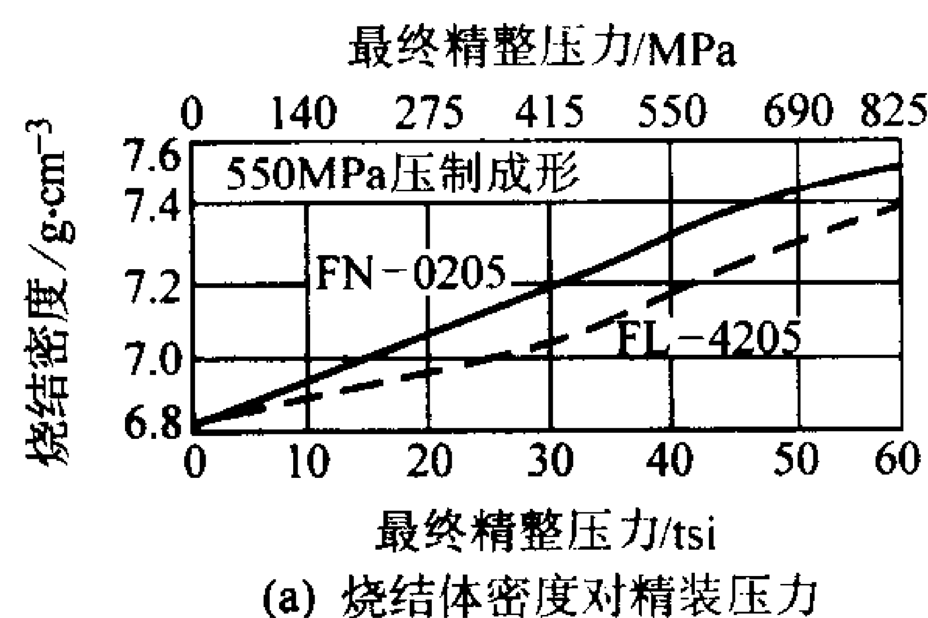


图 6.5-5 精整压力对二次压制/二次烧结的淬火回火镍钢 FN－0205 力学性能的影响。1 120℃最终烧结，淬火，200℃回火

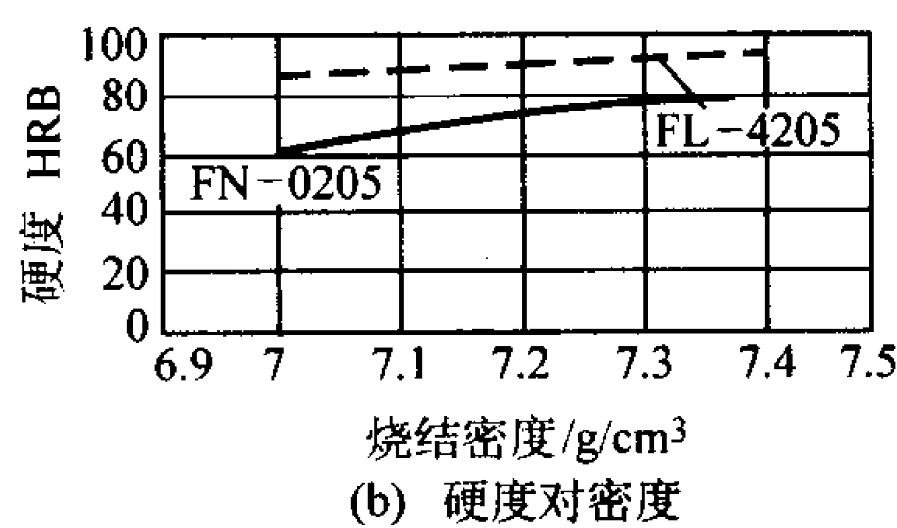
表 6.5-2 FN-0205 的等密度性能

压制/精整(压力/MPa)	状态	密度(1 120℃烧结)/g·cm^{-3}	硬度	断裂模数/MPa	冲击韧度/J	抗拉强度/MPa
415/690	烧结态	7.40	77HRB	1 105	—	—
550/620	烧结态	7.40	77HRB	1 205	—	—
690/550	烧结态	7.40	77HRB	1 190	—	—
415/345	烧结态	7.10	68HRB	90	—	—
690/0	烧结态	7.10	68HRB	815	—	—
415/345	淬火，200℃回火	7.10	38HRC	1 500	5.4	825
690/0	淬火，200℃回火	7.10	38HRC	1 480	5.2	780

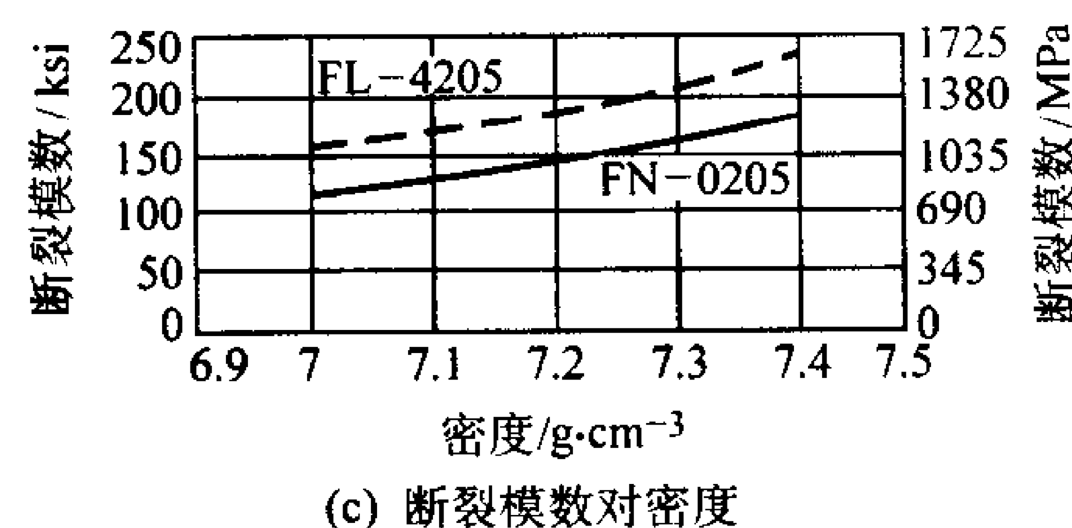
与锻件材料一样，合金化也影响粉末冶金材料的性能。图 6.5-6a 示两种粉末冶金合金FN-0205 与 FL-4205 的烧结件密度。前者是由雾化铁粉、元素镍粉与石墨粉的混合粉制取的，FN-4205 除含有 0.5% Mo 外，化学成分与 FN-0205 相似；但两者的主要差别在于，FN-4205 是由预合金化粉末混合入石墨后制得烧结合金。Ni 与 Mo 以溶解态存在于预合金粉末中，硬化了基体粉末，使其比纯铁粉硬度高。因此，预合金化粉是较难致密化的。图 6.5-6a 所示烧结件密度，是这两种合金在 550 MPa 压制，预烧结与精整后得到的。应该注意的是，为得到相同的烧结密度，FN-4205 需要较高的精整压力。在图 6.5-6b～图 6.5-6d 中绘制了两种合金的力学性能与烧结件密度的关系。很明显，在相同密度下，合金添加剂的作用是有利的。但在相同工艺条件下，合金添加剂的作用则未必是有利的。



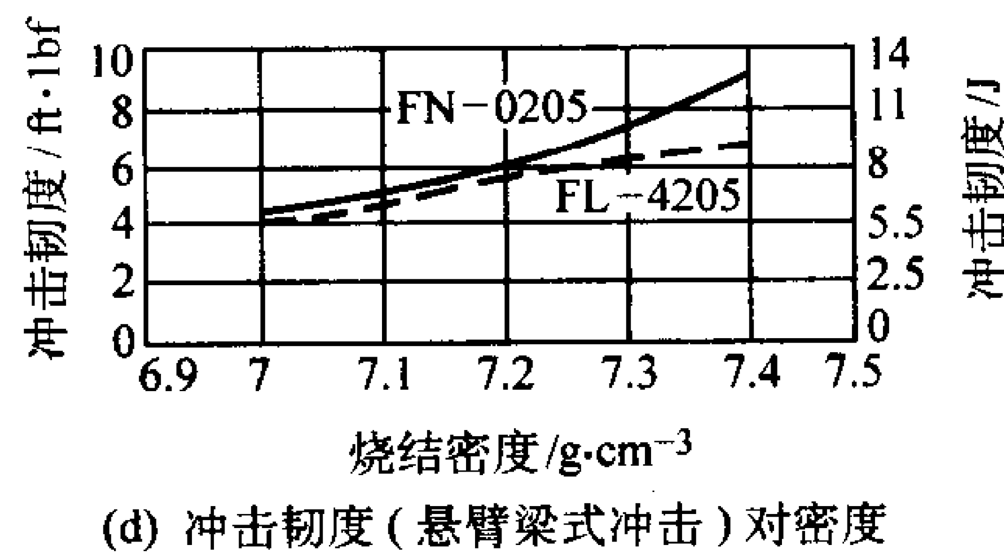
(a) 烧结体密度对精装压力



(b) 硬度对密度



(c) 断裂模数对密度



(d) 冲击韧度（悬臂梁式冲击）对密度

图 6.5-6 元素混合镍钢 FN-0205（2Ni-0.5C）与预合金化镍钼钢 FL-4205 的性能对比 1 120℃最终烧结

最近，粉末冶金工业有朝高温烧结发展的趋势。网带式烧结炉最高烧结温度限于 1 150℃左右。但新的推杆式炉，步进梁式炉与真空炉，可允许烧结到 1 315℃。较高的烧结温度可促进扩散，使孔隙球化，提高力学性能，见表 6.5-3。

表 6.5-3 高温烧结对 FN-0205 冲击韧度的影响

压制/精整(压力/MPa)	烧结件密度/g·cm^{-3}	烧结温度/℃	烧结气氛	冲击韧度/J
690/0	7.05	1 140	N_2	5.2
690/415	7.27	1 140	N_2	9.5
690/825	7.47	1 140	N_2	10.8
690/0	7.13	1 260	真空	11.3

1.2 温压

温压是一种较新的粉末冶金生产工艺。在压制时将模具与粉末加热，温度一般为 130～150℃。为使混合粉能在此温度进行压制，开发出了专利润滑剂。采用这种润滑剂，粉末有较好的压缩性，脱模力较低。也可在润滑剂中加入聚合物粘结剂以限制偏析，提高混合粉的流动性。

温压有多种优点，温压粉末的压缩性高，生坯强度也高。生坯强度的提高，可减少烧结前的生坯碎裂，同时还使压制复杂形状多台面零件成为可能。另外，生坯强度高，可允许粉末冶金件在生坯状态进行切削加工。对于烧结后硬度很高的高性能合金系，具有生坯切削加工能力是很重要的。

温压后烧结（也可称为一次压制/烧结温压）可使铁基粉末冶金件密度达 7.4 g/cm^3 以上。最终密度在很大程度上取决于压制压力与化学组成。一次压制/烧结温压的密度与传统二次压制/二次烧结件密度不相上下（见图 6.5-7）。

温压也可与二次压制/二次烧结法结合起来（称为二次压制/二次烧结温压）使铁基粉末冶金件密度高于 7.4 g/cm^3。在二次压制/二次烧结温压中，第一次压制是在温压温度下进行的，接着是预烧结（预烧结与传统二次压制/二次烧结相同）。第二次压制可在室温下进行，接着进行最终烧结。

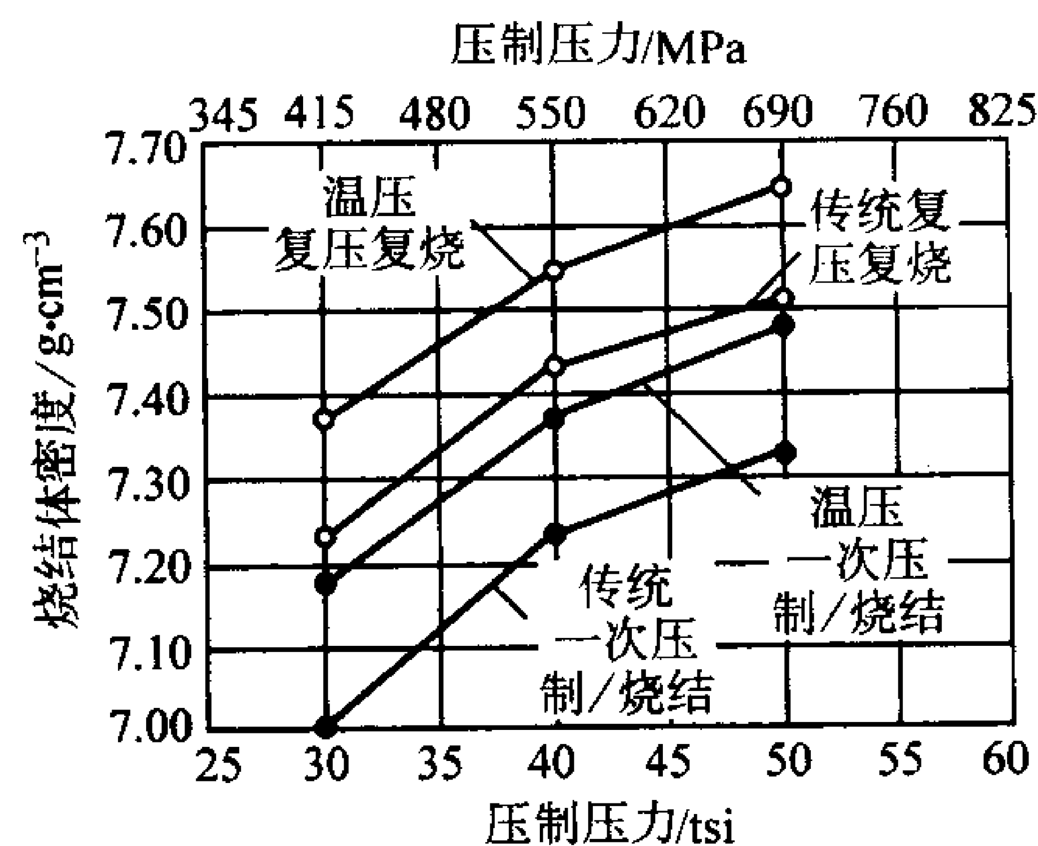


图 6.5-7 预合金镍钼钢粉（Ancorsteel 85HP）温压与传统冷压烧结的烧结件密度随压制压力的变化

最终烧结：1 260℃×30 min，气氛：90%N_2+10%H_2

图6.5-7与表6.5-4示性能与密度的对比。

1.3 表面致密化

表面致密化是开发高密度粉末冶金件很有希望的一种方法。在很大程度上，表面以下0.25~1 mm区域的组织与性能决定着零件的性能。例如，滑动零件的磨损性能主要取决于表面，而很少与心部有关。这一原理用于涂层刀具与火焰喷涂件是很成功的。在重载齿轮与凸轮中，最高赫兹应力通常是在表面下0.05~0.25 mm之内的区域，再次说明表面状态支配着其使用性能。因此，没有必要将整个零件致密化，选择性地使一些特殊区域致密化，实际上就足够了。

为将表面区域的密度提高到锻造件的水平，现已开发出许多技术，包括热加工、轧制、旋锻、喷丸硬化，等等。每一种方法中，都对局部区域施加很高的作用力，可以消除孔隙。

1.4 粉末锻造

可以通过各种热机械加工来制造接近或达到理论密度的铁基零件。对于低合金钢零件生产，粉末锻造与注射成形倍受关注。这两种技术都能制造完全致密的零件。

粉末锻造过程是，用传统压制/烧结方法制造预成形坯，接着将多孔预成形坯热锻成最终形状的致密件。锻造一般在封闭模中进行，以消除飞边，达到最终形状。粉末锻造可用于制造形状复杂的零件，而且没有或很少切削加工，从而可减少材料损耗。

粉末锻造通常用于制造高应力场合应用的高密度粉末冶金零件，为此，可通过热镦锻或热复压来减少或完全消除孔隙。在热镦锻中，预成形坯有相当大数量的材料产生横向流动，在孔隙周围产生法向与剪切应力。因此，球形孔隙变扁，并在横向流动方向拉长。剪切应力引起的滑动破坏颗粒间的残留氧化膜，在破裂的孔隙界面上产生很强的冶金结合。因而提高断裂韧性与疲劳强度等动力学性能。

在热复压中，致密化主要是在压制方向进行。在水平方向很少有材料流动，因而横向流动很有限。随着致密化过程的进行，应力状态逐渐接近于纯流体静力学状态。在压力作用下，孔隙变成扁平，两边贴合在一起。要达到相当的致密化水平，热复压比热镦锻需要更高的压制压力。与热镦锻相比，在热复压中颗粒间的移动量小，破坏颗粒间残留氧化膜的趋势减小，因而导致延性与韧性较低。

(1) 粉末锻造方法

开发一个可行的粉末锻造系统，需要考虑许多工艺参数。机械的、冶金的与经济上的因素，在很大程度上决定工作条件，如温度、压力、流速、装料速率、气氛及润滑系统等。同样重要的是，还需要考虑设备类型，诸如压机、炉子、模具、机械手等的类型，以及后续加工，以获得最有效的工作条件。

一般来说，金属粉末锻造有3种方法：

1) 热压 预成形坯的质量精确，采用热复压，需要切削加工。

2) 精密锻造 预成形坏质量精确，形状较最终零件简单，闭合模无飞边锻造，需精密切削加工。

3) 传统锻造 预成形坯质量与形状不严格，有飞边锻造，需修剪飞边与切削加工。

对这3种方法简要介绍如下：

在热复压中，要求预成形坯在锻造方向上有一定高度，而且其形状要和最终零件相近。预成形坯的质量需严格控制。在此方法中，模具与预成形坯间的摩擦力大，致密化所需压力也高，易导致模具快速磨损。一般相对密度能达到99%就令人满意了。

精密锻造是工业上最广泛使用的方法。精密锻造是无飞边锻造，预成形坯的形状比最终零件简单。在热锻阶段，要达到最终形状要求的严格控制的尺寸。变形中材料的横向流动可促进致密化。因为此方法是精密的，因而需严格控制预成形坯的质量与形状。

表6.5-4 一次压制/烧结与二次压制/二次烧结对密度与横向断裂强度的影响

基础材料	工艺	压制压力 /MPa	烧结体密度 /g·cm^{-3}	横向断裂强度 /MPa	硬度 HRB
Ancorsteel 85HP 预合金钢粉（2.0% Ni-0.85% Mo）+0.4%石墨+0.6%润滑剂，1 260℃烧结	温压，一次压制/烧结	415	7.18	1 100	83
		550	7.36	1 320	88
		700	7.47	1 340	91
	温压，二次压制/二次烧结	415	7.36	1 340	89
		550	7.54	1 500	92
		700	7.63	1 530	94
	冷压，一次压制/烧结	415	7.01	1 000	79
		550	7.22	1 140	85
		700	7.32	1 280	88
	冷压，二次压制/二次烧结	415	7.22	1 240	87
		550	7.42	1 460	92
		700	7.50	1 530	94
Distaloy 4800A 扩散合金化钢粉（4.0% Ni-1.5% Cu-0.50% Mo）+0.5%石墨+0.6%润滑剂 1 120℃烧结	温压，一次压制/烧结	415	7.04	1 200	90
		550	7.27	1 380	94
		700	7.35	1 450	97
	温压，二次制压/二次烧结	415	7.20	1 500	94
		550	7.40	1 690	97
		700	7.49	1 700	100
	冷压，一次压制/烧结	415	6.90	980	81
		550	7.08	1260	87
		700	7.20	1 340	91
	冷压，二次压制/二次烧结	415	7.12	1 380	90
		550	7.34	1 650	94
		700	7.46	1 800	96

传统锻造有飞边，且达不到最终形状。相对于其他两种方法来说，这种方法对质量与形状控制要求不太严格。

(2) 铁基粉末锻造材料的力学性能

粉末锻造材料产生的材料变形相对较小，不像锻造金属的变形那样大，但它们的力学性能基本上是各向同性的。粉末锻造材料的力学性能值通常在锻钢的横向性能与纵向性能之间。粉末锻造材料的旋转弯曲疲劳性能值也在具有同样拉伸强度的锻钢的纵向性能与横向性能之间。

尽管试验室试样的性能有上述居中趋势，但实际上，粉末锻造零件具有优良的抗疲劳性能。这不仅归因于粉末锻造零件的力学性能相对各向同性，而且归因于表面粗糙度较好和晶粒度较细。

表 6.5-5　粉末锻造低合金钢的典型力学性能（淬回火处理）

材料	生产工艺	抗拉强度/MPa	0.2%屈服强度/MPa	伸长率/%	断面收缩率/%	V型缺口摆锤式冲击吸收功/J	硬度	断裂韧度/MPa·$m^{1/2}$	相对密度/%
Fe-2MCM-0.67C①（未热处理）		960	590	—	12		98HRB	—	—
Fe-2MCM-0.67C①		1 900	1 500	—	4.5	—	49HRC	—	—
4120	1 350℃烧结，复压	700	620	14	46	38	20~25HRC	—	100
1520	1 315℃烧结，复压	940	—	9	13	39	20~25HRC	—	100
4130	气雾化粉，-65目	1 590	1 300	5	3	10	46HRC	49	100
4640	气雾化粉，-65目	—	—	—	—	7	55HRC	36	100
	水雾化粉	—	—	—	—	7	42HRC	37	100
	1 200℃烧结	1 040	1 000	20	40	36	310~350HV	—	99
Fe-2Ni-0.35C	元素混合粉	940	600	13	44	—	31HRC	—	99
Fe-0.55Ni-0.32Mo-0.47Mn-0.23Cr-0.30C	1 200℃烧结	1 020	970	17	37	46	—	—	—
Fe-3Cu-0.5C-0.35	—	870	—	6.5	—	—	274HV	—	99
Fe-9Cu-0.34Mn-0.43Ni-0.05Mo-0.31C	—	1 680	1 410	13	31	19	49HRC	—	99
Fe-0.35Mn-0.57Mo-1.95Ni-0.5C	—	1 200	1 120	10	19	30	475HV	—	99
改性 4630	1 205℃烧结	1 480	1 330	6	10	8	42HRC	—	98

① MCM 为母合金，20%Mn-20%Cr-20%Mo-7%C。

各种粉末锻造钢的典型力学性能列于表 6.5-5。对于4种主要粉末锻造材料，表 6.5-6~表 6.5-9 列出了由标准工业试样测得的力学性能。前两种材料系统是基于预合金化粉(P/F-4600 与 P/F-4200)，后两种合金是基于 Fe-Cu-C 材料，1981 年美国丰田公司用它制造了粉末锻造连杆，1986 年美国福特公司也用相近的成分制造了粉末锻造连杆。

(3) 一些因素对力学性能的影响

在粉末锻造中，零件表面附近会出现孔隙。合理重新设计预成形坯并提供适宜的摩擦条件，有助于消除或减少残留孔隙。

表 6.5-6　粉末锻造 4600 材料的力学性能及疲劳性能（1 120℃分解氨中烧结）

锻造方式	碳/%	氧/10^{-6}	抗拉强度/MPa	0.2%屈服强度/MPa	伸长率/%	断面收缩率/%	室温V型缺口摆锤式冲击能/J	心部硬度HV30	疲劳强度/MPa	疲劳强度与抗拉强度之比
渗碳的坯件										
镦锻	0.24	230	1 570	1 420	13.6	42.3	16.3	487	565	0.36
复压	0.24	210	1 500	1 320	11.0	34.3	12.9	479	550	0.37
镦锻（分解氨1 260℃烧结）	0.22	90	1 460	1 280	14.8	46.4	22.2	473	550	0.38
复压（分解氨1 260℃烧结）	0.25	100	1 460	1 280	12.5	42.3	16.8	468	510	0.36
镦锻（吸热气氛1 120℃烧结）	0.28	600	1 580	1 380	7.8	23.9	10.8	513	590	0.37
复压（吸热气氛1 120℃烧结）	0.24	620	1 580	1 300	6.8	16.9	6.8	461	455	0.29

续表 6.5-6

锻造方式	碳/%	氧/10⁻⁶	抗拉强度/MPa	0.2%屈服强度/MPa	伸长率/%	断面收缩率/%	室温V型口摆锤式冲击性能/J	心部硬度HV 30	疲劳强度/MPa	疲劳强度与抗拉强度之比
淬火，消除应力回火										
镦锻	0.38	270	1 990	1 500	11.5	23.5	11.5	554	—	—
复压	0.39	335	1 960	1 480	8.5	21.0	8.7	—	—	—
镦锻	0.57	275	2 280	—	3.3	5.8	7.5	655	—	—
复压	0.55	305	1 950	—	0.9	2.9	8.1	—	—	—
镦锻	0.79	290	940	—	—	—	1.4	712	—	—
复压	0.74	280	1 060	—	—	—	2.4	—	—	—
镦锻	1.01	330	800	—	—	—	1.3	672	—	—
复压	0.96	375	760	—	—	—	1.6	—	—	—
淬火与回火										
镦锻（370℃回火）	0.38	230	1 490	1 340	10.0	40.0	28.4	473	—	—
复压（370℃回火）	—	—	1 520	1 340	8.5	32.3	—	—	—	—
镦锻（440℃回火）	0.60	220	1 460	1 170	9.5	32.0	13.6	472	—	—
复压（440℃回火）	—	—	1 550	1 360	7.0	23.0	—	—	—	—
镦锻（455℃回火）	0.82	235	1 540	1 380	8.0	16.0	8.8	496	—	—
复压（455℃回火）	—	—	1 560	1 340	6.0	12.0	—	—	—	—
镦锻（480℃回火）	1.04	315	1 560	1 280	6.0	11.8	9.8	476	—	—
复压（480℃回火）	—	—	1 480	1 220	6.0	11.8	—	—	—	—
镦锻（680℃回火）	0.39	260	820	740	21.0	57.0	62.4	269	—	—
镦锻（680℃回火）	0.58	280	860	760	20.0	50.0	44.0	270	—	—
镦锻（695℃回火）	0.80	360	850	600	19.5	46.0	24.4	253	—	—
镦锻（715℃回火）	1.01	320	860	640	17.0	38.0	13.3	268	—	—

表 6.5-7 粉末锻造 4200 材料的力学性能

锻造方式	碳/%	氧/10⁻⁶	抗拉强度/MPa	0.2%屈服强度/MPa	伸长率/%	断面收缩率/%	心部硬度HV30
渗碳的坯件							
镦锻（分解氨 1 120℃烧结）	0.19	450	1 200	—	10.0	37.4	390
复压（分解氨 1 120℃烧结）	0.23	720	1 110	—	0.3	17.0	380
镦锻（分解氨 1 260℃烧结）	0.25	130	1 590	—	13.0	47.5	489
复压（分解氨 1 260 烧结）	0.25	110	1 460	—	11.3	36.1	466
淬火与应力消除							
镦锻（分解氨 1 120℃烧结）	0.31	470	1 790	—	9.0	27.3	532
复压（分解氨 1 120℃烧结）	0.32	700	1 740	—	4.0	9.0	538
镦锻（分解氨 1 120℃烧结）	0.54	380	2 050	—	1.3	—	694
复压（分解氨 1 120℃烧结）	0.50	520	2 160	—	2.0	—	653
镦锻（分解氨 1 260℃烧结）	0.65	120	1 600	—	—	—	710
复压（分解氨 1 260℃烧结）	0.67	130	1 040	—	—	—	709
镦锻（分解氨 1 120℃烧结）	0.73	270	1 110	—	—	—	767
复压（分解氨 1 120℃烧结）	0.85	370	1 340	—	—	—	727
镦锻（分解氨 1 120℃烧结）	0.70	420	600	—	—	—	761
复压（分解氨 1 120℃烧结）	0.67	320	540	—	—	—	778
镦锻（分解氨 1 260℃烧结）	0.91	120	910	—	—	—	820
复压（分解氨 1 260℃烧结）	0.86	120	840	—	—	—	825
淬火与回火							
镦锻（175℃回火）	0.28	720	1 050	900	10.6	42.8	336

续表 6.5-7

锻造方式	碳/%	氧/10⁻⁶	抗拉强度/MPa	0.2%屈服强度/MPa	伸长率/%	断面收缩率/%	心部硬度 HV30
镦锻（分解氨 1 260℃烧结）	0.37	1 200	1 450	1 380	10.2	33.0	447
镦锻（345℃回火）	0.56	580	1 680	1 560	9.8	28.6	444
镦锻（345℃回火）	0.70	760	1 800	1 560	5.0	11.8	531
镦锻（425℃回火）	0.86	790	1 420	1 310	10.4	30.0	450
镦锻（620℃回火）	0.26	920	840	700	22.6	57.6	269
镦锻（650℃回火）	0.38	860	860	780	20.8	56.5	288
镦锻（660℃回火）	0.55	840	917	820	17.8	49.5	305
镦锻（675℃回火）	0.73	820	860	860	15.4	42.7	304
镦锻（675℃回火）	0.87	920	1 000	850	15.6	33.9	318

表 6.5-8 铁－铜－碳合金的力学性能与疲劳性能

（分解氨中 1 120℃烧结，分解氨中再加热到 980℃锻造）

锻造方式	碳/%	氧/10⁻⁶	抗拉强度/MPa	0.2%屈服强度/MPa	伸长率/%	断面收缩率/%	室温 V 缺口摆锤式冲击吸收功/J	心部硬度 HV30	疲劳强度/MPa	疲劳强度与抗拉强度比
镦锻（静止空冷）	0.39	250	670	480	15	37.8	4.1	228	—	—
镦锻（强制空冷）	0.40	210	800	660	12.5	38.3	5.4	261	325	0.40
复压（静止空冷）	0.39	200	690	490	15	35.4	2.7	227	—	—
复压（强制空冷）	0.41	240	800	580	10	36.5	4.1	269	345	0.43
镦锻（静止空冷）	0.67	170	840	750	10	22.9	2.7	267	—	—
镦锻（强制空冷）	0.66	160	980	870	15	24.9	4.1	332	470	0.48
复压（静止空冷）	0.64	190	820	760	10	24.8	3.4	266	—	—
复压（强制空冷）	0.67	170	980	880	10	20.6	4.7	311	460	0.47
镦锻（静止空冷）	0.81	240	1 020	620	10	19.2	2.7	337	—	—
镦锻（强制空冷）	0.85	280	1 130	620	10	16.6	4.1	343	325	0.46
复压（静止空冷）	0.81	200	1 040	640	10	16.2	2.7	335	—	—
复压（强制空冷）	0.82	220	1 170	740	10	12.8	2.7	368	475	0.41

表 6.5-9 含硫铁－铜－碳合金的力学性能与疲劳性能

（分解氨中 1 120℃烧结，分解氨中再加热 0 到 980℃锻造）

添加剂	碳/%	氧/10⁻⁶	硫/%	抗拉强度/MPa	0.2%屈服强度/MPa	伸长率/%	断面收缩率/%	室温 V 缺口摆锤式冲击吸收功/J	心部硬度 HV30	疲劳强度/MPa	疲劳强度与抗拉强度之比
硫化锰	0.59	270	0.13	915	620	11	23.2	6.8	290	430	0.47
硫	0.63	160	0.14	840	560	12	21.4	6.8	267	415	0.50
无	0.66	160	0.013	980	870	15	24.9	4.1	322	470	0.48

20世纪70年代，Kaufman与Mocarski首先研究了少量残留孔隙对粉末锻件力学性能的影响。粒度不同的两种铁粉添加0.5%石墨压制的预成形坯，在恒定压力440 MPa下进行锻造。在700～1 040℃温度间进行锻造，密度随温度升高而逐渐增加。图6.5-8示出密度随锻造温度的增高几乎呈线性关系。对于正火钢（正火，温度保持在低于共析与球化条件）试样，图6.5-9示出屈服强度随孔隙度加大而迅速下降。

如果试样在相同的温度下锻造，则原始粉末的粒度分布没有很大影响。孔隙度与二次弥散的影响是相加的，但互不相干。抗拉强度随孔隙度增大单调下降，抗拉强度的降低速率与屈服强度的下降速率差不多是一样的（见图6.5-9）。

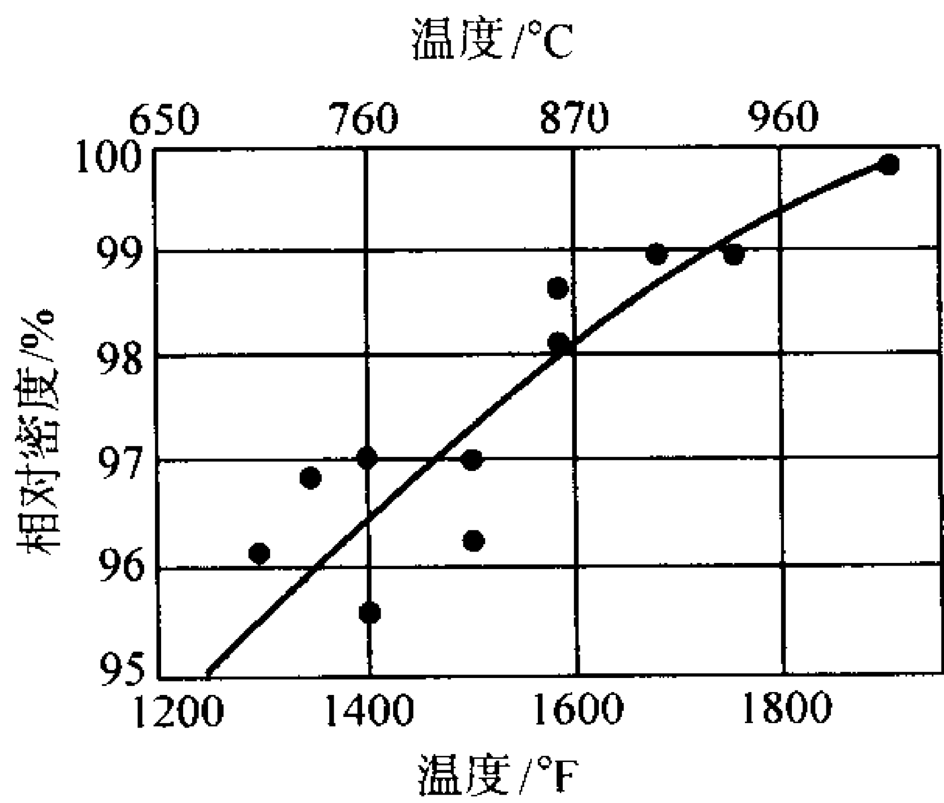


图 6.5-8 低合金钢粉压坯在锻造压力 440 MPa 下的热压缩性

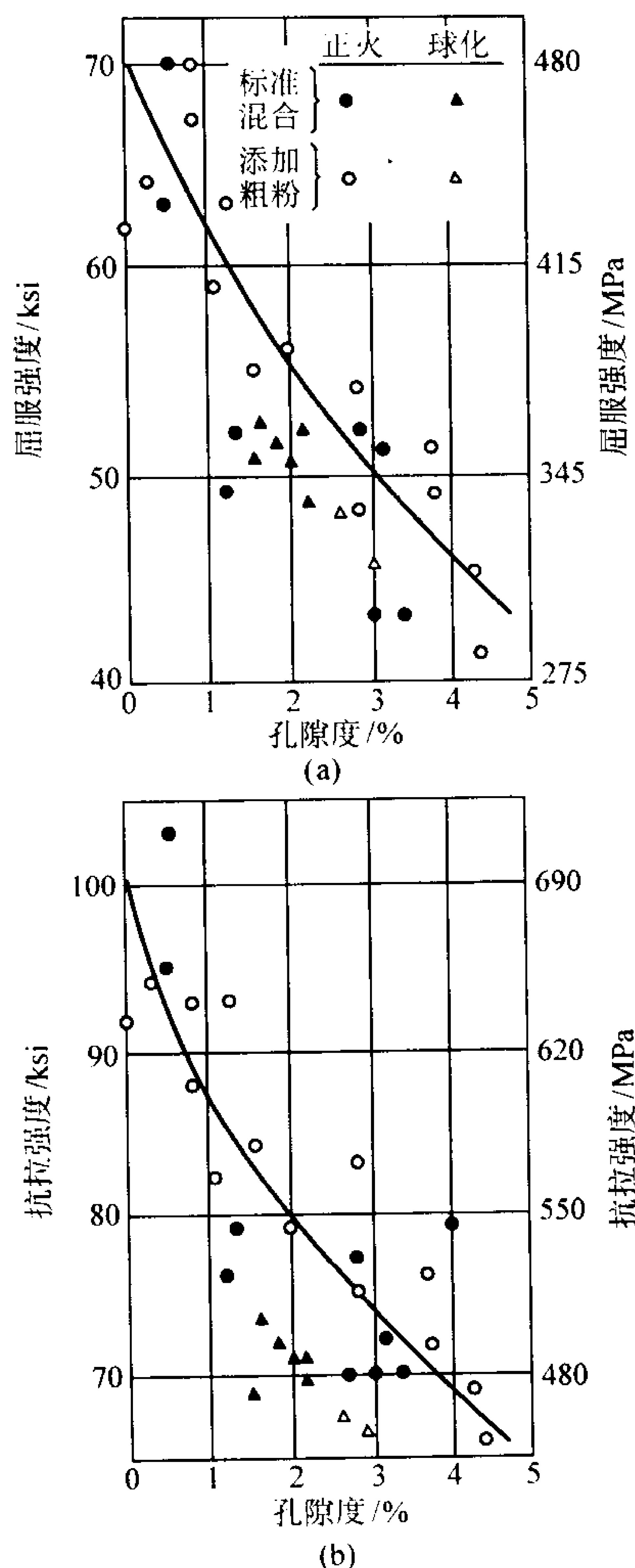


图 6.5-9　孔隙度对（a）屈服强度与（b）抗拉强的影响

初始预成形坯密度较低（75%～83%）时，全致密锻件的韧性最佳。这是因为密度较低的预成形坯具有大量的内部连通孔隙，在烧结过程中，还原氧化物产生的气体能穿过密度较低的预成形坯，大量从内部逸出，从而降低了锻造前的最终氧化物含量，提高锻造后最终韧性。

图 6.5-10 与图 6.5-11 表明，轴向疲劳试验中，在锻造状态与热处理状态的试样，其疲劳强度随应变（横向流动）增

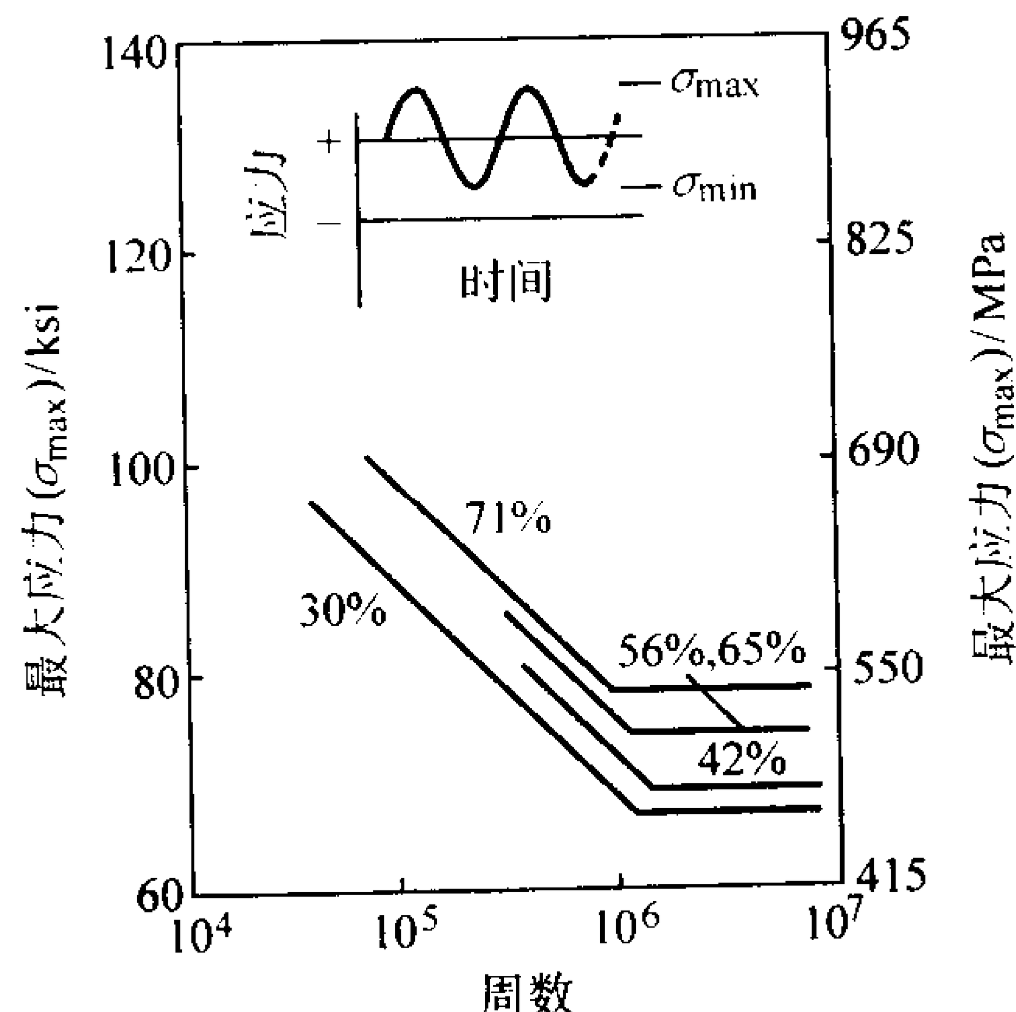


图 6.5-10　锻造状态全致密 4620 粉末锻件的轴向疲劳 S－N 曲线随高度方向应变大小的变化

大而提高。图 6.5-12 表明在锻造状态与热处理状态下，镦锻的疲劳强度比值比复压的高。图 6.5-13 表明高流动粉末冶金零件试样、复压制取的相应零件以及铸锻材料切削加工的零件三者 $S-N$ 曲线的对比。

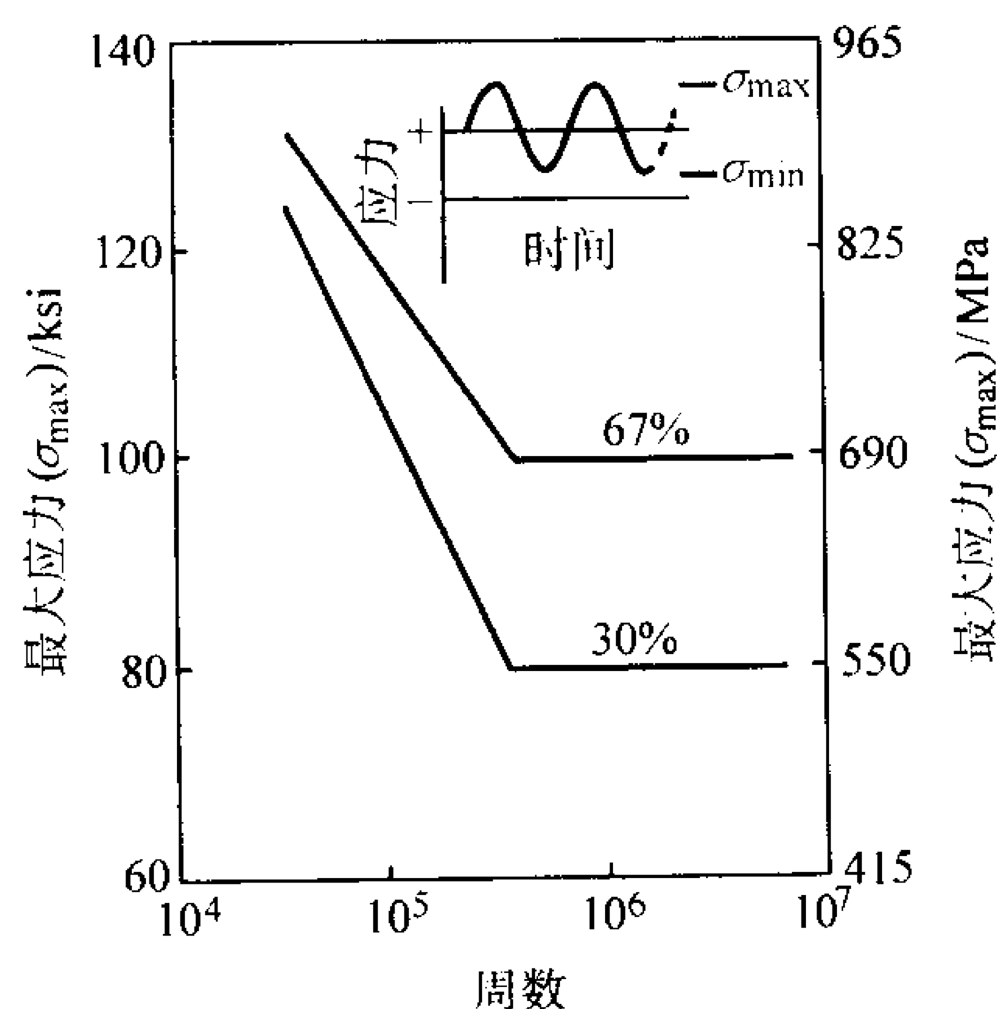


图 6.5-11　热处理状态 4620 全致密粉末锻件的轴向疲劳 S－N 曲线随高度方向应变大小的变化

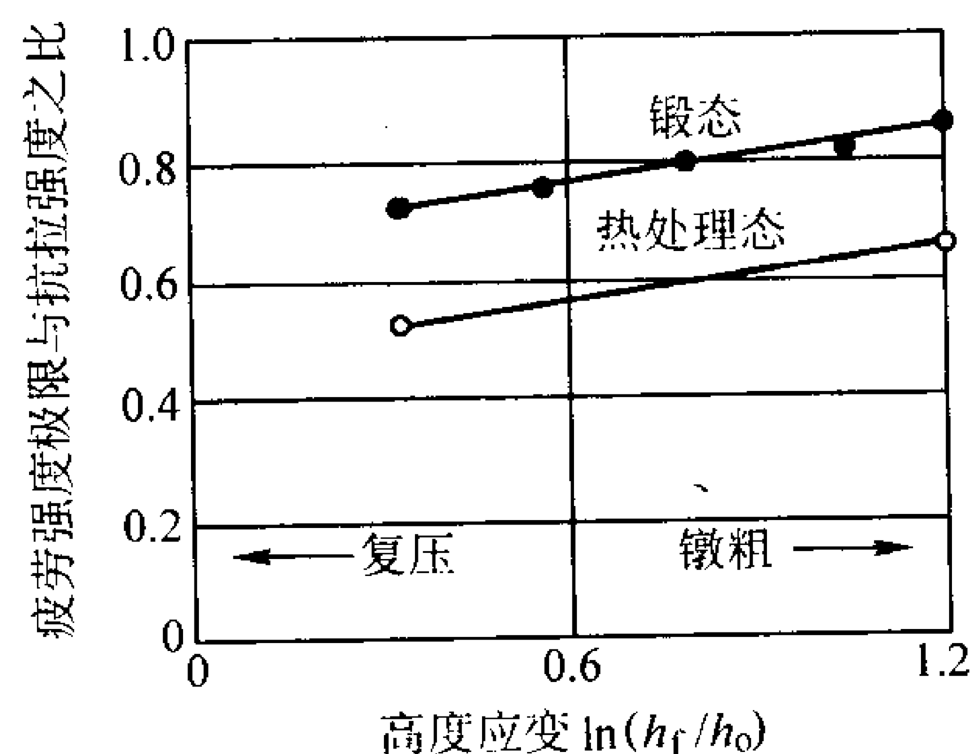


图 6.5-12　4620 粉末锻件轴向疲劳强度与抗拉强度之比随高度方向应变大小的变化

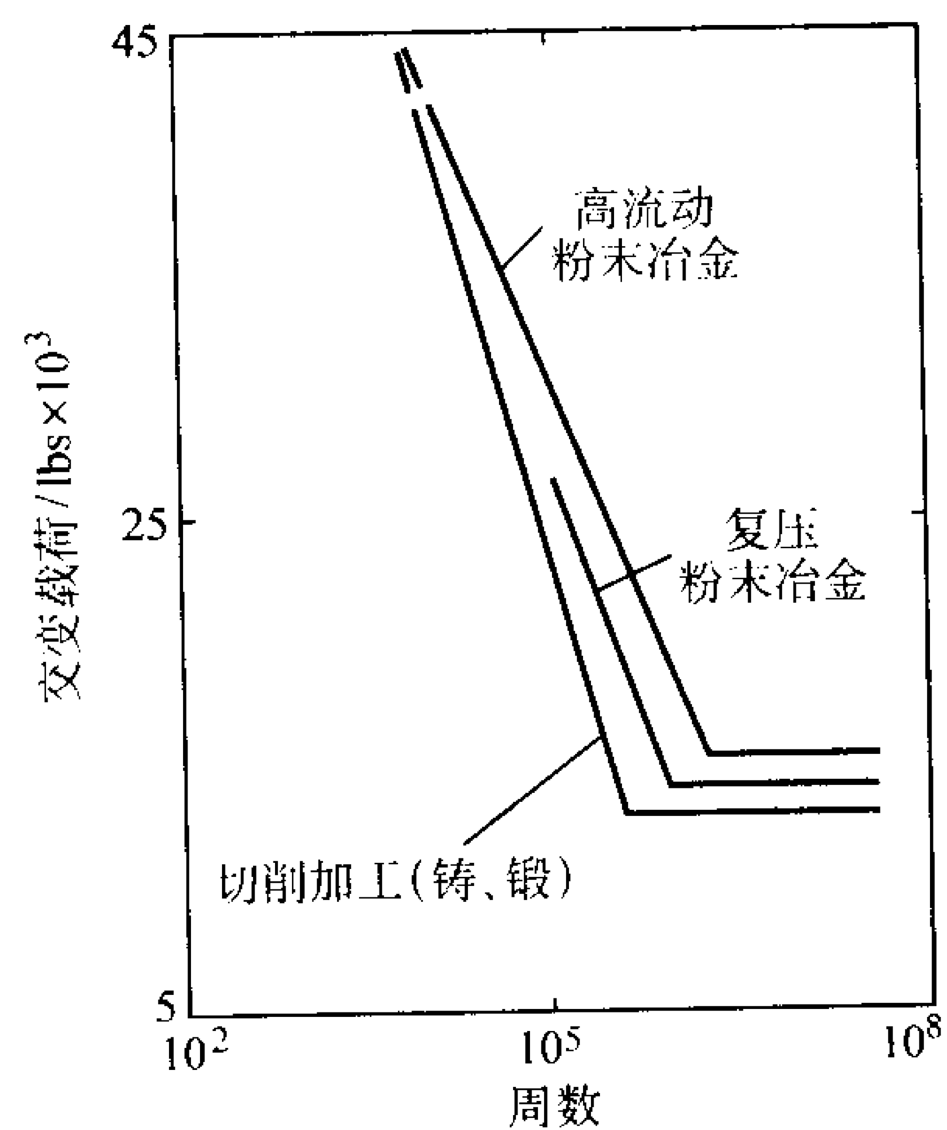


图 6.5-13　粉末锻件试样的模拟轴向疲劳的 S－N 曲线

注：1 lb＝0.453 6 kgf

（4）粉末锻造钢的热处理

粉末锻造钢的热处理类似于传统铸钢。传统的淬火、回火工艺可用来处理铁基锻件。图 6.5-14 表明，热处理到同样硬度的 4640 钢棒与 4640 粉末锻造材料的抗拉强度与屈服强度是相近的。图 6.5-15 表明普通粉末锻钢的典型淬硬性曲线。粉末锻造钢的淬硬性稍低，因为它的晶粒度比传统锻钢细。

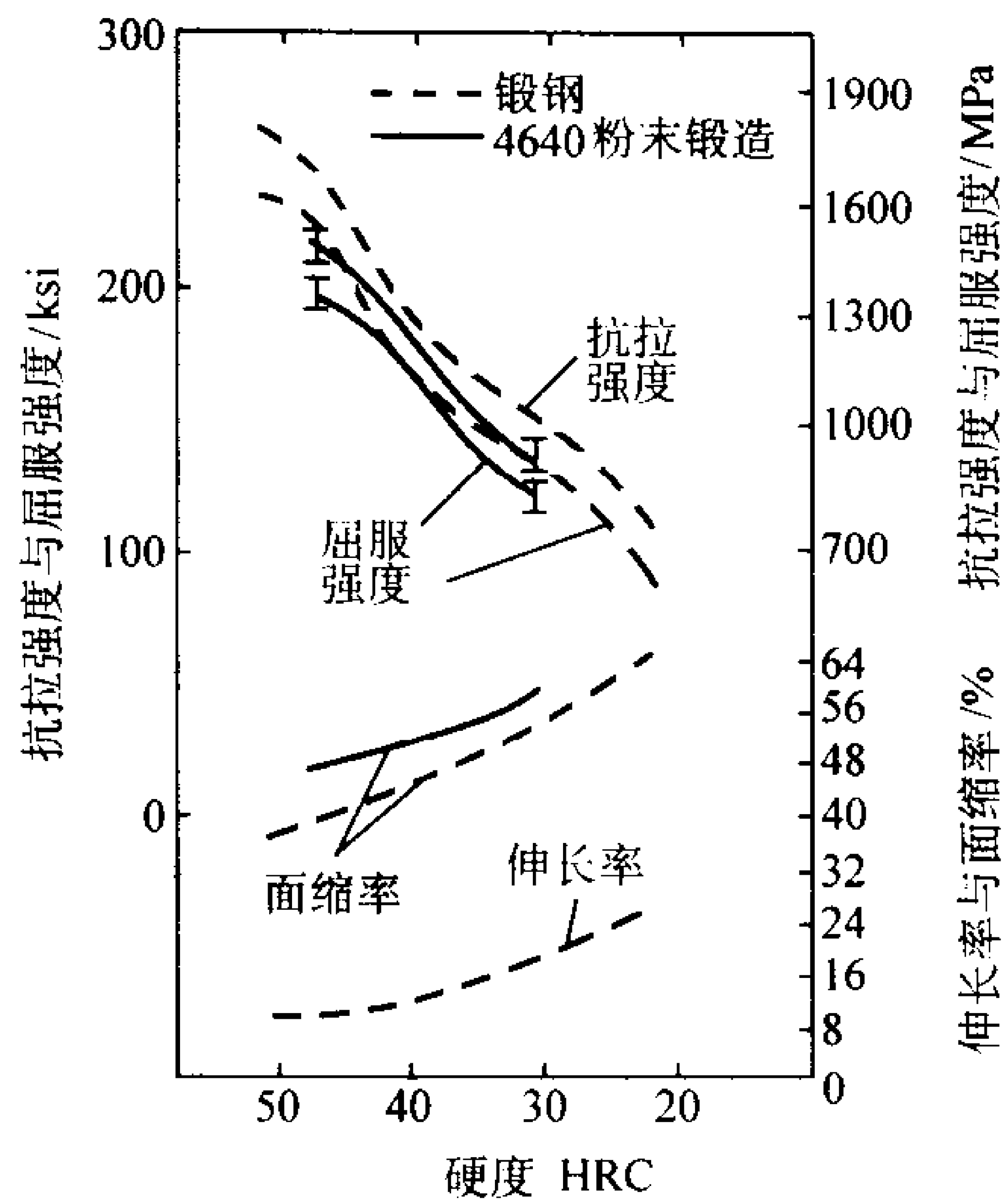


图 6.5-14 粉末锻造4640钢与锻造4640钢棒的抗拉性能

1.5 注射成形

将粒度为 1~10 μm 的粉末与有机粘结剂混合，然后像塑料一样进行注射成形，成形为金属预成形坯，经脱除粘结剂后，可烧结到接近理论密度。粉末的比表面积大，烧结温度高（1 150~1 315℃），因而促进了烧结中的质量迁移机制。致密化伴随着 10%以上的线性收缩。最终密度高（95%~99%）使其动力学性能比常规压制-烧结的材料高。

目前的铁基金属注射成形材料是由预合金粉和铁粉与合金元素（Ni，Mo，C 等）混合粉制成的。化学组成为：

材料	Ni	Mo	C	其他	Fe
MIM-4600	1.5~2.5	0.0~0.5	0.0~0.1	2.0	余量
MIM-4650	1.5~2.5	0.0~0.5	0.4~0.6	2.0	余量
MIM-2700	6.5~8.5	0.0~0.5	0.0~0.1	2.0	余量

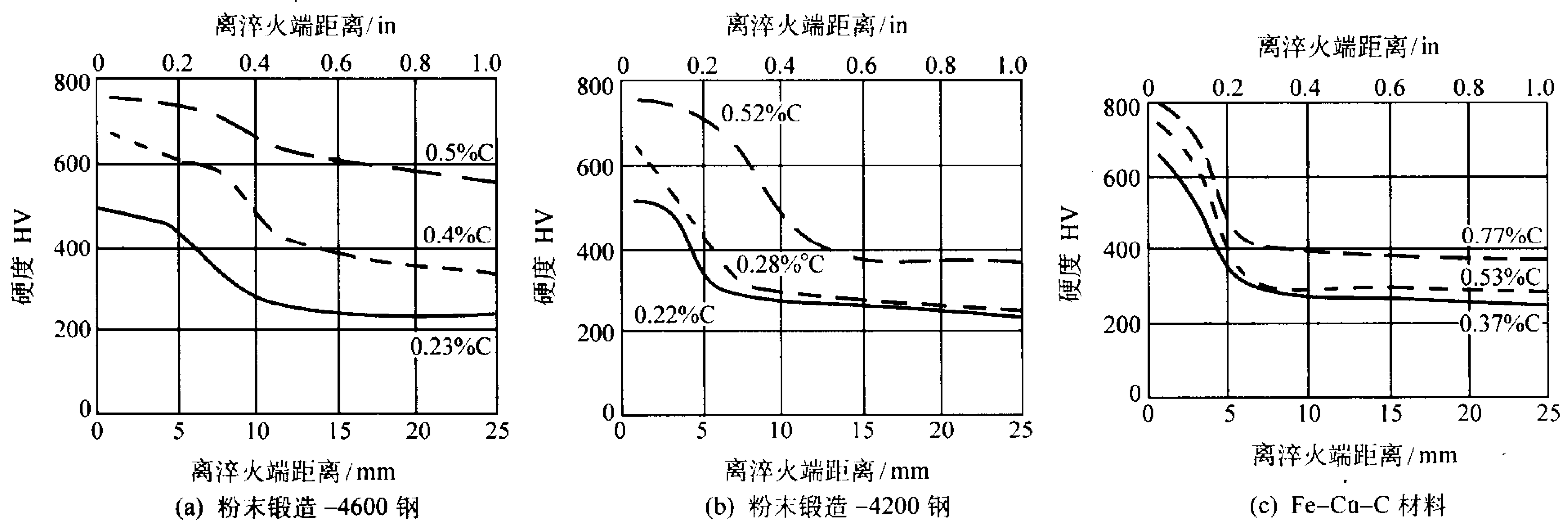


图 6.5-15 不同碳含量的顶端淬硬性曲线

对于不同的原始粉末与烧结温度，烧结密度可达到 93%~98%。表 6.5-10 列出密度 95%~96%的金属注射成形低合金钢力学性能的最低值与典型值。正如表所指出的，金属注射成形件的延展性是很高的。

表 6.5-10 金属注射成形低合金钢的力学性能

材料	最低值			典型值				
	抗拉强度/MPa	0.2%屈服强度/MPa	伸长率/%	抗拉强度/MPa	0.2%屈服强度/MPa	伸长率/%	密度/$g\cdot cm^{-3}$	表观硬度
MIM-4600 烧结态	255	110	20.0	290	125	40	7.6	45HRB
MIM-4650 烧结态	380	170	11.0	440	205	15	7.5	62HRB
MIM-4650 淬火、回火	1 480	1 310	<1.0	1 660	1 480	2	7.5	48HRC (55HRC)
MIM-2700 烧结态	380	205	20.0	415	255	26	7.6	69HRB

1.6 全致密不锈钢

粉末冶金锻造可生产高密度不锈钢，但高温烧结是更可取的制造方法。奥氏体不锈钢与铁素体不锈钢可通过高温（1 315~1 425℃）烧结达到致密化。烧结件密度接近理论密度，成分变化很小。表 6.5-11 列出了接近理论密度（>98%）不锈钢的典型力学性能。

可以用两种方法制造不锈钢型材。其一是采用清洁的气雾化不锈钢粉，将粉末装入包套，密封，冷等静压，而后挤压为管材。其二是不用挤压，而是将冷等静压的包套，再热等静压到理论密度。表 6.5-12 列出了这两种方法制造的不锈钢型材的力学性能，也列出了锻造不锈钢（锭冶金）的力学性能，以便对比。

表 6.5-11 接近理论密度的烧结不锈钢的典型力学性能

合金	状态	抗拉强度/MPa	0.2%屈服强度/MPa	伸长率/%	硬度	冲击强度/J	密度/g·cm⁻³	理论密度/g·cm³
Ultimer 04，304	烧结态	590	250	36	80HRB	10.8（V缺口）	7.8	7.9
Ultimer 16，316	烧结态	690	310	26	94HRB	8.1（V缺口）	7.7	7.8
	固溶处与理淬火	680	330	45	90HRB	5.4（V缺口）	7.7	7.8
Ultimer 40C，440C	烧结态	—	—	—	20~30HRC	2.7（无缺口）	7.6	7.7
	淬火回火	—	—	—	50~60HRC	2.7（无缺口）	7.6	7.7

表 6.5-12 全致密不锈钢的典型力学性能

工艺	材料	性能	粉末冶金	锻轧材料
挤压	317LM气雾化粉末	抗拉强度/MPa	690	690
	装包套冷等静压挤后挤压的管材	0.2%屈服强度/MPa 断面收缩率/% 伸长率/%	325 71 47	353 73 50
热等静压	316型粉末	抗拉强度/MPa 0.2%屈服强度/MPa 伸长率/%	580 290 58	— — —

2 粉末冶金零件的疲劳与断裂

粉末冶金作为一种金属加工方法，其工艺方案很多。粉末冶金技术的主要吸引力是，能够经济地制造高质量、复杂形状、公差精密的零件。粉末冶金实质上是将半流体态的金属粉末转变为坚固的、精密的，并具有一定形状的零件。其关键工序是粉末成形（或压制）和使颗粒进行冶金结合的烧结。可将这两道工序合为一道工序，例如粉末热锻或热等静压。所有的粉末冶金过程都可实现自动化，能耗相对较低，材料利用率高，成本较低。这些特点使得粉末冶金有着很高的生产率。因而这一领域发展很快，并在很宽的范围内逐步取代传统制造工艺。粉末冶金应用甚为广泛，例如可用于制造灯丝（钨）、牙科修复材料（贵金属）、自润滑轴承（青铜）、汽车传动齿轮（钢）、穿甲弹（钨合金）、焊接电极（铜）、核动力燃料（二氧化铀）、矫形植入物（钴与钛合金）、高温过滤器（不锈钢）、飞机刹车片（铁－铜－锡－碳）、充电电池（镍）以及喷气发动机零件（高温合金）等。

粉末冶金工艺有3种基本方案。最普通的方法称之为压制与烧结法，是用松散粉末充填模腔，而后对粉末施加单轴向压制压力。压制压力使粉末变形并致密化，密度可达85%~90%理论密度。接着，将粉末压坯加热到一定温度，通过原子扩散使粉末颗粒连接在一起，但致密化作用并不明显，因而最终产品是多孔性的。这种粉末冶金工艺广泛用于由铁基粉末制造形状适度复杂的机械零件。这些粉末冶金制品的断裂与疲劳行为取决定开口的连续孔隙结构。此外，许多过滤器、电极、电容器、电池及其他多孔性结构，是用低压制压力成形的。这样的高孔隙结构，不能应用于对疲劳敏感的环境中。

第2种方案是将细颗粒粉末与有机粘结剂（如石蜡）混合，通过注射成形或挤压制成所要求的零件。这种低压成形的粉末生坯密度相对较低，一般只有60%理论密度，成形后，可通过加热或溶剂萃取去除粘结剂，而后通过高温烧结进行致密化。用这种工艺得到的最终密度，通常在94%~100%之间。这种工艺比模压费时且成本高，但可制造形状较复杂的零件，且可提高力学性能。因而，这种成形技术，在计算机、生物医学和枪炮等领域得到广泛应用。这些材料中的孔隙小，并且是封闭的、球形的，对断裂与疲劳性能的负面影响较小。

最后，第3种方案，是使粉末同时受到热与应力的联合作用，使粉末完全致密化这种方案广泛用于制造结构材料、复合材料与高温合金。这类工艺包括锻造、热压、热等静压、热挤压及轧制成形等。用这种方法制造的合金通常是以铝、钛、钢、镍或难熔金属为基体，但也包括复合材料与金属间化合物。由于没有残留孔隙，断裂与疲劳性能主要取决于显微结构，特别是不均匀性与污染。这种工艺可制造全致密粉末冶金冶金制品，主要是由于显微结构的均匀性，其力学性能超过锻钢。

2.1 粉末冶金材料

粉末冶金技术可制造多种金属材料。铝及其合金粉具有很高的压缩性，生坯密度都在90%以上。铝粉可以烧结或通过挤压、锻造、热压和热等静压进行热固结。表6.5-13表明，压制－烧结铝合金的强度约为200 MPa，断裂伸长率为2%。通过弥散强化与变形加工，包括热等静压与挤压，可进一步提高强度。在最好的情形下，疲劳极限（或在约10^7周的疲劳强度）接近200 MPa。一些高性能速凝固粉末冶金制品，在高温下仍保持良好的强度。

表 6.5-13 粉末冶金铝合金的性能

合金元素（质量分数）/%	制造方法	密度/g·cm⁻³	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%
4Mg－0.80Si－1.1C	机械合金化＋锻造	—	550	570	2
4Cu－1.5Mg－0.8Si－1.1C	机械合金化＋锻造	—	580	600	11
0.4Si－0.6Mg	冷锻	2.66	90	180	11
4.4Cu－0.8Si－0.5Mg	压制＋烧结	2.64	200	250	3
0.4Cu－1.0Mg－0.6Si	压制＋烧结	2.45	176	183	1
0.4Cu－1.0Mg－0.6Si	压制＋烧结	2.58	230	240	2
4Ti	机械合金化＋热等静压	2.74	325	380	11
8Fe－2Mo	热等静压	2.89	470	490	7

铜、黄铜与青铜材料都是由其粉末烧结而成的，它们的应用场合，一般都不是对疲劳敏感的。硬质合金是通过液相烧结达到理论密度的。为消除孔隙，经常在烧结快结束时施予高压力。消除残留孔隙对抗断裂性能（一般断裂强度在1 700～3 000 MPa范围）有重大影响。硬质合金的断裂韧度取决于钴（或其他基体材料）含量与碳化物晶粒度，一般在10～20 $MPa \cdot m^{1/2}$范围内。

通常选用粉末冶金不锈钢制品，是因为这种材料具有耐蚀性。耐蚀性取决于其组成、密度和显微结构。一般来说，沉淀硬化不锈钢的屈服强度为1 100 MPa，伸长率约12%，疲劳极限500 MPa。奥氏体不锈钢的屈服强度约为250 MPa，伸长率在30%以上。

在粉末冶金应用中，铁基合金的占比例最大。在烧结结构零件中，铁基合金的比例在90%以上。表6.5-14示各类普通粉末冶金合金的组成。在所有场合，力学性能都随密度增大而提高。

表6.5-14 普通铁基粉末冶金合金的组成

名　称	组　成
纯铁（钢）	最大1%C
铜钢	1～22%Cu，最大1%C
铁镍合金	1～3%Ni，最大2.5%Cu，最大0.3%C
镍钢	1～8%Ni，最大2.5%Cu，最大1%C
低合金钢	0.3～2%Ni，0.5～1Mo%，0.4～0.8%C
铜熔渗钢	8～25%Cu，最大1%C
磷钢	0.4～0.8%P，低碳
烧结硬化钢	1～3%Cr，1～2%Mn，2%Ni，0.4～0.8%C

铁－铜－碳合金在生产中是最普通的，因为铜在烧结中形成液相，有助于粉末颗粒的结合。不管烧结材料中的孔隙是什么样，都降低材料的力学性能。表6.5-15和表6.5-16示出两种Fe－Cu－C合金的硬度、强度与冲击吸收功随密度的变化。表6.5-16中还包括热处理对合金性能的影响。由表可以看出，硬度与强度随密度的变化幅度不像疲劳强度那么大。这说明，动力学性能对孔隙结构的敏感性比准静态拉伸性能大。

表6.5-15 Fe－2Cu－0.8C粉末冶金试样的物理力学性能

密度/$g \cdot cm^{-3}$	6.65	6.85	7.15
孔隙度/%	14.2	11.8	7.9
硬度HRB	70	75	85
屈服强度/MPa	365	400	415
抗拉强度/MPa	425	495	620
伸长率/%	1.3	1.8	2.5
横向断裂强度/MPa	890	1 020	1 320
疲劳强度/MPa	168	198	266

注：压制后，在$N_2－H_2$气氛中1 120℃烧结30 min。

镍也是一种常用添加剂，可以提高铁基粉末冶金合金的强度。也常用低浓度的磷，这是因为磷可使铁有效硬化，并在1 050℃以上形成液相，促进烧结、孔隙球化与合金硬化。但是通常添加磷是为提高磁性能而非提高力学性能。常用添加量为0.45%，添加方式为粉末机械混合，而后在烧结时进行合金化。这样做是因为添加磷的混合粉的压缩性比其预合金粉高得多。

表6.5-16 密度与热处理对Fe－10Cu－0.3C粉末冶金性能的影响

密度/$g \cdot cm^{-3}$	6.4	6.4	7.1	7.1
热状态	烧结	热处理	烧结	热处理
硬度	50HRB	25HRC	80HRB	40HRC
屈服强度/MPa	280	—	395	660
抗拉强度/MPa	310	380	550	690
伸长率/%	0.5	0.5	1.5	0.5
疲劳强度/MPa	115	145	210	260
冲击吸收功/J	4	—	11	—
弹性模量/GPa	90	90	130	130

还有几种广泛使用的粉末冶金材料。通常，工具钢通过液相烧结或热等静压而使其致密化到理论密度。钴基合金、钛合金和高温合金用热等静压可以加工到全密度。表6.5-17对3种途径制造的Ti－6Al－4V合金的力学性能作了对比。钨重合金是很有用的粉末冶金合金。它们是由W－Ni－Fe混合粉经液相烧结致密化而成。表6.5-18给出了烧结钨重合金的典型力学性能。虽然它们的烧结密度高，但因具有两相结构而缺乏良好的疲劳性能。像钨一样，其他大部分难熔金属（钼、钽、铱、铬、铌与铼）都是用粉末冶金制造的。

表6.5-17 各种粉末冶金技术制取的Ti－6Al－4V合金的力学性能对比

工艺	孔隙度/%	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	断面收缩率/%
元素混合粉，压制，烧结	2	790	880	8	14
元素混合粉，热等静压	<1	800	880	9	17
预合金粉，热等静压	0	880	980	14	26

表6.5-18 1 500℃烧结至100%密度的钨重合金的力学性能实例

组成（质量分数）/%	密度/$g \cdot cm^{-3}$	硬度HRA	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%
97W－2Ni－1Fe	18.6	65	610	900	19
93W－5Ni－2Fe	17.7	64	590	930	30
90W－7Ni－3Fe	17.1	63	530	920	30
86W－4Mo－7Ni－3Fe	16.6	64	620	980	24
82W－8Mo－8Ni－2Fe	16.2	66	690	980	24
74W－16Mo－8Ni－2Fe	15.3	69	850	1 150	10

廉价的复合材料也可用粉末冶金技术制造。Al－SiC就是一种最普通的复合材料。表6.5-19给出了经真空热压制造的这种粉末冶金材料的力学性能。由于这些材料中增强物与基体的弹性模量不同，因而其疲劳性能不是很好。

表 6.5-19 粉末冶金 Al-SiC 复合材料（6061 合金基体）的力学性能

SiC（体积分数）/%	弹性模量 /GPa	密度 /g·cm^{-3}	屈服强度 /MPa	伸长率 /%
0	69	2.71	430	20
15	97	2.77	435	6
20	103	2.80	450	5
25	114	2.83	475	4
30	121	2.85	510	0
40	138	2.91	380	<1

2.2 孔隙度的作用

粉末冶金材料的一个固有物理特性是具有孔隙。孔隙对粉末冶金材料疲劳性能的作用，类似于铸造或焊接中产生的孔隙。但是，这两种孔隙在性质上是不同的。孔隙能产生应力集中而倍受人们关注。另外，孔隙的尖锐凹角可以看作是裂纹前驱。孔隙的几何形状可通过烧结来改变，例如高温烧结或长时间保温。平滑的孔隙可提高强度、疲劳寿命与抗断裂性能。

延性对孔隙结构是敏感的，而冲击、断裂与疲劳行为对孔隙最敏感。一般来说，动力学强度是最敏感的。粉末冶金不断向要求高的应用领域推进。汽车连杆便是一例。其材质是Fe-2Cu-0.8C，制成预成形坯后再热锻而成。重约650 g，抗拉强度 825 MPa，屈服强度550 MPa，疲劳强度255 MPa。过去已对静态抗伸性能做了大量研究，建立起残留孔隙与强度的关系。但对动态性能的研究较少，基本处于空白状态。随着粉末冶金技术向动力学应用领域推进，应加强对疲劳与断裂行为的研究，以填补数据库的空白。

孔隙对高周疲劳寿命是特别重要的，孔隙对裂纹的起始与扩展均起作用，典型作用是提高裂纹起始的临界应力，但降低裂纹的扩展阻力。Fe-2Ni-0.8C 合金密度在 7.1 g/cm^3 时的 10^7 周疲劳持久极限为 200～250 MPa，这接近其抗拉强度的 35%。许多注射成形零件材料的疲劳强度与抗拉强度之比也近似于这一比例。封闭孔隙比连通孔隙和开口于外表面上的孔隙的危害要小。表面孔隙由于应力集中起到疲劳裂纹起始源的作用。

由于孔隙引起应力增加，而且疲劳断裂大多起始于自由表面，因而表面致密化与表面增强处理（如精密模压、喷丸加工、滚轧变形热处理等）可提高疲劳强度。目前多孔性烧结材料的疲劳模型对孔隙结构考虑较多，大多强调孔隙度、孔隙尺寸、孔隙形状、孔隙间距以及孔隙周围合金化的均匀性等。圆形孔隙提高裂纹传播阻力，孔隙可连接裂纹使其得以扩展。目前的理论虽可解释这些现象，但尚未提出完整的预测模型。

通过改变粉末参数（粒度分布、颗粒形状），压制参数（润滑剂类型和数量、模具结构及最大压力），烧结参数（保温时间、最高温度、气氛）以及烧结后处理等，可改变孔隙结构。较小的粉末颗粒烧结较快，所得孔隙较小，烧结件有较高的强度与韧性，多孔性粉末冶金材料的抗疲劳性能与三种孔隙结构参数有关：孔隙大小、孔隙曲率与孔隙间距。降低孔隙度，使孔隙变平滑以及加大孔隙间距，都可提高疲劳强度。

表 6.5-20 示出几种粉末冶金材料的典型疲劳性能。表中有几种铁基合金，反映出粉末冶金材料疲劳性能对汽车应用的重要性。系统研究表明，粉末粒度分布与合金化均匀性的少量变化，都影响材料性能。例如，对于 Fe-2Ni-0.8C 材料，仅铁粉来源的差别就可使它的疲劳强度波动达 ±33 MPa 之多。

表 6.5-20 具有代表性的粉末冶金材料、工艺及疲劳强度极限

组成（质量分数）/%	工 艺	密度/g·cm^{-3}	测试方法	疲劳强度极限/MPa
Al-5Cu-0.5Mg-0.8Si	压制，600℃烧结 1 h	2.6	—	53
Fe	压制，1 120℃烧结 30 min	6.0	旋转，$R=-1$	39
Fe	压制，1 120℃烧结 30 min	6.7	弯曲，$R=0$	67
Fe	压制，1 120℃烧结 40 min	6.9	旋转，$R=-1$	102
Fe	压制，1 150℃烧结 1 h	7.2	轴向，$R=-1$	65
Fe	压制，1 120℃烧结 30 min	7.3	旋转，$R=-1$	145
Fe	压制，1 250℃烧结 2 h	7.6	旋转，$R=-1$	181
Fe	1 100℃×200 MPa 热等静压	7.68	轴向，$R=-1$	230
Fe-17Cr-4Cu-4Ni	粉末注射成形 1 350℃×2 h 烧结，热处理	7.5	旋转，$R=-1$	517
Fe-1.5Cu-0.6C	压制，1 120℃烧结 30 min，热处理	7.0	弯曲，$R=0$	390
Fe-2Cu-0.5C	压制，1 120℃烧结 30 min	7.1	旋转，$R=-1$	125
Fe-2Cu-0.8C	压制，1 120℃烧结 30 min	6.7	旋转，$R=-1$	165
Fe-2Cu-0.8C	压制，1 120℃烧结 30 min	7.0	旋转，$R=-1$	234
Fe-2Cu-0.8C	压制，1 120℃烧结 30 min	7.15	旋转，$R=-1$	241
Fe-2Cu-0.8C	压制，1 330℃烧结 1 h	7.1	旋转，$R=-1$	270
Fe-2Cu-2Ni-0.8C	压制，1 120℃烧结 30 min，热处理	7.0	旋转，$R=-1$	240
Fe-2Cu-2Ni-0.8C	压制，1 120℃烧结 30 min，热处理，喷丸	7.0	旋转，$R=-1$	282
Fe-2Ni-0.5C	粉末注射成形，1 250℃×4 h 烧结，热处理	7.7	旋转，$R=-1$	239
Fe-2Ni-0.8C	压制，1 120℃烧结 30 min，热处理	7.12	旋转，$R=-1$	159
Fe-2Ni-0.8C	压制，1 175℃烧结 30 min	6.9	旋转，$R=-1$	192

续表 6.5-20

组成（质量分数）/%	工 艺	密度/g·cm^{-3}	测试方法	疲劳强度极限/MPa
Fe－2Ni－0.5Mo－0.5C	压制，1 120℃烧结 30 min，热处理	7.0	旋转，$R=-1$	350
Fe－2Ni－0.5Mo－0.5C	2 次压制，1 260℃2 次烧结 30 min，热处理	7.4	旋转，$R=-1$	425
Fe－2Ni－0.5Mo－0.5C	压制，1 120℃烧结 30 min，热处理	6.8	旋转，$R=-1$	345
Fe－2Ni－0.5Mo－0.4C	1 150℃粉末锻造	7.9	旋转，$R=-1$	780
Fe－2Ni－1Mo－0.9C	压制，1 275℃烧结 1 h，热处理	—	旋转，$R=-1$	390
Fe－2Ni－1.5Cu－0.5Mo－0.5C	1 160℃×3 h×105 MPa热等静压，热处理	7.86	旋转，$R=-1$	480
Fe－4Ni－1.5Cu－0.5Mo－0.6C	压制，1 120℃烧结 30 min	7.1	旋转，$R=-1$ 弯曲，$R=0$	129 148
Fe－4Ni－1.5Cu－0.5Mo－0.6C	压制，1 120℃烧结 2 h	7.1	旋转，$R=-1$	135
Fe－4Ni－1.5Cu－0.5Mo－0.6C	压制，1 250℃烧结 30 min	7.1	旋转，$R=-1$	147
Fe－4Ni－1.5Cu－0.5Mo－0.6C	压制，1 250℃烧结 2 h	7.1	旋转，$R=-1$ 弯曲，$R=0$	195 266
Fe－7Ni	粉末注射成形，1 250℃烧结 1 h	7.71	旋转，$R=-1$	236
Fe－8Co－6.3W－5Mo－3V－4Cr－1.3C	热等静压，1 150℃热轧，热处理	8.0	轴向，$R=-1$	950
Ni	压制，1 000℃烧结 1 h	7.8	旋转，$R=-1$	70
Ni	2 次压制，1 300℃2 次烧结 3 h	8.5	旋转，$R=-1$	121
Ni_3Si	热挤，热处理	—	轴向，$R=-1$	579
Ti－6Al－4V	热等静压，925℃×3 h×200 MPa	4.46	轴向，$R=-1$	475

表 6.5-21 压制与烧结的粉末冶金材料 Fe－1.8Ni－0.5Mo－0.5C 的力学性能

孔隙度/%	密度/g·cm^{-3}	弹性模量/GPa	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	缺口冲击吸收功/J	断裂韧度/MPa·m$^{1/2}$
16	6.6	110	280	350	2	3	19
10	7.1	145	370	460	3	4	28
5	7.4	180	425	610	5	4	38
0	7.9	190	590	800	19	12	65

注：2 次压制，2 次烧结，1 120℃×30 min，烧结后测试。

对粉末冶金材料断裂的研究常限于冲击试验。由于多孔性材料的韧性低，故常在无缺口条件下进行冲击试验。对粉末冶金材料的断裂韧度测量是比较少的。表 6.5-21 示 Fe－Ni－Mo－C 烧结钢的密度对其拉伸性能和断裂韧度的影响。可以看出，随着孔隙度减小，强度增加 1 倍，延性增长很快，增大近 9 倍，冲击吸收功增大 3 倍，断裂韧度增大 2 倍。表 6.5-22 列出了铁基合金和一种钛合金的力学性能。粉末冶金烧结钢的断裂韧度基本上是其密度的线性函数。密度较低的粉末冶金材料中，断裂裂纹扩展得较快，这是因为孔隙使原有应力增加，给裂纹提供了易于扩展的路径。而在孔隙度很低的烧结材料中，孔隙可减弱前进裂纹的扩展，从而可提高韧性。

表 6.5-22 具有代表性的粉末冶金材料、工艺与断裂韧度

组成（质量分数）/%	工 艺	密度/g·cm^{-3}	断裂韧度/MPa·m$^{1/2}$
Fe－4.4Cr－9.2Co－7.2V－3.7Mo－9.2W－2.7C	压制，1 150℃烧结 1 h	8.1	13
Fe－1.5Cu－2Ni－0.8C	压制，1 120℃烧结 30 min	6.8	40
Fe－1.8Ni－0.5Mo－1.5C	压制，1 120℃烧结 30 min	6.6	15
Fe－1.8Ni－0.5Mo－1.5C	压制，1 150℃烧结 30 min	6.8	26
Fe－1.8Ni－0.5Mo－1.5C	压制，1 120℃烧结 30 min	7.1	24
Fe－1.8Ni－0.5Mo－1.5C	二次压制，二次烧结 1 100℃，30 min	7.5	21－38
Fe－1.8Ni－0.5Mo－1.5C	热锻，1 100℃	7.85	64
Fe－0.8P－0.3C	压制，1 120℃烧结 30 min	7.0	22
Fe－0.8P－0.3C	二次压制，二次烧结 1 120℃，30 min	7.8	20
Ti－6Al－4V	热等静压 925℃×3 h×200 MPa	4.46	65

2.3　影响疲劳性能与断裂性能的其他因素

现已证实，孔隙是减低粉末冶金材料疲劳寿命的主要根源。除孔隙外，烧结材料的显微结构则是影响力学性能的另一个因素。甚至在热等静压制造的全致密材料中，显微结构也起重要作用。显微结构薄弱环节在断裂中的作用变得异常明显。对于多孔性结构，已证明显微结构的不均匀性是薄弱环节，它是由扩散均匀化不完全造成的。在压制前，通常要将粉末（如铁、镍与石墨等）进行混合。加热的目的是让混合粉均匀化，以便形成均匀的显微结构。但常常受到烧结温度与保温时间的限制，而使合金化元素分布不均匀。在疲劳与断裂过程中，这些薄弱环节就变成了断裂裂纹扩展的路径。

关于粉末冶金材料的疲劳与断裂对加载条件的敏感性，所知甚少。表 6.5-23 列出了密度 7.1 g/cm^3 的 Fe－1.5Cu－0.6C 合金测试的 2×10^6 周的弯曲与轴向疲劳持久强度。也包括两个加载应力比（半周与全交变）和两个缺口条件（有缺口和无缺口）的比较。在这些场合，无缺口加载对轴向与弯曲疲劳不太敏感，但有缺口时敏感性变大。

表 6.5-23　Fe－1.5Cu－0.6C 合金的疲劳性能

缺口因子 K	应力比 R	2×10^6 周疲劳强度/MPa
轴向		
1.0	－1	165
	0	130
2.8	－1	84
	0	64
弯曲		
1.0	－1	160
	0	127
2.8	－1	137
	0	102

注：1 120℃烧结 30 min，密度 7.1 g/cm^3，弹性模量 153 GPa，屈服强度 418 MPa，抗拉强度 483 MPa

全密度材料也会有残留显微结构缺陷的问题。热等静压制品在达到 100%密度后，仍不足以保证有良好的断裂韧度与疲劳寿命。热诱发的孔隙是许多全密度粉末冶金制品的难办问题。固结后材料是无孔隙的，但它可能含有少量吸收的气体。一旦进行高温热处理，如果不存在压应力，则这些残留气体便会形成为孔隙。对于热等静压钛合金，这种残留气体可使疲劳强度降低 10%～20%。

另一个问题是颗粒界面上的轻微污染，它是固结前粉末处理或清洁不当造成的。即使材料是全致密化的，这些污染物仍会保留在粒末颗粒界面上，因此在结构上有一薄层污染膜，为裂纹提供易于传播的路径。对于热等静压的 Ti－6Al－4V 合金，固结前将粉末作清洁处理，去除污染，可使其疲劳强度由 450 MPa 提高到 600 MPa。

2.4　提高动力学性能的措施

表面孔隙对烧结材料的疲劳寿命是特别有害的，因而必须作表面处理。常用的表面处理方法有喷丸加工、表面淬火、2 次压制/2 次烧结、整形、精整、表面滚轧、形变热处理以及烧结后热处理等。例如，通过喷丸加工，可使小截面（6 mm×6 mm）压制烧结铁基合金零件的疲劳强度至少提高 20%。碳氮共渗更为有效，可使疲劳强度提高 1 倍。典型的碳氮共渗条件是，材料在氨与二氧化碳混合气中加热到 940℃，保温 4 h，形成 0.5 mm 厚的富碳层。表面研磨是提高疲劳强度的另一途径。材料的横截面积越大，表面处理的好处就显得越小，因为体积因素支配力学性能。

对于传统的压制烧结粉末冶金来说，2 次压制/2 次烧结途经是提高密度与强度的唯一可行选择，但会提高成本。另一个提高压制烧结铁基合金疲劳寿命与断裂韧度的途径，是高温烧结。由于受传统烧结炉传送带的限制，一般的烧结温度为 1 120℃。烧结炉采用新材料（陶瓷带）与新机构（步进梁式设计）可允许较高的烧结温度。另外，真空烧结不限制烧结温度，可用于高性能零件的烧结。在较高的温度下烧结，可产生较大的致密化，因而不仅密度增高，性能也提高了。改变孔隙形状与大小也有助于提高断裂与疲劳性能。由试验结果的对比可以看出，烧结温度由 1 120℃提高到 1 280℃，对提高断裂韧度与疲劳强度的效果相当于密度由 7.1 g/cm^3 上升到 7.4 g/cm^3。

对于小零件，表面处理是最有用的。而对于大截面的多孔性材料，则需要高温烧结，提高疲劳性能与断裂性能。降低密度梯度将有助于减少疲劳断裂。高密度区域有较高的疲劳强度。密度差经常导致在高、低密度区之界面产生断裂。对于疲劳敏感的零件，密度差应小于0.05 g/cm^3。提高性能的关键是降低孔隙度，消除偏析与污染，控制孔隙结构。

3　粉末冶金合金的耐磨性

磨损是材料因两个或多个表面相对运动而造成的质量逐渐损失。材料的磨损属于摩擦学领域的研究对象，包括摩擦、磨损与润滑等。多年来，摩擦学集中研究机械系统最佳化，其内容涉及摩擦特性表征、零件设计与润滑，一个重要课题是材料的摩擦和磨损行为与材料固有性能和显微结构的关系。尽管一种材料的耐磨性取决于其硬度与韧性，但在同样硬度的条件下，耐磨性可能有很大差别。也就是说，同样的力学性能，不同的显微结构可能产生不同的摩擦与磨损行为。粉末冶金技术是灵活而独特的，可以制造人们需要的组成与显微结构，满足对摩擦与磨损的性能要求。这是传统方法难以或不可能达到的。

用于磨损条件下的工程材料包括各种金属合金、陶瓷与聚合物，越来越多的工程材料和机械零件正用粉末冶金法制造。粉末冶金制造的承受磨损的材料都应是本章的研究对象。可是，要覆盖所有材料有相当困难的。因此，只着重研究性能与显微结构对磨损的影响。这些影响本来就是粉末冶金材料才有的独特因素。

有两种途径可减小磨损：减小物体间摩擦和提高材料的耐磨性。在材料中添加耐磨元素，可有效减小滑动磨损。通过润滑剂或改变材料成分可减小摩擦。

3.1　磨损分类

磨损按其机理主要有四种：黏附磨损、磨料磨损、表面疲劳与摩擦化学反应。磨损又可按啮合表面间相对运动的类型分为滑动磨损、滚动磨损、摆动磨损、冲击磨损等。

（1）黏附磨损

黏附磨损定义为面间黏附连接（如像冷焊连接）的形成与破裂。黏附磨损的产生取决于接触材料的物理与化学性质。现已提出五种黏附磨损机理：①机械连结；②扩散理论；③电子理论；④吸附理论；⑤化学吸附理论。黏附磨损是滑动磨损的主要机理，但是，两个物体间相对滑动过程中，其他机理也影响磨损。像材料迁移、拉毛、划痕和擦伤等术语都是描述粘附磨损的例子，但划痕与擦伤也还意味着由磨粒造成的刻划。

（2）磨料磨损

磨料磨损是由相对运动表面间或镶嵌于表面上的硬颗粒

引起的材料转移，或由一个或两个相对运动表面上的硬突起物引起的材料转移。磨料磨损机理包括金属表面上的微开槽、微切削痕与微破碎。磨耗又进一步分为两物体或三物体磨耗。磨耗可由高应力或低应力磨耗来描述。一般来说，在高应力磨耗中，磨料颗粒被压碎，而在低应力磨耗中，磨料颗粒未被破碎。冲蚀是一种磨耗，它指颗粒冲击引起的磨耗。由气流携载或流动液体夹带的硬颗粒打击表面可造成冲蚀。“刨削”与“刻划”等术语经常用于描述磨耗留下的磨损伤痕。

(3) 表面疲劳

表面疲劳是固体表面承受交变载荷引起的，常出现于产生表面交变应力的流动与冲击接触中。表面疲劳磨损是在表面下形成裂纹，并造成材料剥落。通常看到的凹坑就是典型的表面疲劳。

(4) 摩擦化学反应

摩擦化学反应是通过在接触表面上不断移除和生成反应层来进行的。例如，在氧存在的情况下，形成的氧化物层。摩擦表面的反应是由环境中的气体或液体引起的。

3.2 影响耐磨性的因素

造成磨损的根本原因来自其显微结构与化学组成。关于磨损行为有3种不同观点：材料的基本力学性能，显微结构特点以及具体磨损环境与机理。在许多场合中，一种材料的耐磨性主要取决于其固有力学性能（弹性模量、强度、硬度及断裂韧度等)。根据磨损行为，磨损率受控于不同的力学性能和不同的显微结构。但显微结构也可以单独影响耐磨性，而不用改变化学组成或改变力学性能与显微结构之间的基本关系。例如在硬度相同时，耐磨性可能有巨大差别。换句话说，改变显微结构的特点，就可以改变材料的磨损率，而同时可以改变、也可以不改变普通力学性能。耐磨性和力学性能与显微结构之间的关系，也受磨损环境的影响。例如，对滑动磨料颗粒的耐磨性在力学性能与显微结构方面的要求，就与对冲击疲劳或一些其他磨损机理的不同。耐磨性取决于力学因素、显微结构因素及环境这些相互关连的因素。

(1) 力学性能

影响材料耐磨性的力学性能有硬度、断裂韧度、弹性模量、抗拉强度、抗压强度与冲击疲劳强度。在许多场合，耐磨性主要取决于硬度，而与韧性无关，特别是对于具有足够断裂韧度的金属合金。硬度越高，对硬度颗粒造成表面塑性变形、脱落与微开槽的抗力就越高。对于主要磨损机理为塑性变形而非冲击的磨损系统来说，是硬度控制材料的磨损率。在材料的断裂韧度相对较低，磨损涉及冲击与重复加载状态变化，磨损机理涉及微断裂的情形，断裂韧度在决定磨损率中的作用将变得更加重要。作为一般原则，两种磨损机理——塑性流动与断裂，都可导致材料的凹坑与脱落。提高材料硬度，可减少塑性流动，但增大断裂的危险。因此，常常在高硬度与高断裂韧度之间进行折衷，可以给出最好的耐磨性。

(2) 显微结构

材料可分为显微结构均匀材料与不均匀多相材料。均匀的粉末冶金材料类似于用传统加工技术（铸造、锻造与热处理等）加工的材料。显微结构均匀表示材料是由单相组成的，或对磨损来说其行为就像单相一样的多相组成的。耐磨性主要取决于硬度与断裂韧度。合金或复合材料至少由两种不同相组成，其显微结构可以由不同粉末混合形成，或是在原位形成一种或多种相。显微结构均匀与多相结构之间的边界是不明显的。例如，WC - Co硬质合金是两相复合材料。但晶粒极细且平均自由程小的硬质合金除外。而粉末冶金工具钢大多是均匀材料，尽管其耐磨性取决于显微结构中的碳化物颗粒。各种碳化物颗粒都是原位沉淀物。粉末冶金是一门独特的技术，它能够使材料获得两相或多相显微结构，为达到所需的耐磨性，它可制造出锻造、铸造或热处理无法得到的显微结构。影响磨损的显微结构因素有硬质颗粒的体积百分数、粒度、粒度分布、平均自由程以及平均自由程与磨料颗粒粒度之比。

1) 硬质相颗粒的体积分数　多相显微结构中的硬质相颗粒的体积分数，是影响强度与断裂韧度的最重要因素。未见有体积分数对耐磨性直接影响的文献报导，而是通过对强度与韧性的影响间接体现的。一般来说，耐磨性正比于硬质相颗粒的体积分数。然而对某些合金系及在某些应用中，当硬质相颗粒达到一定体积分数时，耐磨性不再增大，而保持一定水平。

2) 粒度或晶粒度　硬质相颗粒的粒度或晶粒度及其粒度分布，影响材料的显微结构及基本力学性能。在给定的硬质颗粒体积分数下，较细的粒度有较小的平均自由程，即硬质颗粒间距较小。当平均自由程足够小时，粒度越小，越类似于均匀材料（即硬度越高，耐磨性越高)。硬质颗粒的间距大时，较软基体会先磨损，导致硬质颗粒连根拔起。在这种场合，较大的粒度有利于耐磨性。粒度分布也影响耐磨性。对于给定的平均粒度，较宽的粒度分布可能给出较大的平均自由程。将不同粒度混合，其作用与磨损应用条件有着很大关系。在某些场合，多种磨损机理在起作用。因此，对不同的应用场合和作用需要不同的粉末粒度。

3) 平均自由程　平均自由程是硬质颗粒粒度与其体积分数的函数，见下式：

$$\lambda = 4\ (1 - V_V)\ / S_V$$

平均自由程对耐磨性的影响，反映了硬质相体积分数与粒度的联合作用。平均自由程影响基本力学性能，包括强度、硬度与断裂韧度。作为一般的经验法则：强度与硬度随自由程减小而增大。在大多数场合，耐磨性正比于硬度，因此，耐磨性反比于平均自由程。耐磨性随平均自由程减小而增大，这是由于抗塑性变形能力增高所致。可是在磨损是由微剥落与断裂引起的场合，必须达到最佳自由程才能使耐磨性达到最大限度。在微剥落与局部塑性变形抗力之间进行平衡，可得到最佳耐磨性。磨料磨损的另一个重要因素是平均自由程与磨料磨损颗粒粒度之比。当磨料颗粒尺寸小于硬质相颗粒间的平均自由程时，金属相优先磨损。当磨料颗粒尺寸大于平均自由程时，整个显微组织的硬度成为支配因素。

4) 硬质相颗粒的类型　在耐磨应用中采用了许多硬质颗粒，有碳化物、硼化物、氮化物及其他陶瓷等。在碳化物中，碳化钨、碳化铬、碳化钛等的使用最为广泛。碳化钒、碳化钼与碳化钽也常用作添加剂。二硼化钛是极其耐磨的，它的使用在迅速增长。硬质相颗粒对磨料颗粒的相对硬度，对显微结构与磨损环境间的相互作用也是一个重要因素。

(3) 磨损环境和磨损机理

应考虑的磨损环境和磨损机理因素有力学载荷条件、磨损机理、磨料颗粒的刚性、磨料颗粒的硬度、大小及形状等。在磨料磨损的场合，硬质相颗粒直径dn与磨料颗粒直径da的相对大小是一个重要因素。一般来说，如果dn < da，则磨损率大于dn > da的场合。磨损机理取决于磨损环境及材料。在滑动磨损的场合，滑动面的相对硬度、滑动面间的化学亲和性、材料所含磨料颗粒等都是影响最终结果的重要因素。根据磨损系统的不同，必须考虑不同的力学性能（诸如，抗塑性变形性、抗裂纹形成性或抗裂纹扩展性等)。根据主导磨损机理的不同，可能需要不同的材料性能及显微结构。其他环境因素（如腐蚀流体、可能的化学反应等）也应

加以考虑。

3.3 粉末冶金耐磨合金

耐磨粉末冶金合金包括硬质合金、粉末冶金钢及粉末冶金金属基复合材料。

3.3.1 硬质合金

硬质合金与金属陶瓷是磨损应用中使用最广的粉末冶金材料。硬质合金与金属陶瓷常用于所有类型的磨损场合，包括磨料磨损、滑动磨损与冲蚀磨损等。硬质合金是碳化钨与金属钴的复合材料。大部分工业用硬质合金，钴含量在6%～16%范围，个别合金中钴低至3%或高至25%。碳化钨的晶粒度由亚微米到10 μm。工业超细碳化钨粉的晶粒度达纳米级。

硬质合金的基本力学性能包括硬度、断裂韧度、横向断裂强度、抗压强度与耐磨性。硬度与横向断裂强度广泛用于日常工程活动的选择与质量控制中，而断裂韧度则常用于开发新牌号。当有显著体积百分数的缺陷（如孔隙）时，横向断裂强度对缺陷很敏感。图6.5-16示WC－Co合金的硬度、断裂韧度与横向断裂强度之间的关系。横向断裂强度受裂纹起始与扩展的影响，因而它随硬度增高呈现出一个顶点。耐磨性更与硬度密切相关。图6.5-17表明硬度越高，耐磨性越高。同时也表明，断裂韧度越高，耐磨性越低。在选择硬质合金牌号及特殊工程应用时，必须在耐磨性与韧性之间进行折衷。

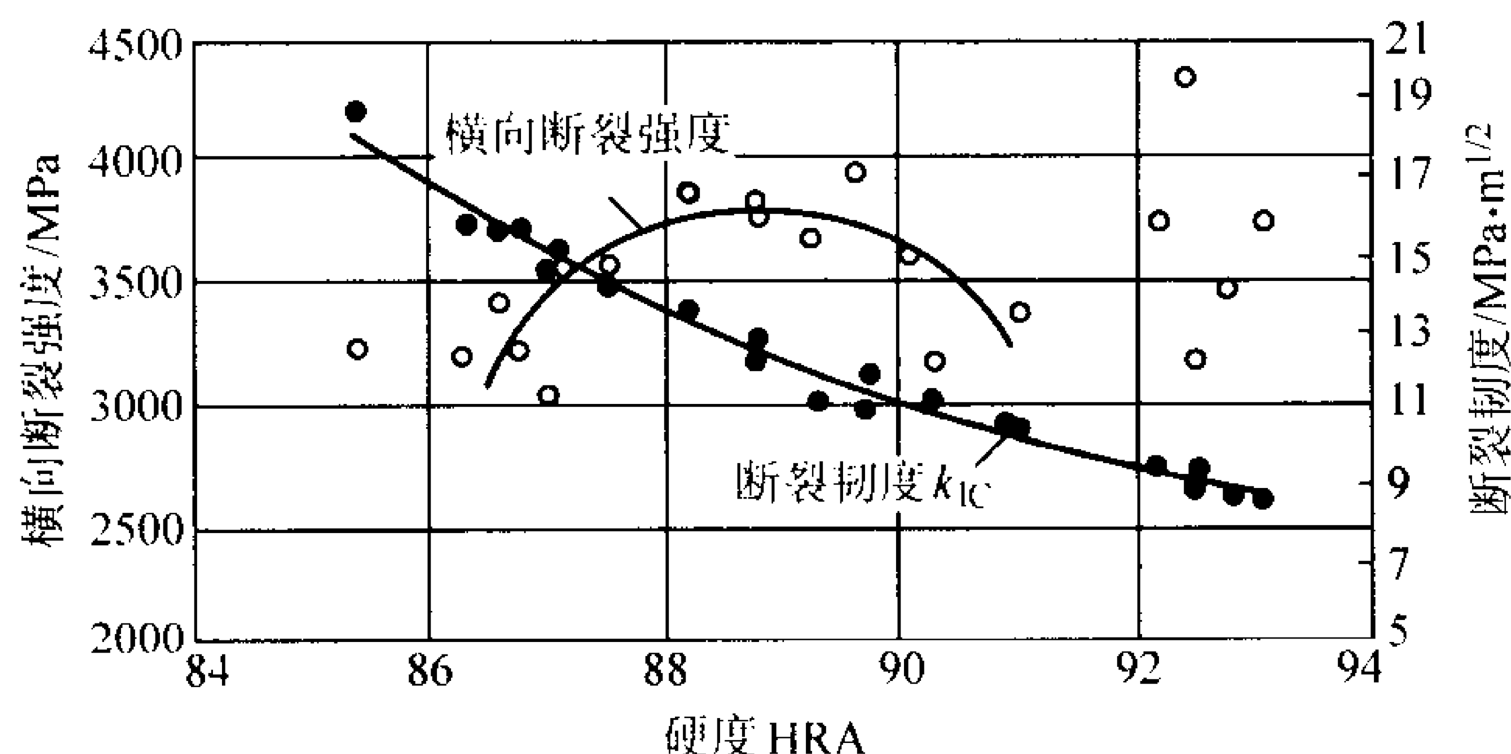


图 6.5-16 WC－Co合金的力学性能

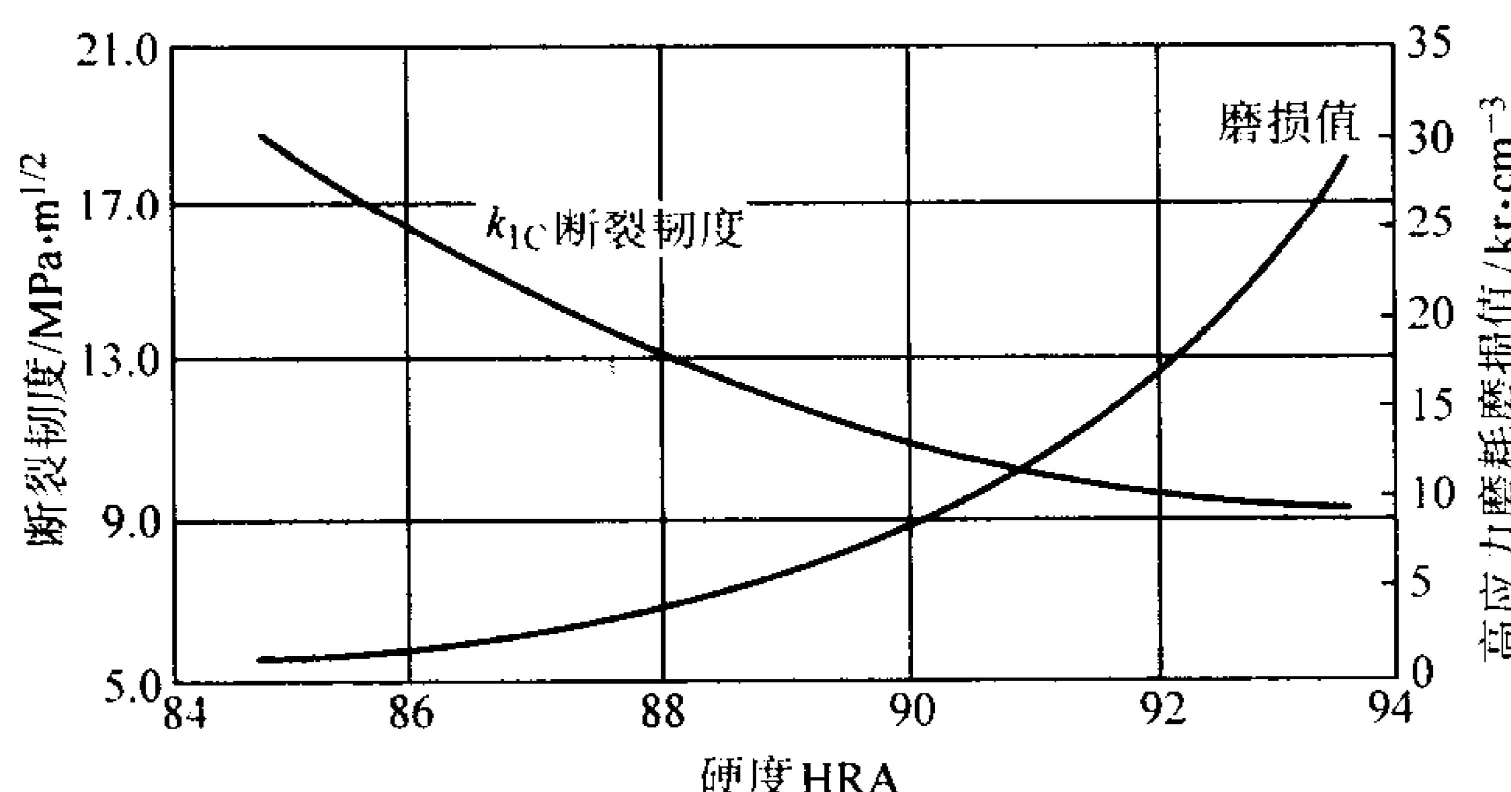


图 6.5-17 WC－Co合金的耐磨性与硬度及断裂韧度间的关系

大多数硬质合金就其显微结构而言，属于多相复合材料，碳化钨颗粒为硬质相，WC颗粒间的金属钴为延性相。在亚微米超细晶粒结构中，由于自由程很小，因而这种复合材料更像均匀材料。因为钴含量通常为6%～20%（体积分数8%～30%），因而也可归类为延性相增强的脆性材料。随着钴含量增加，硬度降低而韧性提高。WC的晶粒度也影响其性能。随着晶粒度增大，硬度降低，韧性增大。显微结构对性能的影响反映在硬度、韧性与耐磨性与平均自由程的关系上。平均自由程越大，硬度越低而韧性越高（见图6.5-18）。对不同的磨损条件，必须考虑具有相应的力学性能（例如，抗塑性变形、抗裂纹形成或抗裂纹扩展的能力等）的材料。

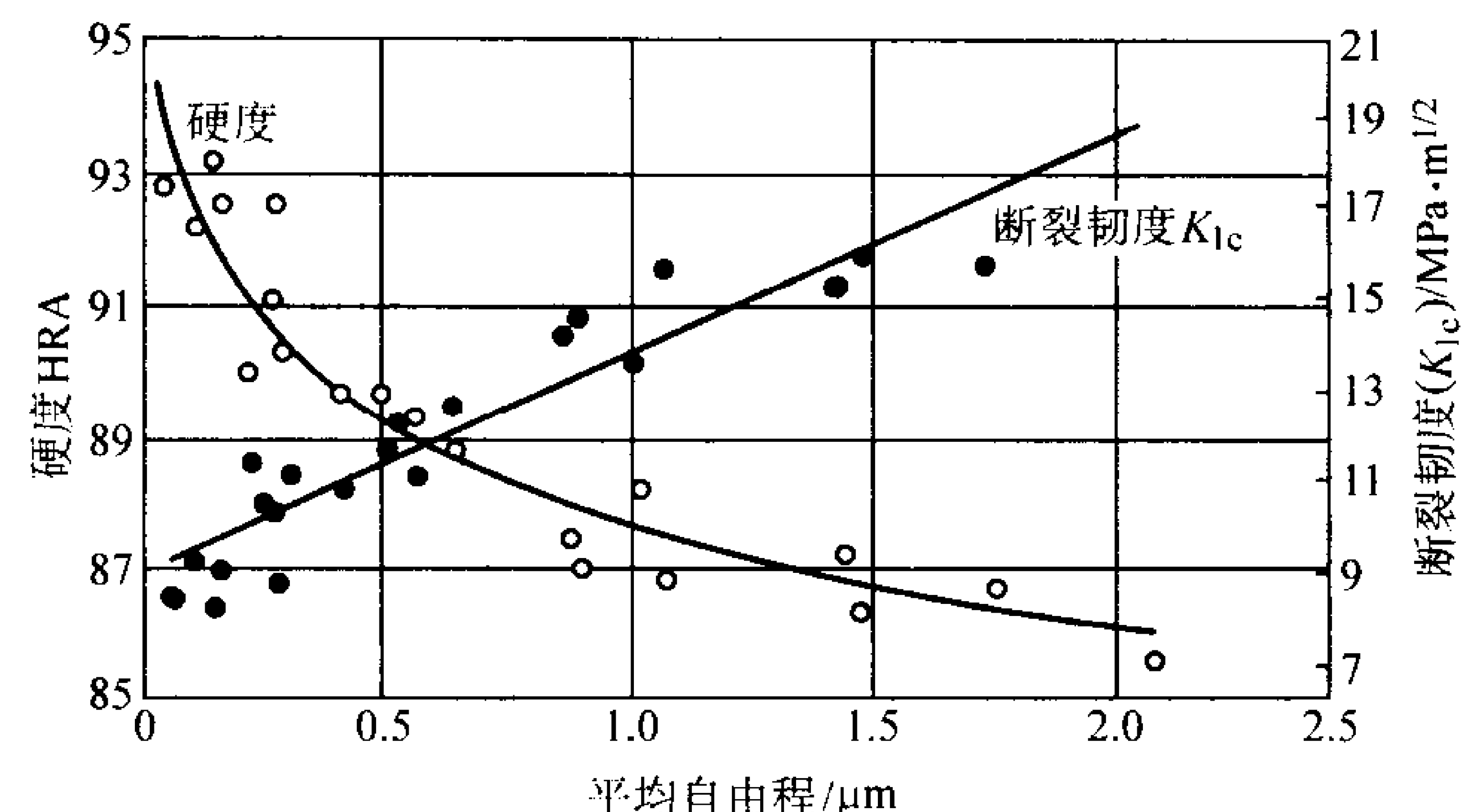


图 6.5-18 WC－Co合金硬度和断裂韧度与碳化钨晶粒间平均自由程间的关系

在由裂纹形成到裂纹扩展以致最终断裂的过程中，裂纹扩展在大部分金属合金中起决定性作用。而在陶瓷中则相反，裂纹形成似乎是最重要的一环。对硬质合金来说，塑性变形与微断裂机理是重要的。耐磨性对硬度的依赖关系说明，在磨损过程开始时，起主导作用的是对局部变形的抗力。由于延性有限，磨损表面上的初始塑性屈服很快发展成微裂纹。钴含量可控制表面塑性屈服。但随着钴含量增大，会出现钴的优先磨损。钴磨损会导致碳化物颗粒脱落。碳化物粒度越大，脱落的倾向越小。因此，在一定的硬度与韧性范围内，在相同的硬度水平下，粒度较大的牌号比粒度较细的牌号的耐磨性高。

硬质合金的主要应用有金属切削工具、凿岩与钻探工具、拉丝模、冲裁模（阴模和模冲）、耐磨损零件以及其他工程应用。

在高温与重载荷下，金属切削工具磨损得很快。工具寿命被限制在很小量的磨损以内，通常用刀刃半径的变化来表示。切削刀片前面的月牙洼磨损，是金属切屑与硬质合金在高温下化学反应所致。大部分切削工具材料都添加碳化钛与碳化钽，以提高抗月牙洼磨损性能。现代切削工具常用化学气相沉积法涂覆TiN、TiCN与TiC等涂层。也用物理气相沉积法在钻头、立铣刀上涂覆TiN，TiCN与CrN等涂层。

切削工具可根据它们的具体应用进行分类，如分为一般用途牌号、粗车用牌号与精车牌号等。在设计与选择牌号时，常在抗碎屑与耐磨性之间进行折衷。

粉末冶金切削工具材料也包括金属陶瓷。常将（TiC，TiCN）－（Ni，Ni/Mo）合金称为金属陶瓷，这类材料比碳化钨基硬质合金具有更好的高温硬度，常用于精车削加工。

钻探工具包括石油钻头、矿山采掘钻头、煤矿工具和建筑工具，都采用硬质合金刀片。地质钻探钻头承受很重的载荷，在极强的磨料环境中工作。这类切削工具必须具有很高的抗压强度、很高的耐磨性与足够高的断裂韧度。用于地质钻探的硬质合金的钴含量在6%～16%范围，晶粒度在1～10 μm范围，硬度85～91 HRA，断裂韧度10～18 MPa·m$^{1/2}$。牌号的选用取决于具体应用。例如，6%Co的牌号韧性较低，常用于机械冲击小的滑动磨损的场合。在机械冲击不可避免的场合，要选用断裂韧度较高的牌号（增大钴含量）。

在地质钻探应用中，磨料磨损是主要磨损机理。对不同的凿岩工具类型（转动、冲击或转动加冲击），冲击疲劳在引起材料磨损方面起主要作用。在一定程度上可将冲击疲劳与磨耗对磨损的作用分开。图6.5-19分别示出冲击磨损与

磨料磨损随钴含量的变化。在6%～8%Co处，抗冲击磨损性能最好，类似于抗压强度、横向断裂强度与钴含量的关系。晶粒度、钴含量与平均自由程的一般作用原则适用于凿岩时的耐磨性问题。碳化物体积分数高、硬度高的硬质合金，因其细晶结构，故磨损较小。碳化物体积分数小的软而有延性的硬质合金，若为粗晶结构，则其磨损也较小。总之，耐磨性与硬度及钴含量有关，而冲击磨损与抗压强度及横向断裂强度密切相关。影响地质钻探工具寿命的另一个重要因素是磨料颗粒的大小及其与晶粒度或平均自由程的相对比值。λ/D_{eff}（D_{eff}是磨料颗粒的有效直径）有一个最佳值可使磨损最小（见图6.5-20）。细晶材料与粗晶材料的λ/D_{eff}的最佳值是不同的，这说明它们的磨损机理不同。

金属成形工具与模具、结构零件及各种耐磨损零件，大约占硬质合金总销售量的三分之一。金属成形工模具包括拉制丝、棒、管与特殊截面型材的硬质合金模。对于粒丝模，关键性能是耐磨性与抗压强度。对表面粗糙度的要求高，常选择细晶粒度及钴含量低的牌号。可是对于较大截面的型材（像棒材与特殊截面型材）的拉拔，韧性是重要的。压制模

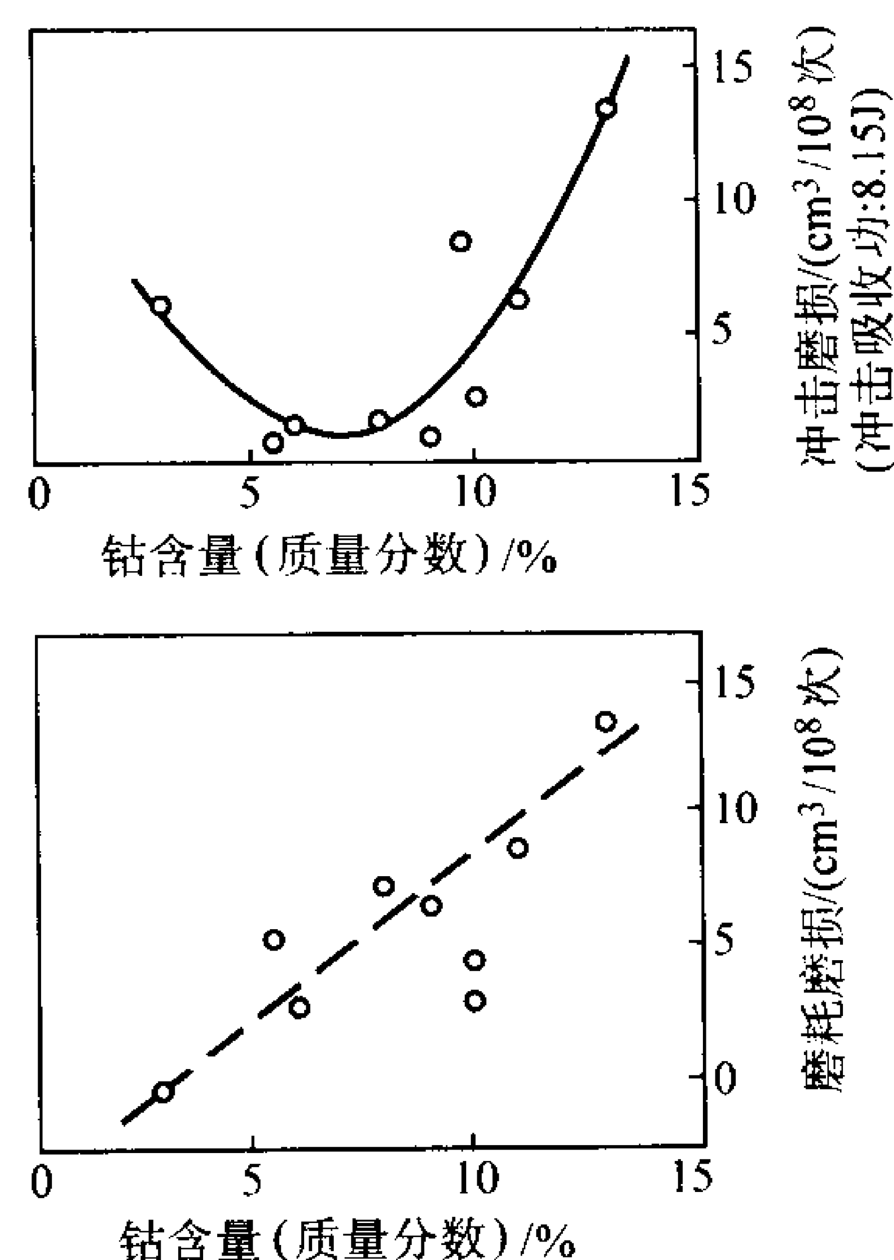
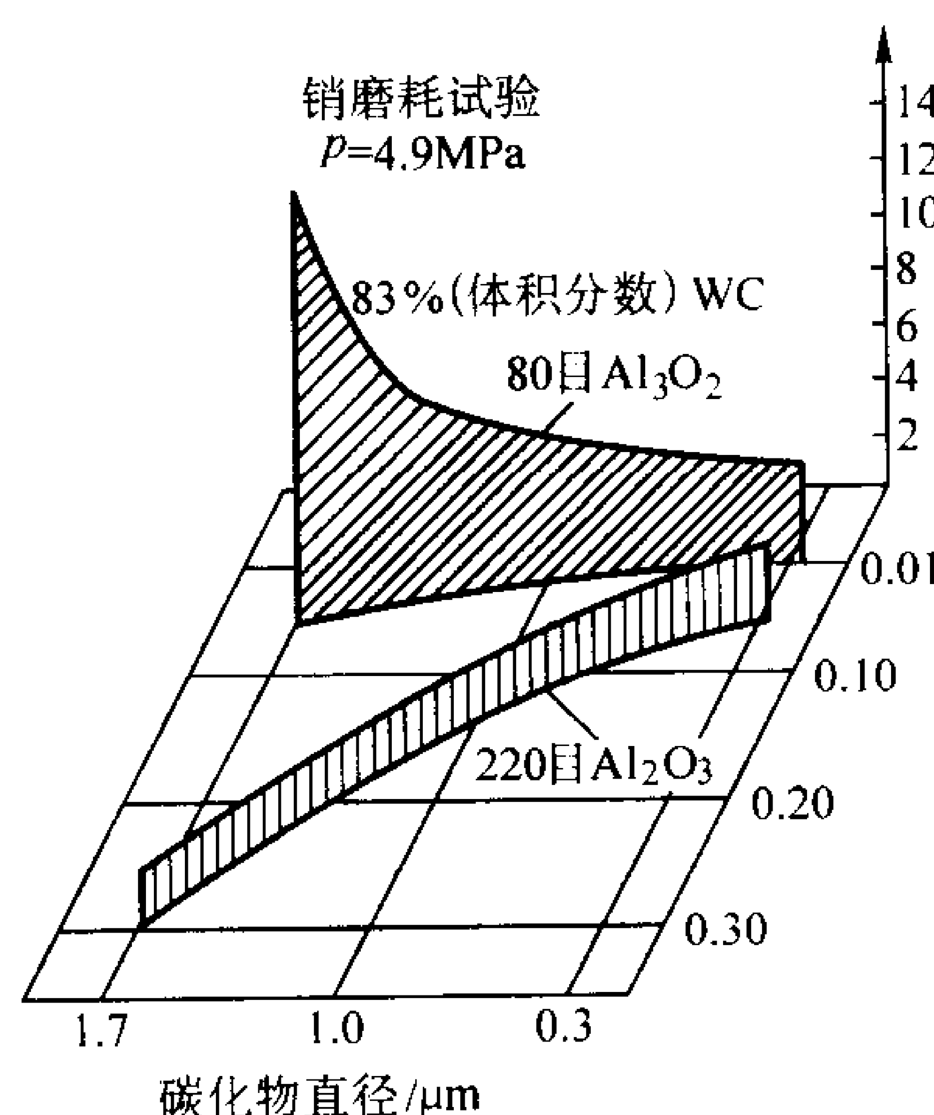


图6.5-19 旋转－冲击钻削试验中，冲击磨损与磨料磨损的作用



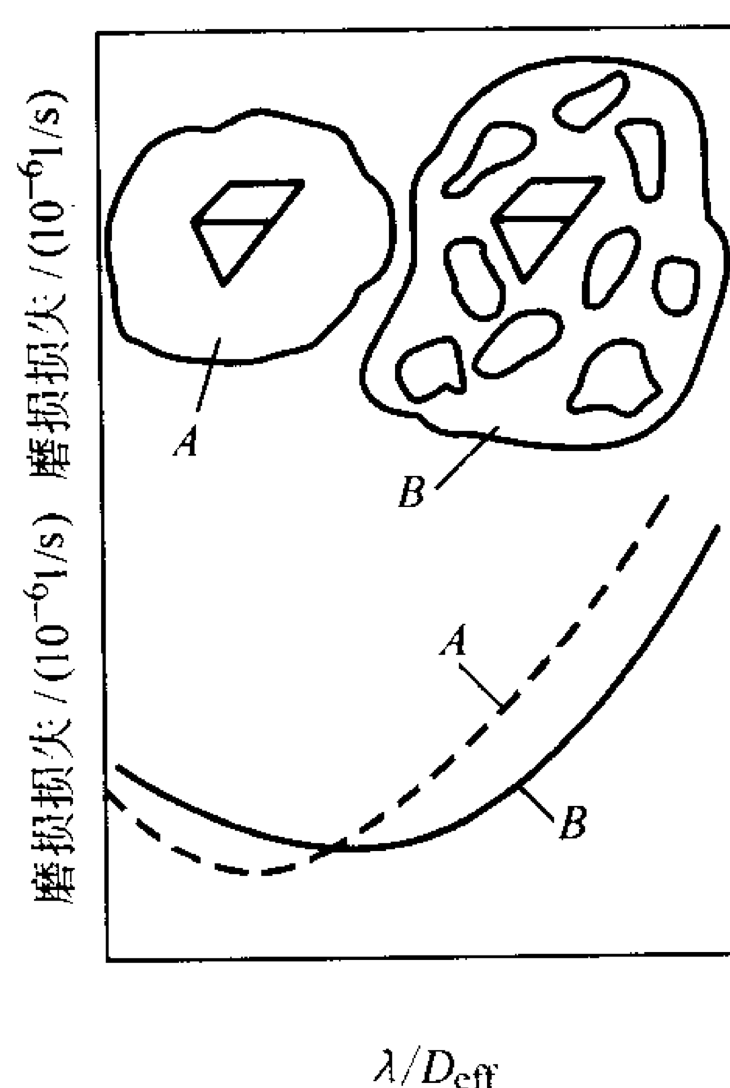


图6.5-20 销磨耗试验中硬质合金的磨料磨损与晶粒度及λ/D_{eff}的关系

（λ—平均自由程，D_{eff}—磨料颗粒的有效直径）

具最大的市场是硬质合金工业本身，因为几乎所有的硬质合金刀片与零件都是由单轴向模压法成形的。其他金属成形工具包括人造金刚石与立方氮化硼用的压制模，轧制钢棒，型材、线材、带材与箔材用的轧辊。箔材轧辊需要完美的镜面粗糙度。为提高轧辊的断裂强度与抗疲劳性能，细晶粒及无孔隙显微结构是极为重要的。

由硬质合金制造的结构零件包括机械密封件、压缩机柱塞、车床夹紧装置、镗杆、磨削用的轴、粉碎棒及轴颈等。耐磨损零件包括喷嘴、量规、柱塞、球、造纸工业用滚剪刀与切刀，以及其他。

大部分金属成形工具、结构零件与耐磨损零件的磨损，根据它们的机械作用，可归入“滑动”磨损一类。在滑动磨损应用中，几乎所有的磨损机理都会出现。但根据具体情况，只有一种或两种机理可以起主导作用。对于大部分硬质合金的滑动应用来说，磨料磨损与粘附磨损是主要的磨损机理。对于金属轧辊，在分析磨损机理时，还应考虑轧制疲劳。

3.3.2 粉末冶金工具钢

有许多粉末冶金工具钢是为耐磨应用而设计的。钢的化学成分即其中碳与合金化元素（锰、磷等）含量是可变的。磨损应用的粉末冶金钢中，最为熟知的是粉末冶金工具钢。与传统工具钢相比，粉末冶金工具钢具有许多特殊优点：晶粒度细，显微结构均匀，很少偏析。用粉末冶金工艺可制造近终形零件。表6.5-24列出了粉末冶金工业工具钢的牌号、典型化学组成及性能。现已开发出许多种粉末冶金高速钢，其碳、氮及合金元素含量高，用传统方法是无法生产的。例如CPX ReX20、CPM ReX25、CPM ReX76和ASP60等。粉末冶金热等静压法，是生产这种高合金高速钢（如ReX76与ASP60）的唯一方法。

生产粉末冶金工具钢最关键的工序是用雾化法制造预合金粉和热等静压固结。有两种制造粉末的方法：水雾化法与气雾化法。气雾化法的优点是粉末清洁，颗粒形状可控制。热等静压制造的工具钢通常是在氩气中于1 000～1 200℃，在7～200 MPa压力下制造的。粉末冶金工具钢与其他铁基粉末冶金合金，也可用其他无压烧结技术来制造，例如固态、瞬时液相或超固相线液相烧结。常规烧结技术的特殊好处是成本低，被广泛采用。但是，一般来说，烧结材料因存在孔隙，其力学强度低，硬度低，因而耐磨性低于热等静压的合金。

粉末冶金工具钢采用传统的基本热处理方法。由于粉末冶金合金显微结构均匀，碳化物尺寸小，因而热处理效果好。粉末冶金工具钢硫含量较高，因而切削加工性优于传统工具钢。

可将包括高速钢在内的工具钢，看作是由马氏体钢基体

与碳化物硬质颗粒增强相组成的复合材料，因而粉末冶金工具钢的耐磨性类似于硬质合金。影响耐磨性的因素有碳化物体积分数、碳化物类型、碳化物粒度与粒度分布、碳化物颗粒形状以及钢基体的显微结构。

表 6.5-24 工业生产的粉末冶金工具钢的组成（质量分数） %

商品名称	ALSL 名称	C	Cr	W	Mo	V	Co	S	N	硬度 HRC
高速工具钢										
ASP23	M3	1.28	4.20	6.40	5.00	3.10	—	—	—	65 ~ 67
ASP30	—	1.28	4.20	6.40	5.00	3.10	8.5	—	—	66 ~ 68
ASP60	—	2.30	4.00	0.50	7.00	6.50	10.50	—	—	67 ~ 69
CPM ReX M2 HCHS	M2	1.00	4.15	6.40	5.00	2.00	—	0.27	—	64 ~ 66
CPM ReX M3 HCHS	M3	1.30	4.00	6.25	5.00	3.00	—	0.27	—	65 ~ 67
CPM ReX M4	M4	1.35	4.25	5.75	4.50	4.00	—	0.06	—	64 ~ 66
CPM ReX M4 HS	M4	1.35	4.25	5.75	4.50	4.00	—	0.22	—	64 ~ 66
CPM ReX M35 HCHS	M35	1.00	4.15	6.00	5.00	2.00	5.0	0.27	—	65 ~ 67
CPM ReX M42	M42	1.10	3.75	1.50	9.50	1.15	8.0	—	—	66 ~ 68
CPM ReX 45	—	1.30	4.00	6.25	5.00	3.00	8.25	0.03	—	66 ~ 68
CPM ReX 45 HS	—	1.30	4.00	6.25	5.00	3.00	8.25	0.22	—	66 ~ 68
CPM ReX 20	M62	1.30	3.75	6.25	10.50	2.00	—	—	—	66 ~ 68
CPM ReX 25	M61	1.80	4.00	12.50	6.50	5.00	—	—	—	67 ~ 69
CPM ReX T15	T15	1.55	4.00	12.25	—	5.00	5.0	0.06	—	65 ~ 67
CPM ReX T15 HS	T15	1.55	4.00	12.25	—	5.00	5.0	0.22	—	65 ~ 67
CPM ReX 76	M48	1.50	3.75	10.0	5.25	3.10	9.00	0.06	—	67 ~ 69
CPM ReX 76 HS	M48	1.50	3.75	10.0	5.25	3.10	9.00	0.22	—	67 ~ 69
HAP10	—	1.35	5.0	3.0	6.0	3.8	—	—	—	64 ~ 66
HAP40	—	1.30	4.0	6.0	5.0	3.0	8.0	—	—	—
HAP50	—	1.50	4.0	8.0	6.0	4.0	8.0	—	—	—
HAP60	—	2.00	4.0	10.0	4.0	7.0	12.0	—	—	—
HAP70	—	2.00	4.0	12.0	10.0	4.5	12.0	—	—	—
KHA 33N	—	0.95	4.0	6.0	6.0	3.5	—	—	0.60	65 ~ 66
冷作工具钢										
CPM 9V	—	1.78	5.25	—	1.30	9.00	—	0.03	—	53 ~ 55
CPM 10V	A11	2.45	5.25	—	1.30	9.75	—	0.07	—	60 ~ 62
CPM 440V	—	2.15	17.50	—	0.50	5.75	—	—	—	57 ~ 59
Vanadis4	—	1.50	8.00	—	1.50	4.00	—	—	—	59 ~ 63
热作工具钢										
CPM H13	H13	0.40	5.00	—	1.30	1.05	—	—	—	42 ~ 48
CPM H19	H19	0.40	4.25	4.25	0.40	2.10	4.25	—	—	44 ~ 52
CPM H19V	—	0.80	4.25	4.25	0.40	4.00	4.25	—	—	44 ~ 56

注：HCHS—高碳高硫；HS—高硫。

工具钢的碳化物类型包括 MC、M_2C 与 M_6C，M 可以是 V、W、Mo 或 Cr。M_2C 或 MC 类型碳化物对耐磨性的作用比 M_6C 型碳化物大。碳化钒对粉末冶金工具钢起重要作用。PM 10V 与 PM 15V 是钒体积含量分别为 9.75% 与 14.5% 的粉末冶金工具钢。对传统工具钢来说，这是无法制造的。PM 15V 显微结构中含原始碳化钒的体积分数约为 22%，多数碳化钒颗粒尺寸在 3 μm 以下。表 6.5-25 列出了高钒粉末冶金工具钢的性能。很明显，随钒含量增大，耐磨性迅速增大，但冲击韧度降低。在磨损过程中，颗粒大小与分布是重要的，高比例大颗粒（6 μm）M_2C 和 MC 型碳化物，具有较高的耐磨性。

粉末冶金工具钢与高速钢的应用，包括金属切削工具与金属成形工具。切削工具包括铣刀、孔铰刀、螺丝攻、钻头、拉削工具等。切削工具用典型的粉末冶金工具钢牌号有 ASP30、ASP60、CPM ReX M3 和 M4。在相同的硬度水平下，粉末冶金牌号的冲击韧度优于传统生产的相应牌号。表 6.5-

26对比了CPM ReX/20、CPM ReX M42和传统的M42的性能。由于粉末冶金工具钢具有较好的基本力学性能与较均匀细小的显微结构，因而粉末冶金工具钢工具的磨损寿命较长。图6.5-21示ASP30、ASP60与传统M42的立铣刀寿命对比。

表6.5-25 高钒钢与其他耐磨钢的耐磨性与韧性

牌号	硬度HRC	耐磨性 重量损失/mg	韧性C型缺口摆锤冲击吸收功/J
PM 15V	64	24	10.85
PM 10V	64	32	18.98
PM M4	61	49	42.71
PM D7	59	46	29.83
PM 8Cr4V	60	56	36.61

表6.5-26 CPM合金与传统M42合金的C型缺口摆锤冲击吸收功及抗弯强度对比

合金牌号	硬度HRC	C型缺口摆锤冲击吸收功/J	抗弯强度/MPa
CPM ReX 20	67.5	16	4 006
CPM ReX M42	67.5	16	4 006
传统M42	67.5	7	2 565

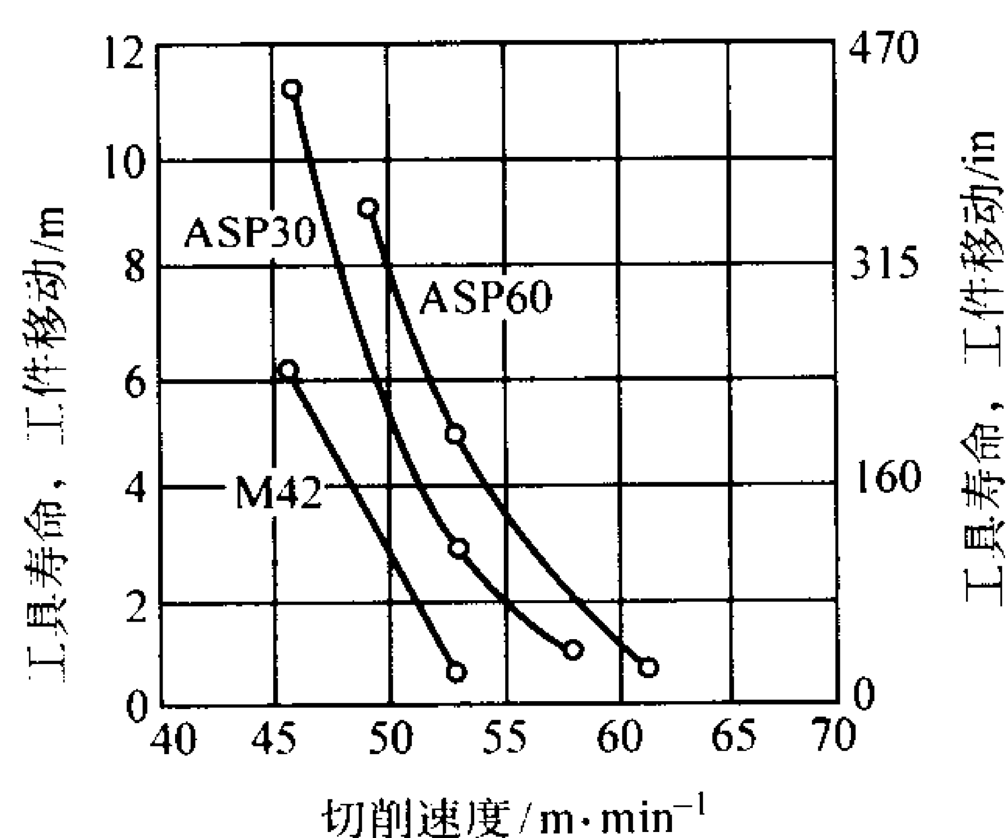


图6.5-21 粉末冶金工具钢ASP30与传统M42立铣刀铣削Ti-6Al-4V试验对比

冷、热加工轧辊是粉末冶金工具钢的另一个重要应用。高钒粉末冶金工具钢（如CPM 9V和10V）被用于高磨损与冷加工场合。和切削工具一样，冷作应用的粉末冶金钢的显微结构较均匀，因而韧性较好。较高的钒含量，使达到较高耐磨性的同时增高了韧性。业已证明，CPM 10V比任何工业生产的高合金工具钢更耐磨。与传统D_2、M_2、CPM M4相比，CVP 10V具有非常高的耐磨性，而冲击韧度相同。对于热作应用，优良的抗热疲劳性是很重要的。热疲劳过早断裂常常是由于偏析和显微结构不均匀造成的，因而，粉末冶金工具钢无偏析是个优点。H_{13}与H_{19}是热作应用的典型工具钢牌号。粉末冶金H_{13}与H_{19}具有更均匀的性能，韧性相当或更高。高钒含量可改进耐磨性与韧性。

3.3.3 粉末冶金金属基复合材料

金属基复合材料（MMC）是金属基体中至少有一种增强物的一大类材料。一般来说，增强物的尺寸相对于显微结构较为粗大。增强物可以是连续纤维、短纤维或颗粒。虽然已认识到金属基复合材料可以提高耐磨性，但完全了解它们的磨损特性尚差得很远。部分原因是许多磨损过程固有的复杂性，而且金属基复合材料显微结构因素（如增强物含量、大小、取向、界面强度等）的相互作用，使问题更加复杂。

许多金属基复合材料都是用粉末冶金技术制造的，也就是说，复合材料是各种强化组元粉末相互结合形成的。颗粒增强金属基复合材料特别适合于粉末冶金工艺制造。狭义上说，金属基复合材料可归类于现代低密度高强度合金系，如铝基或钛基复合材料（Al-SiCP，Al-Al_2O_3，Ti-SiCP和Ti-6Al-4V-SiCP等）。许多耐磨用粉末冶金材料具有与金属基复合材料相同的基本显微结构特征。因此，而将许多粉末冶金材料看作是金属基复合材料，而将许多颗粒增强金属基复合材料看作是粉末冶金材料。因此，具有两相或多相的粉末冶金材料磨损行为的一般原则，也适用于许多金属基复合材料。

影响金属基复合材料耐磨性的关键因素有增强颗粒体积分数、增强颗粒粒度以及增强颗粒相对于磨蚀颗粒的大小。图6.5-22表明铝基复合材料的比磨损率随增强颗粒体积分数增大而减小。对于给定的颗粒体积分数，含较硬颗粒的复合材料具有较小的磨损率。对于工具钢基复合材料，如钢基TiC颗粒复合材料，也有相似的结果。图6.5-23为硬质颗粒大小的影响。较粗的陶瓷颗粒和较高的含量，其耐磨性较高。较粗的磨料颗粒会造成复合材料较大的磨损，这是因为在粗磨料颗粒施加的重载荷下，增强颗粒断裂的机会增加。金属基复合材料也可含软的增强物，例如Al-Sn合金已长期用作轴承合金。一般来说，用这种方式提高耐磨性时，通常都伴随着摩擦系数减小。

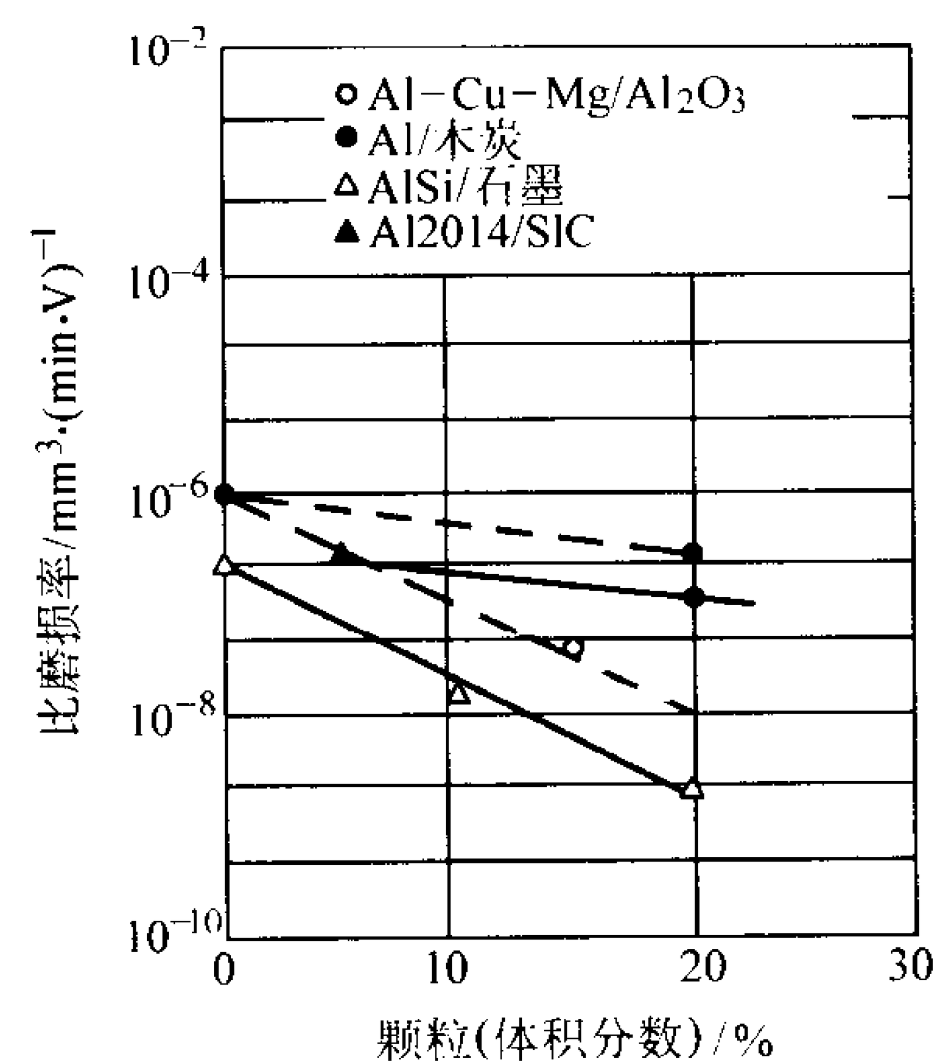


图6.5-22 在对钢的滑动试验中铝基复合材料的比磨损率随增强颗粒体积分数的变化

3.4 表面技术与热喷涂

3.4.1 应用

金属合金粉末可用来制作耐磨用的硬面与热喷涂涂层。表面硬化是通过焊接、热喷涂或类似方法，给零件表面涂敷一层硬质耐磨材料以减少磨损的技术。用作表面硬化的金属合金粉末有WC-Co粉、其他碳化物-金属合金粉、钴基耐磨合金粉（如Stellite合金系列）以及一些镍基或铁基耐磨合金粉。

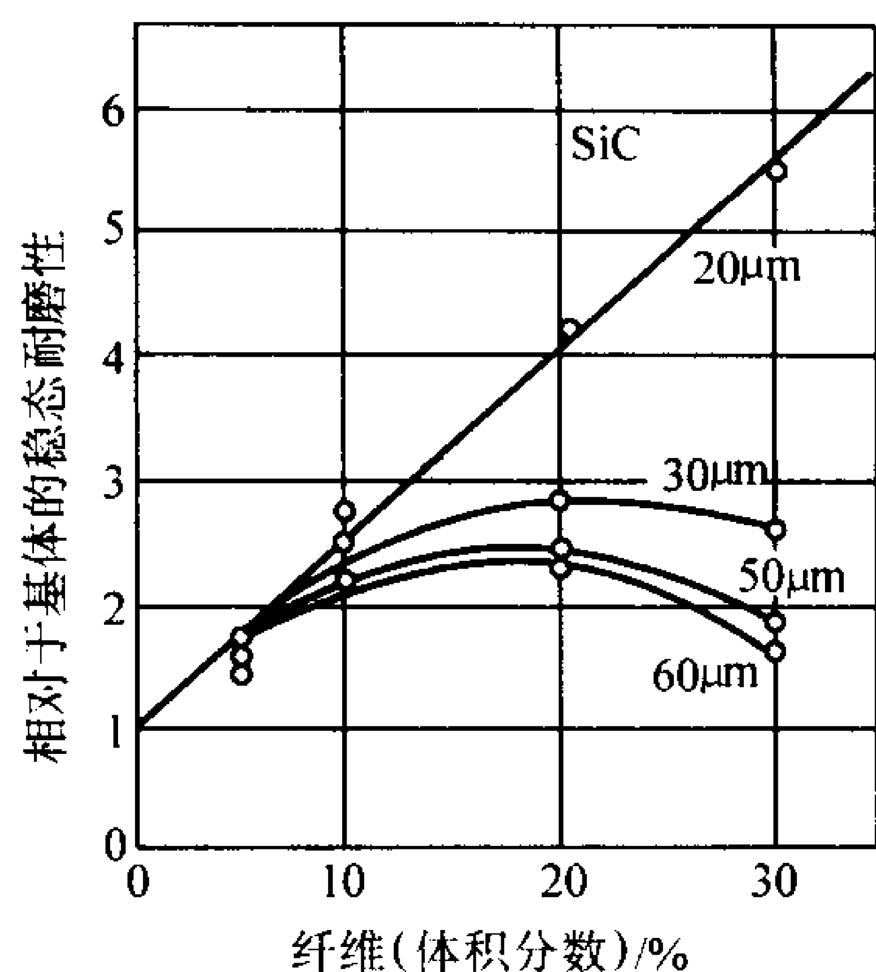


图 6.5-23　6061Al - Safill（δ - 氧化铝）复合材料的磨损率与增强物体积分数与磨料粒度的关系

热喷涂涂层本身就是一个较大的工程领域。将硬质金属粉涂敷于基底上的许多技术可归类为热喷涂涂层。热喷涂技术包括但不限于传统的氧乙炔焰喷涂、等离子热喷涂、爆炸热喷涂以及高速氧燃料热喷涂等最新技术。热喷涂的特点是，涂层厚度常限于 0.025 ~ 0.5 mm，涂层与基底之间的结合主要是机械连接。与焊接相比，热涂层的主要优点是，几何形状无限制，灵活方便，基底零件的工作温度低，从而可在成品零件上进行涂层。

表面硬化材料也常用各种焊接技术进行涂敷。表面硬化焊接技术包括氧乙炔焰焊、保护气氛金属极弧焊、保护气氛钨极弧焊、等离子弧焊及等离子传导弧焊等。焊接表面硬化的特点是，涂层比热喷涂涂层厚，涂层与基底是冶金结合。焊接的耐磨硬面有很广泛应用。

另一类表面硬化技术是包层。它是通过炉子将预先置于基底上的松散连结的硬质材料层熔化，将硬质材料包覆在基底上。也可用热等静压来进行包层。炉子包层的好处是，尺寸与厚度易于控制，缺点是整个零件需要置于高温（1 000 - 1 250℃）之下。

3.4.2　金属碳化物

金属碳化物是使用最广泛的耐磨涂层与表面硬化材料。在各种类型的碳化物中，碳化钨是最普通的一种。碳化铬应用也很普通。其他碳化物如像碳化钒、碳化钼等常用作添加剂。

烧结硬质合金粉广泛用于热喷涂涂层与气焊表面硬化。WC - Co 粉可以是粉碎的WC - Co合金或特制的球形颗粒。热喷涂用硬质合金粉通常含 6% ~ 18% Co。表 6.5-27 列出了热喷涂碳化物粉末的典型组成。Cr_3C_2 粉及其合金也常用于热喷涂。热喷涂 WC - Co 粉与其他合金粉的粒度在 5 ~ 150 μm 范围。焊炬焊表面硬化粉的粒度在 150 μm ~ 1.2 mm 范围。

表 6.5-27　典型耐磨用热喷涂合金粉成分　　%

粉末	WC	Cr_3C_2	Co	Ni	Fe	Cr	其他
WC - 12Co	余量	—	12	—	—	—	—
WC - 10Co - 4Cr	余量	—	10	—	—	4	—
WC - 17Co	余量	—	17	—	—	—	—
WC - 10Ni	余量	—	—	10	—	—	—
Cr_3C_2	—	余量	—	—	—	—	—
Cr_3C_2 - 25NiCr	—	余量	—	—	—	—	24 ~ 26NiCr
Cr_3C_2 - FeCrAlY	—	余量	—	—	—	—	14 ~ 16FeCrAlY
Ni - 718	—	—	—	余量	—	17 - 21	Mo2.8 ~ 3.3，Nb4.8 ~ 5.5 Fe14 ~ 21，Ti 0.75 ~ 1.15
Stellite 6	—	—	余量	—	—	28	4W - 1Si - 1C
Stellite 1	—	—	余量	—	—	31	12.5W - 1Si - 2.5C
Stellit 12	—	—	余量	—	—	29	8.5W - 1.5Si - 1.5C
410 不锈钢	—	—	—	—	余量	12.5	—

粗晶碳化钨粉是一类特殊的碳化钨粉，其碳含量为 6.13%（质量分数），晶粒大小 1 μm 到 5 μm。粗晶碳化钨粗粉广泛用于耐磨与耐冲蚀场合。较细粒度粉用作磨损率改性剂。

铸造碳化钨是广泛用于表面硬化的另一类碳化物。它由于 WC 与 W_2C 的共晶组成，碳含量在3.5% ~ 4.5%范围（质量分数）组分，是在 3 000℃以上的高温下，将金属钨、碳化钨与碳等组分的混合物熔化制取的。先将熔体铸造成丸，然后再粉碎为粉末。粗粉可达 - 20 目，细粉可达 - 325 目。常用于焊炬焊表面硬化。添加铸造碳化物，涂层的韧性趋于降低。

球形铸造碳化钨是一种新产品，其应用在不断扩大。球形铸造碳化物具有粉碎铸造碳化物的所有基相特点，具有极高的耐磨性，其抗剥落与破碎性比粉碎的铸造碳化物高。

3.5 表面硬化合金粉

钴基表面硬化合金粉称为 Stellite（司太立）粉。表 6.5-28 列出了 Stellite 粉的典型组成。表面硬化用钴合金结合了几种优点：耐磨性好，耐腐蚀性好，可以用于高温场合。钴基合金的价格比镍基与铁基合金粉高。采用等离子传导弧焊，容易沉积钴基合金涂层。

表 6.5-28 最广泛使用的钴基 Stellite 粉末冶金材料的名义化学组成

合金	Cr	W	Ni	Mo①	Si①	Mn①	Fe①	C	B①	其他①
Stellite 3	31	12.5	3①	—	1	1	3	2.4	1	1
Stellite 6	29	4.5	3①	1.5	1.5	1	3	1.2	1	2
Stellite 12	30	8.5	3①	—	1	1	3	1.5	1	3
Stellite 19	31	10.5	3①	—	1	1	3	1.9	1	2
Stellite 31	25.5	7.5	10.5	—	1	1	2	0.5	—	2
Stellite 190	26	14	3①	1	1	1	5	3.1	1	2
Stellite 98M2	30	18.5	3.5	0.8	1	1	5	2	1	2.42V
Stellite Star J	32.5	17.5	3①	—	1	1	3	2.5	1	2

① 最大值。

表 6.5-29 典型的钴基、镍基、铁基表面硬化合金

合金	组成	硬度	耐磨性
铁基低合金	0.3~1.0C，1.7~7.0W，3.5~5.0Cr，4.0~9.0M，余为 Fe	55~60HRC	比低碳钢耐磨
铁铬合金	3.0~5.0C，4.0~8.0Mn，26~32Cr，2.0Mo，余为 Fe	51~62HRC	抗低应力磨耗性优
钴铬合金	0.7~3.0C，2Mn，3~14W，3Ni，19~33Cr，5Fe，余为 Co	28~65HRC	抗低应力磨耗性优，为碳钢磨损率的5%~20%
镍铬合金	0.3~1.0C，1.0~1.5Co，8~18Cr，1.25~5.5Fe，2~4.5B，1.25~5.5Si，余为 Ni	24~62HRC	抗低应力磨耗性优，且随碳含量而增大
碳化钨（焊条）	60%碳化物颗粒，4%钢管	90~95HRA（颗粒） 30~60HRC（基体）	优于各种材料

镍基表面硬化合金粉通常是基于 Ni-Cr-B-Si 系。在镍中添加硼与硅可降低熔点，因而在基体上沉积这种镍基表面硬化合金仅需很少的热量。可是，过多添加硼与硅会降低塑性。这种合金绝大多数含有硼化镍（Ni_3B），硼化铬（CrB、Cr_5B、Cr_2B）和其他复杂硼化物作为硬质相。典型的合金组成与耐磨性列于表 6.5-29 中。这种合金沉积层硬度可高达 60HRC。镍基表面硬化合金广泛用于油泵、玻璃、陶瓷、水泥及塑料工业中。

铁基表面硬化合金可分为球光体钢、奥氏体钢、马氏体钢及高合金铁这几类。高合金铁通常含碳量与含铬量高。铁基表面硬化合金在工业上的应用要比钴基或镍基表面硬化合金广泛，这主要是因为价格最低和最容易买到。

3.6 全密度钴合金

作为 Stellite 合金系列的成员，以钴、铬-钨-碳为基体的合金也是应用极为广泛的耐磨材料。为制成近终形和改进显微结构，可用热等静压或挤压来制造全密度粉末冶金零件。

3.6.1 材料与应用

Stellite 合金的显微结构，含有复杂的 M_7C_3、M_6C 与 $M_{23}C_6$ 等碳化物，镶嵌于钴-铬-钨超合金基体中。

像 Stellite 3、98M2 和 Star J 一类合金，因碳化物体积分数含量高，适于高度磨损的应用。低碳牌号较有延性，适合于有振动加载或冲击的场合应用。

此类材料的典型应用有精密球体、轴承座圈坯料、阀座圈、锯刀头、刀具、隔套及磨损垫等。Stellite 3 也用于医疗仪器。Stellite 12 已证明特别适合于切割木材。

3.6.2 材料性能

表 6.5-30 示 Stellite 材料的物理性能与力学性能。可以看到，Stellite材料具有弱磁性。为防止切削工具变钝，材料的优良热硬度是特别重要的。可以看到，某些牌号（如 Stellite 31）是较软而有延性的。当涉及高温强度、冲击载荷、疲劳与磨损时，可使用这些牌号。

表 6.5-30　Stellite 材料的物理性能与力学性能

性　能	Stellite 标号							
	3	6	12	19	31	98M2	Star J	190
密度①/g·cm⁻³	8.40	8.20	8.28	8.35	8.45	8.45	8.58	—
熔化温度/℃	1 213 ~ 1 285	1 260 ~ 1 357	1 255 ~ 1 341	1 239 ~ 1 299	1 340 ~ 1 396	1 224 ~ 1 275	1 215 ~ 1 299	—
线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$								
0 ~ 100℃	12.3	13.9	11.9	12.8	14.0	10.8	12.0	—
0 ~ 400℃	12.9	14.7	13.4	13.8	14.5	11.7	12.3	—
0 ~ 700℃	13.4	15.8	14.4	14.8	16.0	13.0	13.2	—
0 ~ 1 000℃	16	17.4	15.8	16.9	17.0	14.1	15.1	—
磁导率(200Oe,22℃)	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	—	< 1.2	< 1.2	—
横向断裂强度（22℃）/MPa	970	1 720	—	1 900	—	1 040	860	930
抗拉强度/MPa								
22℃	860	900	—	1 040	830	790	520	620
1 000℃	720	830	—	—	880	720	540	520
1 200℃	690	770	—	—	620	690	570	520
1 400℃	620	520	—	—	540	660	570	520
伸长率/%								
22℃	< 1	< 1	—	< 1	4	< 1	< 1	< 1
1 000℃	< 1	1	—	—	14	< 1	< 1	< 1
1 200℃	< 1	1	—	—	13	< 1	< 1	< 1
1 400℃	1	10	—	—	16	< 1	< 1	< 1
硬度/HRC								
22℃	54	40	44	49	32	58	56	58
100℃	46	37	—	—	—	—	52	54
1 200℃	39	30	—	—	—	—	43	46
1 400℃	28	15	—	—	—	—	31	34

① 粉末冶金材料相对密度一般为 97% ~ 100%

3.6.3　热处理

一般认为，Stellite 粉末冶金材料是不能热处理的，也不需要热处理。消除应力处理可采用缓慢加热，在 900℃保温至少 2 h，而后炉冷。Stellite 6 在 1 200℃保温 2 h，而后快速冷却进行固溶退火。这样可提高 Stellite 6 的耐蚀性与延性。Stellite 31 也可在 800℃时效处理 2 天进行时效硬化。

3.6.4　连接

通过钎焊或焊接，可将 Stellite 材料与其他材料相连接。火焰钎焊是由银焊料和氧乙炔焰进行的。真空炉钎焊使用镍基钎焊合金，如 AMS 4777 等。

Stellite 粉末冶金材料通常采用气体保护钨极弧电阻焊与气体保护金属极弧电阻焊。对于较硬的牌号（如Stellite 3、98M2 和 Star J)，需要在 810℃预热，而后进行熔接。对于较软的牌号（如Stellite 6、31）也应预热到 540℃。较硬的牌号需要炉冷，较软的牌号空冷即可。建议用 Stellite 25 或 NistelleW填料金属将Stellite材料连接到冷轧钢或不锈钢上。

3.6.5　切削加工

用适当设备可对 Stellite 合金进行粗加工。硬度低于 55HRC 的合金可切削加工，硬度高于 60HRC 的合金应进行磨加工。为得到良好的表面粗糙度，对任何一种 Stellite 耐磨合金都应进行磨加工。

可用硬质合金刀具切削加工这些合金。车削刀具应具有主后角 5°，副后角 10°，主偏角 45°。铰孔时也应当用主偏角 45°。

3.6.6　磨削加工

磨削速度应保持在 14 ~ 31 m/s。干磨削的合金不应淬火，以免引起表面裂纹。对 Stellite 98 M2、Star J 与 Stellite 3P/M 进行磨加工时应格外小心，因为这些合金对热震很敏感，建议采用注水冷却。

4　粉末冶金合金的耐蚀性

由耐蚀合金制造的粉末冶金零件占粉末冶金市场的份额较小，但增长迅速。粉末冶金耐蚀合金，特别是不锈钢合金的应用跨过许多工业领域，包括航空航天、汽车、化学加工、医药与娱乐等工业。不锈钢、镍基高温合金、钛与钛基合金，是今天使用的主要粉末冶金耐蚀合金。其中，粉末冶金不锈钢得到最广泛的应用。

不锈钢、镍基高温合金、钛与钛基合金的耐蚀性是因这些金属表面形成的自然氧化物保护层（钝化膜）所致。这些氧化膜保护膜受到局部破损时，便产生点蚀、裂隙腐蚀和底层的晶间腐蚀。烧结不锈钢、镍基高温合金、钛与钛基合金也是由表面氧化物保护膜获得耐蚀性的。烧结金属含有的固有孔隙可以成为破损氧化物保护膜的起点，导致裂隙腐蚀。在基础合金中添加能增强钝性的合金元素，常常可提高耐点

蚀性，特别是对于锻造不锈钢，通过添加钼、镍或更多的铬可提高锻造不锈钢的钝性。这些合金添加剂，也可提高粉末冶金不锈钢的耐点蚀性。尽管提高钝性的合金添加剂也提高耐裂隙腐蚀性，但并不完全奏效，因而为防止裂隙腐蚀，需要改变裂隙尺寸（增大其宽度，或降低其深度）或完全消除裂隙。耐蚀合金可受到的另一种形式的局域腐蚀，是晶间腐蚀。锻造不锈钢常遇到这种情形，晶间腐蚀是因为合金晶界区显微结构不同产生的。合金的不适当热处理或焊接，导致所谓敏感显微结构。

点蚀、裂隙腐蚀和晶间腐蚀的敏感性，可通过暴露试验或使用一种或多种电化学试验方法来评价。暴露试验可提供点蚀数目或试样表面存在的裂隙部位，或由显微结构敏感区腐蚀产生的最大点蚀，或裂隙深度或重量损失等信息。电化学试验方法可指出合金的钝化特性，提供对腐蚀机制的认识。经常用来评价钝化行为的参数有点蚀电位、保护电位和钝化电流密度。

关于粉末冶金合金（包括耐蚀合金）腐蚀的许多文献只涉及简单的浸入与盐雾室试验结果。这些结果只是简单系统的信息。它仍不足以区分相似的合金类型，不能提供关于粉末冶金合金腐蚀的性质或机理的有用信息。实际上，在一种人造环境（如盐雾室）中，性能降低的机理常常与自然环境中的工作机理有很大区别。这种机理上的差异，可能导致不适当的设计。电化学试验方法提供评估耐蚀性的另一种手段，也可用来说明重要机理。烧结不锈钢、镍基高温合金、钛与钛基合金的腐蚀，是复杂的电化学反应结果。了解这些反应与腐蚀机理，对开发耐蚀粉末冶金合金及开拓其固有的工艺优点都是很重要的。

4.1　耐蚀性试验

一系列实验技术可用于评价粉末冶金合金的耐蚀性，包括简单的暴露试验和复杂的电化学试验，目的在于了解粉末冶金合金的腐蚀机理。

4.1.1　暴露试验

按理说，暴露试验应在实际工作环境中进行，可是很少有这样的试验结果，大部分结果来自浸泡法与盐雾试验。

（1）浸泡法试验

粉末冶金材料浸泡法试验大多是暴露在酸或氯化物环境中进行。浸泡试验的腐蚀性物质浓度（即氯化物或氢离子浓度）高于实际工作的预期值。提高腐蚀性物质浓度的目的是加速试验，可是，即使使用最佳浓度，也不存在真正的一致性。有人用5%NaCl溶液做过氯化物暴露试验。也有人用酸性溶液（1%HCl、30%H_2SO_4、10%HNO_3、20%HNO_3等）在室温与较高温度下做过浸泡试验。遗憾的是，尚没有一种专一的酸性电解质被大家一致承认。

用制备铸钢试样的方法制备粉末冶金试样，可能会出现错误结果。例如，试验前进行表面抛光就可能产生错误结果，因为抛光可使表面孔隙变形或阻塞表面孔隙。在粉末冶金试样的清洁与脱脂过程中，其孔隙中可能残留液体，因而需仔细清除。

对粉末冶金试样暴露试验的评估，也是有争议的。经过研究，Klar提出了一个直观评级方法。该方法是直观评价试样表面污染或腐蚀的量，分为4种情况：①表面无腐蚀，为0%腐蚀；②表面腐蚀1%以下；③表面腐蚀1%～25%；④表面腐蚀大于25%。图6.3-24示出保持特定级别同样试样的百分数随暴露时间对数的变化曲线。由曲线可以看到，浸泡在5%NaCl溶液的316L粉末冶金不锈钢试样，表面没有生锈或污染的平均使用寿命约为80 h（50%线与0%表面生锈/污染曲线B之交点）。如果认为1%表面生锈/污染是可以接受的，则平均寿命可大于300 h。如果认为1%～25%表面生锈/污染是可以接受的，则平均寿命可延长到大于1 000 h。表6.5-31列出几种不锈钢达到1%表面生锈/污染（B级）所需小时数。可以看出，合金含量高的不锈钢，性能更好。对于粉末冶金试样严格说来，Klar评级法的第一类标准是难以达到的。因而，这一类常被允许在试样表面上出现第一个锈斑。一些研究者认为，第一类用表面腐蚀为0.1%来表示，更加方便。

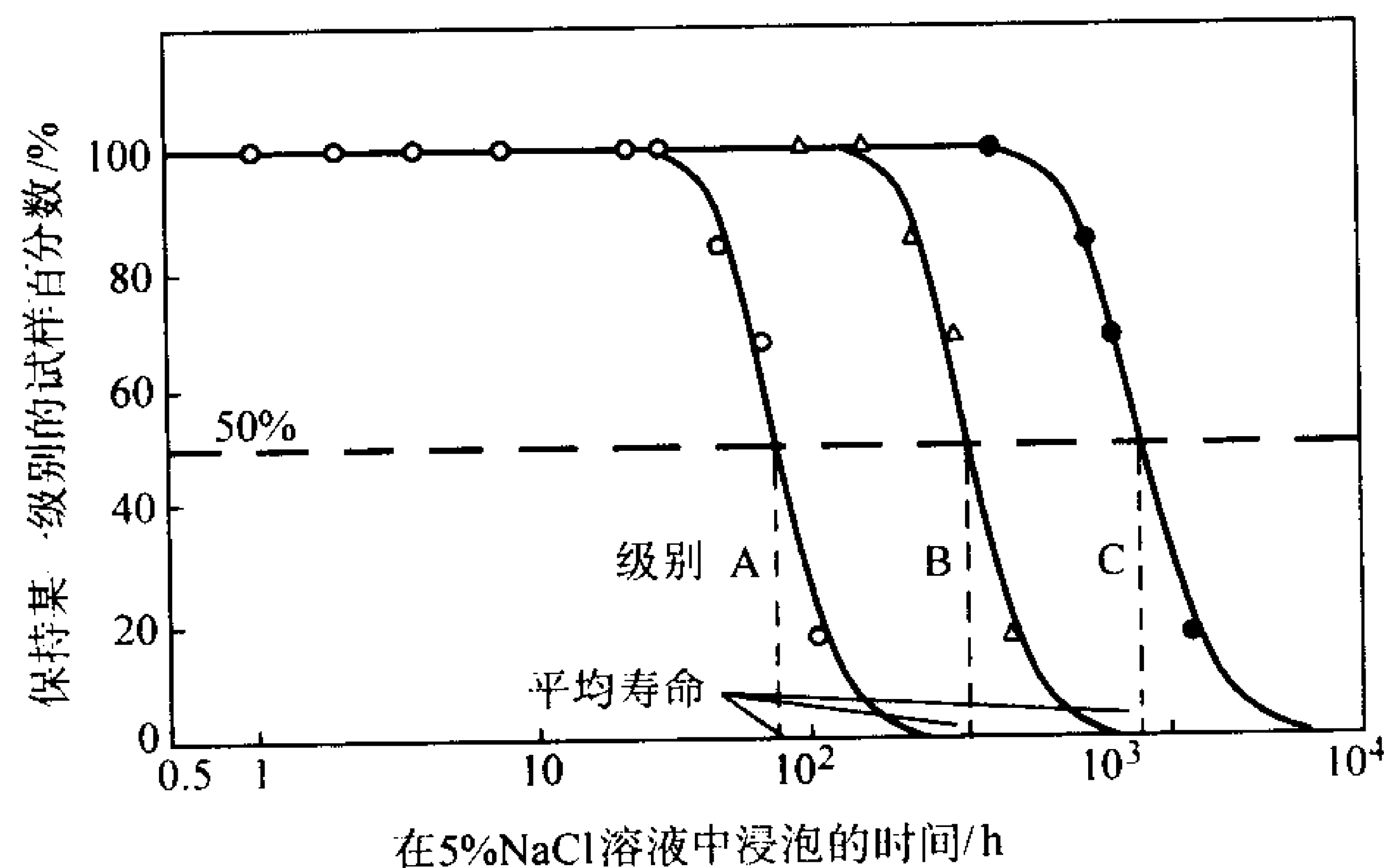


图6.5-24　特定级别相同试样百分数与浸泡时间的关系曲线

表6.5-31　于氢中烧结的不锈钢的烧结条件、化学成分（质量分数）与耐蚀性（试样于1 127℃保温45 min）　%

不锈钢牌号	气氛露点/℃	冷却速率/℃·min^{-1}	密度/g·cm^{-3}	N	O	C	B级耐蚀性（5% NaCl）/h			
316L	-32	540	6.7～6.8	0.04	0.21	0.033	2	50	60	80
316L	-32	54	6.7～6.8	0.03	0.21	0.032	1	1	30	60
316LSC	-40	187	6.7	0.06	0.21	0.045	1 800	1 800	1 800	
316LSC	-44	187	6.8	0.04	0.19	0.043	1 200	2 900	2 900	2 900
317L	-44	187	6.75	0.04	0.24	0.052	600	200	1 600	1 600
SS100	-44	187	6.7	0.05	0.15	0.049	6 000	6 000	6 000	6 000
SS100	-40	187	6.7	0.07	0.14	0.11	7 800	7 800	7 800	

在腐蚀介质中暴露或浸泡后测量质量损失，是评价耐蚀性的标准方法。虽然质量损失测量用于锻造金属相当简便，但却难以用于粉末冶金材料，因为它们含有固有孔隙。孔隙截留试验溶液和孔隙中的腐蚀产物，即便采用精心清洗与干燥，也难以精确记录小的质量损失。对于多孔性粉末冶金合金，大多数研究者成功得到了在酸性溶液中浸泡试验后有意义的质量损失值，但却没有得到在腐蚀性小的溶液（如0.1M NaCl或5%NaCl）中浸泡后的质量损失值。图6.5-25示316L粉末冶金不锈钢在10%HNO_3溶液中浸泡24 h后，烧结气氛成分对质量损失的影响。浸泡试验后，试样需用蒸馏水洗3次，在温度低于100℃的烘箱中干燥。干燥要一直进行到在质量损失测量中检测不到水蒸发为止。

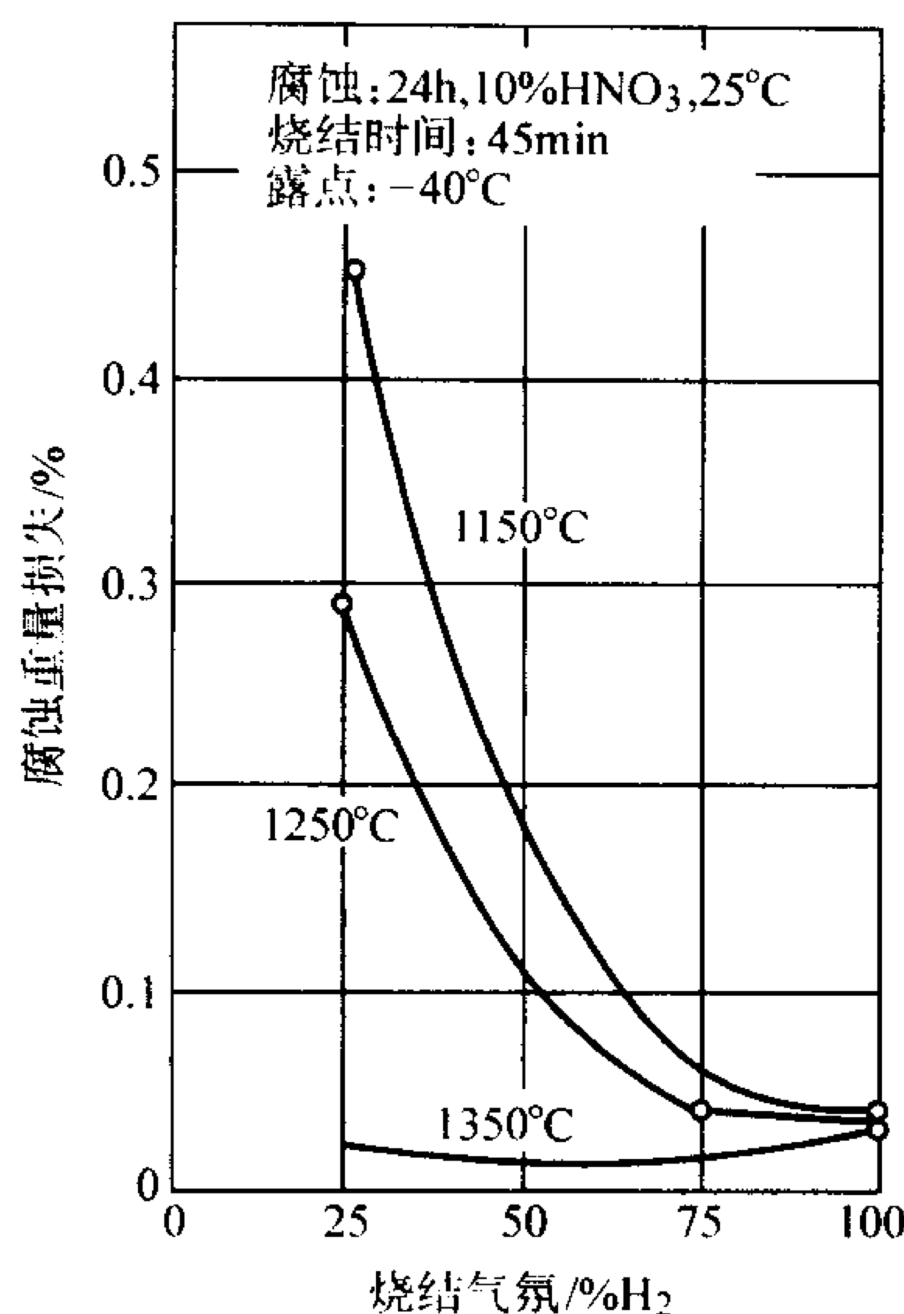


图 6.5-25 3种烧结温度下316L在10%HNO_3中腐蚀质量损失随烧结气氛的变化

通常用质量损失测定一种材料的腐蚀率。通过下式可将质量损失转换成腐蚀率：

$$y = 87.6\ W/(DAT)$$

式中，y 为腐蚀率，$mm \cdot a^{-1}$；W 为质量损失，mg；D 为材料密度，g/cm^3；A 为试样暴露的表面积，cm^2；T 为暴露时间，h。

腐蚀率小于 0.02 mm/a 是优，0.1～0.5 mm/a 是良，0.5～1.0 mm/a尚可，1～5 mm/a 为差。质量损失有时用单位 mg/(dm^2·天)(mdd) 或 g/(dm^2·天)(gdd) 来表示。这两种腐蚀率的换算方法是：

mm/a = 56.6 mdd/密度

或 = 0.056 6 gdd/密度

表 6.5-32 列出了 304L 与 316L 锻造不锈钢与粉末冶金烧结不锈钢在 0.5M H_2SO_4 溶液中浸泡后的腐蚀率随浸泡时间与烧结条件的变化。由表 6.5-32 可清楚地看出，锻造不锈钢的腐蚀率最低，其次是真空烧结不锈钢。

常将温度升高或采用沸腾酸溶液来评价锻造不锈钢对晶间腐蚀的敏感性，这种试验方法见 ASTM A 262 与 A 763。由于这些 ASTM 标准所需溶液对多孔性粉末冶金试样具有相当大的腐蚀性，故已作过多次修改以降低规定溶液的腐蚀性。

表 6.5-32 烧结不锈钢 304L 与 316L 的性能与腐蚀率

不锈钢	烧结气氛	烧结温度/℃	密度/$g \cdot cm^{-3}$	硬度 HRB	孔隙度/%	平均孔径/μm	腐蚀率/g·(cm^2·天)$^{-1}$		
							7天	14天	21天
304L									
铸造	—	—	—	—	—	—	2.5×10^{-2}	1.2×10^{-2}	3.4×10^{-2}
烧结	真空	1 200	6.52	44	12.0	1.99	2.1×10^{-1}	1.2×10^{-1}	4.0×10^{-1}
烧结	N_2+H_2	1 120	6.39	72	11.7	1.25	7.2×10^{-1}	3.7×10^{-1}	7.3×10^{-1}
烧结	N_2+H_2	1 190	6.43	78	10.9	0.79	1.4	9.3×10^{-1}	1.3
316L									
铸造	—	—	—	—	—	—	1.8×10^{-3}	9.2×10^{-4}	6.1×10^{-4}
烧结	真空	1 200	6.43	38	10.4	0.98	1.2×10^{-1}	6.9×10^{-2}	2.1×10^{-1}
烧结	N_2+H_2	1 120	6.34	63	12.7	0.98	1.8	1.5	1.6
烧结	N_2+H_2	1 190	6.36	69	11.4	0.79	2.3	2.0	2.3

这些修改包括缩短试验时间，降低酸的浓度，降低溶液温度等。遗憾的是，关于粉末冶金合金的晶间腐蚀试验方法，尚未达成一致意见。表 6.5-33 列出了粉末冶金与锻造 434L 和 409 不锈钢按照 ASTM A 763 实验 2 测定的试验结果。ASTM A 763 DracticeZ 要求试样在 6%（质量分数）$CuSO_4$ + 16%（质量分数）H_2SO_4 的沸腾溶液中浸泡达 24 h。在试验中，将试样嵌入铜球中，放入试瓶底部。按修改的ASTM A 763（降低硫酸浓度）进行试验后，质量损失减小，试验结果列于表 6.5-34 中。试样检验表明，腐蚀主要是沿晶界进行的。

表 6.5-33 ASTM A 763 DracticeZ 所测平均晶间腐蚀率

试样	密度 /$g \cdot cm^{-3}$	烧结温度 /℃	腐蚀率 $mm \cdot 天^{-1}$
粉末冶金 434L	7.0	1 200	4.68
粉末冶金 434L	7.2	1 290	3.77
锻造 434L	—	—	2.47
粉末冶金 409Cb	6.9	1 200	63.01
粉末冶金 409Cb	7.07	1 290	23.06
锻造 409	7.73	—	19.83
焊接锻造 409	—	—	12.37
焊接粉末冶金 434L	—	1 200	2.73
焊接粉末冶金 434L	—	1 290	3.66

表 6.5-34 按修改的 ASTM A 763 测定的粉末冶金与锻造 434L 与 409 不锈钢的平均晶间腐蚀率

试样	烧结温度/℃	腐蚀率/$mm \cdot 天^{-1}$
粉末冶金 409Cb	1 290	1.22
锻造 409	—	0.226
粉末冶金 434L	1 290	0.231
锻造 434L	—	0.002

另一种确定金属腐蚀程度的方法是，浸泡给定时间后，测量溶液中腐蚀下来的材料的数量。有一种测定粉末冶金不锈钢耐蚀性的比色法，利用仪器测定溶液中的铁浓度随时间的变化。表 6.5-35 列出各种烧结不锈钢在暴露于 5%（质量分数）NaCl 溶液后，测得的平均总铁浓度随暴露时间的变化。在图 6.5-28 中可以看到，在 8 天试验中，大部分合金的铁溶解率差不多都是线性的。

(2) 暴露于氯化铁与六氰基铁酸盐

表征锻造不锈钢耐点蚀与耐裂隙腐蚀性的氯化铁试验法（ASTM G 48），有时也用于粉末冶金不锈钢。这一方法可用于评价锻造材料对裂隙腐蚀的敏感性，但用它来评价烧结不

表 6.5-35 在 400 mL 5%（质量分数）NaCl 溶液中浸泡试验后的总铁浓度

牌 号	合金	烧结条件	烧结件密度 /g·cm^{-3}	表面（质量分数）/%			溶液总铁平均浓度/10^{-6}		
				C	N	O	1天	4天	8天
304N2	304SS	1 316℃分解氨	6.32	0.002	0.550	0.170	1.18	5.28	↑
304N29	304SS	1 316℃分解氨	6.90	0.016	0.560	0.190	0.61	4.01	6.33
304L	304SS	1 288℃真空	6.31	0.002	0.010	0.230	0.57	4.19	7.44
304L9	304SS	1 288℃真空	6.89	0.004	0.010	0.200	0.20	1.57	3.92
304N2LSC	304LSC	1 316℃分解氨	6.49	0.006	0.220	0.180	↓	↓	↓
304N2LSC9	304LSC	1 316℃分解氨	6.91	0.010	0.220	0.150	↓	↓	0.12
304LLSC9	304LSC	1 288℃真空	6.92	0.006	0.078	0.450	↓	0.12	0.50
304N2 PLUS	304PLUS	1 316℃分解氨	6.40	0.008	0.40	0.170	↓	↓	↓
304LPLUS	304PLUS	1 288℃真空	6.41	0.004	0.044	0.280	0.15	0.19	0.20
316N2	316SS	1 316℃分解氨	6.54	<0.001	0.570	0.150	1.13	4.06	7.17
316N29	316SS	1 316℃分解氨	6.83	0.010	0.430	0.190	1.37	3.57	5.53
316L	316SS	1 288℃真空	6.46	0.007	0.007	0.250	0.18	0.42	0.48
316L9	316SS	1 288℃真空	6.86	0.006	0.014	0.230	↓	0.50	1.62
316N2LSC	316LSC	1 316℃分解氨	6.45	0.008	0.180	0.100	↓	↓	↓
316LN2LSC9	316LSC	1 316℃分解氨	6.87	0.010	0.210	0.210	↓	↓	0.03
316LLSC	316LSC	1 288℃真空	6.49	0.002	0.052	0.120	↓	0.33	0.76
316LLSC9	316LSC	1 288℃真空	6.63	0.005	0.091	0.250	↓	0.06	0.52
316N2PLUS	316PLUS	1 316℃分解氨	6.42	0.004	0.110	0.120	↓	↓	↓
316LPLUS	316PLUS	1 288℃分解氨	6.45	0.007	0.045	0.150	↓	↓	↓
316X	316SS	1 288℃真空	6.65	0.005	0.001	0.295	↓	↓	0.10
316XLSC	316LSC	1 288℃真空	6.69	0.006	0.002	0.174	↓	↓	0.03
316XPLUS	316PLUS	1 288℃真空	6.47	0.007	0.008	0.215	↓	↓	↓
100N2	100SS	1 316℃分解氨	6.29	0.006	0.820	0.039	1.88	4.39	5.70
100N29	100SS	1 316℃分解氨	6.82	0.010	0.610	0.054	0.78	3.45	4.16
100L	100SS	1 288℃真空	6.25	<0.001	0.011	0.140	↓	↓	↓
100L9	100SS	1 288℃真空	6.71	<0.001	0.011	0.140	↓	↓	↓
100X	100SS	1 288℃真空	6.72	0.007	0.001	0.144	↓	↓	↓

注：↑高出检测范围；↓低于检测范围。

锈钢合金的裂隙腐蚀敏感性是不可靠的，因为粉末冶金材料中存在固有裂隙。

ASTM G 48 使用的 6% $FeCl_3$ 溶液对烧结不锈钢来说其腐蚀性太强。一种较适合烧结不锈钢暴露的溶液是可以含或不含氯化物的六氰基铁酸盐溶液。这种溶液的好处是，除氧化外，它还可以作被铁污染的指示剂，因为在二价铁离子存在时溶液变兰。暴露于六氰基铁酸盐溶液 24 h 后，可按下述评级标准，直观检验试样：

种 类	腐蚀量	直观检验结果
0	无腐蚀	无蓝色污点
1	轻腐蚀	蓝点很浅，无长大
2	中度腐蚀	蓝点缓慢长大，但无针状长大或大的蓝色染料堆积
3	严重腐蚀	蓝点长大，呈针状长大，腐蚀产物在表面上堆积

(3) 盐雾室试验

尽管与自然环境相比，盐雾室暴露结果的适用性仍有争议，但许多单位仍将此试验方法视为标准。粉末冶金材料也有许多盐雾室试验数据。实际上，评价粉末冶金材料耐蚀性最常使用的方法是 ASTM B 17。表 6.5-36 列出各种粉末冶金不锈钢在盐雾室试验中，产生 0.1% 表面腐蚀的时间。锻造 316L 不锈钢试样，在盐雾室暴露 100 h 后仍未腐蚀。

4.1.2 电化学试验

如前所述，进行电化学腐蚀试验可获得腐蚀机理及腐蚀率的信息。由于烧结材料含有固有孔隙，因而在电化学试验中将产生某些特殊问题。这些问题包括：抛光引起的表面孔隙变化、不能完全去除残留于孔隙中的脱脂溶剂、表面积不确定、达到稳定态所需时间增长等。进行电化学试验时，上述问题，必须认真对待。

(1) 断路电位随时间的变化

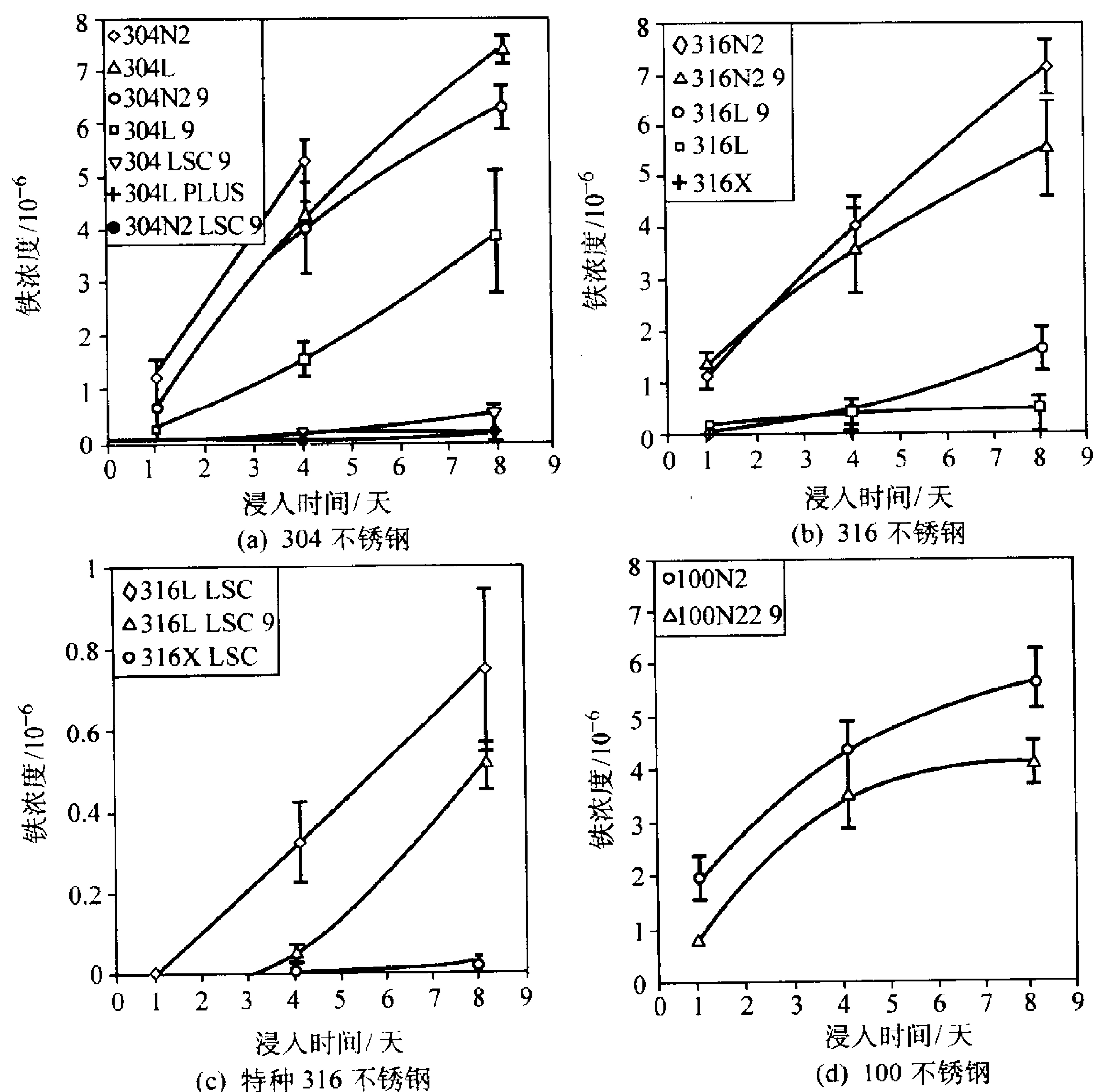


图 6.5-26　各种不锈钢浸泡溶液铁浓度随浸泡时间的变化

表 6.5-36　粉末冶金不锈钢盐雾室试验结果

粉末冶金材料牌号	密度/g·cm^{-3}	产生 0.1%腐蚀的时间/h①
303	6.4	20
	6.6	20
	7.0	24
304	6.4	20
	6.6	20
	7.0	24
316	6.4	20
	6.6	20
	7.0	24
410	6.7	5
	7.0	5
420	6.7	5
434	7.0	24
632	6.9	22

①　5%NaCl 水溶液盐雾

在电化学试验开始之前，通常要在一段时间内监控断路电位或腐蚀电位。电位监控应进行足够长的时间，以确保金属与其环境之间达到稳定态。建立稳态断路电位所需时间，可以短至几分钟，长至几周，这取决于金属/环境的具体组合。有时关于腐蚀性质的特殊信息是由断路电位随时间的变化曲线确定的。图 6.5-27 示多孔性 316L 烧结不锈钢的断路电位比锻造不锈钢低，这说明烧结不锈钢处于活性较高的电化学态。断路电位曲线也可指出合金添加剂在改变耐蚀性上所起的作用。图 6.5-28 的曲线表明，烧结不锈钢中添加镍、铂或钯，都能提高合金的断路电位，这表明这些合金添加剂可提高钝性。在一些情形下，粉末冶金材料断路电位随时间的变化曲线，在开始时很不稳定，这种不稳定恐怕是溶液渗入孔隙中引起的，见图 6.5-29。有这种不稳定性存在的情况

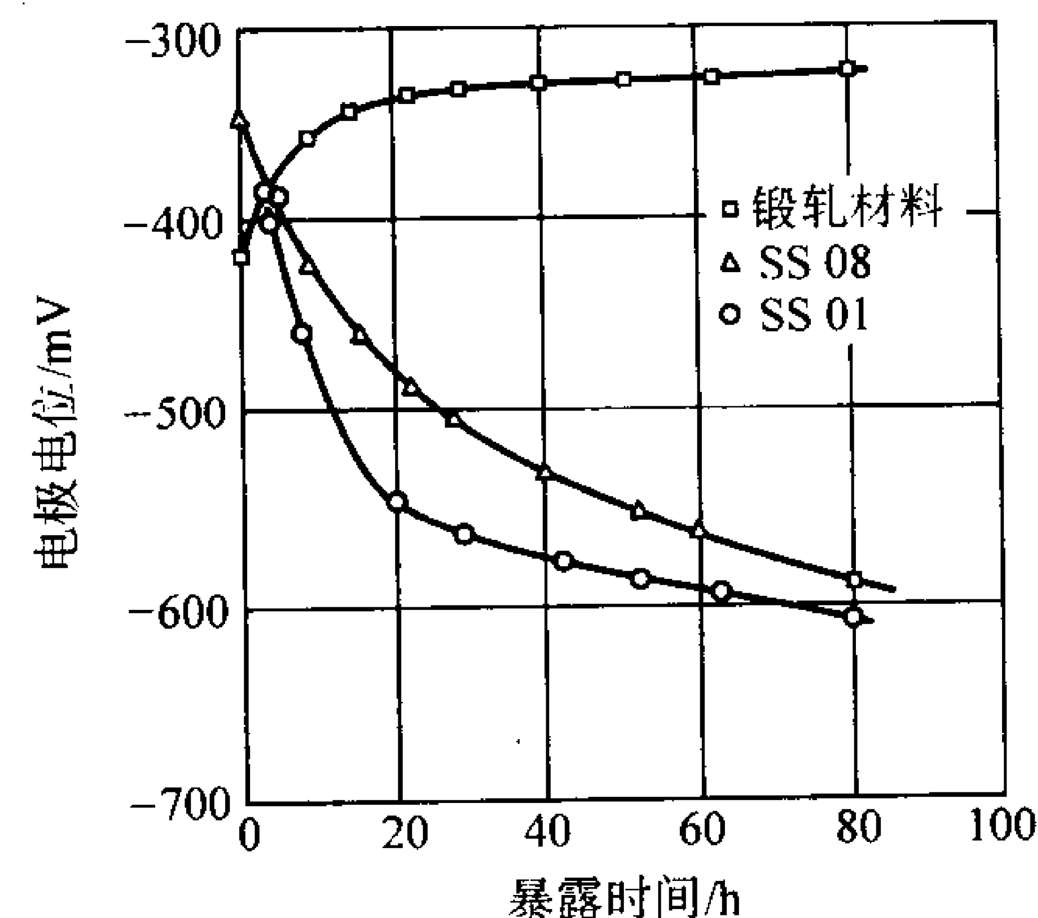


图 6.5-27　锻轧与粉末冶金 316L 不锈钢在 3%NaCl 溶液中的断路电极电位随时间的变化

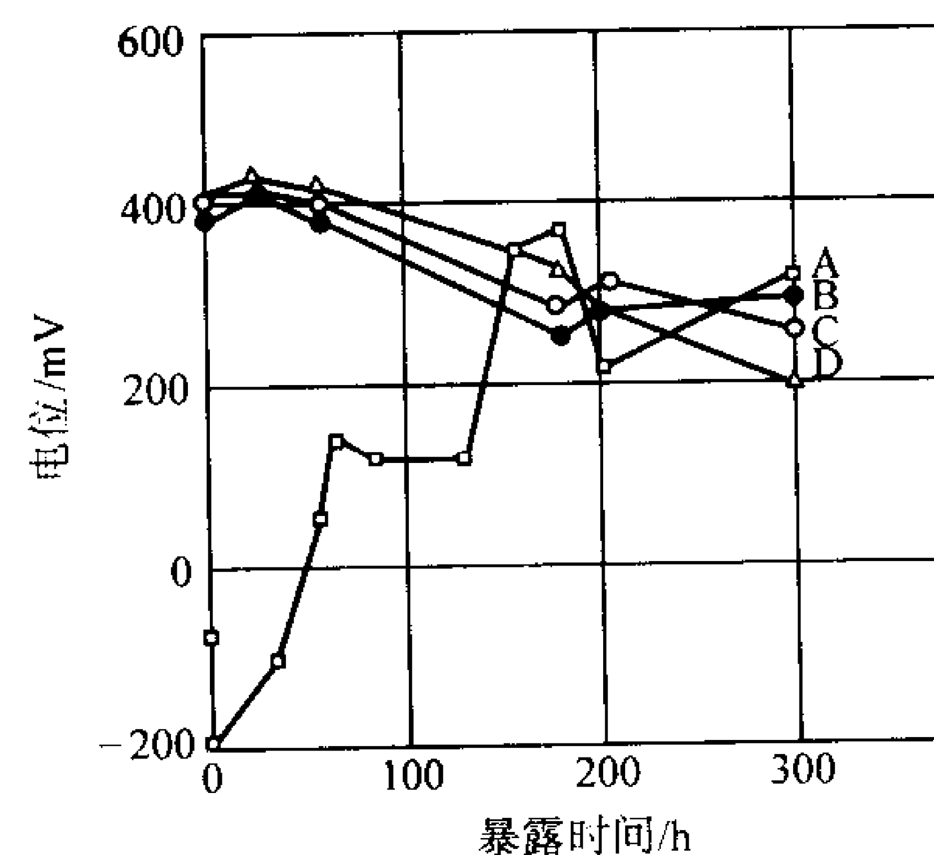


图 6.5-28　各种钝性热压与烧结试样在室温在 H_2SO_4 溶液中的断路电位

A—316 不锈钢；B—含 0.5%（质量分数）Ni 的 316 不锈钢；
C—含 2%（质量分数）Pt 的 316 不锈钢；
D—含 2%（质量分数）Pd 的 316 不锈钢

下，不管起因如何，断路电位必须进行监控，以便进行需要稳态曲线的电化学试验（如极化试验）。

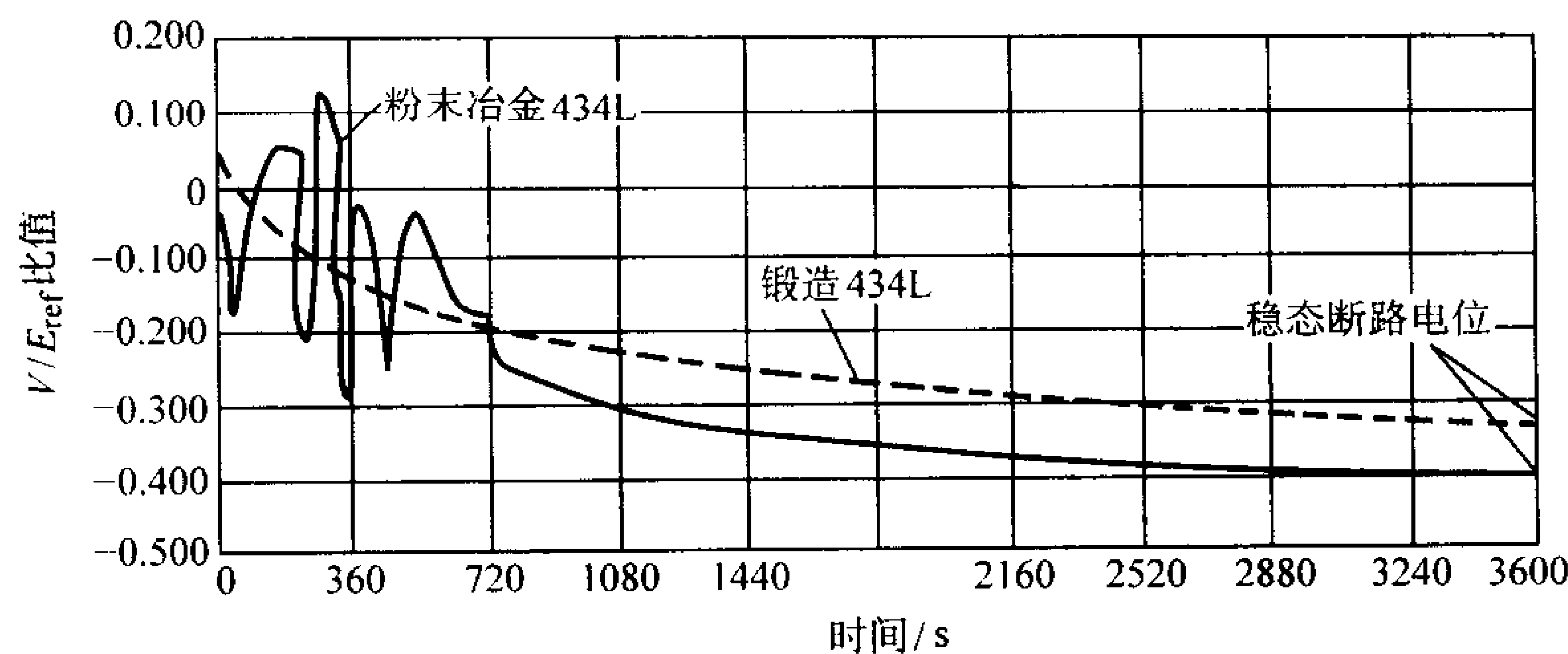


图 6.5-29 锻造 434L 与粉末冶金 434L 不锈钢（1 290℃烧结）的断路电位随时间的变化

（2）极化试验

极化试验是最常使用的评价腐蚀行为的电化学方法。在研究耐蚀粉末冶金材料时，对阳极极化、循环极化、抗极化性、电化学电位动力学活化等方法是特别有价值的。

图 6.5-30 示活性/钝性金属的阳极极化曲线。对于粉末冶金耐蚀合金，阳极极化曲线可提供关于材料钝化的电位范围、膜的保护作用、点蚀敏感性、获得钝性的难易程度等有用信息。自断路电位开始，随着电位在阳极方向扫描，许多金属在形成钝化膜前都经过初期的活化溶解期。钝化膜开始形成之前的电流密度称之为“临界电流密度”，经常表示为 i_{cnt}。钝化开始的电位，叫做初始钝化电位，用 E_{pp} 表示，在电流密度显著下降的阳极极化区，可观察到钝化。人们希望钝化在宽电位范围进行，并希望在这个电位区的钝化电流密度（i_p）很低（几个 $\mu A/cm^2$ 或更小）。如果不存在腐蚀物（系氯化物离子），则在曲线钝化区末端，钝化膜便开始过钝化溶解或开始另一个阳极反应，在试样表面析出氧。当氯化物或其他腐蚀物存在时，则钝化膜受到点蚀。电流密度突然增大，标志着点蚀开始，电流增大时的电位，叫做点蚀电位 E_p 或击穿电位 E_b。点蚀电位越高，材料对点蚀越不敏感。应当注意到，电位动力学极化试验测得的点蚀电位，受扫描速度的影响。因此，必须小心选择一个扫描速度。足够缓慢的扫描速度，才能保证金属电解液界面的稳态条件，才能提供开始点蚀所需的诱导时间。在极化曲线中，电位提供发生反应的驱动力，电流密度（电流/试样表面积）是腐蚀率的量度。对于某些金属/溶液组合，保护钝化膜一开始就存在于金属表面上，因而不需极化。“自钝化”一词就用来描述这样的金属，其极化曲线示于图 6.5-31。

图 6.5-32 示锻轧与粉末冶金 434L 不锈钢在 0.1 M NaCl 溶液中的阳极极化曲线。电流密度是根据试样的表观表面积，而非试样的实际润湿的表面积计算的。为精确测定与电流相关的极化特性，如钝化电流密度、临界电流密度等，需要测定试样实际润湿的表面积。另外，精确测定腐蚀率，也需实际的润湿表面积。可惜的是，大部分粉末冶金电化学腐

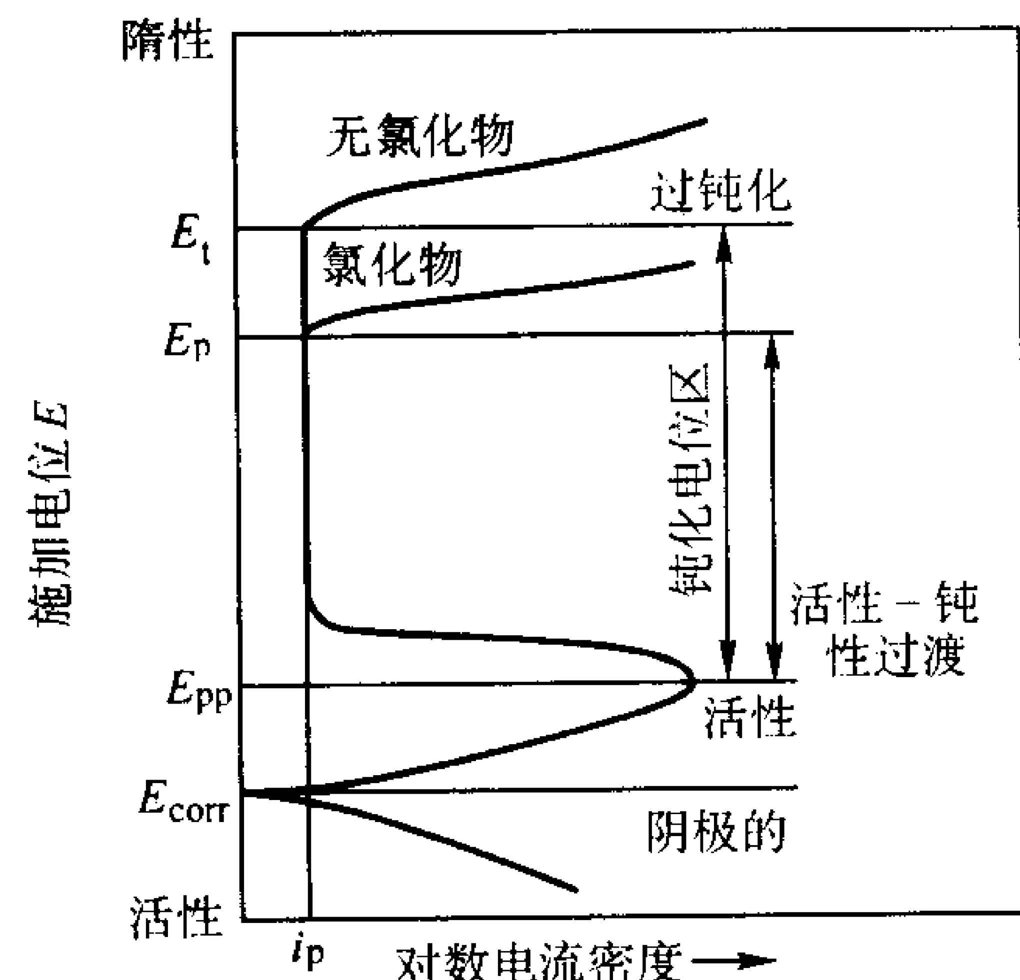


图 6.5-30 不锈钢在硫酸溶液中的极化曲线
E_t—过钝化电位；E_{corr}—腐蚀电位

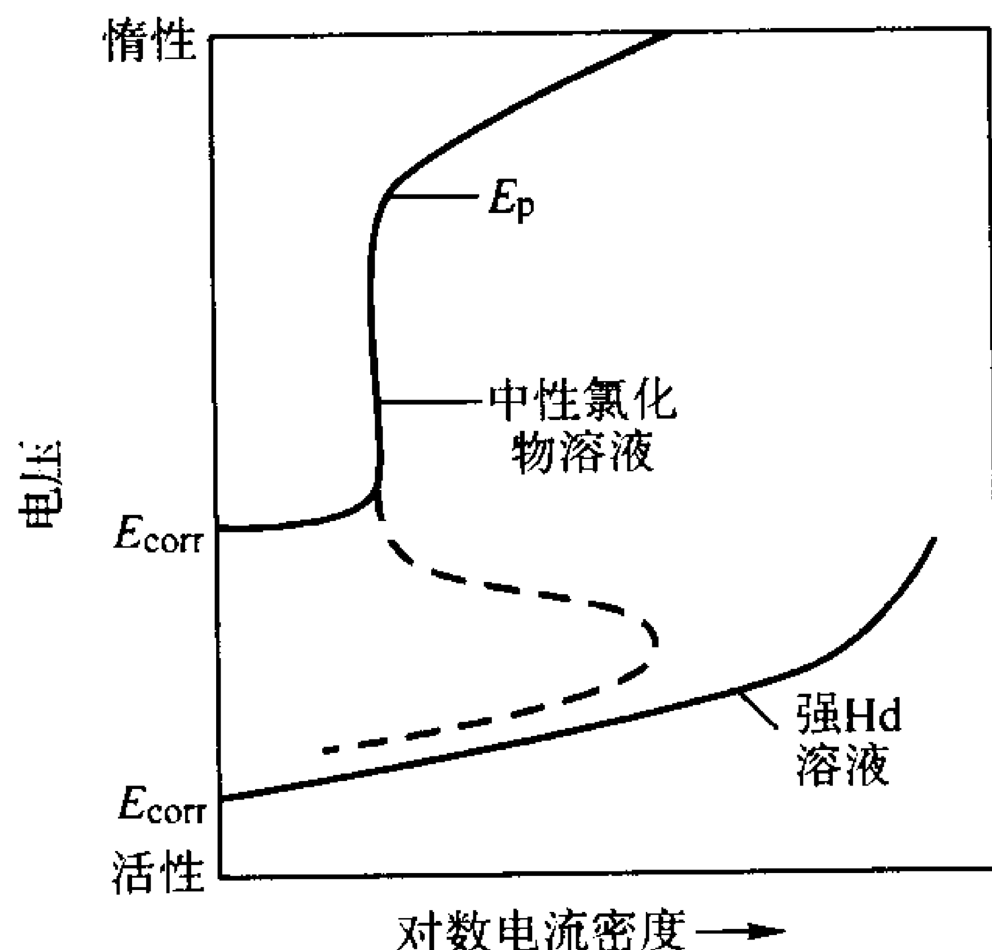


图 6.5-31 不锈钢在中性氯化物溶液中的阳极极化曲线（上部实线表示自钝化行为，下部实线表示强盐酸溶液中的活性溶解）

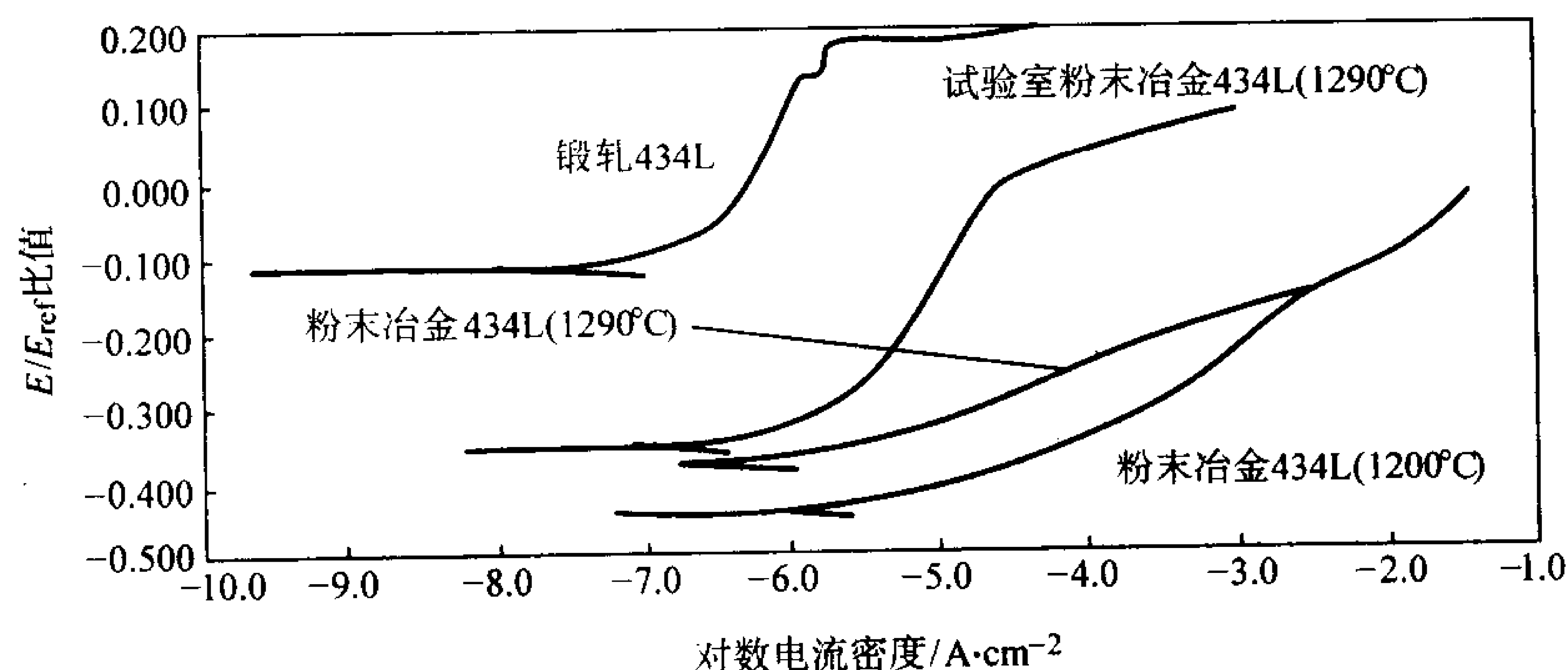


图 6.5-32 锻轧的和在 1 290℃试验室烧结的 434 L 不锈钢阳极电位动力学极化曲线（在试样分别在 1 200℃工业生产炉、1 290℃工业生产炉烧结）

蚀文献缺乏实际表面积数据。因此，当涉及电流密度时，必须小心检查是否测量了试样的实际表面积。

因为 E_p 受扫描速度的影响，因而是一个随机参数。最常使用的参数是保护电位。如图 6.5-33 所示，在达到预定的临界电流或电位后就颠倒电位扫描方向的循环极化试验，可用来确定保护电位。保护电位定义为：反向扫描电流返回到一个低值时的电位。传统上，它是反向扫描与正向扫描交叉点处的电位。循环极化试验常用于粉末冶金材料。图 6.5-34 示出锻造与粉末冶金 316L 不锈钢保护电位的差别。

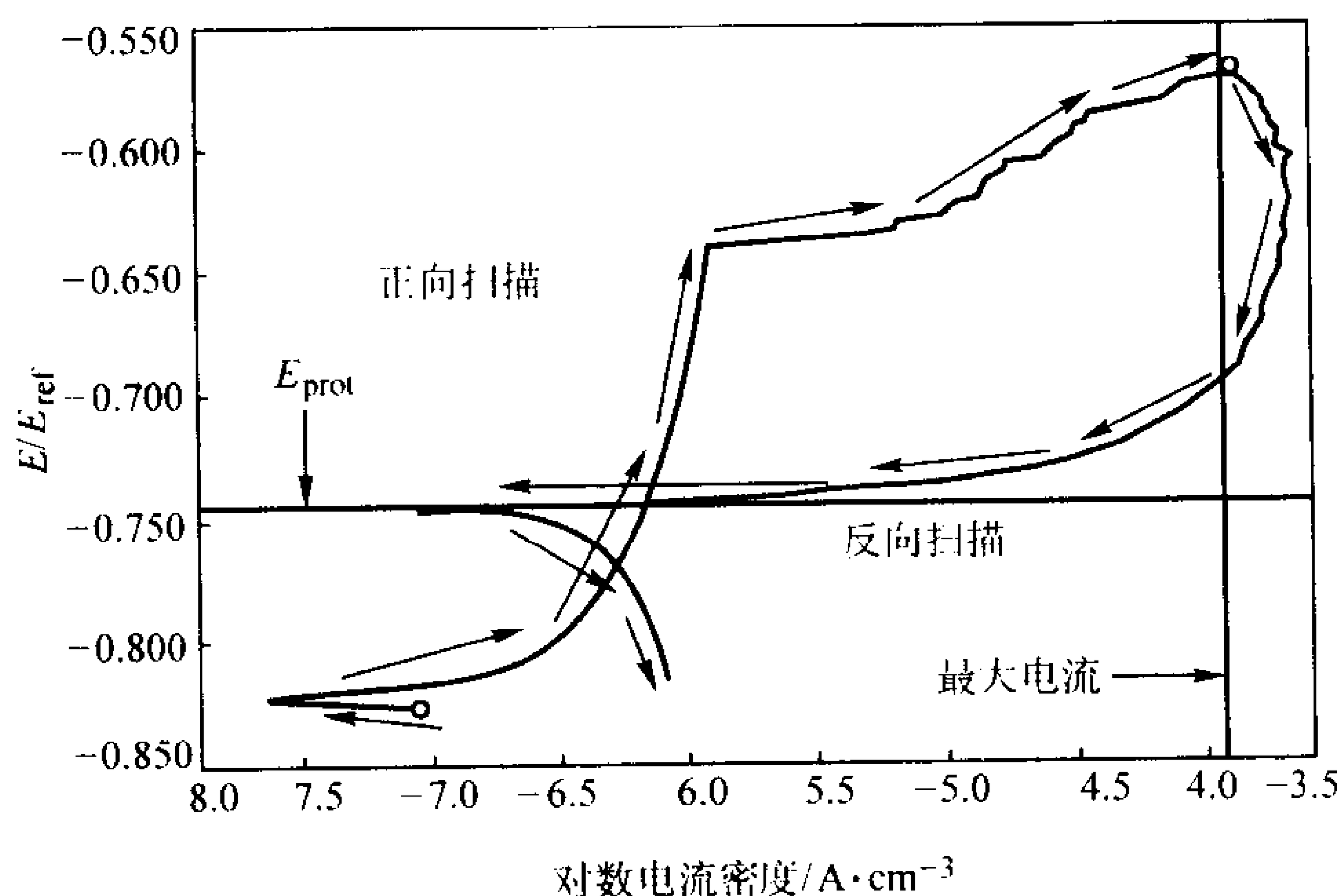


图 6.5-33　试样循环极化曲线

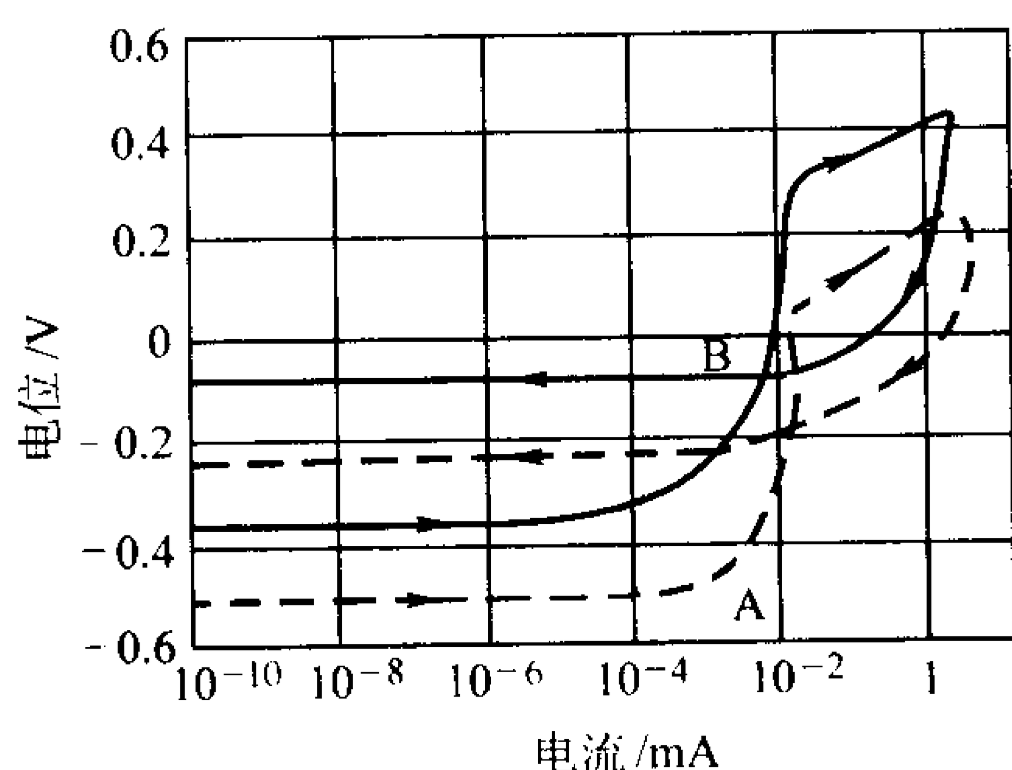


图 6.5-34　316L 不锈钢的阳极电位动力学极化曲线
A—粉末冶金试样，B—锻造试样

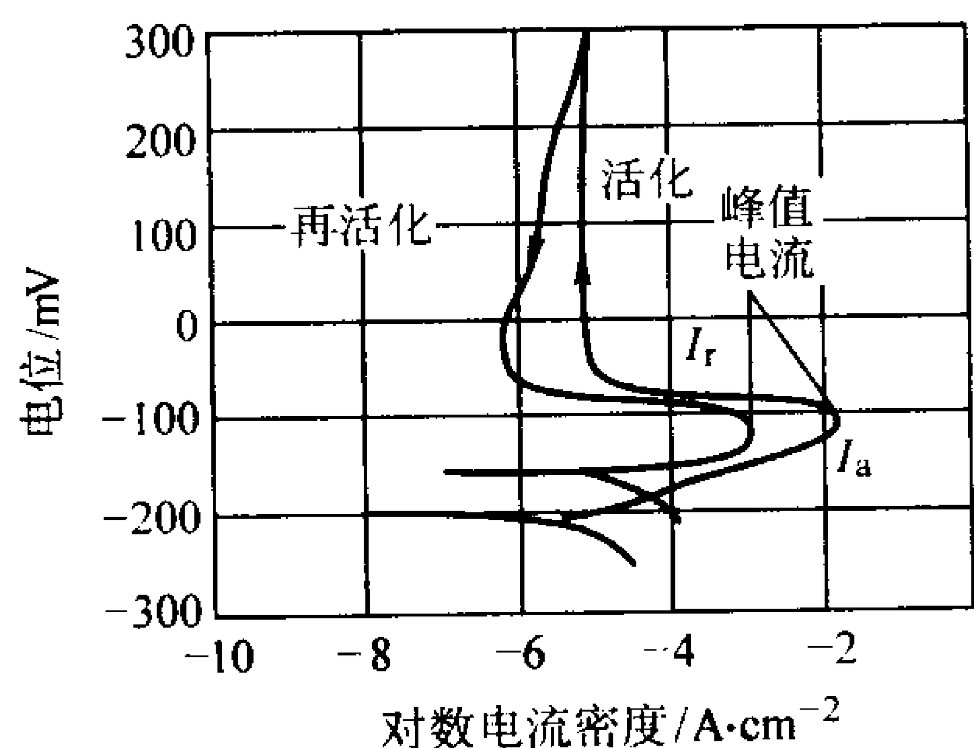


图 6.5-35　双回路电化学电位动力学再活化试验的典型 $I-V$ 曲线

测量腐蚀率有几种电化学方法，方法之一是耐极化性测量。它是在断路电位上下极化试样几毫伏，测量电流响应，以线性标度作图。在断路电位处电位对电流密度的斜率 $(\Delta E/\Delta I)$，称之为耐极化性 R_P，它反比于腐蚀电流密度 i_{corr}：

$$i_{corr} = (1/2.3R_P)\left[b_a b_c/(b_a + b_c)\right]$$

式中，b_a 为阳极 Tafel 斜率；b_c 为阴极 Tafel 斜率。由此可得腐蚀率：

$$腐蚀率 = (3.26 \times 10^{-3})(i_{corr})(EW)/d$$

式中，EW 为金属或合金的等效质量，g；d 为金属或合金的密度，g/cm^3；i_{corr} 为腐蚀电流密度，mA/cm^2。

不锈钢的活化可通过两种电化学电位动力学再活化法—单回路法与双回路法来评估。单回路电化学电位动力学再活化法是相当费时的试验，除电化学试验外，试样的晶界区也需测定。新开发出的双回路电化学电位动力学再活化法，是较迅速而可靠的评估晶间腐蚀敏感性的方法。在双回路方法中，电位自断路电位到 +300 mV 朝阳极方向以 6 V/h 速度扫描。在达到 +300 mV 后，扫描方向颠倒，以相同扫描速度，电位一直降低到腐蚀电位。如图 6.5-35 所示，反向扫描最大电流 (I_r) 与正向扫描最大电流 (I_a) 之比 I_r/I_a 可决定活化敏感性。I_r/I_a 比值已与锻造不锈钢草酸腐蚀后观察到的阶状结构、双相结构、沟状结构建立起联系。阶状结构是没有活化的晶界腐蚀结构。如果晶界含有足够多的碳化物并完全包围晶粒，则在腐蚀后可观察到沟状结构。如未完全形成沟状结构，则为双相结构。双回路电化学电位动力学再活化试验中的电流比 I_r/I_a 在 0.000 1 ~ 0.001 范围内，相当于阶状结构，0.001 ~ 0.05 范围相当于双相结构，0.05 ~ 0.3 范围相当于沟状结构。

4.2　粉末冶金不锈钢

前面已述，金属与合金的耐蚀性是其表面上形成钝化保护膜所致。不锈钢就是这样，其钝化特性是由铁与铬的合金化形成的。图 6.5-36 示锻造 FeNiCr 合金的 Cr 浓度对其在 90℃2N H_2SO_4 溶液中钝性的影响。随着铬含量增大，初始钝化电位 E_{pp}、临界电流密度 i_{crit} 和钝化电流密度 i_p 都降低。合金钝化电位范围扩大，合金溶解降低，使其变为自钝化。有氯化物存在时，铬提高点蚀电位，见图 6.5-37。

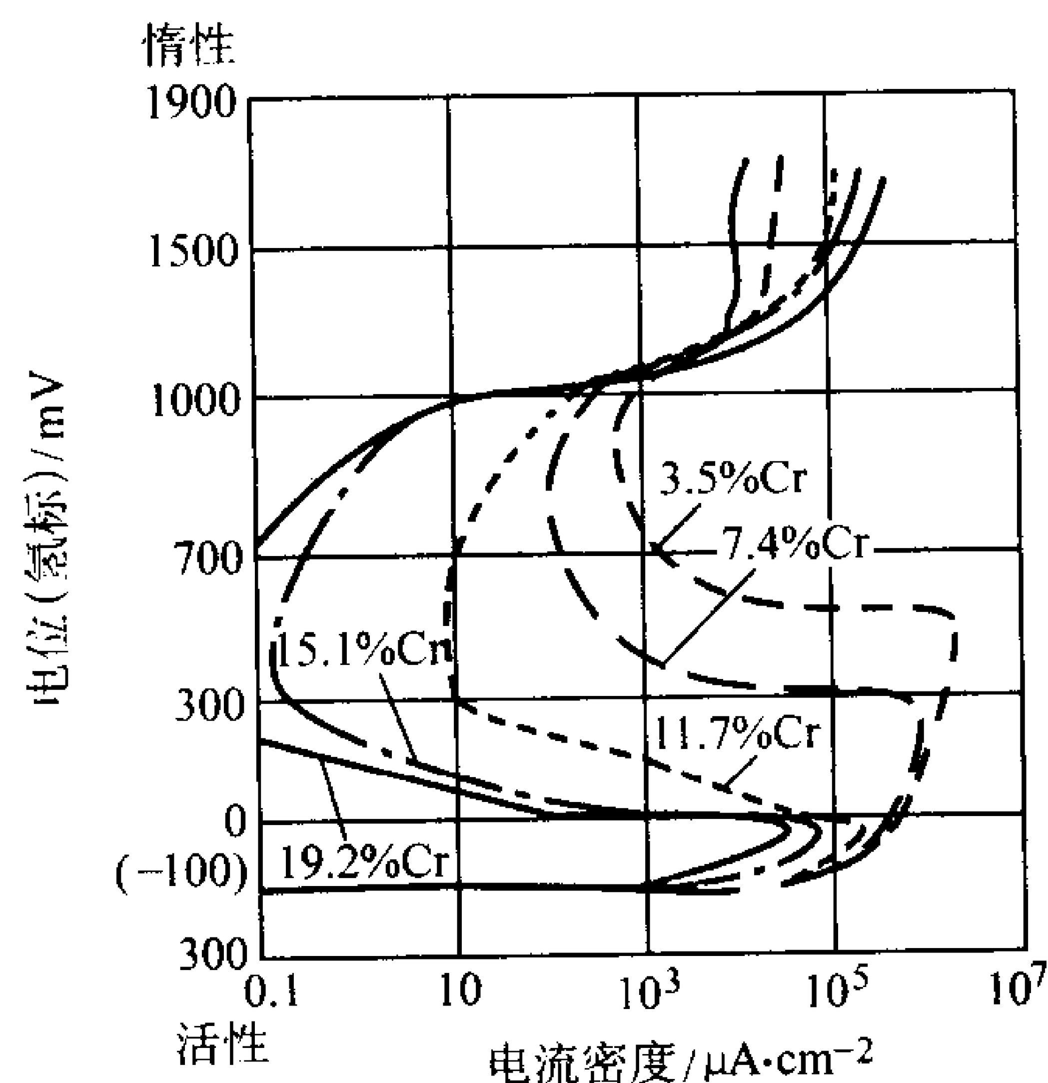


图 6.5-36　FeNiCr 合金的铬含量对其在 90℃的 2N H_2SO_4 溶液中的阳极极化行为的影响（Ni 含量 8.3% ~ 9.8%）

图 6.5-38 清楚地表明，当铬含量接近 12%时，钝性明显改善。尽管称一种铁基合金为不锈钢的最低铬含量仍有一些争议，但大多数人认为，为提高钝性与耐蚀性，铬含量至少也需要 12%。钝性是因合金表面存在的稳定保护性氯化物阻挡层所致。对于不锈钢，这种保护性阻挡层主要由氧化铬构成，它显著阻挡其下面金属的溶解。当合金或任一显微结构部分的铬含量低于临界浓度 10% ~ 12%时，不锈钢的耐蚀性将受到损害。

锻造不锈钢与粉末冶金不锈钢耐蚀性的主要区别是因粉末冶金材料固有的孔隙。对烧结不锈钢耐蚀性特别关注的是，对钝化膜局部破损的敏感性，这种破损常以裂隙腐蚀、点蚀、晶间腐蚀与应力腐蚀裂纹形式出现。

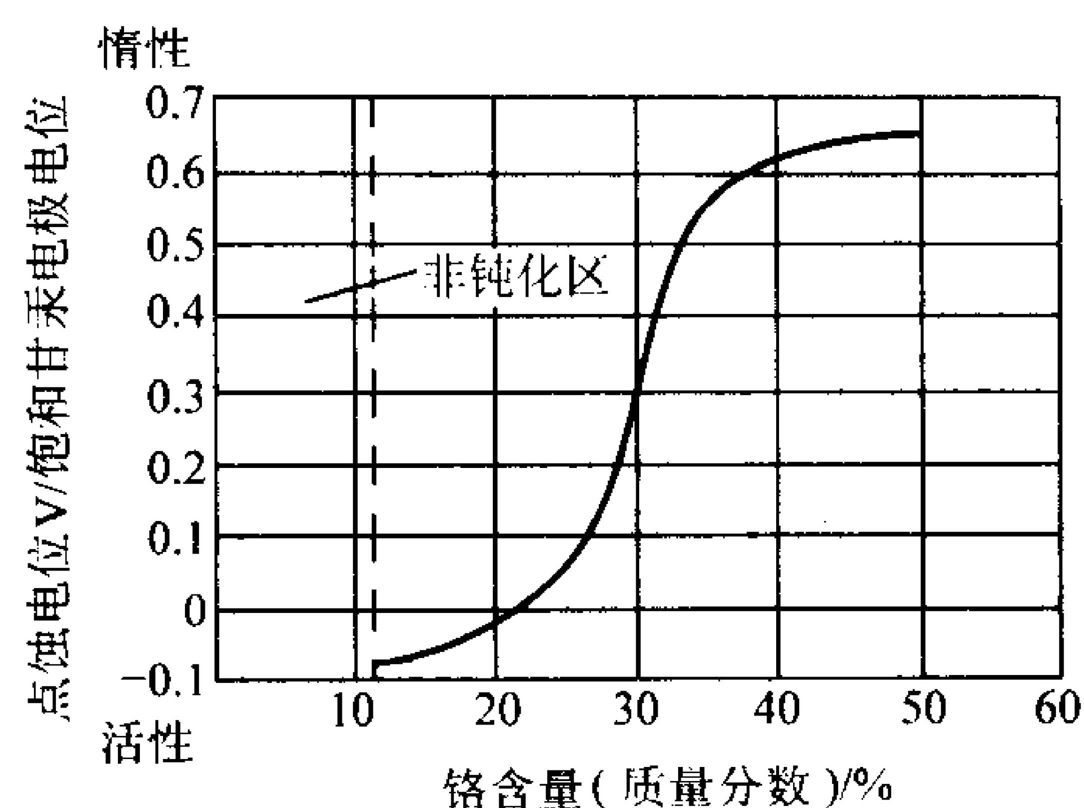


图 6.5-37　铬含量对 FeCr 合金在 25℃的 0.1 N NaCl 溶液（经除气处理）中点蚀电位的影响

尽管粉末冶金不锈钢的产量只占 1993 年美国不锈钢市场 2%，但对这些合金耐蚀性研究却逐年增加，显然，对它们将来的开发与应用存在巨大机遇。到目前为止，工业粉末冶金不锈钢的组成还主要是根据锻造不锈钢的组成。表 6.5-37 列出目前生产的工业水雾化粉末冶金不锈钢的化学组成。正如以上所述，这些粉末冶金合金的应用是很广泛的，奥氏体不锈钢约占 2/3。还应注意到，不锈钢在汽车中的应用越来越多，特别是汽车排气系统对粉末冶金耐蚀不锈钢的兴趣大增。

早期的粉末冶金不锈钢开发，旨在改进粉末雾化与压制性能，提高耐蚀性的问题只是最近的事。实际上，对粉末冶金不锈钢腐蚀问题的了解以及粉末冶金耐蚀不锈钢合金的开发，目前还是很初步的。有几个因素导致粉末冶金不锈钢

表 6.5-37　工业生产的粉末冶金不锈钢的组成（质量分数）　%

合金	Cr	Ni	Si	Mo	Cu	Sn	Mn	C	S	P	Fe	O/10⁻⁶
奥氏体类												
303	17 ~ 18	12 ~ 13	0.6 ~ 0.8	—	—	—	≤0.3	≤0.03	0.1 ~ 0.3	≤0.03	余	—
304L	18 ~ 19	10 ~ 12	0.7 ~ 0.9	—	—	—	≤0.3	≤0.03	≤0.03	≤0.03	余	1 000 ~ 2 000
304LSC	18 ~ 20	10 ~ 12	0.8 ~ 1.0	—	2	1	≤0.3	≤0.03	≤0.03	≤0.03	余	—
316L	16.7 ~ 17.5	13 ~ 14	0.7 ~ 0.9	2 ~ 2.5	—	—	≤0.3	≤0.03	≤0.03	≤0.03	余	1 000 ~ 2 000
马氏体类												
410L	12 ~ 13	—	0.7 ~ 0.9	—	—	—	0.1 ~ 0.5	≤0.05	≤0.03	≤0.03	余	1 500 ~ 2 500
铁素体类												
430L	16 ~ 17	—	0.7 ~ 0.9	—	—	—	≤0.3	≤0.03	≤0.03	≤0.03	余	—
434L	16 ~ 18	—	0.7 ~ 0.9	0.5 ~ 1.5	—	—	≤0.3	≤0.03	≤0.03	≤0.03	余	—

与锻造不锈钢的耐蚀性有差别。除粉末本身的性能外，支配粉末冶金耐蚀合金生产的主要因素是烧结过程。有几个烧结变量对生产粉末冶金耐蚀合金是很重要的。润滑剂清除不适当可导致掺入不想要的碳化物，烧结温度低可促使形成氮化铬，两者都可减少维持钝性所需的铬。冷却速率不足促使形成碳化铬与氮化铬，露点高促使氧化物形成，因而降低耐蚀性。烧结炉中碳、铁污染可导致碳化物形成以及铁掺入合金之中。烧结气氛也影响耐蚀性，真空与氢气氛效果最好，分解氨气氛效果最差。

（1）奥氏体不锈钢

奥氏体不锈钢的耐蚀性归因于含有铬、镍、和促进钝化的合金添加剂钼。正如上述，铬是决定不锈钢耐蚀性的主要元素。镍稳定奥氏体结构，促进再钝化，特别是在还原环境中。钼稳定钝化膜，特别是与铬组合，可提高耐点蚀性与耐裂隙腐蚀性。氮提高奥氏体锻造不锈钢的强度与耐蚀性，但是这与不锈钢的敏化相关。这些元素都影响锻造合金的极化行为，提高其钝性。

300 系列不锈钢的晶间腐蚀与焊接或热处理不当所产生的敏化有关。如果合金保持在温度 550 ~ 850℃范围，则碳化物可在晶界上形成，消耗晶界附近的铬。晶界附近铬含量较低的区域的耐蚀性，比晶界上沉淀物的腐蚀性低，因而导致腐蚀。粉末冶金合金在烧结以及焊接中可出现敏化。已经看到，碳与氮含量接近 0.03%的不锈钢合金，在晶界上形成铬沉淀物。另外，在含氮气氛中烧结或冷却（特别是 870℃冷到 425℃），可形成碳化铬。当这些碳化铬与氮化铬形成时，使附近的显微组织中铬贫化。因而在显微结构的高铬浓度区与低铬浓度区之间，便会产生电的相互作用。

300 系列合金在粉末冶金不锈钢应用中所占比例最大。在锻造不锈钢中，304L 是最常使用的合金。因为与其他奥氏体不锈钢相比，其耐蚀性高，成本较低。至今，316L 是最常使用的粉末冶金不锈钢，因为它比烧结 304L 不锈钢的耐蚀性高。

（2）铁素体与马氏体不锈钢

400 系列不锈钢合金的合金元素含量比奥氏体不锈钢低，因而其耐蚀性差。促进钝化作用的合金元素含量较低，因而耐点蚀性与耐裂隙腐蚀性较低，而且铁素体不锈钢也对敏化与晶间腐蚀较为敏感。铁素体不锈钢的敏化作用比奥氏体不锈钢强。因而奥氏体相碳的溶解度极限比铁素体相大。故铁素体显微结构中，碳化物较易于沉淀。

4.3　工艺参数对粉末冶金不锈钢耐蚀性的影响

（1）铁或钢污染的影响

如果铁或钢颗粒掺入合金中，粉末冶金不锈钢的耐蚀性将会严重降低。铁或钢与不锈钢之间的电位差一般在几百毫伏量级，容易导致被污染零件中发生电的或异种金属腐蚀。有许多可能的污染源：供货方初始粉末的污染；在混料、装粉或压制作业中因疏忽而引入的污染；在处理或储存中空气悬浮颗粒的掺入；烧结炉清洁不当等。清洁度是极为重要的，故生产不锈钢零件需要专用设备以避免交叉污染。

铁或钢污染产生的腐蚀或许是粉末冶金不锈钢遇到的最大的腐蚀问题。浓硫酸铜溶液可用于检测不锈钢粉中或烧结零件表面上存在的铁或铁合金。硫酸铜溶液溶解的铜，易于在低电位阻极铁上沉积出来，用低倍放大镜就可看到。

（2）润滑剂与碳的影响

如图 6.5-38 所示，当奥氏体不锈钢的碳含量超过 0.03%时形成碳化物（特别是碳化铬）并将伴随敏化。为提

高耐晶间腐蚀性，水雾化不锈钢粉的碳含量要小于 0.03%。不幸的是，其他的碳来源都与烧结不锈钢工艺过程有关。这些碳的来源包括：有机润滑剂消除不当残留的碳，炉子清洁不彻底残留的碳（烟灰）等。在未充分清洁的炉中，松散粘附的烟灰可落到不锈钢零件的表面上，或者烧结气氛中的湿气与烟灰反应形成一氧化碳，并碳化不锈钢。如果不小心地限制碳增加，将会出现显微结构的敏化，严重损害合金的耐蚀性。图 6.5-39 示各种烧结不锈钢的碳含量对点蚀电位的影响。适当消除润滑剂、彻底清洁炉子以及降低粉末初始碳含量，均可降低敏化作用。真空烧结不锈钢时，碳含量超过 0.03%是有利的，因为多余的碳可还原水雾化不锈钢粉的氧化物，从而提高强度、延性与耐蚀性。

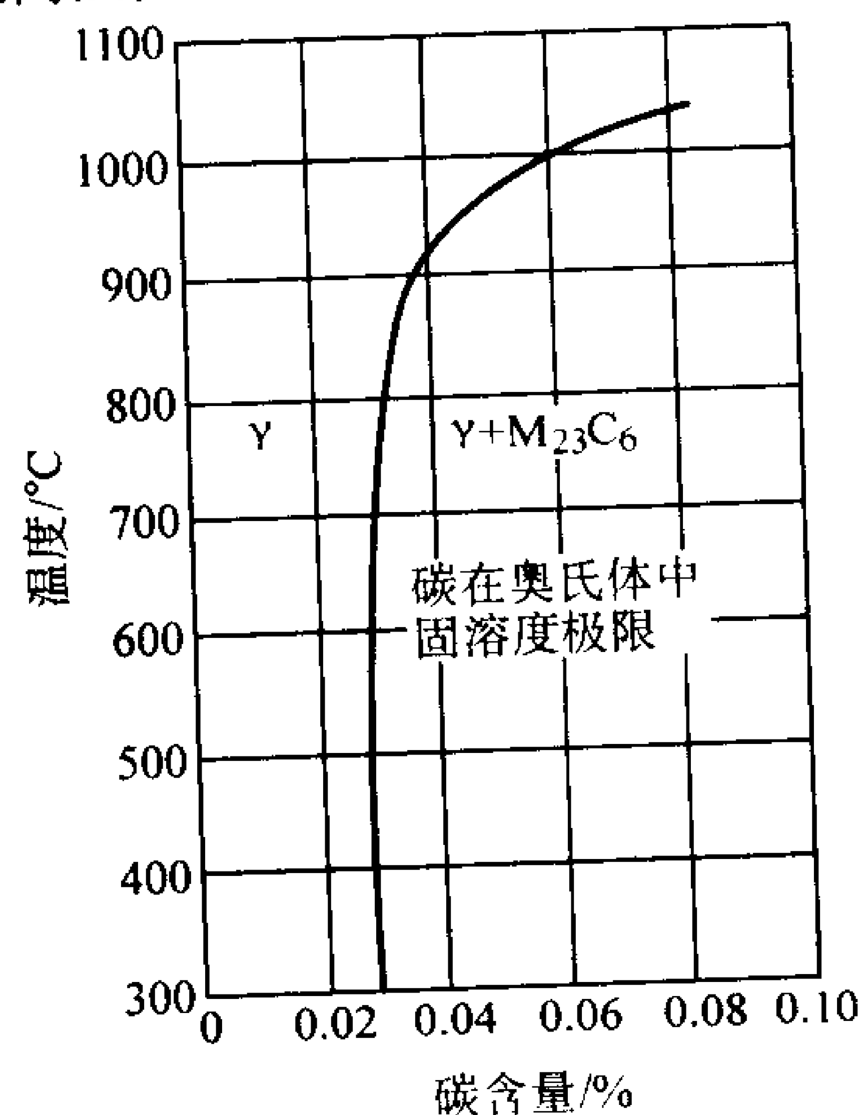


图 6.5-38　碳在奥氏体不锈钢中的固溶度

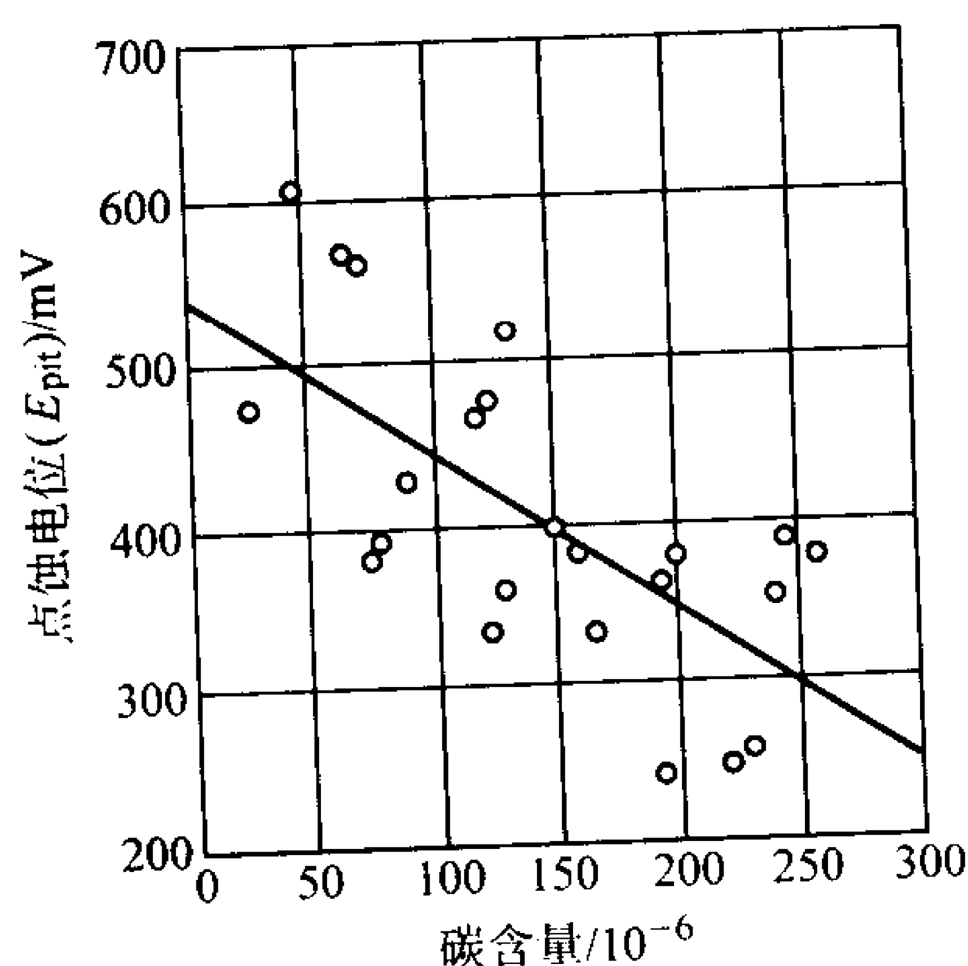


图 6.5-39　碳浓度对不同材料点蚀电位的影响

(3) 氮与烧结气氛的影响

分解氨的成本比其他烧结气氛低，是经常使用的一种烧结气氛。可是，在分解氨气氛中烧结，会导致不锈钢吸收氮。这是一种提高腐蚀敏感性的因素，其作用方式类似于碳化铬的形成。对于锻造不锈钢来说，提高氮含量可提高钝性。可是，如果氮化铬沉淀，则敏化不锈钢对晶间腐蚀变得敏感。图 6.5-40 示不同铬含量的奥氏体不锈钢中氮的平均溶解度。溶解氮的浓度取决于烧结气氛中氮的量、烧结温度及烧结合金的冷却速率等。另外，电化学电位动力学活化试验对鉴别氮化物形成是很敏感的。当氮含量低于 0.4%（质量分数）时，316L 不锈钢中不存在氮化铬，暴露于 10% HNO_3 溶液的烧结 316L 不锈钢重量损失数据支持这一点，见图 6.5-41。图中数据是由几种烧结气氛得到的。图 6.5-42 示温度对溶解的氮浓度的影响。图中数据是在干燥氮气加热过程中连续测量质量增加而得到的。在 700～1 000℃温度范围内，出现氮大量吸收。每克不锈钢最多吸收 9 mg 氮，而将合金的所有铬转变为 CrN，则每克不锈钢需要 24 mg 氮。虽然加热速率对合金的腐蚀没有影响，但冷却速率超过 100℃/s 可减少或消除腐蚀。除 316 不锈钢外，其他不锈钢（300 系列和 400 系列）当采用含氮烧结气氛时，都使耐蚀性下降。

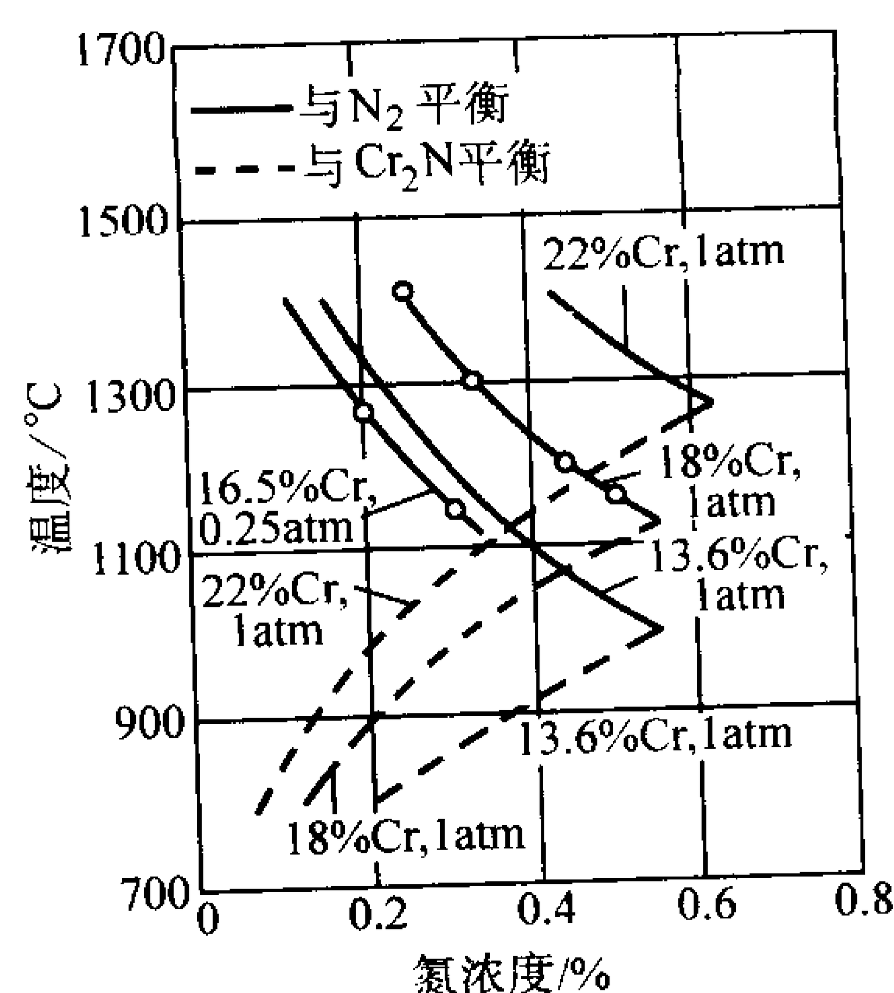


图 6.5-40　氮在与气体氮或 Cr_2N 平衡的奥氏体不锈钢中的溶解度

注：1 atm = 0.101 3 MPa。

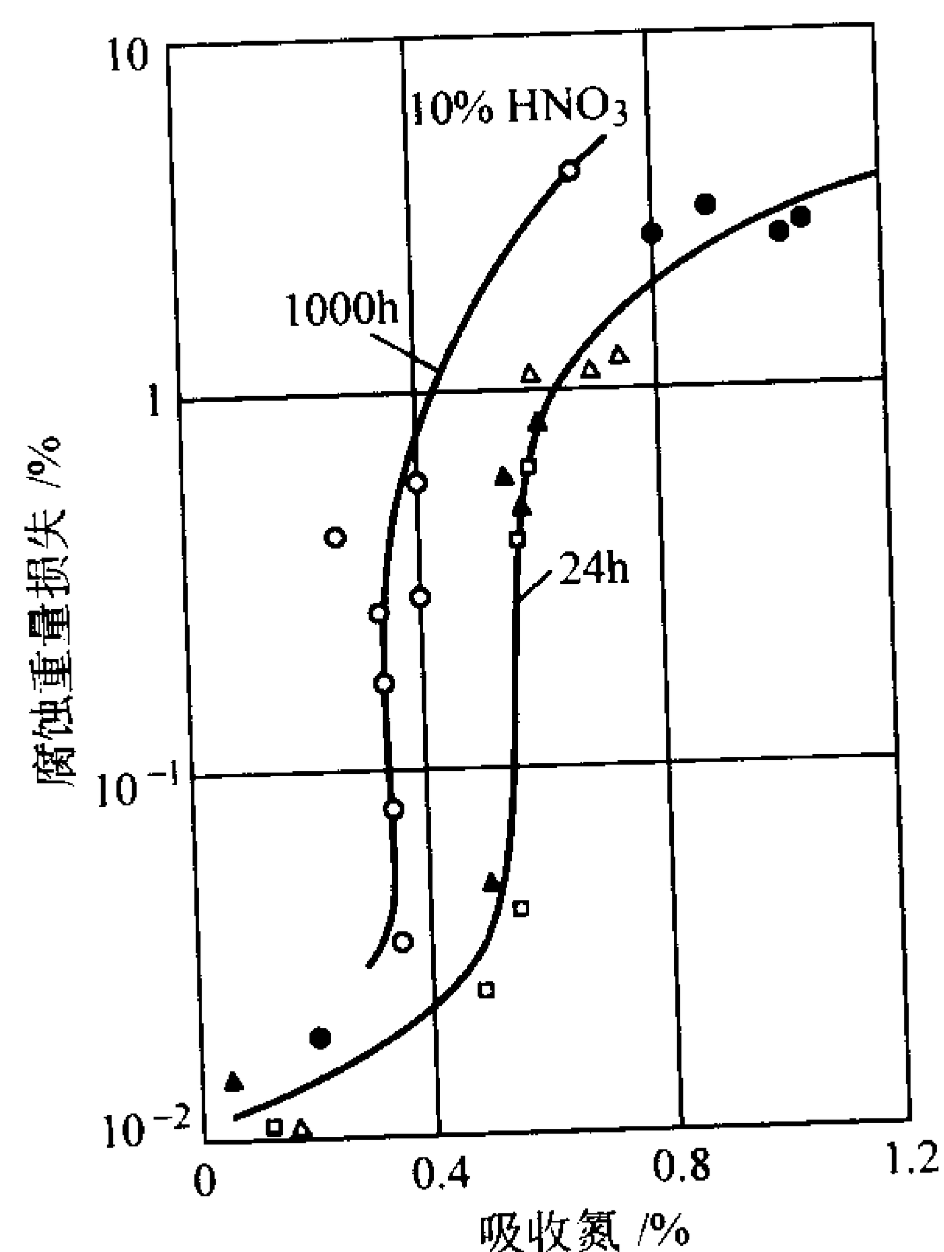


图 6.5-41　烧结中吸收的氮含量对 1 150℃几种气氛烧结的 316 L 不锈钢的耐蚀性的影响（腐蚀率由在 10% HNO_3 中浸泡的重量损失求得）

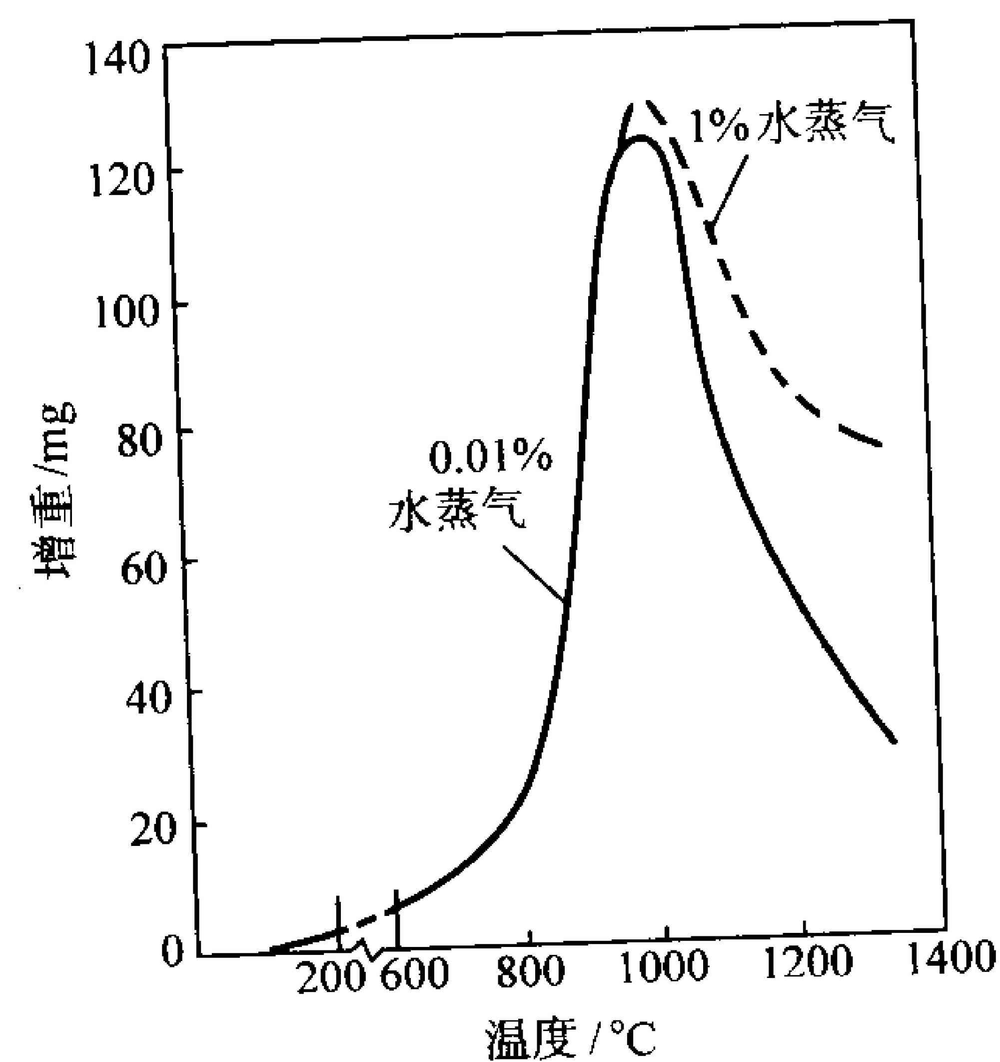


图 6.5-42　试样在不同水蒸汽含量氮中加热时的重量增加

(4) 氧与水蒸汽的影响

氧对粉末冶金不锈钢耐蚀性的影响与其烧结后的组织有关。买来的粉末都含有氧，大多集中在粉末颗粒表面上。

这些氧化物在工业炉中进行还原总是不彻底，因而在烧结后的组织中仍有残余氧化物。氧化物分布于晶界上，因而使材料易于腐蚀。冷却后，氧亲和性高的元素达到金属—氧化物平衡温度时就产生氧化。由图 6.5-43 可以看出，气氛中的水含量（露点）决定氧化物的稳定性；而且也可以看到，在较低温度下，氧化物较易于形成。

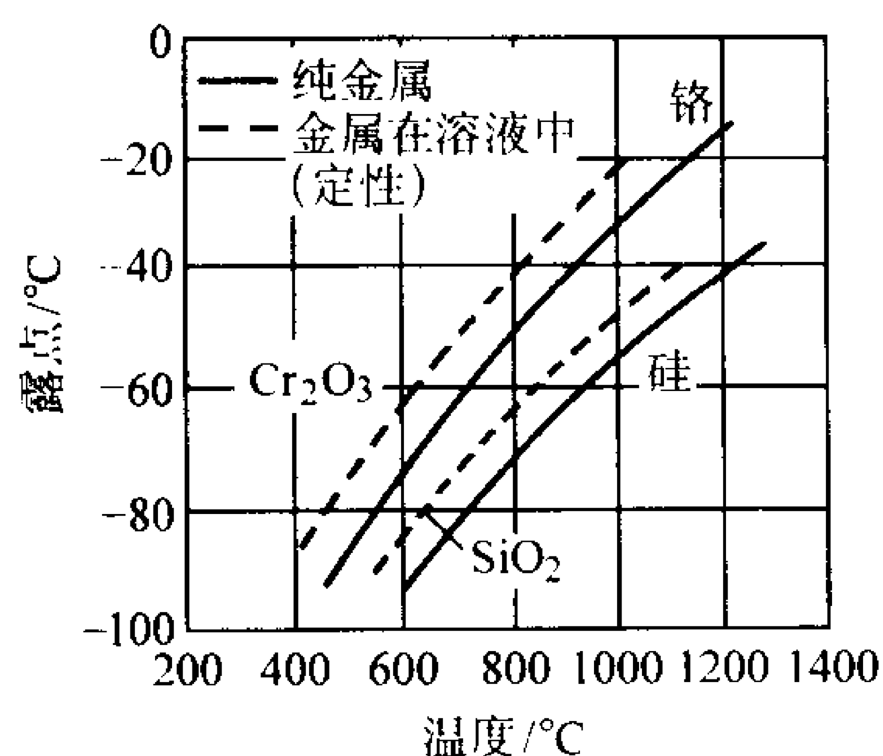


图 6.5-43　铬与硅的氧化还原曲线及铬与硅在溶液中的氧化—还原曲线

许多研究都发现，随着氧含量增加，耐蚀性降低。粉末冶金 316 不锈钢的点蚀电位随氧含量增大而降低。在5%NaCl溶液中浸泡的腐蚀时间随氧含量降低而延长。高露点（> -34℃）致使烧结合金氧含量高，因而力学性能与耐蚀性降低。水蒸气含量 $<45\times10^{-6}$ 的氢气氛中烧结的 316L 不锈钢，在5%NaCl 溶液中浸泡 8 天后，仍未看到腐蚀现象。

（5）烧结时间与冷却速率的影响

业已发现，延长粉末冶金 316L 不锈钢的烧结时间，可提高电化学耐蚀性，见表 6.5-38。耐蚀性的改进，是由于较长时间烧结后氮、氧与碳含量降低所致。在氢气烧结气氛中碳、氧、CO、H_2O 与 CH_4 的浓度随时间的变化示于图 6.5-44。表 6.5-39 示冷却速率对耐蚀性有很大影响。在含 100×10^{-6} 水蒸气的氢中于 1 150℃烧结的 316L 不锈钢，若冷却速率为 22℃/min，则在 5%NaCl 溶液中浸泡 2 天后即见腐蚀。若冷却速率增大到 200℃/min，则 3 天后未见腐蚀，5 天后有轻微锈蚀。

表 6.5-38　烧结温度与时间对烧结 316 L 不锈钢耐蚀性的影响

烧结温度/时间 /℃·min⁻¹	开孔孔隙度/%	氮 $/10^{-6}$	氧 $/10^{-6}$	碳 $/10^{-6}$	Ipass/ $A\cdot cm^{-2}$	Epit/ mV SCE	盐雾 /h
1 120/30	17.4	380	2 230	250	3.4	383	>1 500
1 250/30	16.3	110	1 980	130	3.1	357	>1 500
1 120/240	15.8	70	1 640	130	3.0	508	>1 500
1 250/240	13.8	20	450	70	1.8	561	260

注：在露点 -70℃的氢中烧结。

表 6.5-39　加热与冷却速率对 316L 不锈钢耐蚀性的影响①

加热速率 /℃·min⁻¹	冷却速率 /℃·min⁻¹	增重 /mg·g⁻¹	在 5% NaCl 溶液中的腐蚀结果
22	22	3.3	1 天后腐蚀
67	67	2.5	1 天后腐蚀
22	100	3.0	4 天后稍有腐蚀
5	200	2.9	5 天后无腐蚀
22	200	3.0	5 天后无腐蚀
200	200	2.3	5 天后无腐蚀

①　分解氨中 1 150℃烧结。

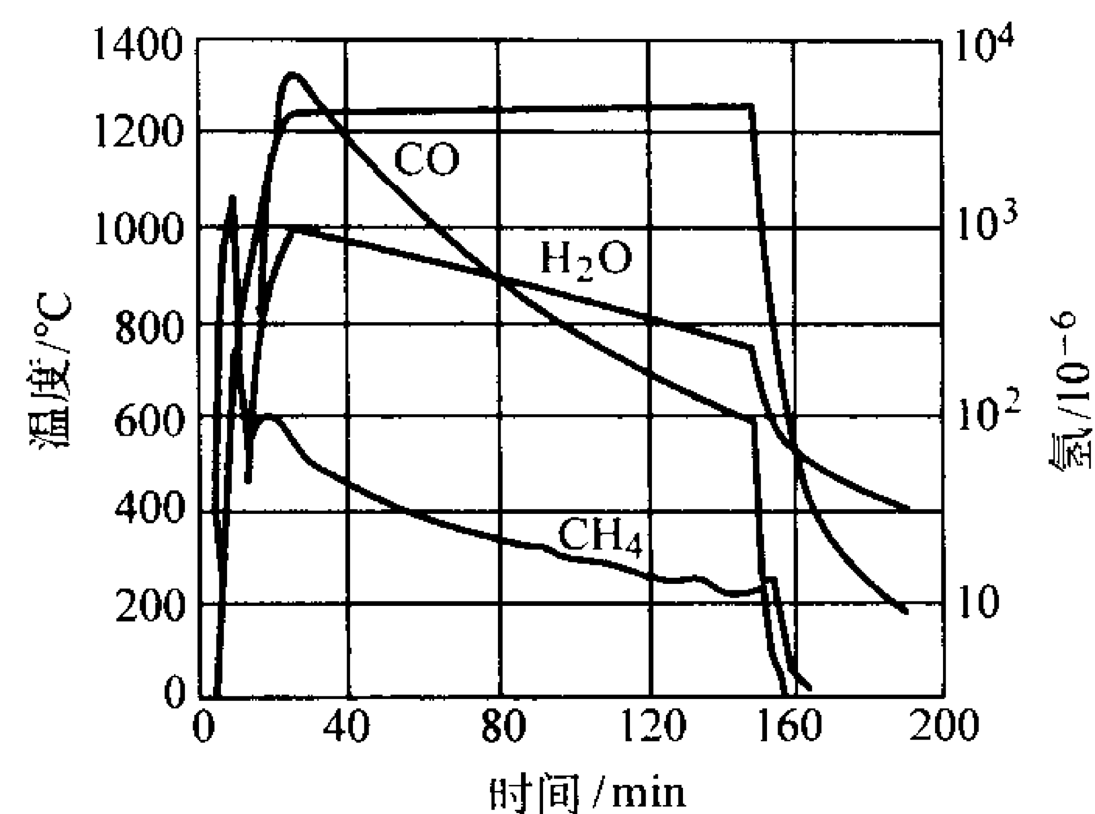


图 6.5-44　纯氢烧结试验的气体组成及反应

（6）合金密度的影响

有些应用需要低密度烧结不锈钢（如过滤器），有些应用则要求较高的密度。粉末冶金不锈钢在酸性溶液中的耐蚀性，随密度增大而提高，见图 6.5-45。粉末冶金不锈钢在盐水溶液中的耐蚀性与密度的关系，则不太清楚。一些研究报告说，提高密度可提高耐蚀性，而另一些报告则相反，认为提高密度不利于提高耐蚀性。研究结果的不同，是所用试样的孔隙形貌与密度的差异造成的，图 6.5-46 正好可以说明这一点。烧结 316 L不锈钢的耐蚀性随密度而变化，在烧结件密度低的情况下，孔隙网络是敞开的，可阻止形成封闭电池环境，降低裂隙腐蚀。随着烧结件密度增高，孔隙网络越来紧密，易于建立裂隙腐蚀环境而使耐蚀性下降。在烧结件密度很高的情况下，多孔网络封闭，裂隙腐蚀敏感性降低，耐蚀性提高。

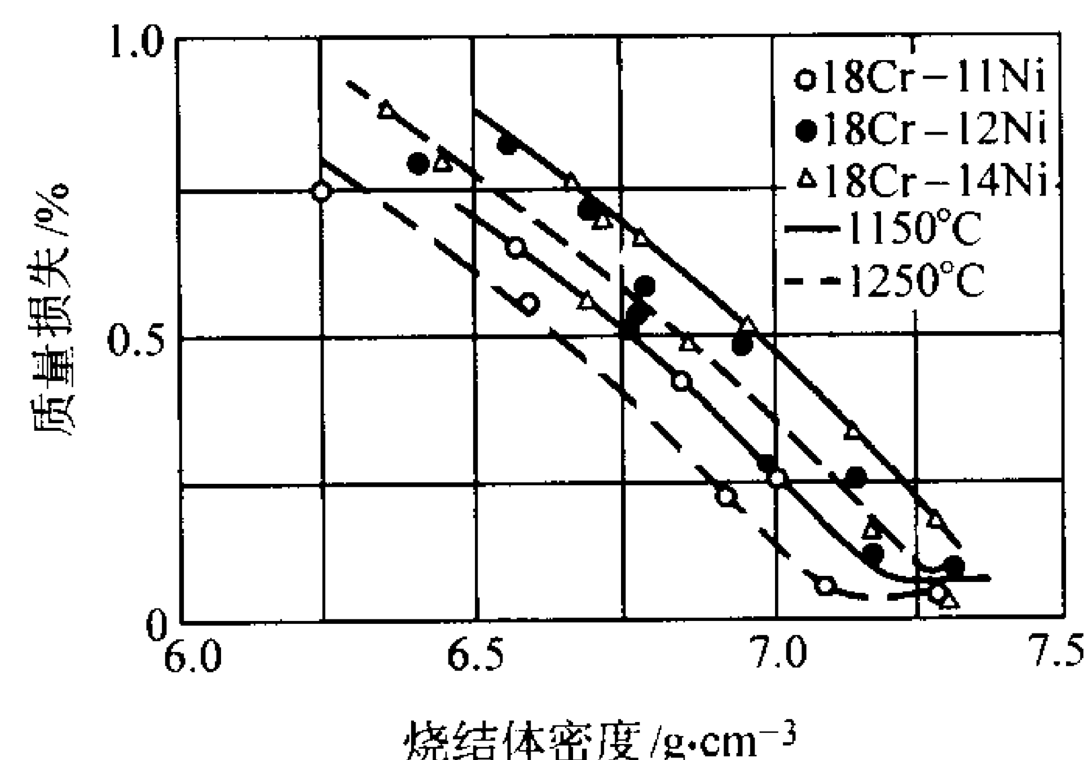


图 6.5-45　在 40% HNO_3 溶液中浸泡 3 种奥氏体不锈钢的烧结密度与重量损失的关系

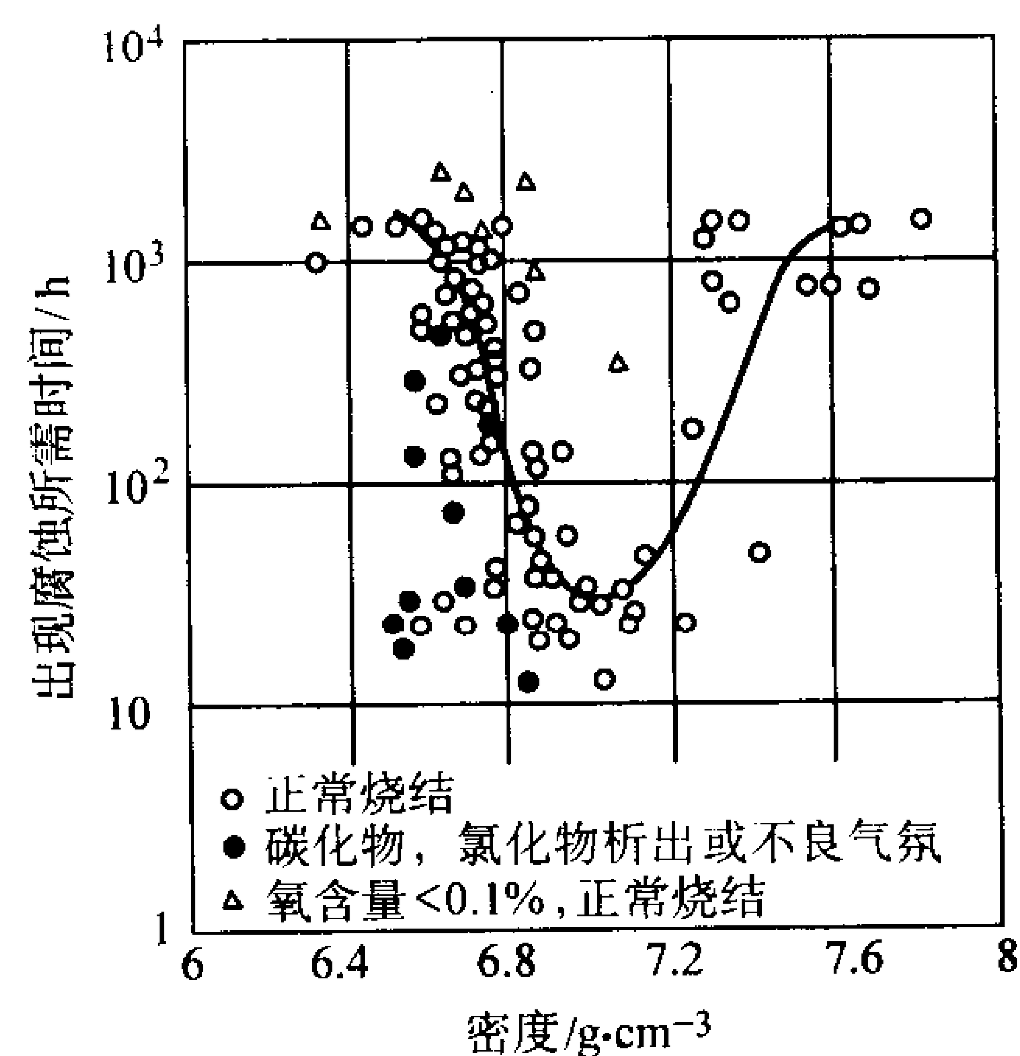


图 6.5-46　烧结 316L 不锈钢烧结件密度对耐蚀性的影响

现已查明，锻造不锈钢裂隙纵横比（宽度与长度之比）是建立裂隙腐蚀的重要参数。裂隙间隙窄时裂隙腐蚀起始深度浅，而裂隙间隙宽时裂隙腐蚀起始深度深。因此，窄而且

长的裂隙很可能是裂隙腐蚀的起始点。在烧结不锈钢中，材料的固有多孔性质为电解液提供了窄而曲折的路径，有助产生裂隙腐蚀起始和扩展。调整工艺参数以消除对裂隙腐蚀敏感的孔隙形貌，则有可能阻止裂隙腐蚀的起始。改变烧结不锈钢对裂隙腐蚀敏感性的另一种方法是改变合金化学组成。通过改变合金组成，影响裂隙中的水解反应，由此阻止裂隙腐蚀起始。317L与SS100合金的耐裂隙腐蚀性提高，是由于它们的钼含量较高所致。但也应看到，添加钼并不能使这些合金免除裂隙腐蚀，因为当裂隙纵横比很大时，裂隙腐蚀有可能在中性环境中起始，所以，添加钼只是使裂隙腐蚀起始变得更加困难一些而已。

(7) 提高烧结不锈钢耐蚀性的途径

有许多方法可用来提高烧结不锈钢的耐蚀性。一些方法只是改变开孔的数目，另一些方法则旨在减少开孔数目并提高合金钝性。提高耐蚀性的途径有滚筒中磨光、研磨、喷丸、钝化处理、液相烧结、两次压制/两次烧结，添加铜、锡、贵金属合金元素等。

一些研究者研究了几种后续处理对粉末冶金316L不锈钢在0.1 N NaCl/0.4 N $NaClO_4$ 溶液中（ASTM B 627）的阳极极化行为的影响。如图6.5-47所示，滚筒中磨光很容易腻死孔隙，不利于提高耐蚀性；复压/精整在合金表面产生残余应力，可促进腐蚀；磨削、车削与喷丸可封闭表面孔隙，因而提高耐蚀性；热钝化与化学钝化可改变钝化膜的厚度与组成，因而可提高耐蚀性。在325～500℃ 30 min热钝化，也有望提高烧结316L不锈钢暴露于1 N H_2SO_4 溶液中的钝性与耐蚀性。

两次压制/两次烧结虽然成本高，但可封闭孔隙，显著降低开孔数量，使两次压制/两次烧结的材料在酸性腐蚀液中的阳极极化行为类似于锻造材料。当采用两次压制/两次烧结工艺时，标称组成的粉末冶金316不锈钢合金的钝化程度几乎与锻造不锈钢一样。另一个更彻底的降低或消除粉末冶金材料开孔的方法，是液相烧结。业已发现，B、NiB、BN、CrB等烧结添加剂，可以有效生成致密显微结构，提高耐蚀性。遗憾的是，敏化显微结构是液相烧结的副产品，因而需要认真开发不锈钢液相烧结添加剂，以便制造对晶间腐蚀不敏感的致密合金。注射成形工艺也有望提高致密粉末冶金合气的耐蚀性。注射成形粉末冶金压坯的密度为锻造材料密度的96%～97%，耐蚀性可与锻造材料相比。

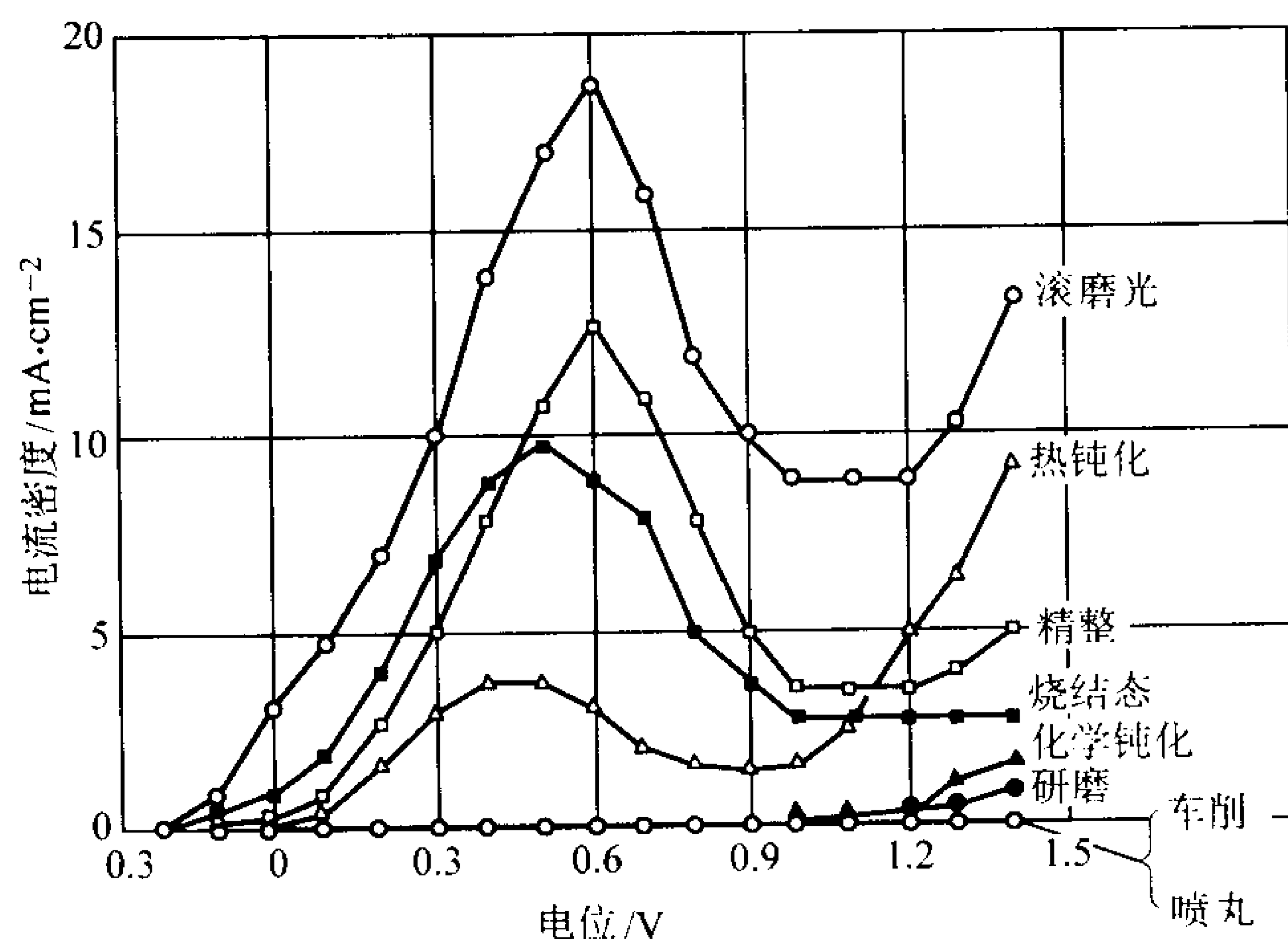


图6.5-47 不同表面精加工的316 L不锈钢在0.1 N NaCl/0.4 N $NaClO_4$ 溶液中的阳极电位动力学极化曲线

许多合金添加剂或熔渗剂可提高粉末冶金不锈钢的钝性。最常用的添加剂是铜与锡。粉末冶金316L与304L合金，用铜或青铜熔渗后，可提高在沸腾与室温酸溶液中的耐蚀性（见图6.5-48）。如图所示，在室温酸溶液中，青铜与铜熔浸剂具有相似的效果，而在沸腾酸中，青铜熔渗剂的效果最好。耐蚀性的提高，是由于消除了开孔连通孔隙度及合金化的作用所致。

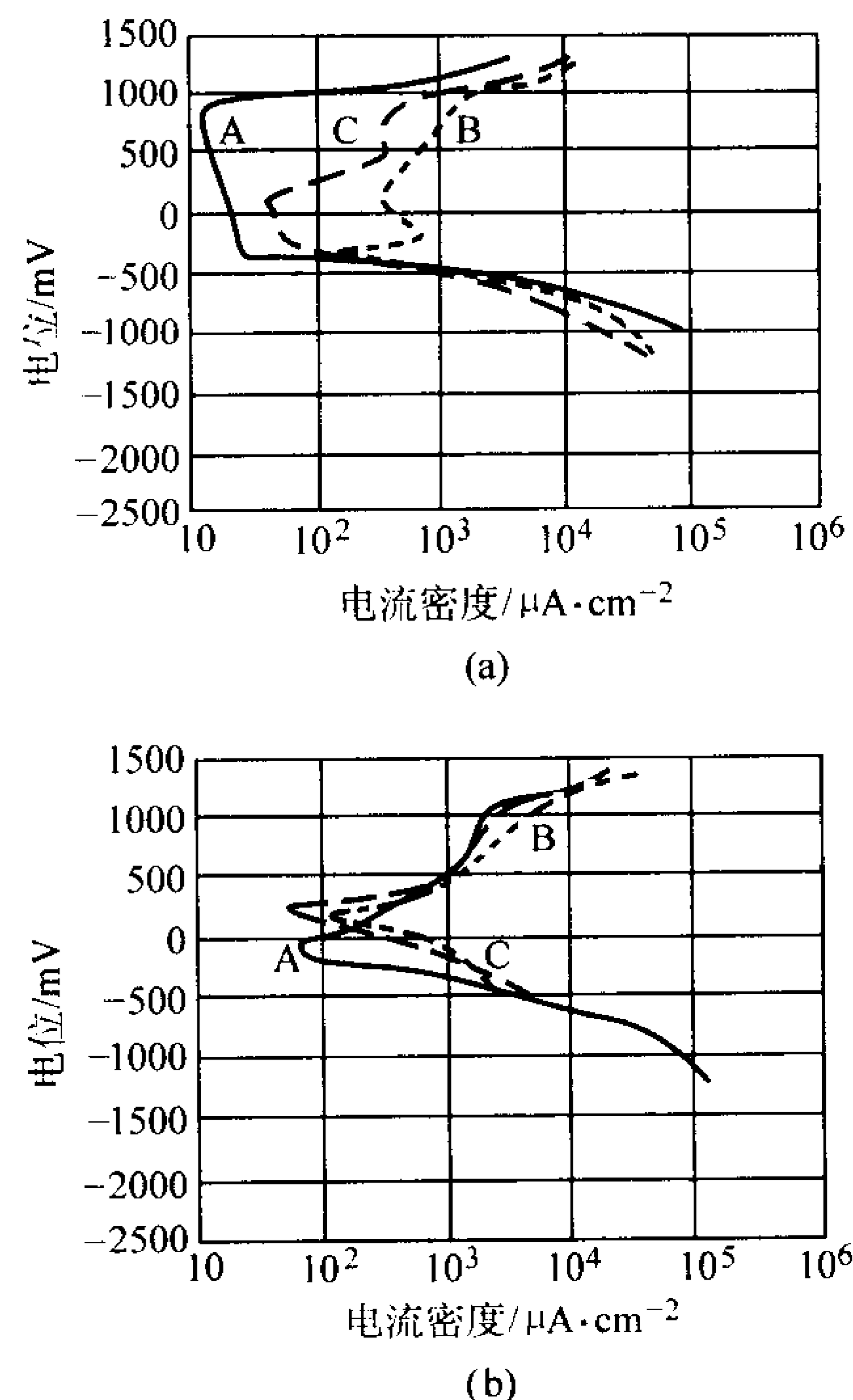


图6.5-48 试样在1 N H_2SO_4 溶液中的电位动力学极化曲线

（扫描速率：1 mV/s）

(a) A—锻造316不锈钢板；B—热压烧结不锈钢；C—热压后烧结不锈钢，含0.25%（质量分数）(b) A—热压后烧结不锈钢，含1%（质量分数）Cu；B—热压后烧结不锈钢，含3%（质量分数）Cu；C—热压后烧结不锈钢，含5%（质量分数）Cu

4.4 粉末冶金高温合金

粉末冶金高温合金的开发始于20世纪60年代，当时航空航天工业正寻找高温合金，以提高发动机的工作温度与燃料效率。

降低高温合金生产成本是开发粉末冶金工艺的最初主要目的。后来，粉末冶金工艺的特殊优点引起人们极大关注，如可采用更复杂与体积分数更大的弥散体；降低偏析；提高加工性能；降低粉末致密化成本，特别是降低氧化物弥散增强高温合金的成本等。目前正加速开发快速凝固技术。

(1) 粉末冶金高温合金的应用

粉末冶金高温合金主要用于涡轮发动机及其他航空航天飞机零件。另外，应用还涉及核反应堆、热交换器、炉子、含硫气井设备及其他高温场合。

(2) 粉末冶金高温合金的制造

制造动力学性能可靠的粉末冶金高温合金的重要先决条件，是采用清洁粉末。深入细致的工作花在了签定与控制有关不洁粉末的问题上。目前，氩气与真空雾化以及旋转电极雾化，适于制造低氧含量、低度污染的粉末。所谓原颗粒边界问题（即在原颗粒边界上存在的碳化物偏析问题），是通过开发低碳合金解决的。用特殊设备去除陶瓷颗粒与夹杂氩气的颗粒。

热等静压与等温锻造是粉末冶金高温合金常用的粉末固结技术，这两种粉末冶金方法都可以制造近终形零件，提高材料利用率，降低切削加工成本。粉末冶金锻造由于初熔温度较高而发挥了其良好的可锻性，并减小了粉末冶金材料的

晶粒度。热挤压可得到很细的晶粒度，提高热延性与超塑性。

通过控制粉末固结方法可以达到高温合金不同应用所需的晶粒度。中等温度（低于700℃）的应用采用细晶粒度材料较为合适，因为这时材料具有较高强度与延性。可是对高温叶片应用来说，大晶粒度材料可提供优良的蠕变强度，这是由于降低晶界滑移所致。氧化物弥散强化合金的晶粒粗化，是在固结后通过特殊热处理达到的。

（3）化学组成与性能

表6.5-40列出几种粉末冶金高温合金的组成。许多合金与铸造合金成分相同，但加工工艺则类似于锻造合金。重要的粉末冶金高温合金IN－100、Rene′95和Astroloy，通过降低碳含量和添加稳定的碳化物形成剂，以消除原颗粒边界碳化物。为便于使用热等静压，合金成分作了修改，以便加大 γ' 固溶相线温度与固相线温度之间的温度间隔。

表6.5-40　几种粉末冶金高温合金的名义组成（质量分数）　%

合　金	C	Cr	Mo	W	Ta	Ti	Nb	Co	Al	Hf	Zr	B	Ni	Fe	V	C_2O_3
IN－100	0.07	12.5	3.2	—	—	4.3	—	18.5	5.0	—	0.04	0.02	余量	—	0.75	—
Rene′95	0.07	13.0	3.5	3.5	—	2.5	3.5	8.0	3.5	—	0.05	0.01	余量	—	—	—
MERL76	0.02	12.4	3.2	—	—	4.3	1.4	18.5	5.0	0.4	0.06	0.02	余量	—	—	—
AF115	0.05	10.5	2.8	6.0	—	3.9	1.7	15.0	3.8	2.0	—	—	余量	—	—	—
PA101	0.1	12.5	—	4.0	4.0	4.0	—	9.0	3.5	1.0	—	—	余量	—	—	—
低碳 Astroloy	0.04	15.0	5.0	—	—	3.5	—	17.0	4.0	—	0.4	0.025	余量	—	—	—
MA754	0.05	20.0	—	—	—	0.5	—	—	0.3	—	—	—	余量	—	—	0.6
MA956	—	20.0	—	—	—	0.5	—	—	4.5	—	—	—	—	余量	—	0.5
MA6 000	0.05	15.0	2.0	4.0	2.0	2.5	—	—	4.5	—	0.15	0.01	余量	—	—	1.1
Stellite 31	0.5	25.5	—	7.5	—	—	—	余量	—	—	—	—	10.5	2.0	—	—

（4）氧化

镍基、钴基与铁基高温合金利用铝或铬的选择氧化获得耐氧化性。根据所提供的氧化物保护膜的组成，这些合金常称为 Al_2O_3 或 Cr_2O_3 形成物。合金组成、表面状况、气体环境与氧化物膜裂纹，都影响选择氧化过程。

交变氧化会引起 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 保护膜破裂与剥落。保护膜再生实际上将消耗铬与铝。在给定条件下，高温合金 Al_2O_3 或 Cr_2O_3 形成物的作用时间长，是很重要的，因为其后出现的氧化物，都不太起保护作用。

许多研究已证实，弥散氧化物对抗氧化性具有好的作用。氧化物弥散强化合金的氧化速率较低，是由于弥散氧化物减少形成连续 Cr_2O_3 保护膜所需时间所致。

（5）热腐蚀

对高温合金提出耐热腐蚀性要求，是因使用含钠与硫的燃料引起的。这种燃料燃烧后的气体，常使高温合金表面上留下钠、钙、镁或钾等的硫酸盐或氯化物沉积物。如果它们是液体，则产生的腐蚀将特别严重。燃气轮机、锅炉管道、锻烧炉等可出现热腐蚀。高温合金的热腐蚀分为两个阶段：慢速起始阶段与性能迅速下降的扩展阶段。在起始阶段结束后，开始过度腐蚀，故此时应停止使用高温合金并将其取出。影响起始阶段长短的因素有合金成分，合金制造条件，气体成分与速度，沉积物组成与物理状态、沉积量、温度、温度变化周期，腐蚀以及试样几何形状等。

当保护膜溶入液态沉积物时，即发生熔融反应时，可出现其他碱性或酸性非保护性反应产物。在沉积物或金属中可累积的组分，也可引起扩展，形成非保护层，氯与硫就起这样的作用。硫引起的热腐蚀叫硫化。

编写：亓家钟（钢铁研究总院）

第6章 粉末冶金材料标准与材料性能测试方法标准要点

我国加入世贸组织后，进出口关税的门槛降低了，虽然有利于我国生产成本较低产品的出口，但进入国际市场的无形技术壁垒即技术标准与知识产权，却日益凸显。

在现代工业生产中，使用的材料、元件、工具、生产工艺、试验方法与计量仪器，以及管理、服务等都有严格的技术规范。不遵守这些技术规范，就生产不出符合一定技术标准的工业产品。

制订粉末冶金材料标准的目的是，为粉末冶金零件与制品使用方的设计提供依据，为材料工程师提供制订粉末冶金零件与制品材料的技术条件，消除粉末冶金零件与制品生产方与使用方的争执，并有助于粉末冶金零件与制品使用方对其具体产品选择合适材料。

在国际市场竞争中，除关税外，实施国际技术标准的能力实质上是另外一个潜在的森严壁垒。粉末冶金零件生产企业通过执行国际标准，不仅能弄清楚和产品使用性能相关的问题，而且通过实施诸如 ISO 9000 系列标准，还能明了与质量相关的问题，以及生产对环境的影响（ISO 14000）。对于供应全球的，在使用性能、价格及环保意识都极为重要的汽车工业的粉末冶金零件生产企业，这些都是特别重要的。

随着全球经济一体化的加快，粉末冶金材料标准与粉末冶金材料试验方法标准都日趋同于 ISO 标准。为此，在这一章介绍 ISO 5755：2000（E）《烧结金属材料—规范》及关于材料性能测方法 ISO 标准共 15 项。本章介绍的内容仅供工作时参考。

1 ISO 5755：2000（E）烧结金属材料规范（GB/T 19076—2003）

（1）范围

本国际标准规定用于制造轴承和结构零件的烧结金属材料的化学成分和物理－力学性能。

选择粉末冶金材料，应该注意的是，其性能不仅取决于化学成分和密度，而且取决于制造工艺。特定用途的烧结材料，其性能不一定和用于其他工况的锻、铸造材料的性能相同，因此，建议需方和可能的生产厂家联系。

（2）取样

取样应参照相关国际标准。

（3）标准中性能的试验方法

1）化学分析　只要可能，或有异议时，化学分析方法应按相应国际标准的规定进行。若无相应国际标准，则应在询价与订货时由供需双方商定分析方法。

2）开孔孔隙度　按 ISO 2738（GB/T 5164）测定。

3）径向压溃强度　按 ISO 2739（GB/T 6804）测定。

4）极限抗拉强度　按 ISO 2740（GB/T 7963）和 ISO 6892（GB/T 7964）测定。

5）抗拉屈服强度　按 ISO 2740（GB/T 7963）和 ISO 6892（GB/T 7964）测定。

6）力学性能

① 抗拉性能　标准值用 ISO 2740（GB/T 7963）规定制造的压制与烧结试样，按 ISO 6892（GB/T 7964）测定。对于热处理的材料，抗拉强度与屈服强度大致相等，在这种场合规定为用 ISO 2740（GB/T 7963）切削加工的试样测定的。

② 径向压溃强度　按 ISO 2739（GB/T 6804）测定，试样的壁厚应在 ISO 2795（GB/T 2685～GB/T 2687）规定的范围内。超出这个范围的试样，测定的径向压溃强度值会有差异，应由供需双方协商。

（4）规范

化学成分和力学性能见表 6.6-1～表 6.6-11。

含浸液体润滑剂的轴承材料的液体润滑剂含量，应不小于测定的开孔孔隙度的 90%。

表 6.6-1　轴承用材料：铁、铁－铜、铁－青铜、铁－碳－石墨

参数	符号	单位	铁		铁－铜		铁－青铜①				铁－碳－石墨①		备注
			牌号②		牌号②		牌号②				牌号②		
			－F－00－K170	－F－00－K220	－F－00C2－K200	－F－00C2－K250	－F－03C36T－K90	－F－03C36T－K120	－F－03C45T－K70	－F－03C45T－K100	－F－03G3－K70	－F－03G3－K80	
化学成分													标准值
$C_{化合}$③		%	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
Cu		%	—	~	1～4	1～4	34～38	34～38	43～47	43～47	—	—	
Fe		%	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	
Sn		%	—	—	—	—	3.5～4.5	3.5～4.5	4.5～5.5	4.5～5.5	—	—	
石墨		%	—	—	—	—	0.3～1.0	0.3～1.0	<1.0	<1.0	2.0～3.5	2.0～3.5	
其它元素总和（max）		%	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
开孔孔隙度	P	%	22	17	22	17	24	19	24	19	20	13	
径向压溃强度（min）	K	MPa	170	220	200	250	90～265	120～345	70～245	100～310	70～175	80～210	
密度（干态）	ρ	g/cm^3	5.8	6.2	5.8	6.2	5.6	6.0	5.6	6.0			参考值
线膨胀系数		$10^{-6}K^{-1}$	12	12	12	12	14	14	14	14	12	12	

① 所给出径向压溃强度值的范围表明化合碳和游离石墨之间须保持平衡。

② 所有材料可浸渍润滑剂。

③ 仅铁相中的。

表 6.6-2 轴承用青铜、青铜-石墨材料

参数	符号	单位	青铜			青铜-石墨			备注
			牌号[1]			牌号[1]			
			-C-T10-K110	-C-T10-K140	-C-T10-K180	-C-T10G-K90	-C-T10G-K120	-C-T10G-K160	
化学成分									
Cu		%	余量	余量	余量	余量	余量	余量	标准值
Sn		%	8.5~11.0	8.5~11.0	8.5~11.0	8.5~11.0	8.5~11.0	8.5~11.0	
石墨		%	—	—	—	0.5~2.0	0.5~2.0	0.5~2.0	
其他元素总和(max)		%	2	2	2	2	2	2	
开孔孔隙度	P		27	22	15	27	22	17	
径向压溃强度(min)	K	MPa	110	140	180	90	120	160	
密度(干态)	ρ	g/cm^3	6.1	6.6	7.0	5.9	6.4	6.8	参考值
线膨胀系数		$10^{-6}K^{-1}$	18	18	18	18	18	18	

① 所有材料都能浸润滑剂。

表 6.6-3 结构零件用铁基材料:铁与碳钢

参数	符号	单位	铁			碳钢								备注
			牌号			牌号								
			-F-00-100	-F-00-120	-F-00-140	-F-05-140	-F-05-170	-F-05-340H[1]	-F-05-480H[1]	-F-08-210	-F-08-240	-F-08-450H[2]	-F-08-550H[2]	
化学成分														
$C_{化合}$		%	<0.3	<0.3	<0.3	0.3~0.6	0.3~0.6	0.3~0.6	0.3~0.6	0.6~0.9	0.6~0.9	0.6~0.9	0.6~0.9	标准值
Cu		%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Fe		%	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	
其他元素总和(max)		%	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
抗拉屈服强度(min)	$R_{p0.2}$	MPa	100	120	140	140	170	③	③	210	240	③	③	
极限抗拉强度(min)	R_m	MPa						340	480			450	550	
表观硬度		HV5	62	75	85	90	120	280HV10	300HV10	120	140	320HV10	360HV10	参考值
		洛氏	60HRF	70HRF	80HRF	40HRB	60HRB	20HRC	25HRC	60HRB	70HRB	28HRC	33HRC	
密度	ρ	g/cm^3	6.7	7.0	7.3	6.6	7.0	6.6	7.0	6.6	7.0	6.6	7.0	
抗拉强度	R_m	MPa	170	210	260	220	275	410	550	290	390	520	620	
抗拉屈服强度	$R_{p0.2}$	MPa	120	150	170	160	200	③	③	240	260	③	③	
伸长率	A_{25}	%	3	4	7	1	2	nm[4]	nm[4]	1	1	nm[4]	nm[4]	
杨氏模量		GPa	120	140	160	115	140	115	140	115	140	115	140	
泊松比			0.25	0.27	0.28	0.25	0.27	0.25	0.27	0.25	0.27	0.25	0.27	
无缺口夏比冲击功		J	8	24	47	5	8	4	5	5	7	5	7	
压缩屈服强度(0.1%)		MPa	120	125	130	210	225	300	420	290	290	400	550	
横向断裂强度		MPa	340	500	660	440	550	720	970	510	690	790	950	
疲劳极限90%存活率[5]		MPa	65	80	100	80	105	160	220	120	170	210	260	

① 在850℃,于0.5%的碳势保护气氛中加热30 min进行奥氏体化后油淬火,再在180℃回火1 h。

② 在850℃,于0.8%的碳势保护气氛中加热30 min进行奥氏体化后油淬火,再在180℃回火1 h。

③ 经过热处理的材料,抗拉屈服强度和极限抗拉强度近似相等。

④ nm=没有测量。

⑤ 由旋转弯曲试验测定的存活率为90%的疲劳耐久极限,试样按ISO 3928切削加工。

表 6.6-4　结构零件用铁基材料：铜钢和铜－碳钢

参数	符号	单位	铜钢		铜－碳钢								备注
			代号		代号								
			－F－00C2－140	－F－00C2－175	－F－05C2－270	－F－05C2－300	－F－05C2－500H①	－F－05C2－620H①	－F－08C2－350	－F－08C2－390	－F－08C2－500H②	－F－08C2－620H②	
化学成分													标准值
$C_{化合}$		%	<0.3	<0.3	0.3～0.6	0.3～0.6	0.3～0.6	0.3～0.6	0.6～0.9	0.6～0.9	0.6～0.9	0.6～0.9	
Cu		%	1.5～2.5	1.5～2.5	1.5～2.5	1.5～2.5	1.5～2.5	1.5～2.5	1.5～2.5	1.5～2.5	1.5～2.5	1.5～2.5	
Fe		%	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	
其他元素总和（max）		%	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
抗拉屈服强度（min）	$R_{p0.2}$	MPa	140	175	270	300	③	③	350	390	③	③	
极限抗拉强度（min）	R_m	MPa					500	620			500	620	
表观硬度		HV5	70	90	115	150	310HV10	390HV10	140	165	360HV10	430HV10	参考值
		洛氏	26HRB	39HRB	57HRB	68HRB	27HRC	36HRC	70HRB	78HRB	33HRC	40HRC	
密度	ρ	g/cm^3	6.6	7.0	6.6	7.0	6.6	7.0	6.6	7.0	6.6	7.0	
抗拉强度	R_m	MPa	210	235	325	390	580	690	390	480	570	690	
抗拉屈服强度	$R_{p0.2}$	MPa	180	205	300	330	③	③	360	420	③	③	
伸长率	A_{25}	%	2	3	nm④	1	nm④	nm④	nm④	nm④	nm④	nm④	
杨氏模量		GPa	115	140	115	140	115	140	115	140	115	140	
泊松比			0.25	0.27	0.25	0.27	0.25	0.27	0.25	0.27	0.25	0.27	
无缺口夏比冲击功		J	7	8	7	10	5	7	7	8	6	6	
压缩屈服强度(0.1%)		MPa	160	185	380	400	560	660	450	480	560	690	
横向断裂强度		MPa	390	445	620	760	800	930	800	980	830	1 000	
疲劳极限 90%存活率⑤		MPa	80	89	130	200	220	260	150	200	230	270	
疲劳极限 50%存活率⑥		MPa			110	160			120	150			

注：这些材料可通过加入添加剂提高可切削性，但表中所列性能不变。

① 在 850℃，于 0.5%的碳势保护气氛中加热 30 min 进行奥氏体化后油淬火，再在 180℃回火 1 h。

② 在 850℃，于 0.8%的碳势保护气氛中加热 30 min 进行奥氏体化后油淬火，再在 180℃回火 1 h。

③ 经过热处理的材料，抗拉屈服强度和极限抗拉强度近似相等。

④ nm＝没有测量。

⑤ 由旋转弯曲试验测定的存活率为 90%的疲劳耐久极限，试样按 ISO 3928 切削加工。

⑥ 根据四点平面弯曲试验测定的存活率为 50%的疲劳耐久极限，试样按 ISO 3928 制造，不经切削加工。

表 6.6-5　结构零件用铁基材料：磷钢

参数	符号	单位	磷钢①		磷－碳钢		铜－磷钢		铜－磷－碳钢		备注
			代号		代号		代号		代号		
			－F－00P05－180	－F－00P05－210	－F－00P05－270	－F－00P05－320	－F－00C2P－260	－F－00C2P－300	－F－05C2P－320	－F－05C2P－380	
化学成分											标准值
$C_{化合}$		%	<0.1	<0.1	0.3～0.6	0.3～0.6	<0.3	<0.3	0.3～0.6	0.3～0.6	
Cu		%	～	—	—	—	1.5～2.5	1.5～2.5	1.5～2.5	1.5～2.5	
P		%	0.40～0.5	0.40～0.50	0.40～0.50	0.40～0.50	0.40～0.50	0.40～0.50	0.40～0.50	0.40～0.50	
Fe		%	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	
其他元素总和（max）		%	2	2	2	2	2	2	2	2	
抗拉屈服强度（min）	$R_{p0.2}$	MPa	180	210	270	320	260	300	320	380	
表观硬度		HV5	70	120	130	150	120	140	140	160	参考值
		洛氏	40HRB	60HRB	65HRB	72HRB	60HRB	69HRB	69HRB	74HRB	
密度	ρ	g/cm^3	6.6	7.0	6.6	7.0	6.6	7.0	6.6	7.0	
抗拉强度	R_m	MPa	300	400	400	480	400	500	450	550	
抗拉屈服强度	$R_{p0.2}$	MPa	210	240	305	365	300	340	360	400	
伸长率	A_{25}	%	4	9	3	5	3	6	2	3	
杨氏模量		GPa	115	140	115	140	115	140	115	140	
泊松比			0.25	0.27	0.25	0.27	0.25	0.27	0.25	0.27	
无缺口夏比冲击功		J	18	30	9	15					
横向断裂强度		MPa	600	900	700	1 000			820	1 120	
疲劳极限 50%存活率②		MPa	110	140	140	175	130	160	150	180	

① 这些材料用于磁性用途时，事先应向供应商咨询。一些粉末冶金软磁材料在 IEC 60404－8－9 中已标准化。

② 根据四点平面弯曲试验测定的存活率为 50%的疲劳耐久极限，试样按 ISO 3928 制造，不经切削加工。

表 6.6-6 结构零件用铁基材料：镍钢

参数	符号	单位	镍钢											备注
			代号											
			-F-05N2-140	-F-05N2-180	-F-05N2-550H①	-F-05N2-800H①	-F-08N2-260	-F-08N2-600H②	-F-08N2-900H②	-F-05N4-180	-F-05N4-240	-F-05N4-600H①	-F-05N4-900H①	
化学成分：$C_{化合}$		%	0.3~0.6	0.3~0.6	0.3~0.6	0.3~0.6	0.6~0.9	0.6~0.9	0.6~0.9	0.3~0.6	0.3~0.6	0.3~0.6	0.3~0.6	标准值
Ni		%	1.5~2.5	1.5~2.5	1.5~2.5	1.5~2.5	1.5~2.5	1.5~2.5	1.5~2.5	3.5~4.5	3.5~4.5	3.5~4.5	3.5~4.5	
Fe		%	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	
其他元素总和（max）		%	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
抗拉屈服强度（min）	$R_{p0.2}$	MPa	140	180	③	③	260	③	③	180	240	③	③	
极限抗拉强度（min）	R_m	MPa			550	800		600	900			600	900	
表观硬度		HV5	80	140	330HV10	350HV10	160	350HV10	380HV10	107	145	270HV10	350HV10	参考值
		洛氏	44HRB	62HRB	23HRC	31HRC	74HRB	26HRC	35HRC	53HRB	71HRC	21HRC	31HRC	
密度	ρ	g/cm^3	6.6	7.0	6.6	7.0	7.0	6.7	7.0	6.6	7.0	6.6	7.0	
抗拉强度	R_m	MPa	280	360	620	900	430	620	1 000	285	410	610	930	
抗拉屈服强度	$R_{p0.2}$	MPa	170	220	③	③	300	③	③	220	280	③	③	
伸长率	A_{25}	%	1.5	2.5	nm④	nm④	1.5	nm④	nm④	1.0	3.0	nm④	nm④	
弹性模量		GPa	115	140	115	140	140	120	140	115	140	115	140	
泊松比			0.25	0.27	0.25	0.27	0.27	0.25	0.27	0.25	0.27	0.25	0.27	
无缺口夏比冲击功		J	8	20	5	7	15	5	7	8	20	6	9	
压缩屈服强度(0.1%)		MPa	230	270	530	650	350	680	940	240	280	510	710	
横向断裂强度		MPa	450	740	830	1 200	800	830	1 280	500	830	860	1 380	
疲劳极限 90% 存活率⑤		MPa	100	130	180	260	150	200	320	120	150	190	290	

① 在850℃，于0.5%的碳势保护气氛中加热 30 min 进行奥氏体化后油淬火，再在260℃回火 1 h。
② 在850℃，于0.8%的碳势保护气氛中加热 30 min 进行奥氏体化后油淬火，再在260℃回火 1 h。
③ 经过热处理的材料，抗拉屈服强度和极限抗拉强度近似相等。
④ nm = 没有测量。
⑤ 由旋转弯曲试验测定的存活率为90%的疲劳耐久极限，试样按 ISO 3928 切削加工。

表 6.6-7 结构零件用铁基材料：扩散合金化镍-铜-钼钢

参数	符号	单位	镍-铜-钼钢①										备注
			代号										
			-FD-05N2C-360	-FD-05N2C-400	-FD-05N2C-440	-FD-05N2C-950H②	-FD-05N2C-1100H②	-FD-05N4C-400	-FD-05N4C-420②	-FD-05N4C-450	-FD-05N4C-930H②	-FD-05N4C-1100H②	
化学成分：$C_{化合}$		%	0.3~0.6	0.3~0.6	0.3~0.6	0.3~0.6	0.3~0.6	0.3~0.6	0.3~0.6	0.3~0.6	0.3~0.6	0.3~0.6	标准值
Ni		%	1.5~2.0	1.5~2.0	1.5~2.0	1.5~2.0	1.5~2.0	3.5~4.5	3.5~4.5	3.5~4.5	3.5~4.5	3.5~4.5	
Cu		%	1.0~2.0	1.0~2.0	1.0~2.0	1.0~2.0	1.0~2.0	1.0~2.0	1.0~2.0	1.0~2.0	1.0~2.0	1.0~2.0	
Mo		%	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	
Fe		%	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	
其他元素总和（max）		%	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
抗拉屈服强度（min）	$R_{p0.2}$	MPa	360	400	440	③	③	400	420	450	③	③	
极限抗拉强度（min）	R_m	MPa				950	1 100				930	1 100	
表观硬度		HV5	155	180	210	400HV10	480HV10	170	200	230HV10	390HV10	460HV10	参考值
		洛氏	73HRB	80HRB	86HRB	37HRC	45HRC	82HRB	86HRB	92HRB	36HRC	43HRC	
密度	ρ	g/cm^3	6.9	7.1	7.4	7.1	7.4	6.9	7.1	7.4	7.1	7.4	
抗拉强度④	R_m	MPa	540	590	680	1 020	1 170	650	750	875	1 000	1 170	
抗拉屈服强度④	$R_{p0.2}$	MPa	390	420	460	③	③	440	460	485	③	③	
伸长率	A_{25}	%	2	3	4	nm⑤	nm⑤	1	2	3	nm⑤	nm⑤	
弹性模量		GPa	135	150	170	150	170	135	150	170	150	170	
泊松比			0.27	0.27	0.28	0.27	0.28	0.27	0.27	0.28	0.27	0.28	
无缺口夏比冲击功		J	14	22	38	11	15	21	28	39	10	15	
压缩屈服强度(0.1%)		MPa	350	380	430	1 170	1 380	410	440	510	1 060	1 240	
横向断裂强度		MPa	1 040	1 200	1 450	1 420	1 650	1 220	1 380	1 630	1 420	1 650	
疲劳极限 90% 存活率⑥		MPa	190	220	260	400	490	200	240	290	350	410	
疲劳极限 50% 存活率⑦		MPa	170	200	240	380	—	190	220	260	—	—	

① 这些材料是由扩散合金化粉末与石墨粉的混合粉制成的。
② 在850℃，于0.5%的碳势保护气氛中加热 30 min 进行奥氏体化后油淬火，再在180℃回火 1 h。
③ 经过热处理的材料抗拉屈服强度和极限抗拉强度值大致相等。
④ 性能是按 ISO 2740 制得的试样经压制、烧结及热处理后（不进行切削加工）测定的。
⑤ nm = 没有测量。
⑥ 由旋转弯曲试验测定的存活率为90%的疲劳耐久极限，试样按 ISO 3928 切削加工。
⑦ 根据四点平面弯曲试验测定的存活率为50%的疲劳耐久极限，试样按 ISO 3928 制造，非切削加工试样。

表 6.6-8　结构零件用铁基材料：预合金化镍－钼－锰钢

参数	符号	单位	镍－钼－锰钢①						备注
			代号						
			－FL－05M07N－620H②③	－FL－05M07N－830H②③	－FL－05M1－940H③④	－FL－05M1－1120H③④	－FL－05N2M－650H③⑤	－FL－05N2M－860H③⑤	
化学成分：$C_{化合}$		%	0.4～0.7	0.4～0.7	0.4～0.7	0.4～0.7	0.4～0.7	0.4～0.7	标准值
Ni		%	0.4～0.5	0.4～0.5	～	～	1.75～1.90	1.75～1.90	
Mo		%	0.55～0.85	0.55～0.85	0.75～0.95	0.75～0.95	0.50～0.85	0.50～0.85	
Mn		%	0.2～0.5	0.2～0.5	0.10～0.25	0.10～0.25	0.1～0.6	0.1～0.6	
Fe		%	余量	余量	余量	余量	余量	余量	
其它元素总和（max）		%	2	2	2	2	2	2	
抗拉屈服强度（min）	$R_{p0.2}$	MPa	⑥	⑥	⑥	⑥	⑥	⑥	
极限抗拉强度（min）	R_m	MPa	620	830	940	1 120	650	860	
表观硬度		HV10	340	380	350	380	320	380	参考值
		洛氏	30HRC	36HRC	32HRC	36HRC	28HRC	35HRC	
密度	ρ	g/cm^3	6.7	7.0	7.0	7.2	6.7	7.0	
抗拉强度⑦	R_m	MPa	690	900	1 020	1 190	720	930	
伸长率⑦	A_{25}	%	nm⑧	nm⑧	nm⑧	nm⑧	nm⑧	nm⑧	
弹性模量		GPa	120	140	140	155	120	140	
泊松比			0.25	0.27	0.27	0.27	0.25	0.27	
无缺口夏比冲击功		J	8	11	10	15	7	12	
压缩屈服强度(0.1%)		MPa	650	970	1 140	1 270	750	1 000	
横向断裂强度		MPa	1 020	1 280	1 480	1 750	1 100	1 390	
疲劳极限 90%存活率⑨		MPa	240	300	310	360	250	330	

① 这些材料是由预合金化粉末与石墨粉的混合粉制成的。
② 预合金基粉末的名义成分是：0.45%Ni，0.7%Mo，0.35%Mn，Fe 余量。
③ 在 850℃，于 0.6%的碳势保护气氛中加热 30 min 奥氏体化后油淬火，再在 180℃回火 1 h。
④ 预合金基粉末名义成分：0.85%Mo，0.2%Mn，余量 Fe。
⑤ 预合金基粉末名义成分：1.8%Ni，0.7%Mo，0.3%Mn，余量 Fe。
⑥ 经热处理材料的抗拉屈服强度和极限抗拉强度值近似相等。
⑦ 热处理态的拉伸性能是由按 ISO 2740 切削加工试样测定的。
⑧ nm＝没有测量。
⑨ 由旋转弯曲试验测定的存活率为 90%的疲劳耐久极限，试样按 ISO 3928 切削加工。

表 6.6-9　结构零件用铁基材料：铜或铜合金熔渗钢

参数	符号	单位	渗铜钢				备注
			代号				
			－FX－08C10－340	－FX－08C10－760H①	－FX－08C20－410	－FX－08C20－620H①	
化学成分：$C_{化合}$②		%	0.6～0.9	0.6～0.9	0.6～0.9	0.6～0.9	标准值
Cu		%	8～15	8～15	15～25	15～25	
Fe		%	余量	余量	余量	余量	
其它元素总和（max）		%	2	2	2	2	
抗拉屈服强度（min）	$R_{p0.2}$	MPa	340	③	410	③	
极限抗拉强度（min）	R_m	MPa		760		620	
表观硬度		HV5	210	460HV10	210	390HV10	参考值
		洛氏	89HRB	43HRC	90HRB	36HRC	
密度	ρ	g/cm^3	7.3	7.3	7.3	7.3	
抗拉强度	R_m	MPa	600	830	550	690	
抗拉屈服强度	$R_{p0.2}$	MPa	410	③	480	③	
伸长率	A_{25}	%	3	nm④	1	nm④	
弹性模量⑤		GPa	160	160	145	145	
泊松比⑤			0.28	0.28	0.24	0.24	
无缺口夏比冲击功		J	14	9	9	7	
压缩屈服强度（0.1%）		MPa	490	790	480	510	
横向断裂强度		MPa	1 140	1 300	1 080	1 100	
疲劳极限 90%存活率⑥		MPa	230	280	160	190	
注：所有数据都是基于一步熔渗处理。							

① 在 850℃，于 0.5%的碳势保护气氛中加热 30 min 奥氏体化后油淬火，再在 180℃回火 1 h。
② 仅限于铁相。
③ 经过热处理的材料抗拉屈服强度和极限抗拉强度值近似相等。
④ nm＝没有测量。
⑤ 其值来源于超声谐振测量。
⑥ 由旋转弯曲试验测定的存活率为 90%的疲劳寿命耐久极限，试样按 ISO 3928 切削加工。

表 6.6-10 结构零件用铁基材料：奥氏体、马氏体及铁素体不锈钢

参数	符号	单位	奥氏体不锈钢							马氏体不锈钢	铁素体不锈钢			备注
			代号							代号	代号			
			–FL303–170N① 303	–FL303–260N② 303	–FL304–210N① 304	–FL304–260N② 304	–FL316–170N① 316	–FL316–260N② 316	–FL316–150N③ 316L	–FL410–620H④ 410	–FL410–140⑤ 410L	–FL430–170⑤ 430L	–FL434–170⑤ 434L	
化学成分：Cr		%	17~19	17~19	18~20	18~20	16~18	16~18	16~18	11.5~13.5	11.5~13.5	16~18	16~18	标准值
Ni		%	8~13	8~13	8~12	8~12	10~14	10~14	10~14	—	—	—	—	
Mo		%	—	—	—	—	2~3	2~3	2~3	—	—	—	0.75~1.25	
S		%	0.15~0.30	0.15~0.30	—	—	—	—	—	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	
C		%	<0.15	<0.15	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.03	0.10~0.25	<0.03	<0.03	<0.03	
N		%	0.2~0.6	0.2~0.6	0.2~0.6	0.2~0.6	0.2~0.6	0.2~0.6	<0.03	0.2~0.6	<0.03	<0.03	<0.03	
Fe		%	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	
其他元素总和(max)		%	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
抗拉屈服强度（min）	$R_{p0.2}$	MPa	170	260	210	260	170	260	150	⑥	140	170	170	
极限抗拉强度（min）	R_m	MPa								620④				
表观硬度		HV5	120	180	125	140	115	125	75	300HV10④	80	80	95	参考值
		洛氏	62HRB	70HRB	61HRB	68HRB	59HRB	65HRB	45HRB	23HRC④	45HRB	45HRB	50HRB	
密度	ρ	g/cm³	6.4	6.9	6.4	6.9	6.4	6.9	6.9	6.5	6.9	7.1	7.0	
抗拉强度④	R_m	MPa	270	470	300	480	280	480	390	720	330	340	340	
抗拉屈服强度④	$R_{p0.2}$	MPa	220	310	260	310	230	310	210	⑥	180	210	210	
伸长率	A_{25}	%	nm⑦	10	nm⑦	8	nm⑦	13	21	nm⑦	16	20	15	
弹性模量		GPa	105	140	105	140	105	140	140	125	165	170	165	
泊松比			0.25	0.27	0.25	0.27	0.25	0.27	0.27	0.25	0.27	0.27	0.27	
无缺口夏比冲击功		J	5	47	5	34	7	65	88	3	68	108	88	
压缩屈服强度(0.1%)		MPa	260	320	260	320	250	320	220	640	190	230	230	
横向断裂强度		MPa	590	nm⑦	nm⑦	nm⑦	nm⑦	nm⑦	nm⑦	780	nm⑦	nm⑦	nm⑦	
疲劳极限 90% 存活率⑧		MPa	90	145	105	160	75	130	115	240	125	170	150	

注：1. 烧结不锈钢的耐蚀性不必与熔铸不锈钢相同，一般地，奥氏体不锈钢以 316 L 最佳，其次是 304 和 303，而这些又都比马氏体钢和铁素体钢要好，在后者当中又以 434 最佳。
2. 烧结会影响耐蚀性，因此，–FL316–150 材料的耐蚀性比在含氮气氛中烧结者要好。
3. 建议采用烧结不锈钢之前，在预期环境中进行腐蚀试验。
① –FL303–170N、–FL304–210N、–FL316–170N 都是于 1 150℃在含氮气氛（如分解氨）中烧结的。
② –FL303–260N、–FL304–260N、–FL316–260N 都是于 1 290℃在含氮气氛（如分解氨）中烧结的。
③ –FL316–150NJ，是于 1 290℃在无氮气氛（如氢气，或真空中反充氩气）中烧结的。
④ –FL410–620H 是于 1 150℃在含氮气氛（如分解氨）中烧结的，通过快冷硬化，然后在 180℃回火 1 h。
⑤ –FL410–140、–FL430–170、–FL434–170 都是于 1 290℃在无氮气氛（如氢气，或真空中反充氩气）中烧结的。
⑥ 经过热处理的材料抗拉屈服强度和极限抗拉强度近似相等。
⑦ nm = 没有测量。
⑧ 由旋转弯曲试验测定的存活率为 90% 的疲劳耐久极限，试样按 ISO 3928 切削加工。

表 6.6-11 结构零件用非铁金属材料：铜基合金

参数	符号	单位	黄铜				青铜	锌白铜	备注
			代号				代号	代号	
			–CL–Z20–75	–CL–Z20–80	–CL–Z30–100	–CL–Z30–110	–C–T10–90R①	–CL–N18Z–120	
化学成分：Sn		%	—	—	—	—	8.5~11.0	—	标准值
Zn		%	余量	余量	余量	余量	—	余量	
Ni		%	—	—	—	—	—	16~20	
Cu		%	77~80	77~80	68~72	68~72	余量	62~66	
其它元素总和（max）		%	2	2	2	2	2	2	
抗拉屈服强度（min）	$R_{p0.2}$	MPa	75	80	100	110	90	120	
表观硬度		HV5	50	68	72	84	68	82	参考值
		洛氏	73HRH	82HRH	84HRH	92HRH	82HRH	90HRH	
密度	ρ	g/cm³	7.6	8.0	7.6	8.0	7.2	7.9	
抗拉强度	R_m	MPa	160	240	190	230	150	230	
抗拉屈服强度	$R_{p0.2}$	MPa	90	120	110	130	110	140	
伸长率	A_{25}	%	9	18	14	17	4	11	
弹性模量		GPa	85	100	80	90	60	95	
压缩泊松比			0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	
无缺口夏比冲击功		J	37	61	31	52	5	33	
压缩屈服强度(0.1%)		MPa	80	100	120	130	140	170	
横向断裂强度		MPa	360	480	430	590	310	500	

① 字母 R 表示材料经过复压。

2　粉末冶金材料性能测试方法标准要点

粉末冶金材料性能测试方法标准是为统一粉末冶金零件与制品生产方与使用方的材料性能测试方法而制订的。性能测试方法标准是粉末冶金材料标准化的前提，也是粉末冶金零件与制品大批量、自动化生产的先决条件。

所有技术标准都是要定期审查，并可能会修订，使用时要注意参考最新的版本。

在这一节中汇集了国际标准化组织（ISO）发布的粉末冶金材料性能测试方法标准12个，其中大部分已等效转化为国标。现将标准目录列出如下（括号内为我国相应国标）：

1）ISO 2738　可渗性烧结金属材料　密度的测定（GB/T 5163）

2）ISO 2738　可渗性烧结金属材料　开孔率的测定（GB/T 5164）

3）ISO 2738　可渗性烧结金属材料　含油率的测定（GB/T 5165）

（以上3个标准已统一转换为ISO 2738：1999）

4）ISO 2739　烧结金属衬套径向　压溃强度测定法（GB/T 6804）

5）ISO 2740　烧结金属材料（不包括硬质合金）拉伸试样

6）ISO 3312　烧结金属材料和硬质合金弹性模量测定（GB/T 5166）

7）ISO 3325　烧结金属材料（不包括硬质合金）横向断裂强度的测定方法（GB/T 5319）

8）ISO 3369　致密烧结金属材料与硬质合金　密度测定方法（GB/T 3850）

9）ISO 4003　可渗透性烧结金属材料　气泡试验孔径的测定（GB/T 5249）

10）ISO 4022　可渗透性烧结金属材料　流体渗透性的测定（GB/T 5250）

11）ISO 4498－1　烧结金属材料（不包括硬质合金）表观硬度的测定　第1部分：截面硬度基本均匀的材料（GB/T 9097.1）

12）ISO 4507　渗碳、碳氮共渗的烧结铁基材料表面硬化层深度的测定与鉴定（显微硬度法）

13）ISO 5754　烧结金属材料（不包括硬质合金）无凹口冲击试样（GB/T 5318）

14）ISO/TR 14321：1997　烧结金属材料（不包括硬质合金）的金相制备与观察

2.1　ISO 2738：1999　可渗性烧结金属材料　密度的测定

（1）原理

试样经清洗除油干燥后，在空气中称重。然后用适当的液体进行浸渍或用表面覆盖的方法，进行防水处理，再次于空气中和水中称重。可由试样水中称重的质量减少求出其体积，密度即可计算出来。

（2）试样

1）试样表面清洗干净，如果试样含油，用索格利特提取器除油，然后放在干燥箱内，温度达到110℃后，保持1 h，再降到室温。

2）试样体积小于0.5 cm³，可把数个试样集中起来一起测量。试样过大时，可把试样破碎成小块，但所有小块的密度都要测量。试样的密度用总质量和总体积进行计算。试验报告中应指出使用整块或小块试样。尽可能使用整块（小于200 g）试样进行试验。

（3）仪器和试剂

1）索格利特（Soxhlet）提取器　见图6.6-1。

2）分析天平　要有足够容量，称量试样质量能精确到0.01%。

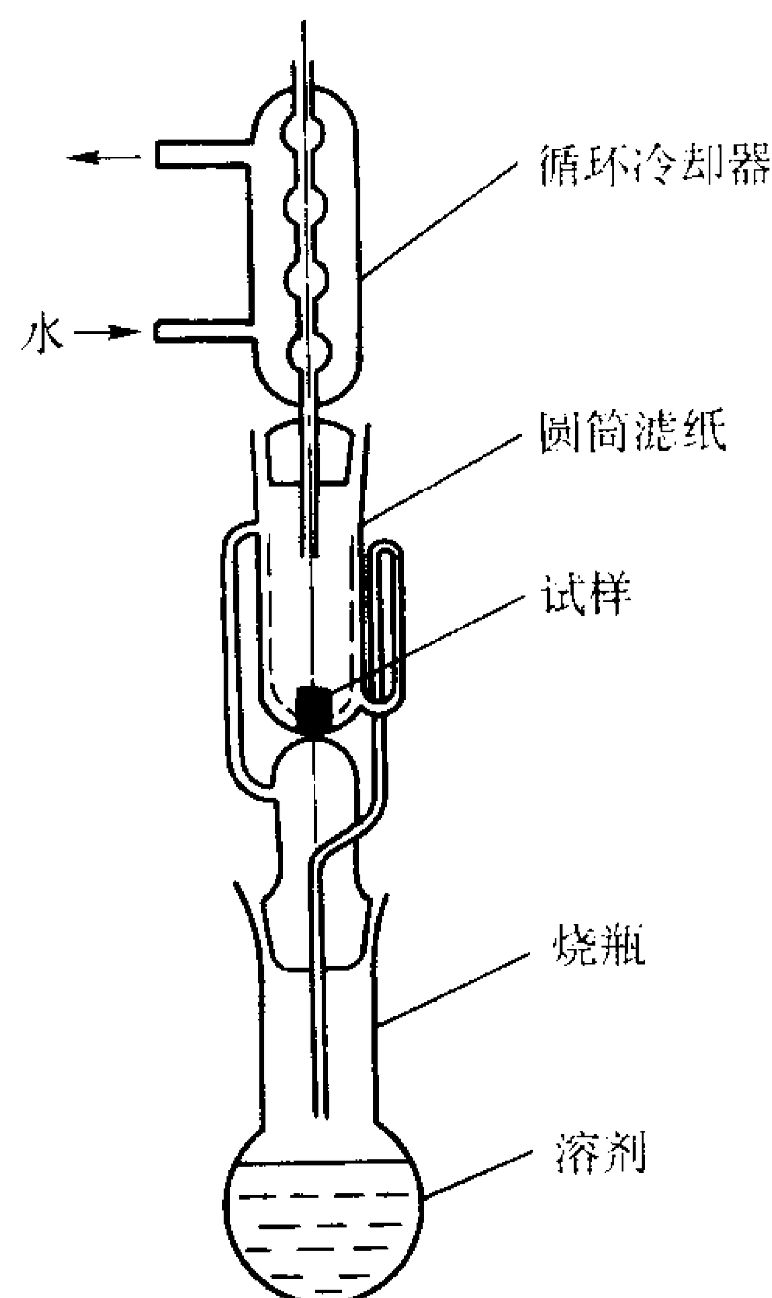


图6.6-1　索格利特提取器

3）盛蒸馏水的容器　要足够大，能装下试样和称重装置。

4）浸油装置　能装下试样，并能使油加热。

5）干燥器—烘箱　容器内温度能保持在110℃±5℃。

6）浸渍用油、凡士林

7）油的溶剂　溶剂的选择，应能确保所含油的完全溶解。通常以轻质汽油、乙醚或四氯化碳为溶剂。

（4）试验步骤

1）称量清洗干净的试样。

2）防水处理

① 可将试样进行不完全浸渍（适于测量体积），以缩短试验时间。试样浸入到65℃±5℃的热油中，一直到不再有气泡出现，冷却到室温后，从油中取出试样，沥干，用有吸收能力的纸或布擦掉表面过量的油。小心避免吸出孔内的油，即可称量。

② 也可用表面覆盖的方法（适于测量体积），即在试样表面上涂一层凡士林，过量的去净。

3）经浸油或表面覆盖过的试样，放入称重装置中，或用细尼龙丝吊挂，先在空气中称量，后在水中称量。

4）为了去掉附着在试样上的气泡，可在水中轻轻摇动试样，或向水中加入1至2滴润湿剂。

5）试样和水应处于同一温度，通常试验温度为室温。

（5）结果的计算与表达

1）结果的计算

$$d=\frac{m_2\rho}{m_4-m'_4}$$

式中，d 为试样密度，g·cm^{-3}；m_2 为干燥（不含油）试样在空气中称量的质量，g；m_4 为浸油试样在空气中称量的总质量（包括细尼龙丝质量在内），g；m'_4 为浸油试样在水中称量的总质量（包括细尼龙丝质量在内），g；ρ 为试验温度下水的密度，g/cm³。

2）结果的表达　应准确到0.01 g/cm³。

2.2　ISO 2738：1999　可渗性烧结金属材料　开孔率的测定

（1）原理

开孔率定义为：烧结试样中开孔所占体积的百分数，可以从试样浸渍后质量的增加情况而计算出来。

（2）试样

1）试样表面清洗干净。如果试样含油，则用索格利特提取器除油，然后放在干燥器内干燥，保持1 h后降到室温。

2）试样体积小于0.5 cm^3 时，可把数个试样集中起来一起测量。试样过大时，可把试样破碎成小块进行试验。尽可能采用整块试样（不大于200 g时）进行试验。

（3）仪器和试剂

1）索格利特（Soxhlet）提取器。

2）分析天平　要有足够的容量，称量试样质量能精确到0.01%。

3）盛蒸馏水的容器　要足够大，能装下试样和称重装置。

4）真空浸油装置　能使试样在真空状态下浸油。容器内的压力应降至 1×10^4 Pa到 1×10^3 Pa之间。

5）干燥器—烘箱　容器内温度能保持在110℃±5℃。

6）已知密度的浸渍用油　如果油的密度未知，可用比重瓶法测定。

7）油的溶剂　溶剂的选择，应能确保所含油的完全溶解。通常以轻质汽油、乙醚或四氯化碳为溶剂。

（4）试验步骤

1）称量清洗干净的试样。

2）为了使试样充分含油，使用真空浸油装置对试样进行浸油。把试样放入容器内，抽真空使压力达到 10^4 Pa以下，在低压保持20 min左右。把90℃±5℃的热油注入到容器内，使试样完全浸渍。在低压下再保持30 min左右后，恢复到常压，待油温降到室温，取出试样，把油沥干，用有吸收能力的纸或布擦掉表面的油，小心避免吸出孔内的油，即可称量。

合适的油应与水完全不相混合，能够浸湿多孔金属。

3）浸油试样放入称重装置里或用细尼龙丝吊挂，先在空气中称量，然后浸入水中称量。

4）为了去掉附着在试样上面的气泡，可在水中轻轻摇动试样，或向水中加入1~2滴润湿剂。

5）试样和水应处于同一温度下，通常试验温度为室温。

（5）结果的计算与表达

1）结果的计算　开孔率用能使试样含油的气孔的体积百分数表示。

$$\varepsilon=\frac{m_3-m_2}{\rho_2 V}\times100\%$$

式中，ε 为用体积百分数表示的开孔率，%；m_2 为未含油（干燥）试样在空气中称量的质量，g；m_3 为含油（完全浸渍）试样在空气中称量的质量，g；ρ_2 为浸渍用油密度，g/cm^3；V 为试样的体积，cm^3。

V 可以由在水中称量时试样质量的减少来确定，即：

$$V=\frac{m_4-m_4'}{\rho}$$

式中，m_4 为含油试样在空气中称量的总质量（包括细尼龙丝质量在内），g；m'_4 为含油试样在水中称量的总质量（包括细尼龙丝质量在内），g；ρ 为水的密度，g/cm^3。

2）结果的表达　开孔率计算到小数点后第二位，四舍五入到小数点后第一位。

2.3　ISO 2738：1999　可渗性烧结金属材料　含油率的测定

（1）原理

用适当的溶剂提取烧结试样含有的油，称量提取前后的质量，从损失的质量计算含油率。

（2）试样

试样通常是零件本身。试样体积小于0.5 cm^3 时，可把数个试样集中起来一起测量。试样过大时，可把试样破碎成小块进行试验。尽可能采用整块试样（不大于200 g时）进行试验。

（3）仪器和试剂

1）索格利特（Soxhlet）提取器如图6.6-1所示。

2）真空浸油装置　能使试样在真空状态下浸油。容器内的压力应降至 10^4 Pa到 10^3 Pa之间。

3）分析天平　要有足够的容量，称量试样质量能精确到0.01%。

4）盛蒸馏水的容器　要足够大，能装下试样和称量装置（如图6.6-2和图6.6-3所示）。

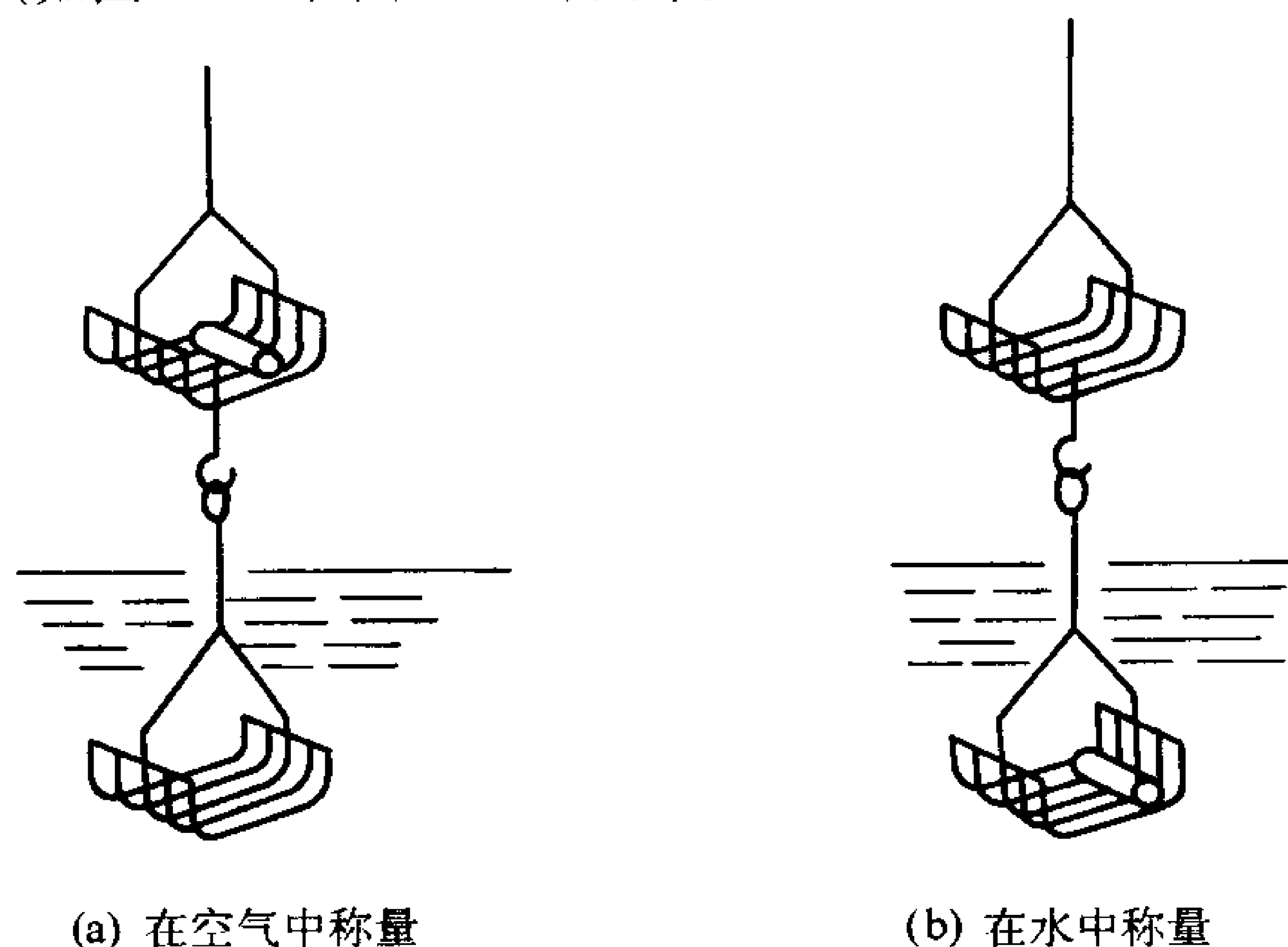

(a) 在空气中称量　　(b) 在水中称量

图6.6-2　称量装置

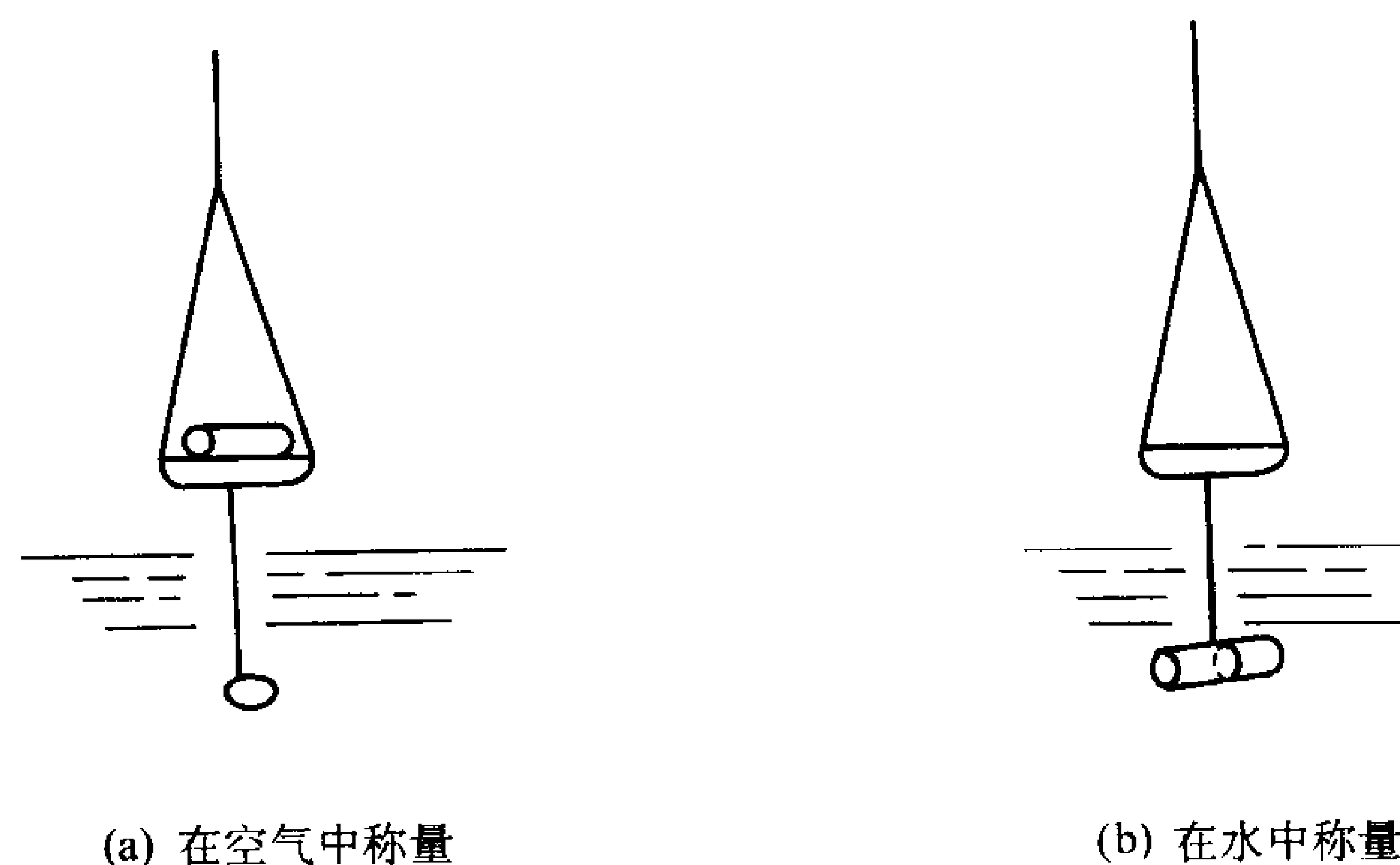

(a) 在空气中称量　　(b) 在水中称量

图6.6-3　称量装置

5）干燥器—烘箱　容器内温度能保持在110℃±5℃。

6）已知密度的浸渍用油　如果油的密度未知，可用比重瓶法测定。

7）油的溶剂　溶剂的选择，应能确保所含油的完全溶解。通常以轻质汽油、乙醚或四氯化碳为溶剂。

（4）试验步骤

1）称量原始状态（含油）试样的质量。

2）为了除去试样中含有的油，选用适当大小的索格利特提取器，进行除油。通常以轻质汽油、乙醚或四氯化碳为溶剂。提取时间要保持3 h以上。对较大、较厚试样提取时

间还要加长。提取之后，要在溶剂的沸点以上 20 ~ 50℃的温度下干燥。保持 1 h 后，冷却到室温，再称量试样。提取与干燥反复进行，直到最后一次除油的失重不超过 0.05%。

3）防水处理　使用真空浸油装置，把试样进行完全浸渍，使得在蒸馏水中称量时水不能进入孔中。

4）将防水处理后的试样放入称量装置中或用细尼龙丝吊挂，先在空气中称量，后浸入水中称量。

5）为了去掉附着在试样上面的气泡，可在水中轻轻摇动试样，或向水中加入 1 至 2 滴润湿剂。

6）试样和水应处在同一温度下，通常试验温度为室温。

（5）结果的计算与表达

1）结果的计算

$$P = \frac{m_1 - m_2}{\rho_1 V} \times 100\%$$

式中，P 为体积分数表示的含油率，%；m_1 为原始（含油）试样质量，g；m_2 为除油试样在空气中称量的质量，g；ρ_1 为原始油的密度，g/cm^3；V 为试样的体积，cm^3

V 可由在水中称量时，试样质量的减少来确定，即：

$$V = \frac{m_4 - m'_4}{\rho}$$

式中，m_4 为含油试样在空气中称量的总质量（包括细尼龙丝质量在内），g；m'_4 为含油试样在水中称量的总质量（包括细尼龙丝质量在内），g；ρ 为水的密度，g/cm^3

2）结果的表达　含油率百分数计算到小数点后第 2 位，四舍五入到小数点后第一位。

2.4　ISO 2739：1973 烧结金属衬套　径向压溃强度测定法

（1）原理

在圆筒形试样上缓慢连续增加径向负荷，直到试样被裂，测得压溃负荷（也称最大压溃负荷）。试样变形量应不超过直径的 10%。用压溃负荷与圆筒形试样尺寸关系公式，计算径向压溃强度。

（2）装置与量具

1）试验机　能将径向负荷连续施加到试样上，并能显示压溃负荷读数的装置。

2）量具　游标卡尺、千分尺或量程与精度合适的其他量具。

（3）试样

1）试样为烧结的圆筒形（图 6.6-4），不允许有凸缘、缺口沟槽或斜面，试样两端面不允许有毛刺。

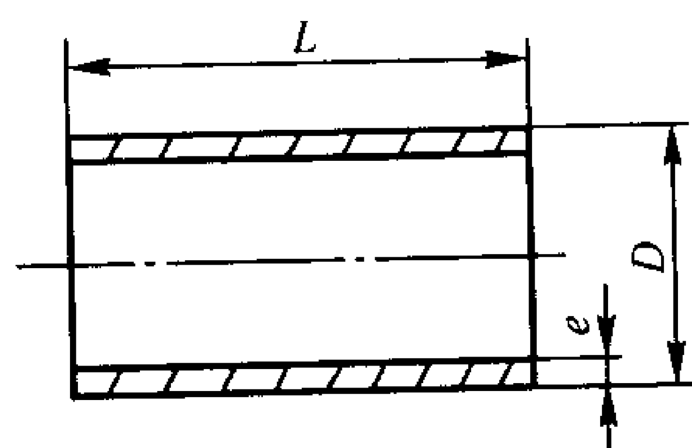


图 6.6-4　圆筒形试样

2）试样可以是经浸油的或未经浸油的。

3）如有必要时，圆筒形试样可以经过切削加工，但加工后的筒形试样的试验结果可能与未经加工的有差别。

（4）试验方法

1）测量试样尺寸

① 壁厚可直接或以外径与内径之差的 1/2 计算。直接测量时，在试样两端分别测量以纵轴为对称轴的两个位置上的壁厚，取平均值。

② 在试样两端分别测量两个相互正交位置上的外径，取平均值。

③ 测量内径按②规定方法。

④ 在与试样纵轴对称的两个位置上测定长度，取平均值。

⑤ 上述各尺寸测量精度应在 0.5% 以内；壁厚在 2 mm 以下时，精度应达到 0.01 mm。

2）试验

① 将试样置于试验机平板之间，使试样的轴线与平板平行（图 6.6-5）。按第（5）节公式，使 K 值以 2 ~ 10 N/(mm^2·s) 的速率增加，无振动地连续加载。加载时间应大于 10 s。当试样破裂时，记录试验机指示的载荷。

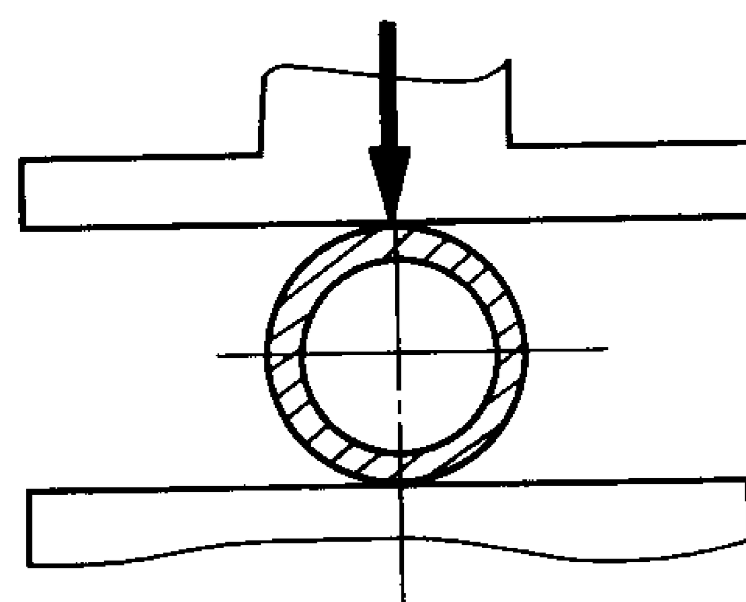


图 6.6-5　试样加载

② 径向压压溃负荷读数精确到 1%，但是当压溃负荷小于 980.7 N 时，允许读数精度为 9.8 N。

（5）结果计算

烧结金属衬套径向压溃强度按下式计算：

$$K = \frac{F(D-e)}{Le^2}$$

式中，K 为试样的径向压溃强度，MPa；F 为压溃负荷，N；L 为试样长度，mm；D 为试样外径，mm；e 为试样厚度，mm。

只有当 e/D 小于 1/3 时，上面的公式才有效。

2.5　ISO 2740：1999 烧结金属材料（不包括硬质合金）拉伸试样

（1）试样形状和尺寸

1）扁平试样　由金属粉末经压制和烧结制成的扁平试样，其形状和尺寸由成形模具的模腔而定。模腔的形状和尺寸如图 6.6-6 和表 6.6-12 所示。试样厚度为 5.4 ~ 6.0 mm，标距间的厚度变化不大于 0.04 mm。试样表面粗糙度为正常条件下的压制和烧结状态或后续处理状态，一般 R_a 不大于 2.5 μm。

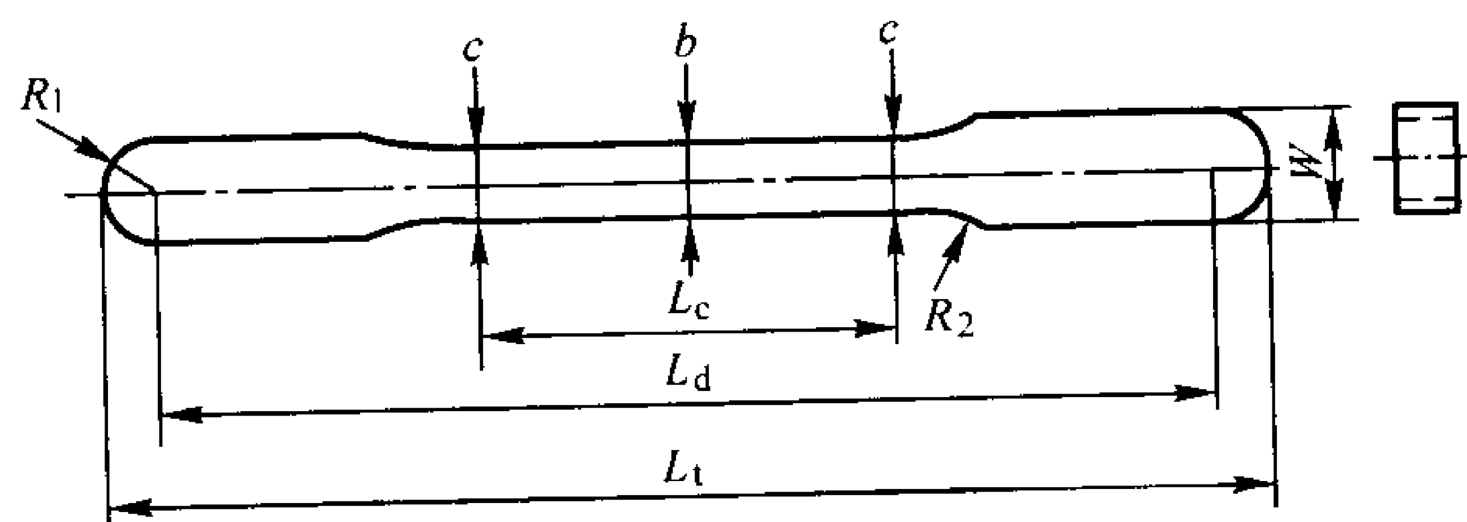


图 6.6-6　模腔形状

表 6.6-12　模腔尺寸　mm

b	c	L_c	L_d	L_t	W	R_1	R_2
5.7±0.02	b+0.25	32	81.0±0.5	89.7±0.5	8.7±0.2	4.35	25

2）圆柱试样　切削加工后的圆柱试样的形状和基本尺寸如图6.6-7和表6.6-13所示。试样表面粗糙度 R_a 不大于2.5 μm。

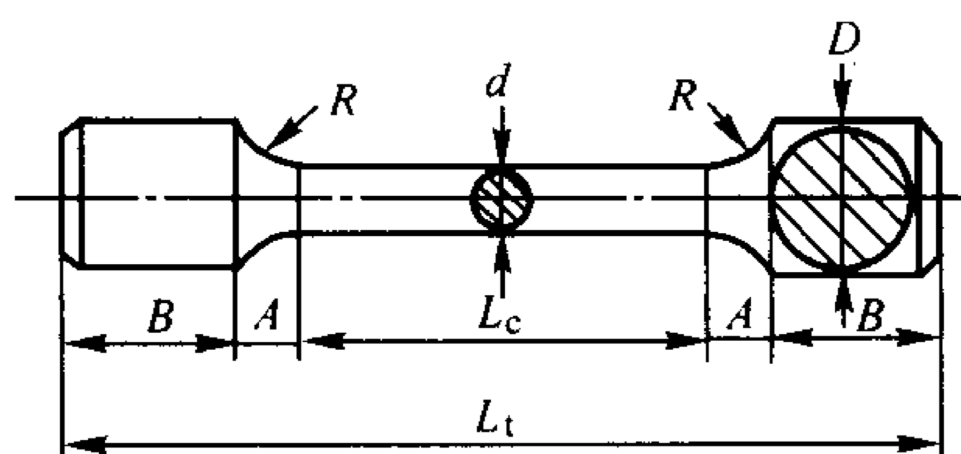


图 6.6-7　圆柱试样

表 6.6-13　圆柱试样尺寸　mm

d	L_c	L_t	A	B	R	D
5±0.05	30+0.5	65±1	4.5	13	5	12

（2）成形模具

1）模具材料　扁平试样成形模具的阴模材料，最好为硬质合金。其他材料制作的阴模，其硬度HRC应不低于62。

2）粗糙度　成形模具工作面的粗糙度 R_a 不大于0.63 μm。

2.6　ISO 3312：1987　烧结金属材料和硬质合金弹性模量测定

（1）原理

对试样进行超声波纵向振动的激发，然后测定其固有的共振频率。

（2）试样的取样与制备

1）烧结金属材料的取样按GB/T 5957进行。硬质合金的取样按ISO 4489（GB/T 6884）进行。

2）试样长度至少60 mm，可以是圆形截面或矩形截面。圆形试样的截面直径为6 mm±0.2 mm，矩形试样的截面为（6 mm±0.2 mm）×（8 mm±0.2 mm）。

3）表面层应至少除去0.1 mm厚度，表面粗糙度为 R_a ≤1.25 μm。

4）试样的两端端面磨光，平行度在0.02 mm以内。

5）试样没有表面裂纹和其他结构缺陷，试验前必须进行表面清洗。

（3）设备

1）安装试样的夹具。

2）超声波振荡器，振荡频率在20～100 kHz。

3）共振频率的测定装置。

（4）步骤

1）测定试样的密度，精确到0.01 g/cm³。

2）测量试样的长度，精确到0.1 mm。

3）将试样装到设备上，平稳地增加振荡器的频率。测定共振频率，精确到50 Hz。

（5）结果表示

1）弹性模量按下式计算：

$$E = 4\times10^{-9}\times L^2\rho f^2$$

式中，E 为弹性模量，MPa；L 为试样的长度，mm；ρ 为试样的密度，g/cm³；f 为固有振动频率，Hz。

2）报告结果修约到 5×10^3 MPa。

2.7　ISO 3325：1996　烧结金属材料（不包括硬质合金）横向断裂强度的测定方法

（1）原理

将试样自由放置在试验的夹具上，位于跨度的中心点，在瞬时静态负荷条件下，均匀地施加负荷，使之断裂。

（2）试验设备

1）试验机　能够满足静态加载条件和精度为±1%的任何系统的试验机。

2）试验夹具　由两个彼此之间距离固定的支承圆柱体（辊）和一个加载圆柱体（辊）组成。三个圆柱体的直径均为3±0.1 mm，最好用硬质合金或工具钢（硬度不低于HRC60）制造。

圆柱体应平行地安装，两支承圆柱体中心之间的距离为25±0.2 mm，测量精度±0.1 mm。加载圆柱体安装在两个支承圆柱体的中间位置。安装圆柱体时应考虑到试样顶面和底面的平行度的公差。试验夹具的示意图见图6.6-8。

3）尺寸测量仪器　千分尺或其他合适的测量仪器，精度±0.01 mm。

（3）试样

试样尺寸为30 mm×12 mm×6 mm，在整个长度上试样厚度应均匀（厚度差在0.1 mm以内）。如果采用切削加工试样，则应保证不在试样上造成应力集中源。

（4）试验步骤

1）在试样的中心处测量宽度和厚度，精度±0.01 mm。

2）将试验夹具（图6.6-8）放在试验机上，调整试验机零点。

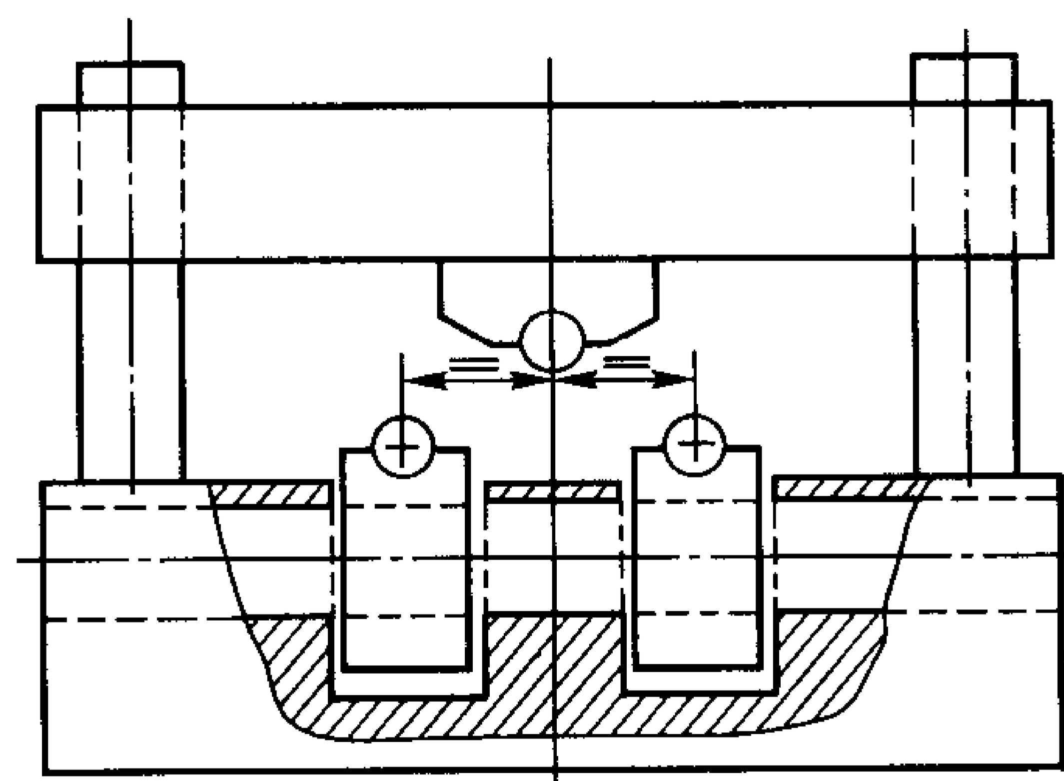


图 6.6-8　试验夹具示意图

3）将试样30 mm×12 mm的任一面对称地放在支承辊上，使试样的纵轴垂直于辊子的纵轴。在两支承轴的中间位置缓慢而平稳地施加负荷，使至断裂的时间不少于10 s。记录由于第一个裂纹出现而使负荷突然下降时的数值。

（5）结果表示

1）横向断裂强度用下式表示：

$$R_{tr} = \frac{3FL}{2bh^2}$$

式中，R_{tr} 为横向断裂强度，MPa；F 为断裂所需的力，N；L 为夹具跨度，mm；b 为试样厚度，mm；h 为试样厚度，mm。

2）报告结果应为不少于5个试样测定值的算术平均值，精确到10 MPa。

2.8　ISO 3369：1975　致密烧结金属材料与硬质合金　密度测定方法

（1）原理

试样先在空气中称重，然后在液体中称重，经计算即得

密度。

(2) 试样的制备和要求

1) 取样按有关规定进行。

2) 试样体积不得小于0.5 cm^3。若需测定体积小于0.5 cm^3试样时，可将几个试样合在一起，但每个试样的体积不得小于0.05 cm^3。

3) 应事先处理试样表面粘附的外来物，如灰尘、油污等。

(3) 仪器和材料

1) 天平，对10 g以内试样，感量为0.1 mg；10 g以上试样，感量为称重的0.001%。砝码须经过校准，其密度不应小于7 g/cm^3。

2) 测定装置可按图6.6-9和图6.6-10。在通常情况下，吊丝直径不能大于0.25 mm，只有当试样较重时，才采用较粗的吊丝。

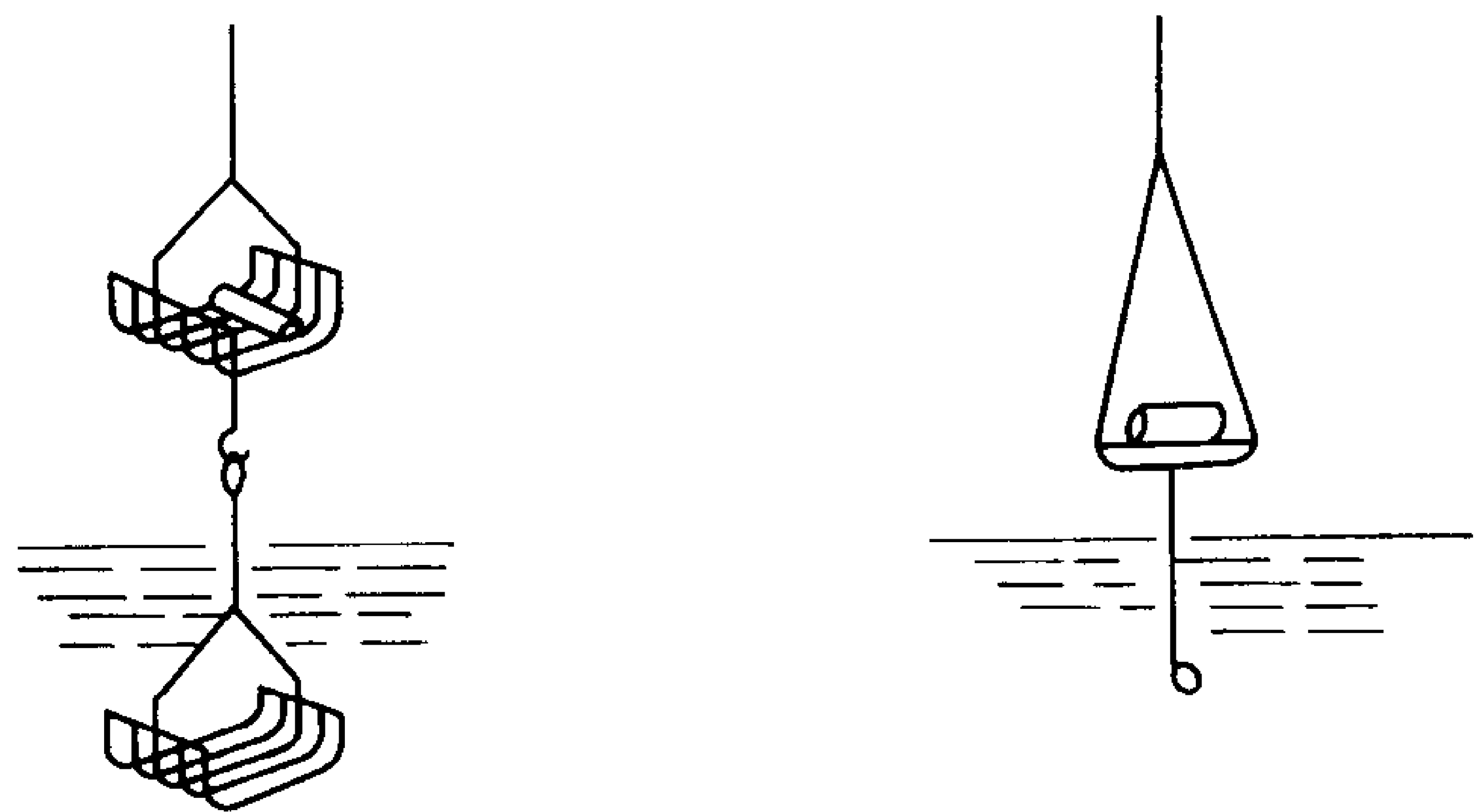


图6.6-9　空气中称量

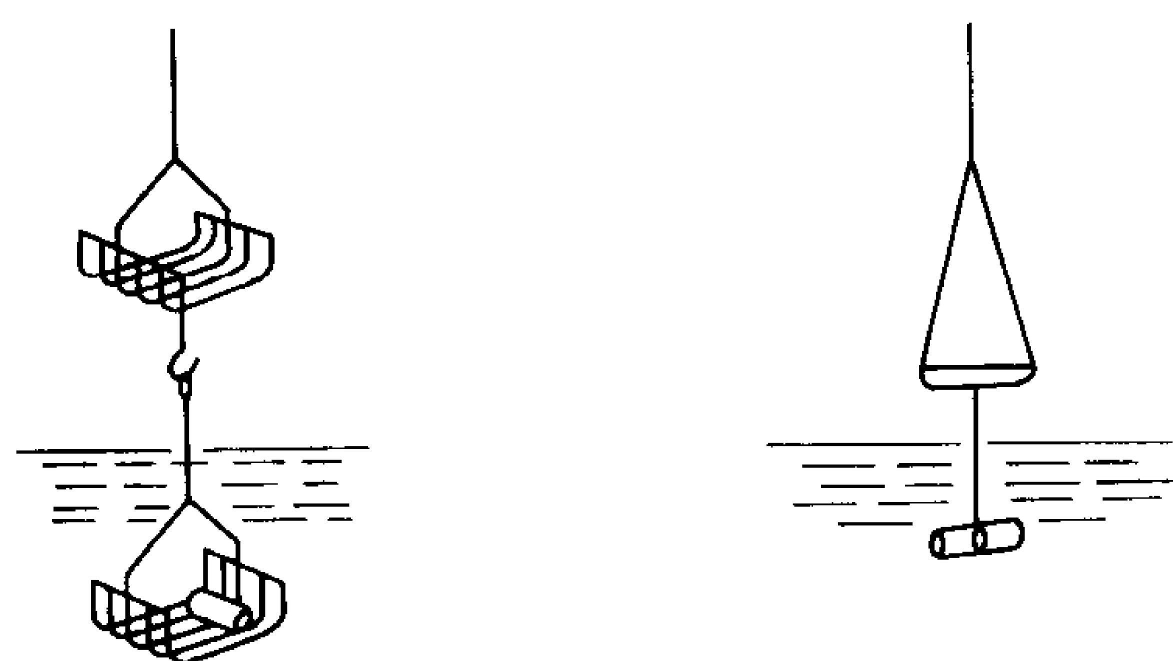


图6.6-10　水中称量

3) 容器大小选择应适当，要使小于10 cm^3的试样放入液体时，液面的升高不大于2.5 mm。

4) 用蒸馏水或去离子水，最好是脱气水，添加1滴或2滴润湿剂。蒸馏水在空气中的密度 ρ_w 值见表6.6-14。

表6.6-14　蒸馏水在空气中的密度

温度/℃	密度/g·cm⁻³	温度/℃	密度/g·cm⁻³
15	0.998 1	23	0.996 5
16	0.997 9	24	0.996 3
17	0.997 7	25	0.996 0
18	0.997 6	26	0.995 8
19	0.997 4	27	0.995 5
20	0.997 2	28	0.995 2
21	0.997 0	29	0.994 9
22	0.996 7	30	0.994 6

注：1. 也可用其他液体，要求知道该液体测试温度时在空气中的密度值，并精确到四位小数。
2. 用黄铜砝码测得水在空气中的密度要比在真空中测得的真实密度小0.001 06 g/cm^3。
3. 下式中的 m_2 要根据上表试验温度予以修正。

(4) 实验步骤

1) 将试样放入上面的吊篓中，下面的吊篓完全浸入液体中（见图6.6-9左）；或将试样放入盘子里，下面的吊丝部分浸入液体中（见图6.6-9右）。待所有气泡排除后称重(m_1)。

2) 将试样放至下面的吊篓里（见图6.6-10左）或用金属丝系住（见图6.6-10右），然后移入盛有液体的容器中，只许吊丝露出液体表面。待所有气泡排除后称重。

3) 10 g以内的试样，读到0.1 mg；10 g以上的试样，读到称重的0.001%。

4) 称重时试样，液体和周围空气的温度应相同，且要测量液体的温度。如果用蒸馏水，其密度值见表6.6-14。

(5) 结果表示

试样的密度 ρ（g/cm^3）由下述公式算出：

$$\rho = \frac{m_1 \times \rho_1}{m_2}$$

式中，ρ_1 为液体在空气中的密度，g/cm^3；m_1 为试样在空气中称得的质量，g；m_2 为试样排开的液体的质量（由试样在空气中的质量减去在液体中的表观质量得出），g

报告结果修约到0.01 g/cm^3。

2.9　ISO 4003：1977　可渗透性烧结金属材料　气泡试验孔径的测定

(1) 定义

气泡试验孔径：试验气体被迫通过浸入试验液体中的试样，在试样表面形成第一个气泡所要求的最小压力而计算出来的试样的最大等效毛细管直径。

(2) 原理

将试样（片、管）浸没在试验液体中，缓慢向试样通入气体（通常是空气）。试样孔径与其表面逸出气泡的压力有对应关系。因此，测定试样表面逸出气泡时的压力，即可计算出气泡试验孔径。

第一个气泡将在具有最大喉道的孔里形成，喉道是这个孔的最窄部位。

设气泡在最初就充满了已知表面张力的相同液体等效圆柱形毛细管的端部形成。

等效圆柱形毛细管的直径和形成气泡的压力之间的关系见式（6.6-1）、式（6.6-2）、式（6.6-3）：

$$d = \frac{4\gamma}{\Delta P} \tag{6.6-1}$$

$$\Delta P = P_g - P_1 \tag{6.6-2}$$

$$P_1 = 9.81\rho h \tag{6.6-3}$$

式中，d 为相当于气泡试验孔径的毛细管的等效直径，m；γ 为试验液体的表面张力，N/m；ΔP 为在静态下，试样上的压力差，Pa；P_g 为试验气体压力，Pa；P_1 为在气泡形成的水平面上试验液体的压力，Pa；ρ 为试验液体密度，kg/m^3；h 为试验液体表面到试样表面的高度，m。

(3) 仪器

1) 能以适当的压力供给经过过滤的干燥气体（通常是空气）的装置。

2) 能提供稳定精度的压力控制。即按预先确定的速率逐渐升压或分步升压，并能保持每步压力稳定的压力调节器。

3) 流量计

4）测量气体的装置（机械压力计或水、水银压力计），精确度±1%。这类装置靠近气泡试验槽放置，以便同时观察气泡出现和压力值。

5）符合试样形状，并保证试样被液体完全浸没，且在整个试验过程中试样被浸在一个恒定深度（从液面到试样表面的高度 h 大于 10 mm）。能比较方便地观察到试样表面气泡出现的装置。如果试样是空心的或形状不平的，为了检查整个表面，必须将试样绕对称轴水平转动。

（4）试样

板状试样必须平整、厚度均匀。管状试样两个端头环面必须平整，沿轴线方向弯曲度小。试样尺寸及形状见图 6.6-11。

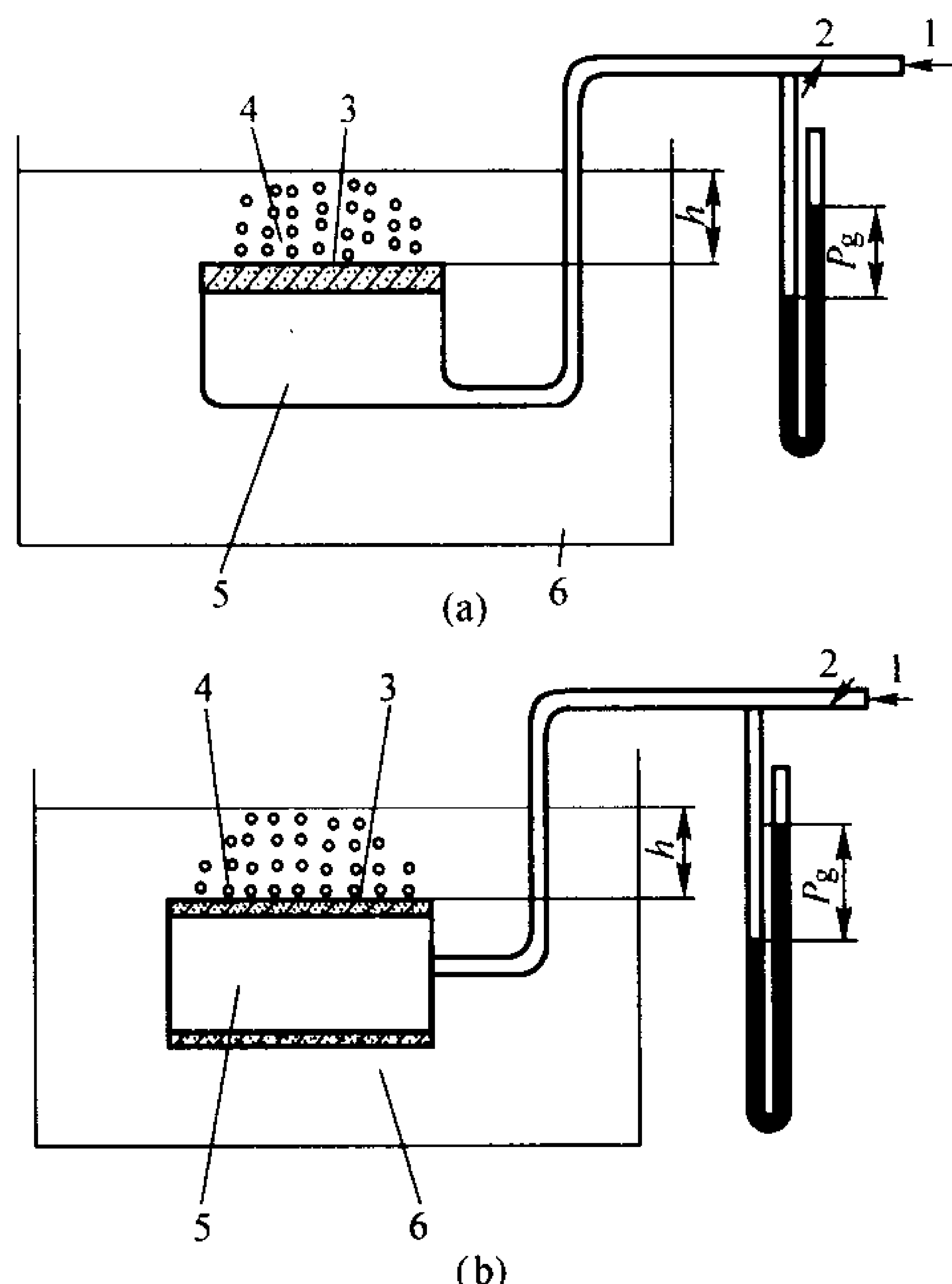


图 6.6-11 气泡试验装置图

1—气体；2—调节阀门；3—试样；
4—液压 P_1；5—气压 P_g；6—试验液体

（5）试验液体

根据试样材质选择试验液体。在能和金属完全浸润的纯液体中，甲醇、95%乙醇、异丙醇、四氯化碳都是常用液体。试验在室温下完成。

测定可渗透烧结金属材料气泡试验孔径的试验液体（20℃）参数见表 6.6-15。

表 6.6-15 试验液体参数

试验液体	密度/g·cm^{-3}	表面张力/N·m^{-1}
甲醇	0.790	0.022 5
95%乙醇	0.805	0.023 0
异丙醇	0.790	0.021 5
四氯化碳	1.590	0.270

（6）试验步骤

1）制取标准孔板 用激光、聚焦电子束等方法在钛合金板或不锈钢板上打孔，用图相分析仪、显微镜、气泡试验法标定其孔径，以备作校正使用。

2）清洗处理试样 如果需要应经过清洗处理，确保试样清洁、无油脂痕迹、无妨碍试样完全浸润和均匀浸润的物质、无任何外来异物。推荐用四氯化碳作清洗液，用超声波清洗。

3）试样预饱和浸渍 通常试样在试验液体中预浸渍 10～15 min，使整个试样的孔充满液体。

4）密封固定试样 试样必须密封固定，置于试验槽中一定的试验液体深度处。

5）测量 缓慢通气，气体压降从零开始，根据孔径以 20～100 Pa/s的速率逐渐升压。对于管状试样，也可以采用分步升压，每步压力为 50～100 Pa/s（根据孔径），且在每步都要保压，将试样绕对称轴水平转动。仔细观察试样表面，当一串气泡由一个明显的点（或数个气泡同时由数个明显点）出现时，记下最初气泡的压力、试样表面到液体的高度和试验液体的温度。如果气泡出现在密封附近，检查是否密封，再次逐渐升压。

（7）结果表示

根据式（6.6-1）计算气泡试验孔径。

报出三次测量结果的算术平均值，精确到5%。

测量误差采用标准偏差计算方法计算。

（8）注意事项

1）气泡试验将只作为一种控制质量的试验，而不作为一种确定多孔材料等级或精确测定孔径和孔径分布的试验。

2）用气泡试验确定的最大孔径有可能是单个局部缺陷，而不代表多孔材料的微孔。

3）当气体压力升高到出现最小气泡时，试样表面出现不同形式的气泡。对于一种形式的气泡压力可以得到一相应的孔径。

4）气泡试验不能测定通过试样孔的粒子的最大尺寸。可以预料，过滤器能够阻止比气泡试验所确定的最大孔径更大的粒子；同样也可以阻止比最大孔径小得多的粒子。为便于估计，采用一些有用的经验系数。对由均匀球形粒子所制作的多孔金属约为 0.4，而对不规则粒子所制作的多孔金属约为 0.2。这些系数必须再乘以由式（6.6-1）计算出来的气泡试验孔径。

5）当试样是由支托在粗孔基底上的细孔层所组成的时候，测得的特征气泡试验孔径是细孔层的。这时，试验应当使气泡出现在细孔层的表面上。

6）水是自然界最廉价的有用物质之一，水的性能稳定，无毒，因此水也是一种重要的试验液体。但是，在选用水作试验液体时，应该注意水对不同材质的多孔金属的浸润性。计算公式为：

$$d=\frac{4\gamma\cos\theta}{\Delta P}$$

式中，θ 为水对金属材料的浸润角。

2.10 ISO 4022：1987 可渗透性烧结金属材料 流体渗透性的测定

（1）原理

让已知黏度和密度的试验流体通过试样，并测量压降、体积流动速率来确定黏性和惯性渗透系数。

黏性和惯性渗透系数是试验流体的压降、体积流动速率、黏度和密度与被这种试验流体渗透的多孔金属试样的几何尺寸之间的相互关系的系数。

经验证明，在大多数情况下，流体通过多孔金属的流动，通常涉及到三种主要机理，它们是黏性流动、惯性流动和滑移流动。

1）黏性流动 假设多孔金属材料的孔贯通连续，孔尺寸比试验流动的平均分子自由程大很多。达西（Darcy）首先提出了流体通过多孔材料流动的经验公式。用水作试验，假定损失全部是由于黏性切变引起的，则试样的单位厚度上

的压降和单位面积上的流速及粘度之间的关系可以表达为：

$$\frac{\Delta P}{e}=\frac{Q\eta}{A\Psi_v} \tag{6.6-4}$$

2）惯性流动 惯性流动与下述原因相关：与流体通过曲折孔流动时的方向变化而引起的能量损失有关；与由于孔中局部紊流进出而引起的能量损失有关。结合达西的黏性损失方程，佛切迈尔（Forcheimar）提出如下方程（一般没有滑移流动）：

$$\frac{\Delta P}{e}=\frac{Q\eta}{A\Psi_v}+\frac{Q^2P}{A^2\Psi_i} \tag{6.6-5}$$

在黏性流体低速率（Q/A）流动的情况下，惯性项与黏性项相比，通常是不重要的，可以忽略。

3）滑移流动 在孔尺寸极小，气体在低压或高温情况下，孔尺寸比试验流体的平均分子自由程大很多的假设失效。当气体分子平均自由程与多孔金属的孔尺寸同数量级时，发生滑移流动。当滑移流动存在时，多孔金属呈现出比滑移流动不存在时更大的可渗透性。同时，当滑移流动存在时，通常没有惯性损失。式（6.6-5）可以写为下列形式：

$$\frac{\Delta P}{e}=\frac{Q\eta}{A\Psi_s} \tag{6.6-6}$$

式中，Ψ_s 为滑移流动存在时的渗透系数。

滑移流动的校正取下式：

$$\Psi_s=\Psi_v\left(1+\frac{2B}{P_1+P_2}\right) \tag{6.6-7}$$

即

$$\Psi_s=B\Psi_v\frac{2}{P_1+P_2}+\Psi_v \tag{6.6-8}$$

式中，B 为克林柏格因子。

对于给定的气体和多孔材料，B 为常数，且具有压力的量纲。克林柏格因子 B 的值随孔尺寸和气体分子相对质量减少而增加，随气体温度和黏度的增加而增加。因此在不同的压力（即 P_1 和 P_2）范围内测量把 Ψ_s，把 Ψ_s 对 $\frac{2}{P_1+P_2}$ 作图得一直线，则此直线的斜率等于 $B\Psi_v$。此直线在 Ψ_s 轴上的截距等于黏性渗透系数 Ψ_v。

4）壁效应和终端效应 关于在流体流动的方程式（6.6-5）中，假设孔是贯通和连续的。而在试样的表面上发生不连续现象时，有两种情况要考虑：

① 边缘密封入容器内的试样的壁效应；

② 在所有试样的前流体的后流体接触面上的终端效应。

一般来说，对于粉末冶金材料，如果试样的直径不小于组成多孔金属的颗粒直径约 100 倍时，壁效应可以忽略。当试样直径为颗粒直径的 40 倍时，误差约小于 5%。

一般说来，当试样厚度不小于组成多孔金属的颗粒直径的 10 倍时，终端效应可以忽略不计。当在有壁效应的情况下，终端效应也依赖于表面孔和内部孔之间的差值。

（2）定义和符号

本标准所用定义、符号列于表 6.6-16。

表 6.6-16 定义和符号

术语	符号	定义	单位
渗透性	—	在压力梯度作用下，流体通过多孔金属的能力	—
粘性渗透系数	Ψ_v	在流体阻力仅是由于粘性损失所造成的条件下，由于单位压力梯度的作用，通过单位面积多孔金属的单位粘性流体的体积流动速率	m^2
惯性渗透系数	Ψ_i	在流体阻力仅是由于惯性损失所造成的条件下，由于单位压力梯度的作用，通过单位面积多孔金属的单位密度流体的流动速率	m
体积流动速率	Q	流体的质量流动速率除以其密度	m^3/s
前流压力	P_1	试样前面的流体压力	Pa
后流压力	P_2	试样后面的流体压力	Pa
平均压力	P	前后流体压力的算术平均值	Pa
压降	ΔP	多孔试样前后流体的压力差	Pa
压力梯度	$\Delta P/e$	多孔试样的单位厚度产生的压降	Pa/m
速率	Q/A	体积流动速率比试验面积之比	m/s
试验面积	A	垂直于流体流动方向的有效多孔金属面积	m^2
厚度	e	在流体流动方向的试样尺寸	m
长度	L	圆筒长度	m
密度	ρ	在平均温度和压力下，流体的密度	kg/cm^3
动力学粘度	η	牛顿定律所确定的动力学粘度系数	$N\cdot s/m^2$
平均绝对温度	T	流体入口和出口端温度总和的一半	K
空白压降	ΔP_c	当试验仪器的试验位置上不放试样时，试样位置前后流体出口处之间观察到的压降	Pa

（3）装置

1）夹具 主要根据试样的形状和尺寸选择夹具。根据试样的物理特性选择仪器。本标准涉及到适用于测定多孔试样流体渗透性的两种不同类型的夹具。

① 平板试样试验夹具 这种类型的夹具适用于进行平板多孔试样局部面积无损试验。

平板试样被夹在与试验面积相对应的特征直径 D_1 的两个柔韧的密封环之间。为了减少侧漏，设计保护环试验夹具，即围绕试验区域的周围有加压的环带。保护环试验区的宽度不小于试样厚度。

保护环试验区靠内外室压力相等确保减小侧漏，在试样的前流体部分尽可能加大前室门区。在试样的后流体部分，内室通向流量计，外室经过调节压力相等的阀门通向大气。调节阀门使内外室压力相等。

推荐用“O”型密封环密封。

为了克服多孔金属表面缺陷及不平整性，要求密封环是柔韧的。为了确保无漏密封，应加载密封。

要求两对前后密封环分别互相配合（见图 6.6-12）。

② 管（筒）状试样试验夹具 用夹具夹着试样轴向的两个端面，使试验流体由管内向管外通过管壁渗透。流量计安放在试样的前流体入口位置。为了克服多孔金属试样端面不规则性，以便确保无漏密封，应该使用柔韧的密封环，同时要夹紧试样（见图 6.6-13）。

2）试验流体 在大多数情况下，气体比液体更适合作试验流体。推荐用空气作试验流体。在需要使用液体的特殊情况下，要求液体干净并不含有溶解性气体。

（4）试样

板状试样特征直径应大于粉末颗粒直径的 100 倍，厚度应大于粉末直径的 10 倍，试验区域厚度偏差应小于 5%，管状试样的长度直径比应不大于 3。

（5）试验步骤

1）试样预处理 必要时应清洗试样，去除油脂和其他外来异物，且进行干燥。推荐用四氯化碳作清洗液，用超声波清洗器清洗。

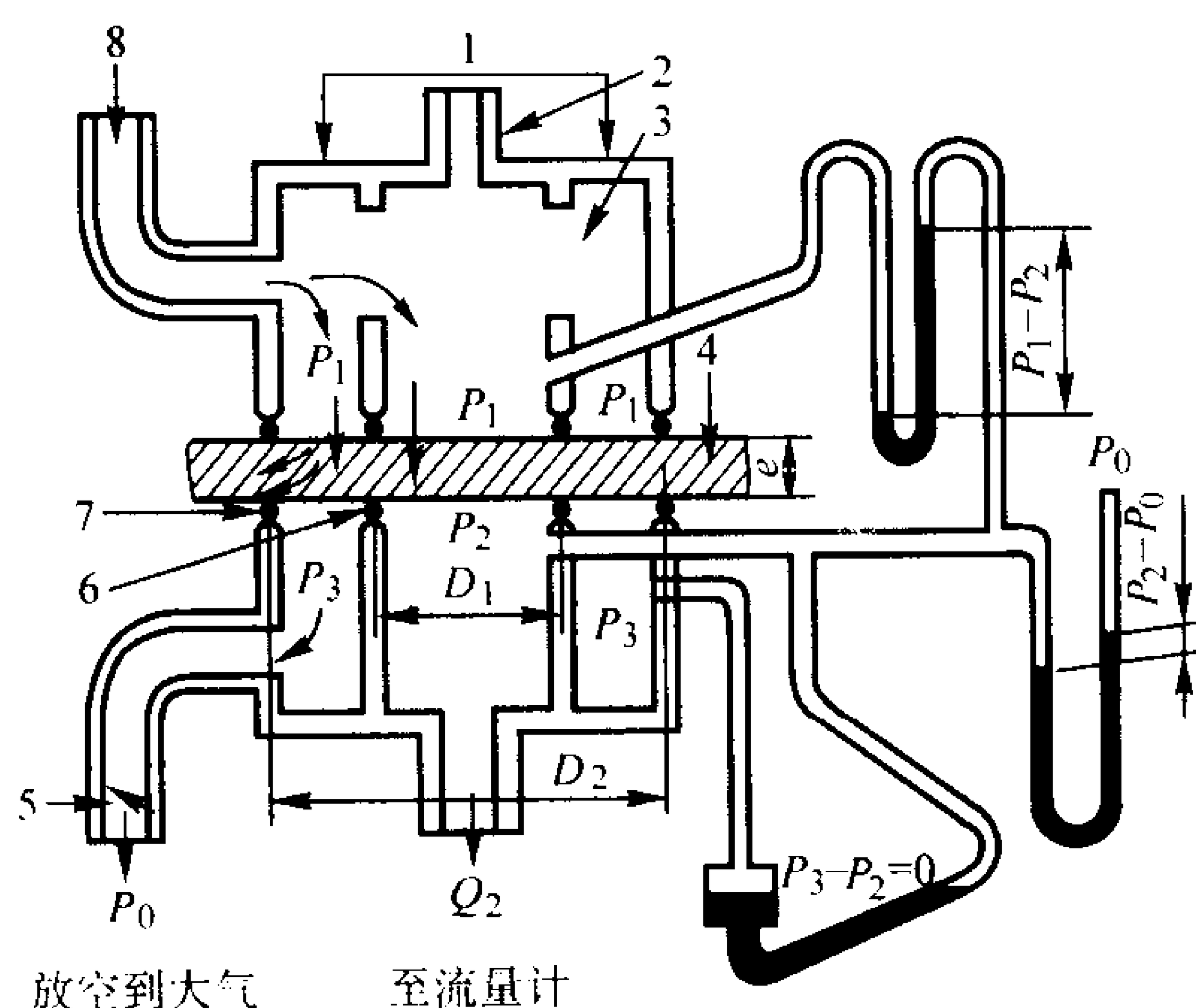


图 6.6-12 保护环试验夹具结构示意图

1—夹紧力；2—试验流体入口；3—尽可能大的门区；4—试样；5—调节压力阀门；6—内密封“O”环；7—外密封“O”环；8—从可调压力控制阀门来的试验流体入口

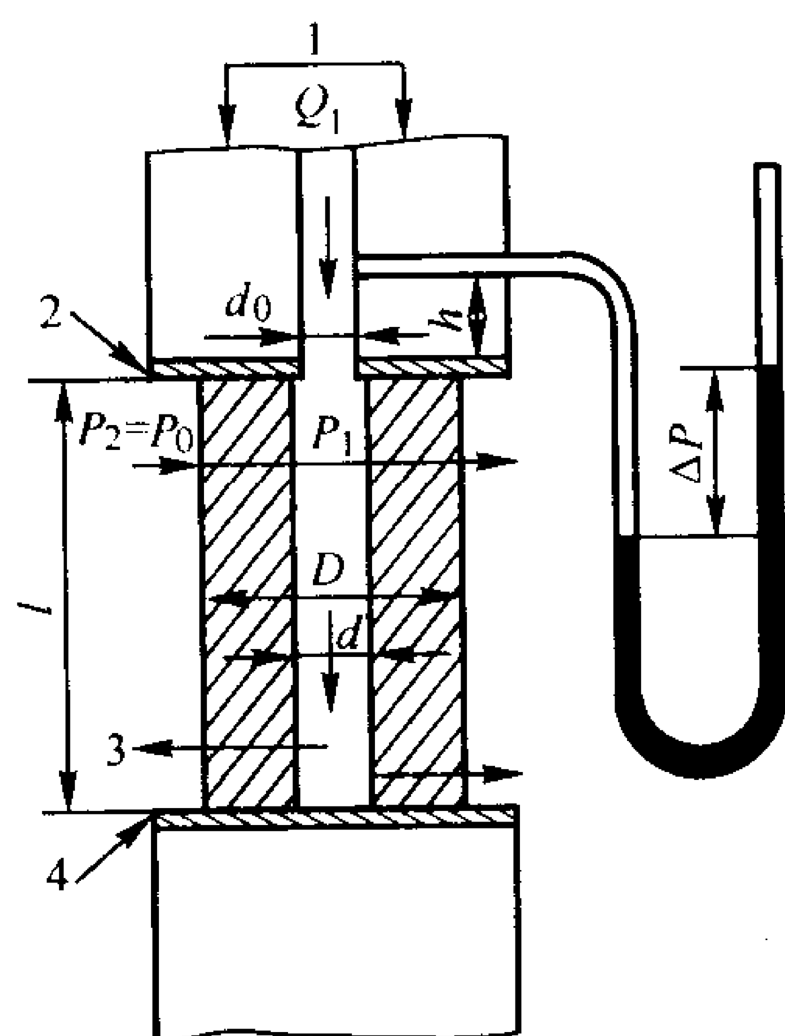


图 6.6-13 适用于管（筒）状试样的试验夹具示意图

1—夹紧力；2—密封圈；3—试样；4—密封圈

2）试样几何尺寸测量和面积计算

①平板试样　测量试样厚度和试验区域特征直径，测量偏差小于 0.5%。

②管（筒）状试样　测量轴长、端头内外直径，测量偏差小于 0.5%。

厚度

$$e=\frac{D\ (\ln e^{r})^{2}}{2\ (r-1)} \tag{6.6-9}$$

面积

$$A=\frac{\pi DL\ (\ln e^{r})}{r-1} \tag{6.6-10}$$

式中

$$r=\frac{D}{d}$$

当$\frac{D-d}{2}<0.1d$时，

$$e=\frac{D-d}{2} \tag{6.6-11}$$

$$A=\frac{\pi L\ (D+d)}{2} \tag{6.6-12}$$

3）压降测量　可分别测定试样前后流体的压力，然后取其差值；也可以用一示差压力计显示数字。空白压降应在不放试样的情况下测量，并在流动速率要求的范围内观察压降。空白压降最好不超过压降的 10%。

4）流速测量　使用标准流量计。所测得的流速应校正到平均压力和温度下的值。

5）压力和温度测量　测量流量计和试样位置的温度，以及试样位置的压力，目的在于校正流量计读数；计算平均流速；确定试验流体的密度和粘度。

（6）结果的计算及表示

对测量试验流体流速的主要要求为：流速测量点至少取 5 个，等距分布在流速读数区间内，最高读数应该比最低读数至少大 10 倍。

1）平均流速

流量计读数可用平均压力和温度校正。

$$C_1=\frac{P_0T_a}{P_aT_0} \tag{6.6-13}$$

式中，P_0 为标准大气压，Pa；P_a 为流量计制造厂所在地的大气压力，Pa；T_0 为标准状态下温度，K；T_a 为标定流量计时的温度，K。

也可用仪器制造厂家提供的校正系数 C_1 进行校正。校正后的流量计读数 Q_1 为：

$$Q_a=C_1Q_1$$

可用系数 C_s 校正 Q_a 即得多孔试样的平均流速 Q，C_s 可用气态方程计算

$$C_s=\frac{Q}{Q_a}=\frac{P_aT}{PT_a} \tag{6.6-14}$$

$$Q=C_sQ_a \tag{6.6-15}$$

总校正系数 C_0 为

$$C_0=C_1C_s \tag{6.6-16}$$

因此，平均流速

$$Q=C_0Q_1 \tag{6.6-17}$$

式中，Q_1 为流量计上的刻度，m^3/s。

2）结果计算

粘性渗透系数和惯性渗透系数用一系列同一时间的流速和压降读数确定。

表征结果的方程式为：

$$\frac{\Delta PA}{e\rho\eta Q}=\frac{1}{\Psi_i}\times\frac{QP}{A\eta}+\frac{1}{\Psi_v} \tag{6.6-18}$$

令

$$X=\frac{QP}{A\eta} \tag{6.6-19}$$

$$Y=\frac{\Delta PA}{e\rho\eta Q} \tag{6.6-20}$$

则

$$Y=\frac{1}{\Psi_i}X+\frac{1}{\Psi_v} \tag{6.6-21}$$

把 X 和 Y 的相应值描绘在线性图纸上，作出直线。

此直线在 Y 轴上的截距为黏性渗透系数的倒数（$\frac{1}{\Psi_v}$），直线的斜率为惯性渗透系数的倒数（$\frac{1}{\Psi_i}$）。

在可疑情况下，直线用最小二乘法确定。

3）最终结果　报出黏性渗透系数为若干 10^{-12} m^2（1 μm^2），惯性渗透系数为若干 10^{-6} m（1 μm），相对准确度为 ±5%。

（7）试验流体说明

在多数情况下，气体比流体更适合作试验流体。

用液体作试验流体有如下困难：

1）很难除去被多孔金属捕获的的所有固体微粒，因此使渗透性发生变化；

2）溶解气体可能脱溶在孔内，导致“气体固锁”现象出现；

3）液体的静端头可能对测量压降增加困难；

4）用液体工作耗费更大，而且脏；

5）某些金属可能对某些流体有吸附作用，由此使孔尺

寸趋于减小；

6）毛细效应和表面效应可能使液体引起孔表面润湿而影响观测渗透性，尤其是对小孔径的多孔金属更是如此。

然而，在少数特殊情况下，需要使用特殊液体的渗透性时，规定使用牛顿液体，并遵守下列注意事项：

① 液体必须没有固体粒子和溶解气体；

② 全部金属孔必须充满液体，且在多孔金属表面或在孔中不允许形成气囊。

一般说来，只有当孔尺寸很大时，用液体作试验才能得到与用气体相符的渗透性结果。基于上述原因，宁可选用气体作试验流体。

2.11　ISO 4498－1：1990　烧结金属材料（不包括硬质合金）表观硬度的测定

第一部分：截面硬度基本均匀的材料（GB/T 9097.1）

（1）术语

表观硬度是指用布氏、洛氏和维氏硬度计测得的烧结金属材料的硬度值。

（2）试样

1）试样表面应清洁、光滑和平坦，测定布氏和维氏硬度时，可用合适溶剂清洗，也可以轻微磨光或抛光。

2）测定表观硬度压痕的部位，对在技术条件或图样中已有规定的，应按规定测定；对未规定的，应由双方商定。

3）两个压痕之间的距离及压痕中心到试样边缘的距离应按 GB/T 230、GB/T 231、GB/T 4340 的规定，在特殊需要的情况下，可由双方商定。

（3）试验要求

1）试验按 ISO/R79、ISO/R80、ISO/R81 及本标准第（3）节 2）～5）条的规定进行。

2）试验条件

① 维氏硬度试验为基准试验。试验时先用 59.03 N 负荷测定试样的维氏硬度（HV5），以确定试样的硬度等级，再按试样硬度等级在表 6.6-17 中选择试验类别和条件。洛氏硬度试验条件见（4）。

表 6.6-17　维氏硬度试验条件

试样硬度等级（HV5）	试验类别和条件
＞15～60	HV5 HB2.5/15.625/30 HRH
＞60～105	HV10 HB2.5/31.25/15 HRF
＞105～180	HV30 HB2.5/62.5/10 HRB
＞180～330	HV50 HB2.5/187.5/10 HRA
＞330	HV100 HB2.5/187.5/10 HRC

注：根据布氏硬度压痕的几何相似原理，可选择其它直径的压头，如 $\phi5$；负荷的选择应保持与上表各栏相应的 F/D^2 一致。

② 经过初始的 HV5 试验，若对选择的等级有怀疑，可选择较低的一级。

③ 如果在材料或产品的技术条件中，所规定的硬度值范围跨表 6.6-17 中的两个等级，则应按较低等级选择试验类别和条件进行试验。

3）对于某些特殊试样或特殊情况，例如：

① 薄试样；

② 小截面试样；

③ 规定的试验面积非常小；

④ 试样本身或经装卡后易发生变形。

应采用小于表 6.6-17 规定的负荷。在这种试验条件下，因测定结果的分散度比正常试验条件下大，所以试验细节应由双方商定。

4）测定维氏硬度时，如果压痕棱角轮廓不清晰，则此压痕应舍弃不计。

5）打出 5 个合格的压痕，读出或计算出相应的硬度值，最低硬度值舍去不用，当试验批量大或有其它特殊原因时，允许打出 3～4 个合格压痕。

（4）洛氏硬度试验条件（表 6.6-18）

表 6.6-18　洛氏硬度试验条件

洛氏硬度	压头类型	预试验力/N	总试验力/N
HRA	金刚石锥体 120°	98.07	588.4
HRB	球：1.587 mm	98.07	980.7
HRC	金刚石锥体 120°	98.07	1 471
HRF	球：1.587 mm	98.07	588.4
HRH	球：3.157 mm	98.07	588.4

2.12　ISO 4507：2000　渗碳、碳氮共渗的烧结铁基材料表面硬化层深度的测定与鉴定（显微硬度法）

（1）范围

本标准规定了渗碳、碳氮共渗的烧结铁基材料的表面硬化（淬火）层深度的测定与鉴定（显微硬度法）。

（2）术语及定义

表面硬化深度 CHD——在零件横截面上某一点所测量的硬度值等于某指定值时，该点到零件表面的垂直距离即为 CHD。

（3）原理

维氏显微硬度测量依据标准 ISO 4498 中步骤 2，在垂直于表面的横截面上某个区域测定。

作硬度对表层深度的关系曲线图，可通过图解确定法（方法 A）确定硬化层深度。从曲线上所对应的硬度值读取表面硬化层深度，指定硬度通常为 550HV 0.1。

依据有关方要求可以指定其它的值。指定值用符号 HG 表示与标准值区别。

在本标准中符号 HG 是用来表示在相应硬化层深度下的指定硬度值，550HV 0.1 是一个标准表征值。

在基本方法（方法 A）基础上通过快速点测量来简化测量，称之为方法 B。在方法 B 中，对某一适当硬化层深度两侧测量两点的硬度值，精确的硬化层深度通过插值获得。

（4）仪器

1）维氏或努氏显微硬度计　适用预置载荷 0.980 7 N（HV0.1）的有效精度为 ±1%。

2）测量仪器　具有测量压痕对角线的精度 ±0.5% 的仪器。

（5）实验步骤

1）概述　根据规定，以垂直于烧结工作表面的角度，

切取得到试样的横截面，在横截面上进行显微硬度的测量。

实验应选用维氏/努氏金刚石压头。

试验载荷为：0.980 7N（HV0.1）

2）试样准备　基于一个有较好粗糙度的抛光表面来确保准确测量显微硬度压痕。避免破坏试样的边缘，避免试样过热和样品表面改变而导致孔隙拖尾。

可采用热固性塑料浸渍制备试样。

3）方法 A

① 显微硬度的压痕位置，见图 6.6-14。

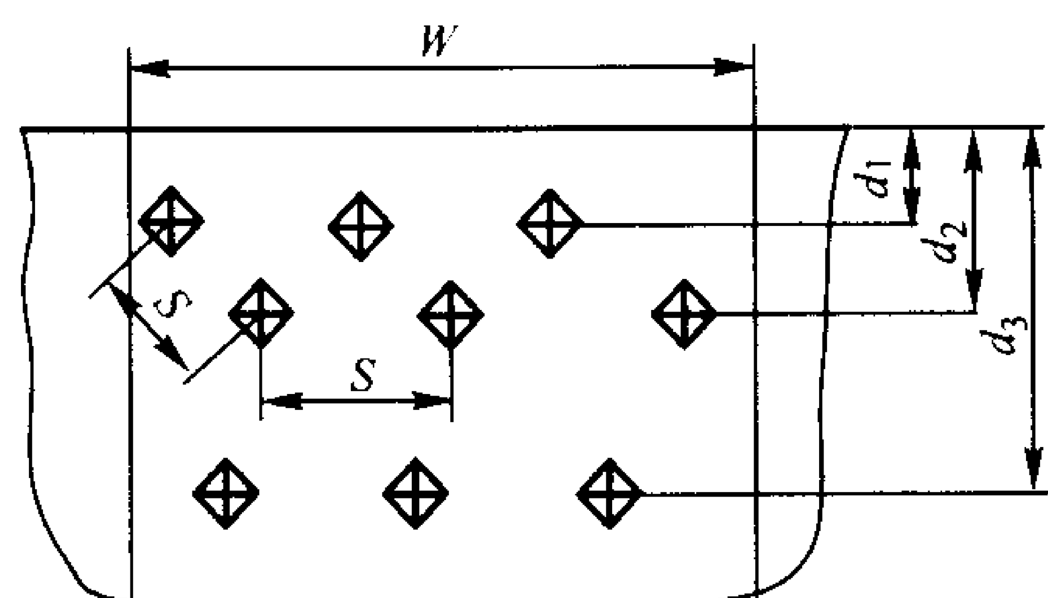


图 6.6-14　显微硬度压痕的位置

对于每个深度 d_1、d_2、d_3 等，至少测量 3 个压痕。

如果某点硬度值明显很低，可排除此点（例如：孔隙原因）。如果包含该低值，使得硬度值的高低值相差 2 倍以上，也应舍弃该硬度值。舍弃一个低值后，需另选一点测量。

测量压痕的深度 d_1、d_2、d_3 等应精确到毫米，一般取如下所示数值：

0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.75、1、1.5、2、3 mm，此处 $d_1 = 0.05$ mm。

邻近两压痕之间的距离 S，应不低于压痕对角线长度的 2.5 倍。

压痕必在须垂直于表面并且宽度为 $W = 1.5$ mm 的区域内。见图 6.6-14。

② 计算　在每一个深度计算硬度的算术平均值，并作压痕深度与硬度平均值的关系曲线图，通过这些点描出光滑曲线。

通过指定硬度值 HG 作一条平行于横坐标的水平线，水平线与曲线的交点所对应的深度值即为 CHD，见图 6.6-15。

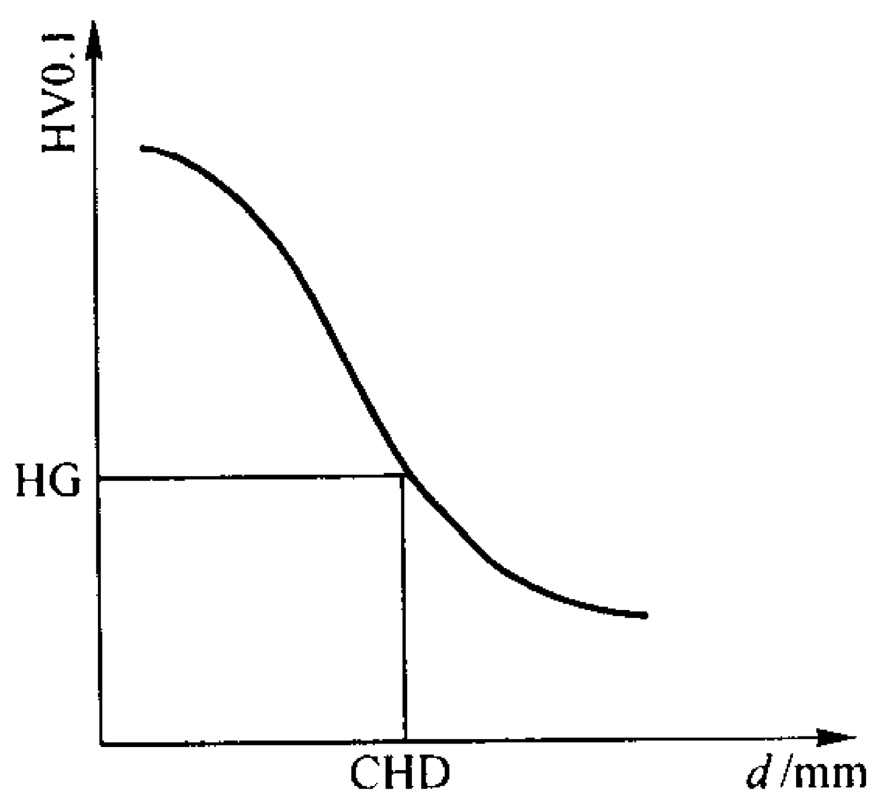


图 6.6-15　使用方法 A 测量表面硬化深度

测量值的准确度取决于每个深度下的压痕数量。

在接近表面附近的区域增加深度方向的压痕数量，可提高其准确度。

4）修正的方法 A

① 显微硬度压痕位置　因显微结构和孔隙度等因素而影响预先所选深度处硬度值的读取，则允许作单个硬度值与深度对应关系曲线。

② 计算　通过绘出的点画出最佳的曲线。

通过纵坐标作一条对应指定硬度值 HG 的水平线，水平线与曲线的交点所对应的深度值即为 CHD。

5）方法 B

① 概述　在方法 A 所测得的硬度—深度关系曲线上，假定在指定硬度值附近，硬度与硬化层深度呈线性关系，由此来测量 CHD。

② 显微硬度压痕位置　制备与方法 A 相同的截面，但只在截面上测量两个深度（d_1 与 d_2）的显微硬度，见图 6.6-16。

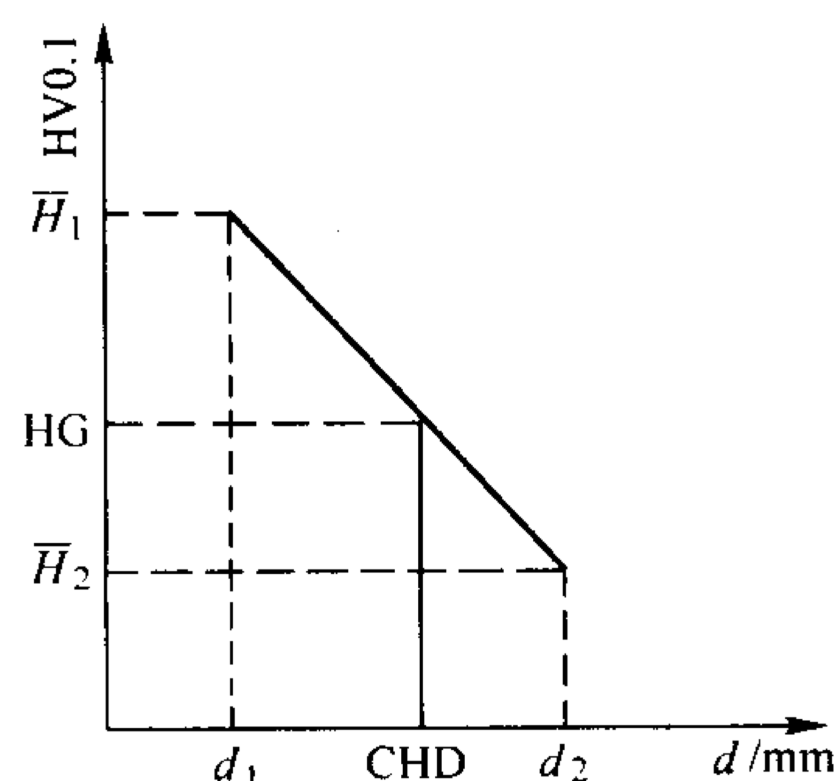


图 6.6-16　方法 B－表面硬化深度的测定

选择深度 d_1 与 d_2，使 d_1 小于估计的表面硬化深度，使 d_2 大于估计表面硬化深度而小于截面总深度。

根据以往对类似材料的经验或同类型材料显微硬度与硬化层深度的经验选取 d_1 与 d_2，在每个深度至少都打 5 个以上的压痕。相邻压痕之间的距离以及低值的排除都与方法 A 相同。

如果在 d_1 和 d_2 测得的硬度值都大于或都小于表面硬化深度对应的硬度值，则应选择方法 A 进行测量。

③ 计算　根据每一个深度计算硬度的算术平均值。选择以下两种方法之一。

a）图表法（见图 6.6-16）　用直线连接深度 d_1 和 d_2 分别对应的平均硬度值 $\overline{H}_1$ 和 $\overline{H}_2$，得到硬度与深度对应值。

通过指定硬度值作一条水平线，与直线的交点所对应的硬化层深度即为 CHD，见图 6.6-16。

b）计算法　表面硬化深度 CHD 计算公式如下：

$$CHD = d_1 + \frac{(d_2 - d_1)(\overline{H}_1 - HG)}{\overline{H}_1 - \overline{H}_2}$$

HG 为指定硬度值，$\overline{H}_1$ 与 $\overline{H}_2$ 分别为 d_1 和 d_2 下的硬度算术平均值。

（6）精度

美国金属粉末工业联合会（MPIF）推荐根据 MPIF52 给出的测量精度：

1）重复性　在实验室内，对于已知硬化层深度 0.75 mm，其上下偏差不超过 0.14 mm 的置信度是 95%。

2）再现性　对于相同的样品，在两个不同实验室之间，若其上下偏差不超过 0.47 mm，则其置信度为 95%。

2.13　ISO 5754 烧结金属材料（不包括硬质合金）无切口冲击试样

（1）适用范围及其他

1）本标准适用于除硬质合金以外的各种烧结金属和合金。但对于某些孔隙度很低或延展性大的烧结材料，采用带 U 或 V 型切口试样做冲击试验更合适，此种情况下，试验得出的结果分散性小，可参考 ISO/83《金属夏比（U 型缺口）冲击试验方法》（GB/T 229）或 ISO/148《金属夏比（V 型缺口）冲击试验方法》（GB/T 2106）。

2）对于多孔烧结材料的冲击试验结果未必是很精确的，并且不应与致密金属试验所得的结果相比较。

（2）试样尺寸

试样尺寸如表 6.6-19 所示。

表 6.6-19　试样尺寸　mm

L	A	B
55 ± 1	10 ± 0.2	10 ± 0.2

为辨认压制方向，试样应标以记号。冲击方向应与压制方向垂直（另有规定除外）。

冲击试样在夏比冲击试验机上进行试验。

2.14　ISO/TR 14321：1997 烧结金属材料（不包括硬质合金）的金相制备与观察

（1）原理

在金相试样制备的全过程中始终基于以下两个方面：

1）保持金属表面被观察到的孔隙度与真实的孔隙度一致，并且孔隙内不得有其它夹杂物，切忌改变试样表面的孔隙形态。

2）确保试样表面的孔隙免受清洁剂、研磨料、润滑剂的干扰。

这些影响制备金相试样的各种因素中，树脂浸渍样品这个环节很重要。当金相观察的目的主要是为了观测样品中缺陷（如裂纹、脱粘、烧结程度）时，由于评估的依据是采用观测原始颗粒的晶界，浸渍过程尤其重要。

（2）实验步骤

1）概述　制备金相试样的方法和设备多种多样，并且由于不同操作人员需求不同和人为因素的影响，很难制定一个严格的步骤方法。在本实验方法中是为制备典型的金相试样提供参考和实践指导。

2）取样　取样数量与位置通常标注于零件图上，或按有关协议执行。如果没有特别要求，检查应在试样的横截面上进行，横截面的选择是最好是平行于压制方向，这样有利于揭示压制和烧结缺陷。

第一步是用砂轮对样品进行切割。切割轮的转速为 40 ~ 50 m/s，切割时应将含润滑剂和冷却剂的冷却液均匀地喷射到切割区和砂轮上，以避免切割时产生的热量使样品表面氧化、淬火等而改变金属表面的组织。应参考供应商的建议，下面列出几条通用原则：

① 软的烧结金属材料用 SiC 颗粒与树脂或橡胶粘结中等硬度的切割轮；

② 软硬的或非常硬的烧结金属材料用细颗粒的氧化铝与树脂粘结的切割轮；

③ 低速锯，包括金刚石圆片锯。金刚石线切割一般用于特殊样品的制备（如细微样品）。

④ 对于一些与冷却液反应的材料可采用干切法或选用另外合适的冷却液。

⑤ 如果金相观测区域接近试样表面，或者要对试样的涂层结构进行观察，而这些区域的硬度与材料内部硬度相差很大，则在样品切割前建议对试样进行浸渍。也有可能要对电镀沉积层与材料心部之间的涂层进行金相检查。

3）浸渍前对样品清洗

切割的样品在切割时被冷却液浸渍，切割后表面饱含水分和添加剂，零件也可能由于前续工序而含有油或有机物，应对有机物等进行去除。依据 ISO 13944 清洗样品是通过索格利特（Soxhlet）提取器和一种适合的溶剂（如甲苯、丙酮、四氯化碳等）提取，所选溶剂应不影响样品的显微组织结构。然后干燥样品。

提取和干燥反复进行，并持续足够长的时间（可能需要 24 h），以去除样品表面和孔隙中的有机物，直到最后一次失重不超过 0.06% 为止。

4）浸渍和镶样　用树脂浸渍样品孔隙的目的：

① 完全填充样品中的孔隙，防止抛光剂和腐蚀剂浸入样品。

② 强化靠近样品表面的孔壁，防止抛光过程中孔隙变形。孔隙变形可能导致靠近样品表面的孔逐渐靠近，因此可能得到与实际孔隙度不一致的错误结果。

③ 浸渍后使操作、抛光、腐蚀更方便。

浸渍应在一定的真空度下进行，并且在浸渍温度下浸渍流体稳定，而在其后合适的固化温度下能固化成有一定硬度的固体。真空度不能太高，以免树脂翻滚溅起。图 6.6-17 为一典型的浸渍装置。模具内壁在浸渍前应涂上一层脱模剂，样品应该放在塑料或硅橡胶圆柱形模中，且被树脂浸没。两套件组合模具有利于其后移出样品。

把样品和模具一起放入真空室，抽真空和加热到 80℃ 浸渍（可根据不同树脂设置不同的温度），3 h 后缓慢放入空气（期间树脂不会固化，且树脂黏度较低），取出试样在空气中固化。所选树脂不应过度收缩。一恢复到常压后，立即把模具置于 120℃ 的热空气箱，固化 12 h，这些条件取决于浸渍产品的特征。把试样从模具中取出，即可进行预抛光了。

真空浸渍和镶样装置如图 6.6-17 所示。

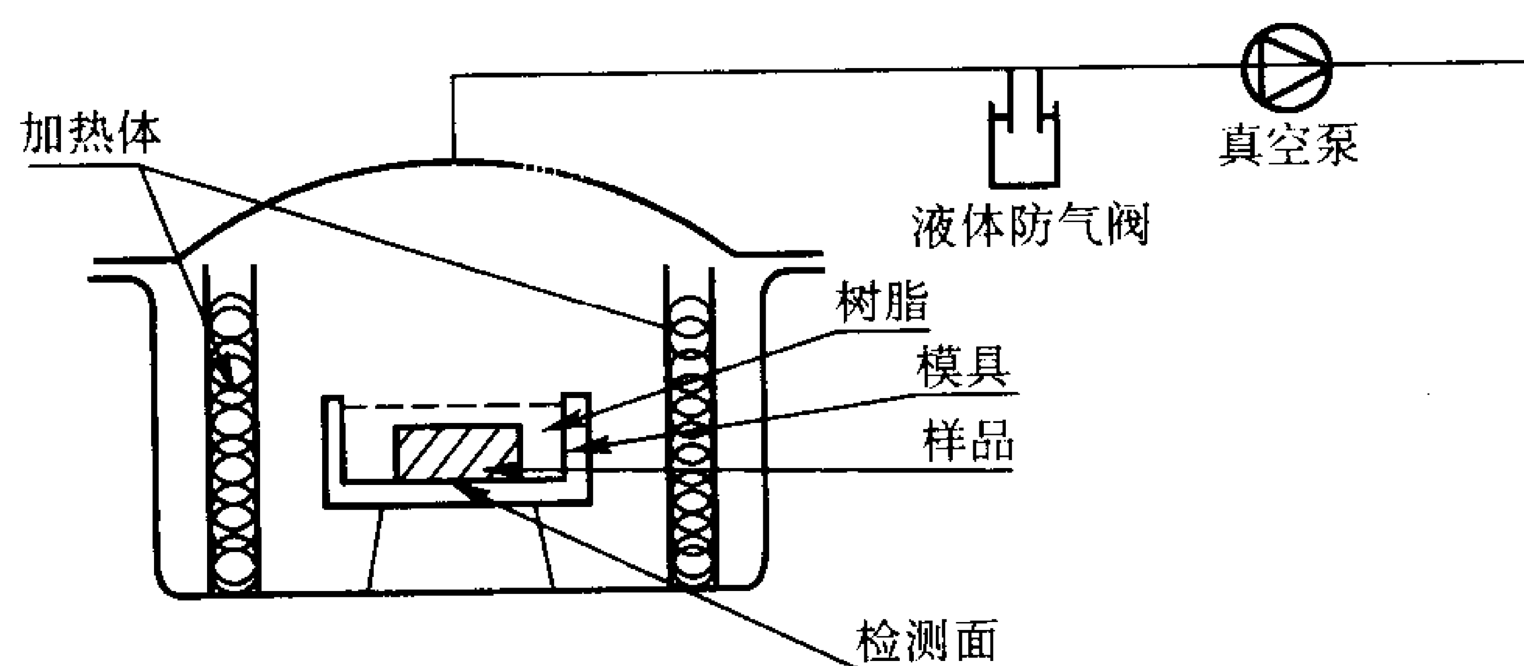


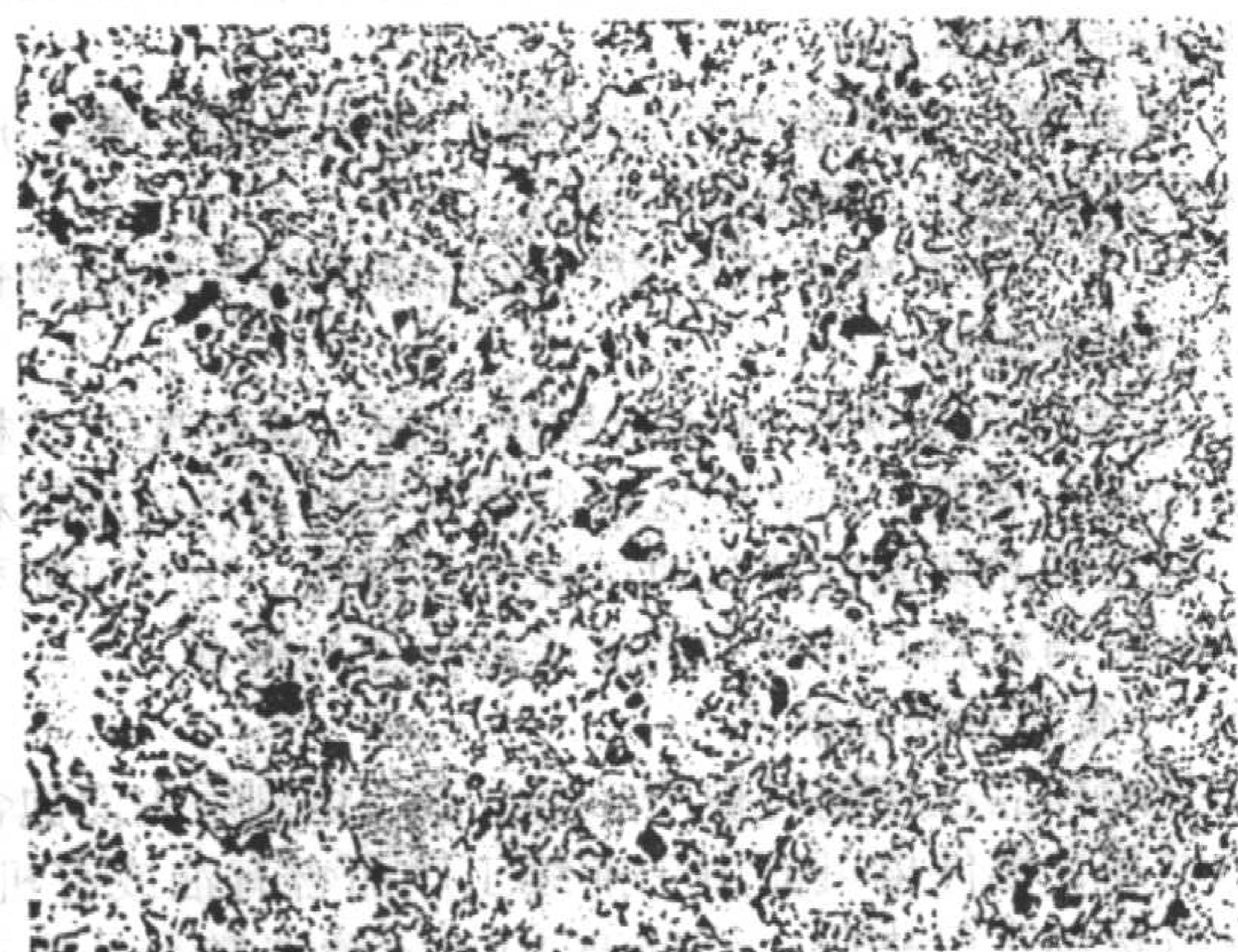
图 6.6-17　真空浸渍和镶样装置

对于表面硬度低于芯部硬度的材料，抛光时容易造成表面凹凸不平。为了防止这种情况的出现，可选择与芯部硬度相近的填充材料填充到其四周。无论在什么情况下都必须在预准备工序中保持表面平整。

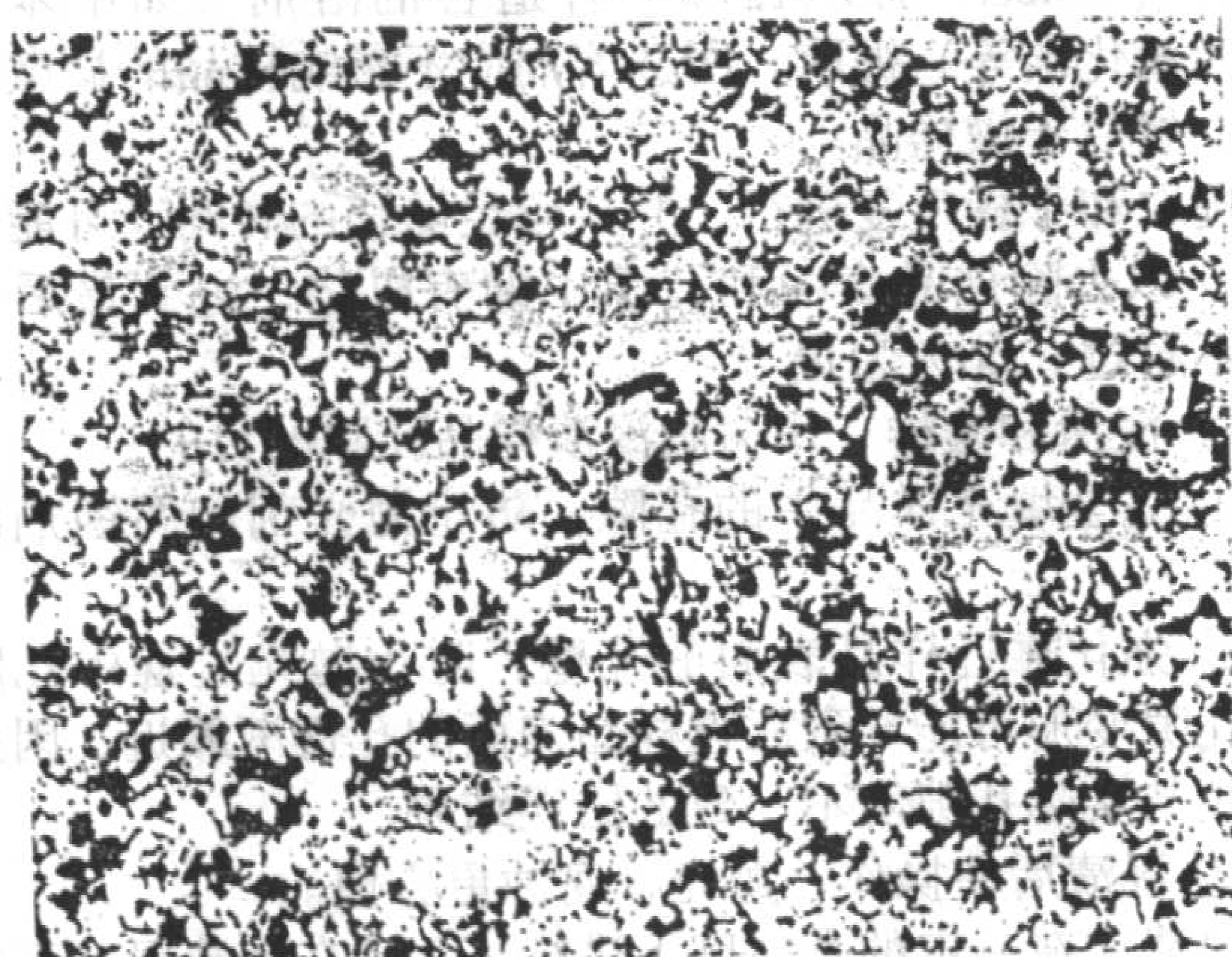
对于金属粉末试样，液态树脂和金属粉末以 2:1 的比例混合，并搅拌均匀；然后适当加入树脂，形成高度

1.5～2.0 cm的试样模。其浸渍过程与其它多孔试样一样在真空状态下进行。应当避免树脂与粉末的分离。

图6.6-18为烧结青铜试样抛光后的显微照片。



(a) 未浸渗的显微结构照片100x



(b) 浸渗后的显微结构照片100x

图6.6-18 烧结青铜试样抛光后的显微照片

5）磨光 磨光是选用由粗到细的砂纸顺序磨削，同时用水冲刷，且用力应逐渐减轻。上一道工序产生的磨痕应在下一道工序磨掉，且每道工序的时间应保持大致一样。磨光应在盘直径为200～250 mm、转速为2.5～5 s^{-1}的磨光机上进行。如果是手工磨光，下一道工序相对于上一道工序将试样旋转90°，保证将前一道工序的划痕全部磨掉。

每磨一道砂纸需用水或含清洁剂的溶液清洗样品，有条件的可用超声波清洗。冲洗后用电吹风机吹干样品，然后用更细一号的砂纸进行下一道磨光，推荐使用180、220、400、600号砂纸。粉末试样的磨光可到600号砂纸为止，磨光工序完成后，清洗试样并烘干。

6）抛光

① 概述 最后为抛光，一般对中等或低硬度的烧结金属材料用氧化铝抛光（铝合金除外，因抛光时氧化铝使金属表面氧化）；高硬度烧结金属材料应采用金刚石抛光。当样品完全被树脂浸渍时，可采用电解抛光。

适合于孔隙度小于10%的材料。

抛光直接影响到对试样表面孔隙度的正确判断与分析。不正确的抛光可导致对孔隙度过高或过低的计算。在初次实验时建议采用密度、孔隙度都比较均匀的样品，通过这个方法可以大致估计抛光时间。

氧化铝与金刚石磨料不得混合使用，不同类型的磨料应对应不同的抛光盘，两者不可交叉使用。

铝合金应采用金刚石或氧化镁磨料抛光，不能使用氧化铝抛光，否则将导致铝合金表面损坏。

摩擦材料和金属陶瓷可采用金刚石抛光。

② 氧化铝抛光 抛光时握稳试样，而且磨面应均衡地压在旋转的抛光盘上。此道工序除了要消除在预磨过程中产生的划痕以外，还要除去试样表面的变形层，以及孔隙中的金属颗粒。为了除去孔隙中渗入的颗粒，可采用将预磨后的样品置入酸中浸泡1～2 min。随后用绒布贴在抛光盘上，将氧化铝悬浮液倒在抛光盘上进行抛光。绒毛可使孔隙充分展示，例如：分别用粒度为1 μm和0.05 μm的氧化铝进行抛光，每完成一个工序，应用清水对试样进行清洗。绒布和氧化铝可打开掺入了杂质的孔隙，但也常常使孔隙度百分数结果偏高。如果这些孔隙已经被打开，用光线照射试样表面，肉眼看起来试样表面平整，近98%是致密的；若十分平整则说明孔未被打开，可用1 μm的氧化铝对对其继续抛光4～8 min，目的是为了清除堵塞孔隙的其它夹杂物。如有必要，要重新浸渍样品并用400号砂纸磨光后再进行抛光。

经过粗抛后，扩大的孔隙面积分数降低了金属相的表观面积分数。

通过如下步骤可减少抛光后对孔隙的扩大影响：用1 μm的金刚石在羊毛绒布上抛光2～4 min。最后一道用0.05 μm的氧化铝在有较深绒毛的抛光布上进行抛光，时间约为20 s左右，每一个阶段必须用清水清洗样品。

若为粉末试样，可在羊毛绒布上用1 μm金刚石悬浮液进行抛光，时间约为2～4 min，压力适中，此步骤将去除上一道600号砂纸粗磨所留下的划痕。最后一道用0.05 μm氧化铝在深绒毛的抛光布上抛光，时间约为20 s。

③ 金刚石抛光

通常来说金刚石配以浅绒毛抛光的抛光时间比氧化铝配以深绒毛的抛光时间长。

为了促进金刚石颗粒的抛光作用，需添加适当的润滑剂。主要分为酒精润滑剂（它适用于粗抛与硬质材料）与乳化润滑剂（适用于精抛光和软质材料）。

可参考以下两种方法：

a）在尼龙、棉、丝为主要成分的抛光布上，用6 μm左右金刚石研磨膏加有抛光润滑剂的金刚石悬浮液对样品进行抛光，样品需用适当的溶剂清洗。

b）在人造纤维或羊毛为主要成分的抛光布上，用不大于3 μm金刚石研磨膏加有抛光润滑剂的金刚石悬浮液对样品进行抛光。

④ 电解抛光

当缺少非金属抛光磨料时使用电解抛光的条件与无孔材料相同。

制备好后，必需先用树脂对试样进行浸渍。过量的树脂在电解抛光前，可用砂纸磨去。

7）不腐蚀直接观察 在最后抛光后，可用显微镜对样品进行孔隙度分析。一般来说，试样的白色背底上的黑色斑点为孔隙。也可能观察到非金属夹杂物。可以根据它们形状和颜色区分非金属夹杂与孔隙。放大到700到1 000倍后进行观察，会发现在孔隙边缘出现浅灰或黑色的条纹，并不规则地围绕着许多金属碎片，直径大约为5～100 μm。对于烧结钢材料，可以通过孔的大小与形状、夹杂物的数量和形状来辨别，可根据孔圆化程度、原始晶界的消除、颗粒间烧结颈的形状等来判断烧结程度。实际上，对于原始颗粒晶界部分可理解为细小的延长孔。

8）腐蚀 在进行显微结构与晶界的分析之前，需要进行化学或电解腐蚀。腐蚀方法和腐蚀剂与通用金相分析相似。如果试样中的孔隙能够正确展示，那就没有别的特别注意事项。常用于机械零件的烧结金属材料的四种类型腐蚀剂如表6.6-20所示。

在腐蚀前，可用乙醇湿润样品表面，达到腐蚀均匀的效

果，并且可以避免在浸渍时表面出现水泡。腐蚀后用乙醇清洗试样，然后用冷风或热风吹干试样表面。

表 6.6-20 金属材料腐蚀剂

金属类型	试剂	腐蚀条件	腐蚀相
铁、钢	HNO_3（ρ = 1.2 g/cm^3）1%～5% 98%（体积分数）的乙醇 100 mL	浸泡或擦试 10～15 s （热处理材料 6～7 s）	铁素体 珠光体 马氏体 贝氏体 晶界
高碳钢	苦味酸 4 g 98%（体积分数）的乙醇 100 mL	浸泡或擦拭 10～25 s （热处理材料 6～7 s）	珠光体 马氏体 残余奥氏体 碳化物 晶界 奥氏体和铁素体的差别
高碳钢	KOH（或 NaOH）10 g $K_3Fe(CN)_6$ 10 g H_2O 100 mL	浸泡或擦拭 5～60 s	碳化物、氮化物 残余奥氏体 晶界 σ相
不锈钢	HNO_3（ρ = 1.2 g/cm^3）10 mL HCl（ρ = 1.19 g/cm^3）10 mL 甘油 35 mL	浸泡或擦拭 1～2 min 或更长（小于 1h）	晶界 孪晶界 氮化物 碳化物 钴基超合金； 铁－镍合金；
不锈钢	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 10 g HCl（ρ = 1.19 g/cm^3）50 mL H_2O 50 mL	浸泡或擦拭 5～60 s	奥氏体和其它相的差别
不锈钢	草酸 20～100 g/L	电解腐蚀：6 V，10～45 s	奥氏体 碳化物
青铜 黄铜	$K_2Cr_2O_7$ 2 g NaCl 饱和溶液 4 mL H_2SO_4（ρ = 1.84 g/cm^3）8 mL H_2O 100 mL	擦拭 10～15 s	α相 晶界 也适用于锌白铜
青铜 黄铜	$FeCl_3$ 10 g HCl（ρ=1.19 g/cm^3）25 mL 98%（体积分数）乙醇 75 mL		共晶 α相 ①晶界
青铜 黄铜	NH_4OH（ρ=0.9 g/cm^3）5 mL H_2O_2（体积分数）30% 3 滴 $FeCl_3$ 0.4 g H_2O 100 mL	① 擦拭 20 s 用水冲洗 ② 反复短暂擦拭	② 晶界着色（区分α相与β相）
铝及铝合金	HF（ρ=1.40 g/cm^3）1 mL HCl（ρ=1.19 g/cm^3）3 mL HNO_3（ρ=1.20 g/cm^3）5 mL H_2O 190 mL	浸泡 8～10 s 用水冲洗	金属间化合物的不同相
钛及钛合金	HNO_3（ρ=1.20 g/cm^3）5 mL HF（ρ=1.40 g/cm^3）10 mL H_2O 85 mL	浸泡 5 s	金属间化合物的不同相
高温合金（铁基或镍基）	$CuCl_2$ 1.5 g HCl（ρ=1.19 g/cm^3）33 mL H_2O 33 mL 98%（体积分数）乙醇 33 mL	浸泡或擦试几分钟	金属间化合物的不同相
难熔金属与硬质合金	Murakami's 试剂	浸泡 5～60 s	σ相

编写：韩凤麟（中国机械通用零部件工业协会粉末冶金分会）
廖寄乔（中南大学）

参考文献

1 David L Schaefer, C James Trombino. State-of-the North American PIM-2003. International Journal of Powder Metallurgy. 2003, 39 (5): 31

2 W B James, G T West. Ferrous Powder Metallurgy Materials. In: ASM Handbook. Vol. 7. Powder Metal Technologies and Applications. ASM lnternational, 1998

3 陆世英等编著．不锈钢．北京：原子能出版社，1995

4 (美）美国金属学会主编．金属手册．第九版：第七卷，粉末冶金．韩风麟主译．北京：机械工业出版社，1994

5 Shah S, Samal P K, Eklar. Properties of 410 P/M Stainless Steel Antilock Brake Sensor Rings. SAE Technical Paper Series. Paper # 930449. Int Congress and Exposition (Detroit MI), 1-5 March 1993

6 Svilar M, Ambs H D. P/M Martensitic Stainless Steel: Processing and Properties. Adv Powder Metall., Vol. 2, 1990

7 Larsen R M, Thorsen K A. Removal of Oxygen and Carbon during Sintering of Austenitic Stainless Steel. Pro of 1993 Powder Metallurgy WorldCongress Part 1. Japan Soc of Powder and PM, 1993, 377-380

8 邓玉昆等主编．高速工具钢．北京：冶金工业出版社，2002

9 Lall C. Effect of Sintering Temperature and Atmosphere on Soft Magnetic Properties of P/M Materials. In: Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials. Vol 3. MPIF, 1992, 129 ~ 156

10 Ambs H D. Machinability Studies on Sintered Stainless Steel. Adv Powder Metal, Vol 3, 1991, 89 ~ 100

11 Eisen W B. P/M Tool and High-Speed Steel – A comprehensive Review. In: Advanced Particulate Materials and Process. Proc. 5th Int. Conf. on Adcanced Particulate Materials and Process. MPIF, 1997, 55 ~ 63

12 Makovec H, Hackl G, Hribernik B. Steels Produced by Powder Metallurgy Methods for Cold Forming Technology New Meterials, Process, Experiences for Tooling. In: Proc Int. European Conf. on Tooling Materials (Interlaken), 7-8, Sep. 1992, 538 ~ 550

13 Pinnow K E, Stasko W Hauser J J, Dixon R B. Properties of Advanced High Vanadium Wear/Corrosion Resistant PM Tool Steels New Materials, In: Processes, Experiences for Tooling. Proc. Int. European Conf. on Tooling Materials, (Interlaken). 7-9, Sept, 1992, 31 ~ 39

14 Stasko W, Pinnow K E and Eisen W B. Development of Ultra-High Vanadium Wear Resistant Cold Work Tool Steels. In: Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials. Vol 5. Proc. 4th Int. Conf. on Advanced Particulate Materials and Processes. MPIF, 1996, 17 ~ 179 to 17 ~ 188

15 E Klar, D F Berry. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. Vol 2. ASM Handbook, ASM International, 1990

16 E Thummler, Oberacker. Introduction to Powder Metallurgy. The Institute of Materials, 1993, 4447

17 A D Jatkar, R R Sawtell. Aluminum P/M Alloys for Aerospace Applications. In: Proceedings of International Conference on PM Aerospace Materials 1991, November 4-6 1991, Lausanne, Switzerland, Paper 15

18 Metals Handbook, 10th Edition, Vol. 2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. Materials Park: ASM International, 1990, 200 ~ 215

19 ASM Handbook, Vol. 7, Powder Metal Technologies and Applications. Materials Park: ASM International, 1990, 834 ~ 839

20 E J Lavernia, J D Ayers, T S Srivatsan. Rapidly Solidification Processing with Specific Applications to Aluminum Alloys. Inter Mater Rev, 1992, 37 (1): 1 ~ 44

21 K-M Lee, I-H Moon. Evaluation of Microstructure and Mechanical Properties of Dispersion Strengthened MA Al-Ti Alloys for High Temperature Application. In: Proceedings of International Confrence on PM Aerospace Materials 1991, November 4-6 1991, Lausanne, Switzerland, Paper 19

22 P S Gilman. Ligh High Temperature Aluminum Alloys for Aerospace Applications. In: Proceedings of International Conference on PM Aerospace Materials 1991, November 4-6 1991, Lausanne, Switzerland, Paper 16

23 J Q Guo, N, S Kazama. Mechanical Properties of Rapidly Solidified Al-Ti-Fe, Al-Cu-Fe and Al-Fe-Cu-Ti Based Alloys Extruded from Atomized Powders. Mater Sci Eng, 1997, A232: 177 ~ 182

24 J Q Guo, K Ohtera. Microstructure and Mechanical Properties of Rapidly Solidified High Strength Al-Ni Based Alloys. Acta Mater, 1998, 46: 3829 ~ 3838

25 P Y Li, H J Yu, S C Chai, Y R, Li. Microstructure and Properties of Rapidly Solidified Powder Metallurgy Al-Fe-Mo-Si Alloys. Scripta Mater, 2003, 49: 819 ~ 824

26 H Nagahama, K Ohtera, K Higashi, A Inoue, T Masumoto. Mechanical Properties of Rapidly Solidified Aluminum Alloys Extruded from Amorphous of Nanocrystalline Powder. Phil Magz Lett, 1993, 67 (4): 225 ~ 230

27 Y Kawamura, H Mano, A Inoue. Nanocrystalline Aluminum Bulk Alloys with a High Strength of 1420 MPa Produced by the Consolidation of Amorphous Powders. Scripta Mater, 2001, 44: 1599 ~ 1604

28 Y Kawamura, A Inoue, M Takagi, H Ohta, T Imura, T Masumoto. Rapidly Solidified Powder Metallurgy of Al-Ti-Fe-X Alloys. Scripta Mater, 1999, 40: 1131 ~ 1137.

29 李裕仁，王田珍，冯玉书．RS高强Al-Zn-Mg-Cu系合金热处理温度与性能的关系．材料工程，1996，(4)：23 ~ 26

30 戴圣龙．快速凝固高温铝合金相变过程及其强化机制的研究：[博士论文]．北京：北京航空材料研究所．1993

31 K Ohtera. High Strength Al Base Alloys Obtained from Amorphous Phase. In: Proceedings of First International Conference on Processing Materials for Properties, Edited by H Henein, T Oki. Warrendale: The Minerals, Metals & Materials Society, 1993, 713 ~ 716

32 Y Takeda. Wrought PM Aluminum Alloys in Japan. In: Proceedings of 1993 Powder Metallurgy World Congress. Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. 1993, 546 ~ 550

33 A Inoue. Amorphous, Nanoquasicrstalline and Nanocrtstalline Alloys in Al-Based Systems. Progress in Materials Science,

1998，43：365～520

34 K Kimura，A Inoue，K Sasamori，Y Kawamura. Elevated-Temperature Strength of Al-7.8% V-4% Fe Alloy Containing Icosahedral Phase Produced by Extrusion of Atomized Powder. J. Japan Institute of Light Metals，1997，539～544

35 H Shikata，T Kagaya，Y Kamitsuma，Y Nakagawa，T IliZuka. Mechanical Properties of P/M Al-25Si Based Alloys Containing Cerium. In：Proceedings of 1993 Powder Metallurgy World Congress. Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. 1993，555～558

36 戴圣龙，刘大博，王田珍，夏洋，李春玉．高温高阻尼Al-Fe-Mo-Si/Al合金探索性研究．'94中国材料研讨会论文集，卷Ⅲ-1（中国材料研究学会编）．北京：化学工业出版社，1995，118

37 李沛勇，戴圣龙，刘大博，柴世昌，李裕仁．低密度阻尼金属/金属复合体材料的组织与性能研究．材料工程，1999，(5)：12

38 李沛勇，戴圣龙，刘大博，柴世昌，李裕仁．低密度高阻尼金属/金属复合材料．材料科学与工艺，1999，增刊：91

39 P Y Li，S L Dai，S C Chai，Y R Li. High Damping Al-Fe-Mo-Si/Zn-Al Composites Produced by Rapidly Solidified Powder Metallurgy Process. Scripta Mater，2000，42：955

40 P Y Li，S L Dai，H J Yu，etc. Proc.13th Inter Conf on Composites Materials (ICCM-13) (China Association of Composites Materials etal，Beijing，China，2001)，CD-ROM，ID-1272

41 P Y Li，S L Dai，H J Yu，etc. Proc.4th Pacific Rim Inter Conf. on Advanced Materials and Processing (PRICM 4) (The Japan Institute of Metals，Japan，2001)，2317

42 莫畏．钛冶金．北京：冶金出版社，1998

43 Bose A，German R M and Lawley A. Revidews in Particulate Materials. Princeton，NJ：MPIF，1993

44 梁振锋，陈平．我国钛粉末冶金技术和市场近年来的发展．金属学报，2002，38 (Suppl)：30

45 吴引江，周廉，兰涛．钛在汽车工业上的开发与应用现状（Ⅱ）粉末冶金钛．钛工业进展，2000，17 (2)：20

46 Moxson V S，Senkov O N，Froes F H. Innovations in Titanium Powder Processing. JOM，2001，52 (5)：24

47 杨华斌．钛粉末加工的新技术．钛工业进展，2000，17 (6)：21

48 Lampman S R，Zorc T B. Metals Handbook.Tenth Edition.Vol. 2. Detroit：The Materials Information Society，1990

49 Abkowitz S. Titanium Composites for Practical Applications. Metal Powder Report，1993，48 (6)：34

50 Abkowitz S. Titanium Alloy Matrix Composites for Practical Applications. Metallurgia，1993，60 (11)：377

51 Bando Y，Kosuge L. Conf.1993 Powder Metall. World Congress.Tokyo.Japan，1993.Tokyo：JPMA-JSPM，1993

52 Blenkinsop P A，Evans W J，Flower H M. Eighth World Conf.on Titanium. Birmingham.UK.1995，London：The Institute of Metals，1996

53 Kishi K，Takeda N，Kagawa Y. Conf.3rd Japan Int.SAMPE Symposium.1993，Tokyo：SAMPE，1993

54 The Economics of Benyllium 6th Edition 2001 Roskill Information Services Ltd Co London UK

55 A Khomutor，F Scaffidi-Argentina，H Kawamura，G R Longhurst. V Shestakov Proceedings of the 5th International Workshop on Beryllium Technology for Fusion. Moscow. Russia. Octorber 10-12，2001

56 陈冠荣．化工百科全书：第12卷．北京：化学工业出版社，1996

57 李成功，陈宏霞，马福康．Present Status and Prospect of HIP Technology in China. Hot Isostatic Pressing Conference Proceedings. 北京：万国学术出版社 (International Academic Publishers)，1999

58 Ganesh et al. Advanced Technology for Turbing Disk Materials (Dual Allou Disk). Final Report，September 30. 1994，GE Aircraft Engines

59 J Y Guide. N18. Powder Metallurgy for Disks，Development and Applications. J.Materl Eng.and Performance，1993，2：551～556

60 J M Francehet. Residual Stress Modeling During the Oil Quenching of an Astroloy Turbine Disk. Superalloys，1992. TMS 1992，73～82

61 R I Ramikrishnan. Quench Analysis of Aerospace Components Using FEM. Proceedings of the First Int Conf on Quenching and Distortion Control，Chicago，September 1992，22～25

62 P R Bhowal. Effect of Cooling Rate and γ' Morphology on Creep and Stree-Rupture Properties of a Powder Metallury Superalloy. Met Trans，21A. 1990，261～267

63 Osamu Tsuda. P/M Nickel-Base Superalloy Dual-Property Disks Produced by Superplastic Forging. MPR，March 1991，55～60

64 D D Krueger. Creep Stress Rupture and Hold-Time Fatigue Crack Resistance Alloy. US Patent Number 5，143，563，1992，9

65 George S，Hoppin Ⅲ. Heat Treatment for Dual Alloy Turbine Wheels. U S Patent Number 4，907，947，1990，3

66 D D Krueger. Development and Introducstion of A Damage Tolerant High Temperature Nickek-Base Disk Alloy，René88DT. Superalloys，1992，TMS 1992，277～286

67 Tsuda O. P/M Nickel-Base Superalloy Dual-Property Disks Produced by Superplastic Forging. MPR. 1991，46 (3)：31～35

68 Iwai K. Dual-Structure P/M Nickel-Base Superalloy Turbine Disk. P/M Aerospace Materials，1991.Lausanne.Switzerland，Nov 1991，4～6

69 杨万宏．René95高温合金的界面反应与断裂特征：[博士论文]．北京：北京航空材料研究院，1991

70 崔健，P/M René95合金等温变形与STMP工艺研究：[博士论文]．北京：北京航空材料研究院，1995

71 M Chang. Damage Tolerance of P/M Turbine Disk Materials. Superalloy，1996，TMS 1996，677～682

72 D Lasalmonic. PRECAD®，A Computer Assisted and Modelling Tool for Superalloy Powder Precision Moulding. Superalloy，1996，TMS 1996，737～743

73 J H Moll. Characterisitics and Properties of AS-HIP P/M Alloy U720. Superalloy，2000，TMS 2000，135～141

74 Jian Mao. Quench Cracking Characterigation of Super-alloys using Fracture Mechanics Approch. Superalloy，2000，TMS 2000，109～115

75 汪武祥．粉末高温合金的应用与发展，航空工程与维修，No. 210，2002，6：26～28

76 毛健，汪武祥，杨万宏．双合金热等静压工艺研究．航空材料学报，1996，16 (4)：7～11.

77 杨万宏．高温合金涡轮盘的细晶超塑性模锻技术．航空制造工程，1998，1：21～23

78 He Feng，Wang Wuxiang. Study of P/M Superalloy Blisk Prepared by HIP Diffusion Bonding. International Conference on Hot Isostatic Pressing (HIP'02)，Moscow，Russia，May，2002，75～80

79 邹金文，汪武祥．粉末高温合金中夹杂物特性及其对材料断裂行为影响的研究．金属学报，1999，35（10）：381～384
80 毛键，汪武祥，杨万宏．热等静压复合成形双合金整体涡轮的研究与应用．航空制造工程，1997（2）：3～5
81 何峰，汪武祥等．FGH95粉末高温合金淬火过程的有限元分析．金属学报，1999，15（Suppl 2）：388～389
82 汪武祥、邹金文．FGH95粉末高温合金的缺陷对材料疲劳性能的影响．北京科技大学学报，1991，13（10月）：125～127
83 何峰，汪武祥等．粉末涡轮盘力学性能的计算机预测．航空材料学报，2000，20（3）：102～106
84 汪武祥，杨万宏．俄罗斯粉末高温合金的技术与经济性分析．航空制造工程，1997，12
85 Wang Wuxiang et al. The Development and Application of HIP of Superalloy in Aviation Industries of China. C-MRS，HIP'99，Beijing，June，1999，58～69
86 中国航空材料手册编委会．中国航空材料手册．第2版：第5卷，粉末冶金材料，北京：中国标准出版社，2002
87 稀有金属手册编辑委员会编著．稀有金属手册（下）．北京：冶金工业出版社，1995
88 John A Shields Jr. Molybdenum and its Alloys. Advanced Materials & Processes，1992；142（4）：28～38
89 胡德昌，雷泽英．难熔金属及其合金的新进展．材料导报，1995，（4）：19～23
90 Stacey M Cardonne，et al. Tantalum and its Alloys. Advanced Materials & Processes，1992，142（3）：16～21
91 Robert H Titran. Niobium and its Alloys. Advanced Materials & Processes，1992，142（5）：34～41
92 周吉峰，殷为宏．钨基高密度合金的研究进展．稀有金属材料与工程，1998，27（增刊）：109～112
93 王伏生，赵慕岳．高密度钨合金及其在军事工业中的应用．粉末冶金材料科学与工程，1997，（2）：127
94 王伏生，梁容海，赵慕岳．高密度钨合金在民用工业中的应用与开发．粉末冶金材料科学与工程，1997，（4）：279
95 Jerry P Wittenauer et al. Tungsten and its Alloys. Advanced Materials & Processes，1992，142（3）：28～37
96 陈文革，丁秉均．钨铜基复合材料的研究及进展．粉末冶金工业，2001，11（3）：46
97 杨森，黄卫东等．定向凝固技术的研究进展．兵器材料科学与工程，2000，23（2）：44～49
98 林涛，殷声等．原位反应在铸造法制备复合材料中的应用．材料导报，2000，14（1）：30～31
99 李益民，黄伯云等．当代金属注射成形技术．粉末冶金工业，2000，10（1）：14～19
100 周张键，葛昌纯等．热压法制备W/Cu功能梯度材料．材料科学与工艺，2000，8（1）：50～54
101 贾成厂，金雪华等．用机械活化与化学活化方法制备W-Cu合金．粉末冶金技术，2001，19（3）：149
102 殷为宏，郑汉等．钨和钨合金的新发展（Ⅱ）—钨合金和高纯钨．稀有金属材料与工程，1990，3：9
103 吕大铭．真空开关和电子器件用钨铜材料．粉末冶金工业，1998，8（6）：32～35
104 蔡一湘，刘伯武．钨铜复合材料致密化问题和方法．粉末冶金技术，1999，17（2）：138～144
105 史久熙．电触头材料的技术发展和节银回顾．粉末冶金工业，1999，9（3）：37～39
106 陈文革，谷臣清．电触头材料的制造、应用与研究前景．上海电器技术，1997，（2）：12～17
107 陈民芳．WC/Cu复合材料粉末冶金烧结工艺研究．机械工程材料，1998，22（3）：28～30
108 Bose A，R M German. Matrix Composition Effects on the Tensile Properties of Tungsten Molybdenum Heavy Alloys. Metallurgical Transactions，1990，21A（5）：1325～1327
109 吕大铭．钨基高密度合金强化研究的动向和发展．稀有金属材料与工程，1998，27（增）：16
110 Martyn M T，James P J. The Processing of Hardmetal Components by Powder Injection Molding. In：13th International Plansee Seminar'93，Vol. 2：121
111 Lane P D，James P J. PIM may Offer Cheaper Cutting Tools. MPR，1994，49（7-8）：22～27
112 Bruhn J，Terselius B. MIM Offers Increased Applications for Submicron WC-10%Co. MPR，1999，54（1）：30～33
113 C Colin 等．碳化钨钴梯度合金的生产工艺．见：第13届国际普兰西学术会议译文选集．株洲：《硬质合金》编辑部，1993，161～167
114 李沐山主编．八十年代世界硬质合金技术进展．株洲：《硬质合金》编辑部，1991
115 M Gasik 等．用浸渍法制备各向同性梯度硬质合金．见：第13届国际普兰西学术会议译文选集．株洲：《硬质合金》编辑部，1993，177～180
116 Akerman，Jan，Udo K R，et al. Cemented Carbide Body with Extra Tough Behavior. US Patent，US5279901. 1994-01-18
117 Akerman，Jan，Udo K R，et al. Cemented Carbide Body with Extra Tough Behavior. US Patent，US5453241. 1995-12-26
118 Fukatsu T，Kobori K，Ueki M. Micro-Grained Cemented Carbide with High Strength. International Journal of Refractory Metal & Hard Materials，1991，9（10）：57～60
119 张荆门．硬质合金工业的进展（1）．粉末冶金技术，2002，20（3）：140～146
120 张荆门．硬质合金工业的进展（2）．粉末冶金技术，2002，20（4）：228～233
121 最优化的硬质合金—普兰西会议论文集锦．国外难熔金属与硬质材料，2003，19（1）：59～63
122 张凤林，王成勇，宋月贤．WC-Co硬质合金的强韧化．粉末冶金技术，2003，21（4）：236～240
123 Rödiger K，Dreyer K，Gerdes T，et al. Microwave Sintering of Hardmetals. International Journal of Refractory Metal & Hard Materials，1991，16（4～6）：57～60
124 王盘鑫．粉末冶金学．北京：冶金工业出版社，1997
125 江玉和．非金属材料化学．北京：科学技术文献出版社，1992
126 顾立德．特种耐火材料．北京：冶金工业出版社，2000
127 Xudong Sun，Yeomans. Ductile Phase Toughened Brittle Materials. Journal of Materials Science and Technology，1996：12（2）：124～134
128 Rabin B H，Korth G E，Willimes R L. Fabrication of Titanium Carbide-Alumina Composites by Combustion Synthesis and Subsequent Dynamic Consolidation. Journal of the American Ceramic Society，1990，73（7）：2156～2157
129 殷声．燃烧合成．北京：冶金工业出版社，1999
130 王零森．特种陶瓷．长沙：中南工业大学出版社，1994
131 邱关明．新型陶瓷．北京：兵器工业出版社，1993
132 张幸红，赫晓东等．自蔓延加压法合成TiC-Ni基金属陶瓷．粉末冶金技术．1999，17（1）：24～28
133 Ettmayer P，Kolaska H，Lengauer W. Ti（C，N）Cermets—Met-

allurgy and Properties. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1995, 13 (6): 343 ~ 351
134 康新婷, 刘素英, 蒋纪麟. Ti (C, N) 基金属陶瓷的制备与应用. 硬质合金, 1999, 16 (1): 51 ~ 55
135 李良福. 新型无钨硬质合金的研制状况. 硬质合金, 1999, 16 (2): 65 ~ 69
136 Merzhanov, Alexander. Self-Propagating High Temperature Synthesis and Powder Metallurgy: Unity of Goals and Competition of Principles. Advances in Powder Metallurgy, Particulate Materials and Processes, 1992, 9: 341 ~ 368
137 沃丁柱, 李顺林, 王兴业等. 复合材料大全. 北京: 化学工业出版社, 2000

第 7 篇

粉末冶金材料应用与新发展

主 编 王尔德 韩凤麟

编 写 韩凤麟 肖志瑜 李元元 张国强
曲在纲 黄月初 汤慧萍 廖际常
吕大铭 唐与谌 林增栋 王尔德
沈 军 黄继华 万新梁

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

第1章　粉末冶金结构零件

1　汽车制造用粉末冶金结构零件

1.1　概述

粉末冶金既是一门在快速发展的材料制造技术，也是一门先进的精密金属零件成形工艺。其生产过程是，按技术要求将所需组成的元素状或合金粉末相混合，混合粉装于模具中压制成形，然后，将成形的零件生坯在可控气氛的烧结炉内进行烧结或加热，以使粉末颗粒之间达到冶金结合。粉末冶金生产的材料利用率通常不低于97%。因此，粉末冶金是一门省材、节能技术，见图7.1-1。

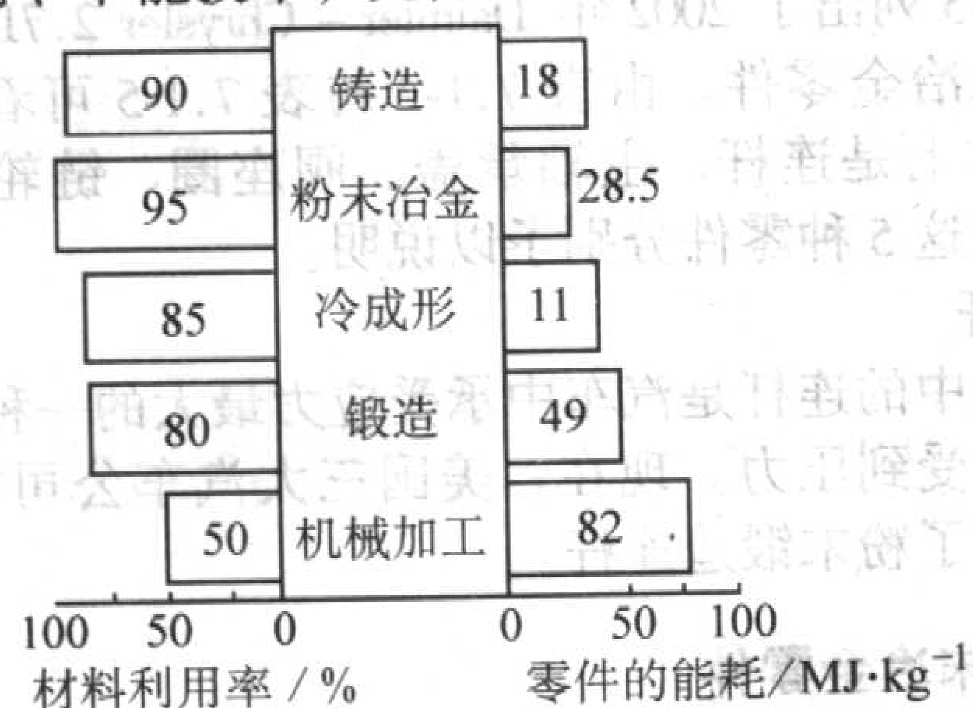


图7.1-1　各种金属成形工艺的材料利用率与能耗

不论是生产形状简单的还是复杂的，具有或接近成品零件尺寸公差的零件，在生产率为每小时几百件到几千件的条件下，粉末冶金工艺的生产成本都是可行的。即使需要切削加工，加工量也很小。为了更精密地控制尺寸公差，粉末冶金零件还可以进行精整，或进行复压，以使零件材料达到较高的密度与强度。

另外，铁基与非铁金属粉末冶金零件都可含浸以润滑油，起到自润滑轴承的作用。需要的话，铁基粉末冶金零件可浸以树脂，将连通孔隙密封，然后进行镀覆；可用熔点较低的金属进行熔渗，以增高零件材料的强度与冲击韧度；可进行热处理，以增高零件材料的强度与硬度。

虽然，用常规粉末冶金设备可制作重达15.89 kg的粉末冶金零件，但大部分粉末冶金零件的质量不大于2.27 kg。早期生产的许多粉末冶金零件多为形状很简单的含油轴承与轴套，现今经济地大批量生产的是外形复杂的、多台面的结构零件。

(1) 用粉末冶金生产组合零件可省掉组装工序

粉末冶金工艺对形状不敏感，通常粉末冶金零件都没有拔梢，诸如凸轮、齿轮、链轮及杆件都可用粉末冶金法经济地大量生产。以前的组合件设计往往需要将一个凸轮与一个齿轮或一个正齿轮与一个小齿轮，用装配的方法连接为一体，制成组合件。改用粉末冶金工艺生产时，是通过将不同形状进行整合，设计成一体化的、多台面粉末冶金零件，从而往往可省掉辅助的组装工序，减低生产费用。另外，也可将两个粉末冶金零件生坯组装后，在烧结时结合成一个粉末冶金零件。

(2) 粉末冶金是一门通用性技术

粉末冶金技术基本上适用于各种工业，其中包括汽车、商业机械、航空航天、电工－电子设备、小型与大型日用器具、农业与园艺机械、越野车辆、运动－健身器材、手动与电动工具等。现在这些行业中采用的价廉、性能可靠的粉末冶金零件数量以千种计，大体上可分为2大类。

1）一类是用其他任何方法都很难生产，但已用粉末冶金工艺大批量生产的钨、钼或硬质合金制品；还有多孔性金属含油轴承、金属过滤器及多种硬磁与软磁零件。这些零件都只能用粉末冶金工艺生产。

2）另一类是在大量生产与应用的，替代铸铁件、锻件及切削加工件的粉末冶金零件。现在，用烧结的预成形坯进行精密热锻，即所谓的“粉末锻造”工艺，已经大量生产粉末冶金零件，诸如汽车发动机的连杆，从而大大增高了粉末冶金零件材料的强度、韧度及疲劳寿命（图7.1-2）。

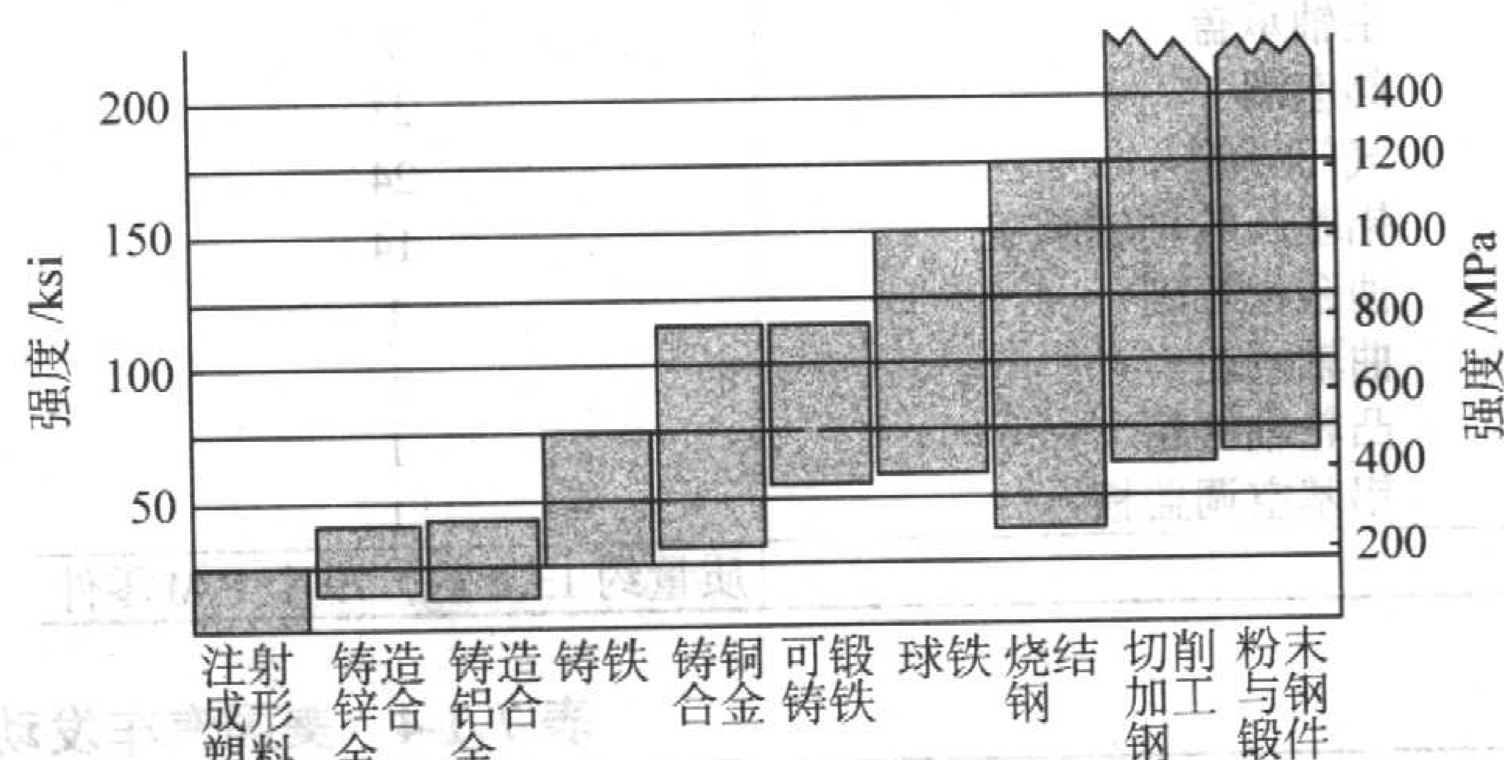


图7.1-2　材料强度的比较

(3) 粉末冶金零件的技术经济特点

1）不需要或只需要极小量的切削加工；
2）节材，无废料或废料极少；
3）可保持精密的尺寸公差；
4）可生产各种各样的合金材料；
5）表面粗糙度好；
6）为增高强度或耐磨性，可提供能热处理的材料；
7）为进行自润滑与过滤，可提供具有可控孔隙度的材料；
8）便于制作用其它金属加工方法不能生产的复杂或特殊形状零件；
9）粉末冶金零件具有极好地再现性；
10）适合中等－大批量生产；
11）对于重要应用，可提供长期、可靠的使用性能；
12）价格可行；
13）节能；
14）对环境无公害。

基于以上特点，从1930年代开始，粉末冶金零件生产伴随着汽车制造业的发展，从烧结金属含油轴承已逐步形成为一个精密金属零件成形行业。

2000年，全世界粉末冶金零件的总产量约为70万吨，其中北美约占50%。在粉末冶金零件总销售量中，汽车市场所占份额按重量计算，北美为70%，西欧为80%，日本为85%。2002年，中国粉末冶金零件销售量为39 025 t，其中汽车市场所占份额为28%

北美不仅粉末冶金零件产量大，在汽车中的应用增长速度也最快，见表7.1-1。表7.1-2示GM Vortec 4.2L发动机中使用的粉末冶金零件。表7.1-3示日本与西欧生产的汽车中，粉末冶金零件在各总成中的分布。由表7.1-3可看出，在汽车各总成中使用粉末冶金零件最多的依序是，发动机、变速器及底盘。下面仅就这3个总成中使用的粉末冶金零件概略重点地予以介绍。

表 7.1-1 中国、美国、日本及西欧平均每辆汽车用粉末冶金零件质量 kg/辆[①]

年份	中国	美国	西欧	日本
1995	3.344	12.0	5.7	6.7
1996	3.435	12.3	6.0	6.53
1997	3.684	14.06	7.3	6.52
1998	3.186	14.96	7.3	6.7
1999	3.362	15.65	7.3	7.2
2000	3.434	16.3	8.2	7.5
2001	3.551	17.0	7.2	7.3
2002	3.365	17.7	8.3	7.6

① 汽车用粉末冶金零件总重量（kg）除以汽车总产量。

表 7.1-2 GM Vortec 4.2L 发动机中的粉末冶金零件

名称	数量
连杆	6
主轴承盖	7
阀座圈	24
气门导管	24
铝基凸轮轴轴承盖	14
油泵齿轮副	1
曲轴链轮	1
凸轮轴链轮	1
铝基空调盖板	1
	质量约 13.6 kg，79 个 P/M 零件

表 7.1-3 粉末冶金零件在日本与西欧生产的汽车各总成中的分布 %

生产国	发动机	变速器	底盘	电器	燃料	车体	其他	合计
日本	39	33	17	5	3	2	1	100
西欧	44	26	18	—	—	—	12	100

1.2 粉末冶金零件在汽车发动机中的应用

在 20 世纪末，美国汽车发动机中使用的粉末冶金零件为 29 种，见表 7.1-4。当然，表中所列零件是由各种型号的发动机中所用的粉末冶金零件汇总而成。实际上，不同型号的发动机中使用的粉末冶金零件多少是不同的，可是有些是共同的。

表 7.1-5 列出了 2002 年 Daimler - Chrysler 2.7L 发动机中使用的粉末冶金零件。由表 7.1-2 与表 7.1-5 可看出，共有的零件基本上是连杆、主轴承盖、阀座圈、链轮及气门导管。下面对这 5 种零件分别予以说明。

1.2.1 连杆

发动机中的连杆是汽车中承受应力最大的一种零件，既承受拉力又受到压力。现在，美国三大汽车公司共有 13 种发动机采用了粉末锻造连杆。

表 7.1-4 美国汽车发动机中使用的粉末冶金零件

序号	应用部位	粉末冶金零件名称
1	发动机	平衡轴的链轮、齿轮
2		凸轮轴凸角
3		凸轮轴轴承盖
4		凸轮轴固定支架
5		凸轮轴护圈
6		连杆
7		曲轴轴承盖
8		EFI 正时传感器环
9		油泵齿轮与转子
10		摇臂球
11		摇臂支架
12		张紧轮支承板
13		张紧轮皮带轮
14		中间轴的正时链轴、齿轮
15		凸轮轴的正时链轮、皮带轮、齿轮
16	发动机	曲轴的正时链轮、皮带轮、齿轮
17		气门导管
18		阀座圈：进气、排气
19		水泵叶轮
20		水泵带轮
21		水泵皮带轮毂或法兰
22	发动机燃料系统	燃料注射链轮
23		燃料喷射器零件
24		燃料泵偏心环
25		燃料泵齿轮/转子
26	发动机—起动机马达	起动机马达构架
27		起动机马达小齿轮
28		起动机马达插棒铁芯挡块
29		起动机马达板片

表 7.1-5 Daimler - Chrysler 2.7L 发动机中的粉末冶金零件

名称	数量
连杆	6
主轴承盖	4
曲轴链轮	1
凸轮轴链轮	4
阀座圈	24
气门导管	24
铝基凸轮轴轴承盖	24
水泵带轮	1
合 计	粉末冶金零件 8 种 88 件

粉末锻造是由粉末冶金与锻造复合形成的一种新型金属成形工艺。它是以金属粉末为基本原料，用压制 - 烧结制成预成形坯，再经锻造成形为最终零件。其目的在于增高粉末冶金零件的材料密度，改进材料的力学性能。图 7.1-3 示粉末锻造连杆的压制成形与模锻过程示意图。

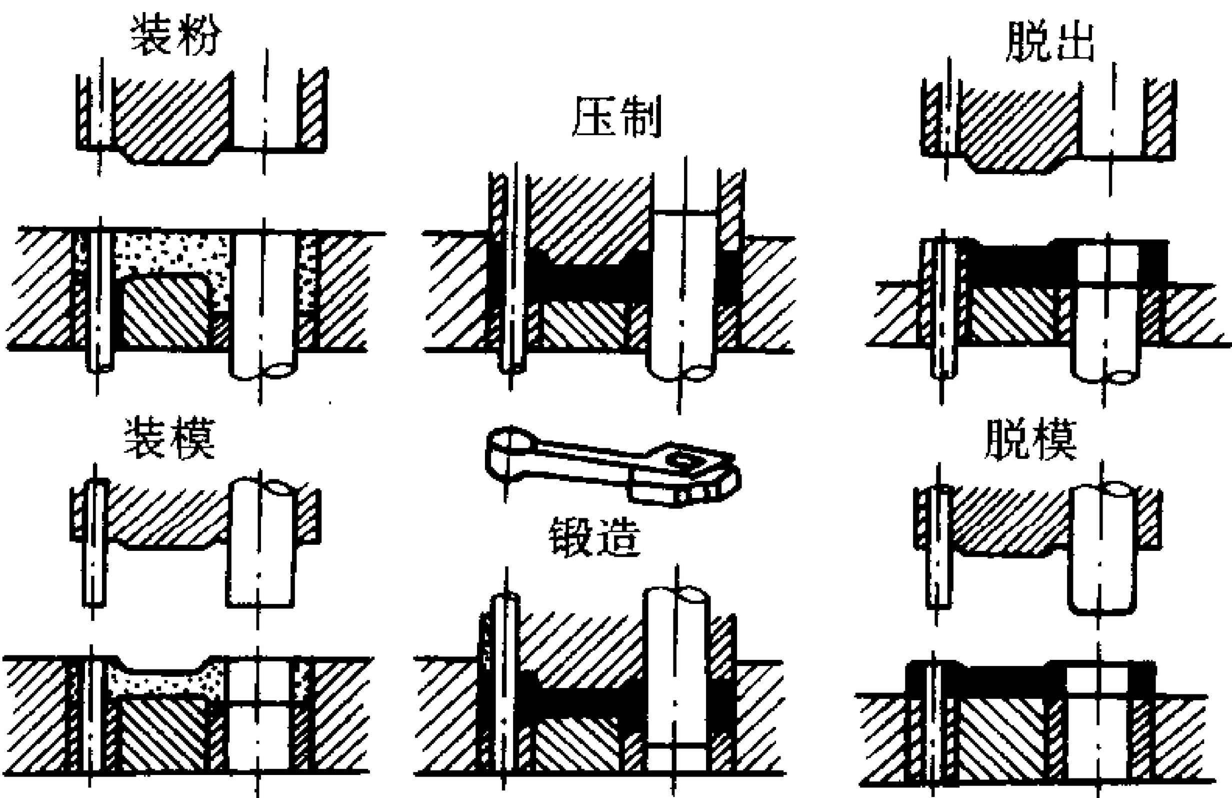


图 7.1-3 连杆的压制成形与模锻过程示意图

需要说明的是，粉末预成形坯必须烧结后才能进行模锻。预成形坯是由预合金化钢粉用压制 - 烧结生产的，钢粉的化学组成为：Fe - 0.3% ~ 0.4% Mn - 0.1% ~ 0.25% Cr - 0.2% ~ 0.3% Ni - 0.25% ~ 0.35% Mo ~ 0.6% C，锻造温度为 1 050℃。粉末锻件的密度不低于 97% 理论密度。唯一的后续处理是喷丸处理。

粉末锻造连杆材料的抗拉强度为 1 000 MPa，表观硬度 280HB（0.25/187.5），伸长率 11%，旋转弯曲疲劳强度

340 MPa，弹性模量 200 kN/mm²。

粉末锻造连杆由于基本上不需要切削加工，其生产成本约比一般锤锻钢连杆减低 24%。

经过 15 年发展，粉锻连杆当前在北美的汽油发动机市场中是稳固的。

1.2.2 主轴承盖

它是发动机中的一个重结构零件，其形状见图 7.1-4。

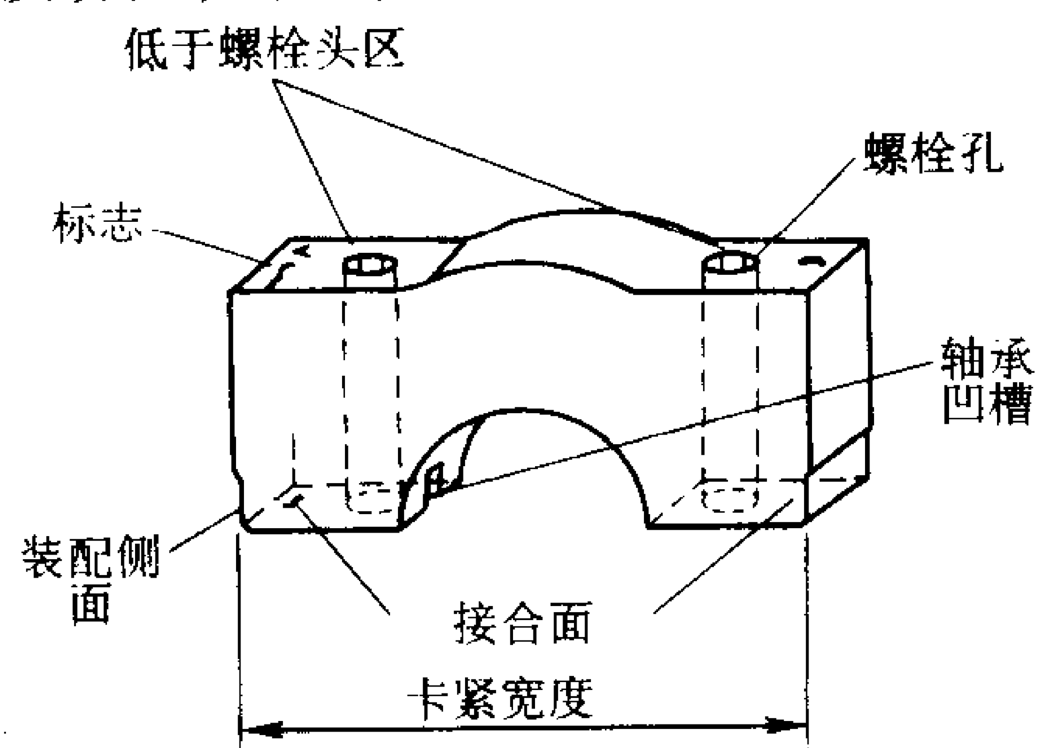


图 7.1-4 典型的主轴承盖

发动机运转时，曲轴将活塞的往复运动转换成旋转运动，从而驱动车轮转动，见图 7.1-5。主轴承盖的使用功能是，既要使曲轴安全地保持在原位，又要能自由旋转；同时，还要承受得住发动机的燃烧应力和惰性负载。这个零件一向是由铸铁或球墨铸铁经切削加工生产的。但是，对于大功率发动机，灰铸铁的强度可能不足以承受高的燃烧应力，而产生导致使发动机失效的疲劳裂纹。因此，对于功率较大的发动机迄今皆采用球墨铸铁。但是，球墨铸铁比灰铸铁硬度高和切削性差，从而使生产成本增高。为此，研究开发了粉末冶金主轴承盖。对粉末冶金材料提出的主要要求是，疲劳强度与韧性高，均一性与耐用性好，无缺陷及易切削。经研究试验最后确定的粉末冶金主轴承盖材料为改性的 FC－0205，其成分为 Fe－(1.5～3.9)%Cu－(0.3～0.6)%C，烧结件密度 6.6 g/cm³，极限抗拉强度约 450 MPa，伸长率 3%，疲劳极限 160 MPa。

美国 GM 公司 20 世纪 90 年代开始在 3100 与 3800 V6 发动机中采用粉末冶金主轴承盖。随后，Daimler－Chrysler 与日本的本田汽车公司的一些发动机中也改用了粉末冶金主轴承盖。

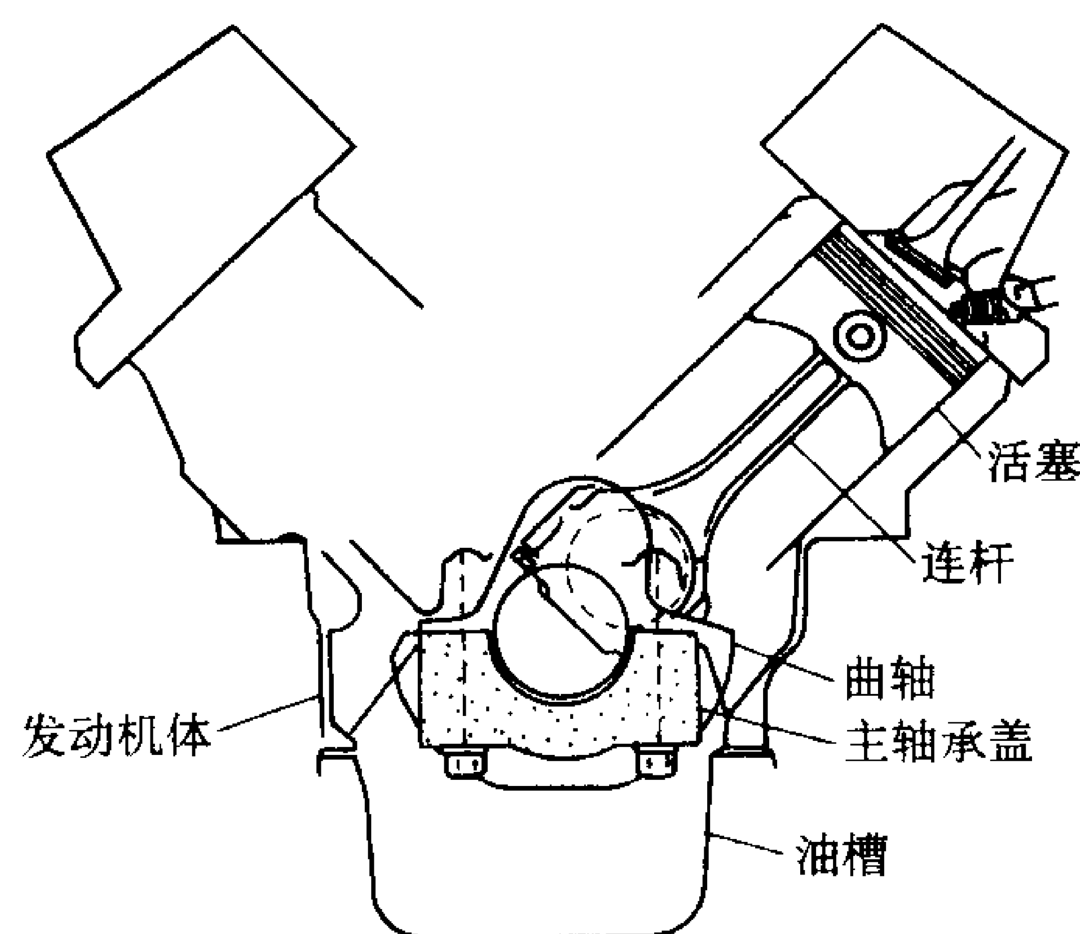


图 7.1-5 典型活塞发动机曲轴的结构

粉末冶金主轴承盖之所以能取代铸铁或球墨铸铁－切削加工件，主要是由于粉末冶金件切削加工量小，节材，省能，并可大量减少切削加工机床与劳务费用，生产成本低。

1.2.3 阀座圈

汽车发动机中的阀座圈（见图 7.1-6），特别是排气门阀座圈，是在高温、高冲击负载、热腐蚀性气体冲刷下工作的一种零件。一般汽车发动机改用无铅汽油后，阀座圈产生异常磨损，导致气门下沉与燃烧气体窜气。致使发动机气缸密封性差，输出功率大幅度下降，油耗增大，排放的废气中碳氧化物、碳氢化物及氮氧化物等有害气体增多，对环境的污染加剧。一时，阀座圈材料的研究、开发成为汽车制造业关注的焦点之一。

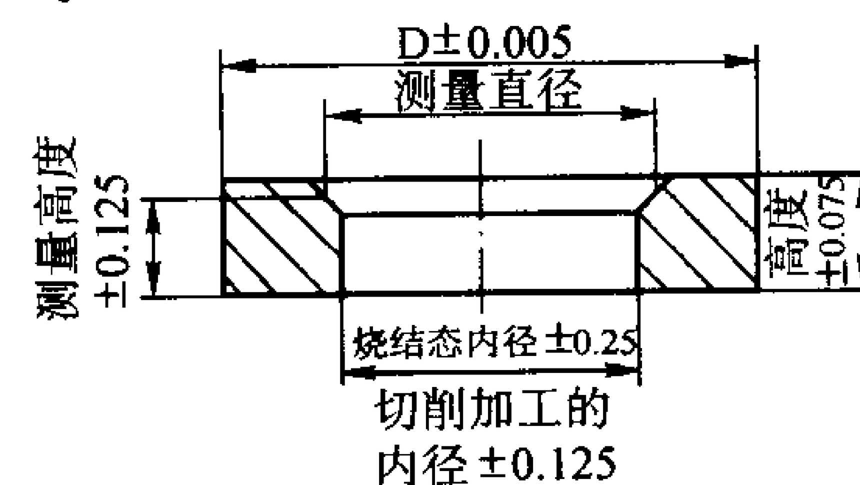


图 7.1-6 阀座圈的典型形状与尺寸公差

从 20 世纪 70 年代初开始，经过 30 年的研究、开发，以粉末冶金工艺研制成功了汽油、柴油、LPG、GNG 等发动机中使用的多种特种合金材料（见表 7.1-6）。现在，使用无铅

表 7.1-6 用于内燃机的耐热材料、阀座圈材料

材料牌号	化学组成（质量分数）/%												性能		用途	
	Cr	Mo	W	V	Co	Ni	Cu	C	Pb	Si	其他	Fe	硬度	密度/g·cm⁻³	进气门阀座	排气门阀座
A－010	—	—	—	—	—	—	2.0～6.0	0.8～1.5	—	—	—	余	80～100HRB	6.4～7.0		
A－013	—	0.8～1.5	—	—	—	1.2～1.9	2.0～6.0	0.8～1.5	—	—	—	余	80～100HRB	6.4～7.0		
A－015	—	0.8～1.5	—	—	—	1.2～2.2	2.0～6.0	0.8～1.5	—	—	—	余	80～100HRB	6.4～7.0		
A－017	—	0.8～1.5	—	—	—	3.5～4.5	0.2～0.8	0.6～1.5	—	—	—	余	80～100HRB	6.4～7.0		
A－019	—	0.8～1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	余	80～100HRB	6.4～7.0	汽油	
A－021	2.4～4.0	0.1～0.4	—	0.1～0.4	—	—	—	0.6～1.5	—	—	—	余	80～100HRB	6.4～7.0	柴油	
A－023	1.0～2.0	0.2～0.6	—	—	—	1.5～2.5	0.5～1.5	0.6～1.5	—	—	2.0(max)	余	80～110HRB	6.4～7.0	LPG	
A－023M	1.0～2.0	0.5～1.5	—	0.5(max)	—	1.5～2.5	0.5～1.5	0.4～1.2	—	—	2.0(max)	余	80～110HRB	6.4～7.0		
A－025	0.5～2.0	3.0～6.0	—	0.5	—	1.5～2.5	0.4～1.2	0.6～1.2	—	—	—	余	80～100HRB	6.4～7.0		
A－025L	1.0～2.0	3.0～6.0	—	0.5(max)	—	1.0～2.0	0.5～1.5	0.6～1.2	—	—	2.0(max)	余	80～100HRB	6.4～7.0		
A－025P	0.5～2.1	3.0～6.0	—	0.5	—	1.0～2.0	1.5～2.5	0.6～1.2	12.0～22.0	—	—	余	50HRA(min)	8.0～8.5		

续表 7.1-6

材料牌号	化学组成（质量分数）/%												性能		用途	
	Cr	Mo	W	V	Co	Ni	Cu	C	Pb	Si	其它	Fe	硬度	密度/g·cm^{-3}	进气门阀座	排气门阀座
B-027	—	0.4~0.8	—	—	—	—	2.0~6.0	0.0~2.0	—	—	1.0(max)	余	85~110HRB	6.4~7.0	柴油	汽油 柴油
B-100C	1.5~4.5	—	—	0.2~0.8	—	—	8.0~18.0	0.6~1.5	—	—	1.0(max)	余	30~40HRC	7.4~8.0		
B-101C	1.5~4.5	4.0~10.0	—	0.2~0.8	—	1.0~4.0	8.0~18.0	0.6~1.5	—	—	3.0(max)	余	30~40HRC	7.4~8.0		
B-101M	1.5~4.5	5.0~11.0	—	0.1~0.4	—	1.0~4.0	12.0~22.0	0.6~1.5	—	—	—	余	30~40HRC	7.4~8.0		
B-105C	2.0~0.5	1.5~5.0	0.8~1.2	0.5~1.0	0.3~0.9	1.0~3.0	8.0~18.0	0.8~1.2	—	—	—	余	30~40HRC	7.4~8.0		
B-107C	—	4.0~6.5	—	—	7.0~11.0	—	11.0~22.0	0.7~1.2	—	—	—	余	20~40HRC	7.4~8.0		
C-131C	2.5~5.0	2.5~5.5	4.0~6.0	1.0~2.0	—	—	15.0~25.0	0.4~1.2	—	—	—	余	70HRA(min)	7.6~8.2		
C-133C	2.5~5.5	3.0~6.0	4.0~8.0	1.5~4.5	—	—	15.0~25.0	0.7~1.5	—	—	3.0(max)	余	40~50HRC	7.6~8.2		
C-133P	2.5~5.5	3.0~6.0	4.0~8.0	1.5~4.5	—	—	—	0.7~1.5	15.0~25.0	—	3.0(max)	余	55~75HRA	7.8~8.4		
C-135C	2.5~5.0	2.5~5.5	8.0~12.0	3.0~5.0	4.0~6.0	—	15.0~25.0	0.8~1.5	—	—	—	余	70HRA(min)	7.6~8.2		
C-137P	2.0~5.0	1.0~4.0	6.0~10.0	2.0~5.0	1.0~4.0	—	—	0.8~1.5	15.0~25.0	—	2.0(max)	余	55~75HRA	7.8~8.4		
C-155-1	7.0~10.0	0.3~0.8	2.0~4.5	—	7.0~12.0	1.0~3.0	—	1.1~1.6	—	—	1.0(max)	余	73~92HRB	6.4~7.0		
C-155-2	—	0.4~0.8	—	—	—	—	2.0~6.0	0.9~2.0	—	—	1.0(max)	余	76~100HRB			
C-155C-1	5.0~8.0	0.3~0.8	1.5~5.0	—	5.0~10.0	1.0~3.0	13.0~20.0	0.8~1.4	—	—	1.0(max)	余	20~30HRC	7.4~8.0		
C-155C-2	—	0.3~0.8	—	—	—	—	11.0~20.0	0.7~1.3	—	—	—	余	90~110HRB			
C-301	2.0~4.5	0.5~3.5	0.5~2.5	—	5.0~8.0	0.5~2.0	—	0.6~1.2	—	—	—	余	80~100HRB	6.4~7.0		汽油
C-303	4.5~8.5	1.5~4.0	1.0~3.0	—	5.5~8.5	0.5~2.0	—	0.8~1.4	—	—	—	余	80~100HRB	6.4~7.0		
C-305	8.5~12.0	2.0~6.0	2.0~4.0	—	5.5~8.5	0.5~2.0	—	1.2~1.6	—	—	1.0(max)	余	80~100HRB	6.4~7.0		
C-305W-1	8.5~12.0	2.0~6.0	2.0~4.0	—	5.5~8.5	0.5~2.0	—	1.2~1.6	—	—	1.0(max)	余	80~100HRB	6.4~7.0		
C-305W-2	—	0.4~0.8	—	—	—	—	2.0~6.0	0.9~1.5	—	—	2.0(max)	余	80~100HRB			
C-307P	4.0~8.0	3.0~6.0	0.5~3.0	—	4.5~7.5	0.5~2.0	—	0.8~1.4	6.0~16.0	—	—	余	55HRA(min)	8.0~8.5		
C-307PS	4.0~8.0	2.5~5.5	0.5~3.0	—	4.5~7.5	0.5~2.0	—	0.6~1.2	5.0~15.0	—	—	余	55HRA(min)	8.1~8.6		
D-501C	0.5~1.5	3.0~6.0	—	—	11.0~14.0	0.5~1.5	10.0~18.0	0.4~1.2	—	0.1~2.0	—	余	30~40HRC	7.4~8.0	LPG CNG 柴油	
D-501P	0.5~2.0	3.0~7.0	—	—	10.0~15.0	0.5~2.0	0.1~1.0	0.4~1.2	13.0~23.0	0.1~2.0	—	余	55HRA(min)	8.0~8.6		
D-501CS	0.5~2.0	3.0~7.0	—	—	10.0~15.0	0.5~2.0	8.0~18.0	0.1~1.2	—	0.1~2.0	1.0(max)	余	30~40HRC	7.7~8.2		
D-501PS	0.5~2.0	3.0~7.0	—	—	10.0~15.0	0.5~2.0	0.1~1.0	0.4~1.2	5.0~15.0	0.1~2.0	1.0(max)	余	55~75HRA	7.7~8.2		
D-505PS	0.5~2.0	6.0~10.0	—	—	9.0~14.0	0.5~2.0	2.0~6.0	0.6~1.2	5.0~15.0	0.1~2.0	3.0(max)	余	55~75HRA	7.7~8.2		
D-507PS	0.5~2.0	4.5~8.5	—	—	9.5~14.5	0.5~2.0	—	0.4~1.2	5.0~15.0	0.1~2.0	1.0(max)	余	55~75HRA	7.7~8.2		

汽油的汽车发动机中90%以上采用的是粉末冶金阀座圈，因为，这些阀座圈合金材料都是只能用粉末冶金生产的含多种合金元素的高合金材料。

1.2.4　气门导管

由表7.1-2与表7.1-5可看出，在发动机中用量最多的3个零件之一是气门导管。生产量越大，生产成本越低，是这个零件选用粉末冶金法生产的原因之一。另外，这个零件（如图7.1-7所示），是一个细长管件，长径比达6以上，而且内径小，切削加工困难，材料利用率低，过去一般是用灰铸铁或含硼或其他元素的特种铸铁经切削加工生产，材料利用率只有55%左右。而用粉末冶金法生产可明显提高材料利用率。20世纪60年代初，我国就已用粉末冶金法批量生产气门导管；由于种种原因，产品质量存在的一些问题，诸如中间密度低，易断裂，材料切削性差，难以铰削内孔，长期没有得到解决。80年代，随着引进的发动机增多，质量问题增多，有的发动机厂就又改用铸铁－切削加工件了。

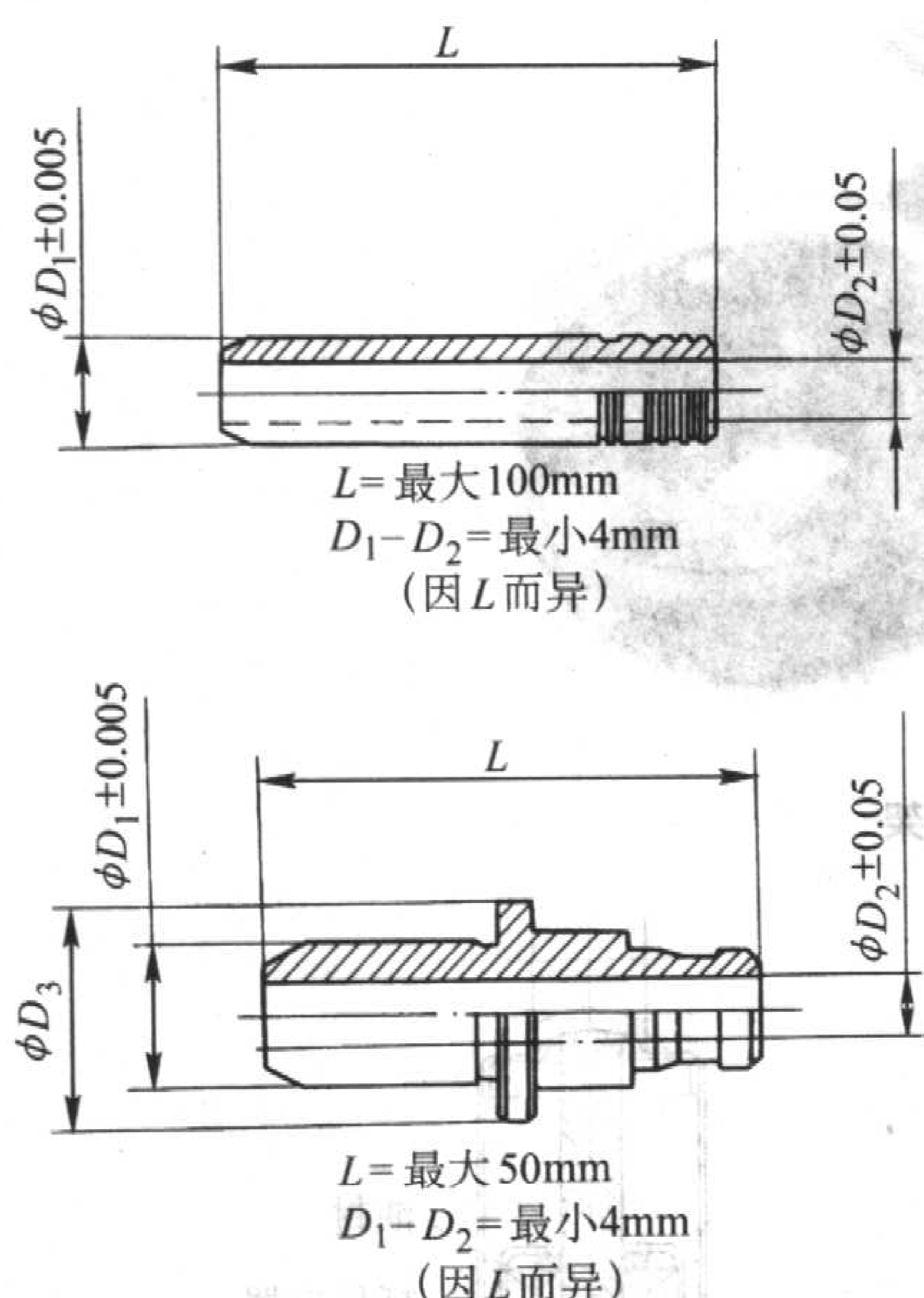


图 7.1-7　气门导管成品图

实际上，日本从 20 世纪 80 年代中期才开始生产气门导管。日本生产的气门导管的材料成分与性能如下。

材料的化学组成：Fe－4.5%Gu－5.25%P－0.5%Sn－2.0%C；

硬度：75HRB；

抗拉强度：400 MPa。

按照上述条件制造的气门导管，其切削性、耐磨性、力学性能都优于相应的铸铁件，从而得到了广泛应用。

1.2.5　凸轮轴与曲轴正时链轮

为了节材、省能、降低生产成本，许多汽车发动机中的凸轮轴与曲轴的正时链轮、齿型皮带轮都已改用粉末冶金工艺生产。例如，491Q 发动机中的凸轮轴与曲轴链轮原来是由钢材，用切削加工生产的。重庆江洲粉末冶金公司历经 3 年的研究试验，制造出了符合用户技术条件的产品，已于 2001 年正式投产使用。该公司生产的凸轮轴与曲轴正时链轮的材料性能如下。

材料的化学组成：Fe－（1.2%～1.7%）Cu－（1.5%～1.7%）Ni－（0.4%～0.5%）Mo－（0.6%～0.7%）C；

材料密度：7.02～7.21 g/cm^3；

硬度：65～71HRA；

齿弯断载荷：18.1～19.1 kN；

后续处理：齿部淬火，回火。

1.3　粉末冶金零件在汽车变速器中的应用

在美国生产的汽车变速器中，自动变速器中应用的粉末冶金零件为 28 种，手动变速器中应用的粉末冶金零件有 6 种，见表 7.1-7。下面介绍几种新近开发的变速器中的粉末冶金零件。

1.3.1　单向离合器环（图 7.1-8）

这个零件是用粉末锻造生产的。预成形坯环内层用的原料粉为 P/F－4665，外层为 P/E－4615。这是为了热处理后，内外层之间产生之内应力符合力学性能规范。这二种原料粉都是预合金化粉，其中都添加了适量的石墨。这个环要进行淬火硬化与回火。采用双层材料的结果是，锻造零件热处理后，外层与内层具有不同的硬度。显微组织为回火马氏体。环的质量为 450 g 和锻件密度为 7.82 g/cm^3。

表 7.1-7　美国汽车变速器中使用的粉末冶金零件

自动变速器				手动变速器
直接离合器毂	行星托架外壳	单向离合器内环	泵定子	制动轮与导板
驱动链轮	行星托架垫片/管	单向离合器外环	泵叶片	变速叉
从动链轮	齿环毂	单向离合器外凸轮	TCC 定子	同步器隔环
正向离合器毂	支承毂	输出轴毂	离合器环	同步器外毂
调速器配重与套筒	TCC 套筒	压力反作用板	TCC 涡轮毂	同步器毂
停车棘爪	TCC 定子	泵凸轮环		同步器键
停车齿轮	离合器凸轮	泵的齿轮/转子		变速杆
行星齿轮托架	中间离合器毂	泵转子		
	单向离合器内凸轮			



图 7.1-8　粉末锻造的单向离合器环

1.3.2　行星齿轮托架

这个零件是 20 世纪末开发的重要粉末冶金零件。

1）GM PT 4L60E－重型变速器用行星齿轮托架　GM PT 4L60E－重型变速器用于 800 系列车辆。行星齿轮托架原来由铸铁经切削加工制造。开发成功的粉末冶金零件，是由低合金钢行星轮与铜钢离合器毂经烧结铜钎焊制成的组合件。内花键毂密度为 7.4 g/cm^3。行星轮毂密度（min）7.2 g/cm^3。离合器毂密度 6.7g/cm^3，行星轮的极限抗拉强度 760 MPa。离合器毂的抗拉强度 450 MPa。行星轮硬度 HRC25。离合器毂硬度 HRB85。

改用粉末冶金零件的好处是，降低成本，减轻重量，增加功能，改进质量。

2）福特 4R100 变速器用超速托架　福特 4R100 变速器装在福特汽车公司的 F 系列载货车（诸如 F－150、F－150 超重型及 SUV 旅行车中）。

这个零件原来是用铸铁经切削加工生产的。改为粉末冶金件后，由凸缘毂与行星轮二部分组合而成，用烧结铜钎焊连结为一体。一般密度为 7.0 g/cm^3。

改用粉末冶金零件后，生产费用大幅度减低。

3）四轮驱动的分动器中的粉末冶金行星轮托架（图 7.1-9）　托架是由含 Cu 量 2%的预混合粉（FC－0208）制作的。托架的烧结件密度约为 6.7 g/cm^3。它是由 2 个粉末冶金件在烧结时钎焊在一起制成的。烧结时还进行了选择性渗铜，以增高花键的强度、表观硬度及耐磨性。制造粉末冶金托架的材料，其极限抗拉强度约为 40 MPa，表观硬度为 HRB70。粉末冶金托架还用于传动齿轮，同时和它们装有的螺旋小齿轮一起，是铁基粉末冶金零件的一个重大增长点。

1.3.3　形状复杂的涡轮毂（图 7.1-10）

涡轮毂是汽车自动变速器中变扭器的一个零件。涡轮毂形状复杂且具有多台面，通常都是用铸铁件切削加工制作的。

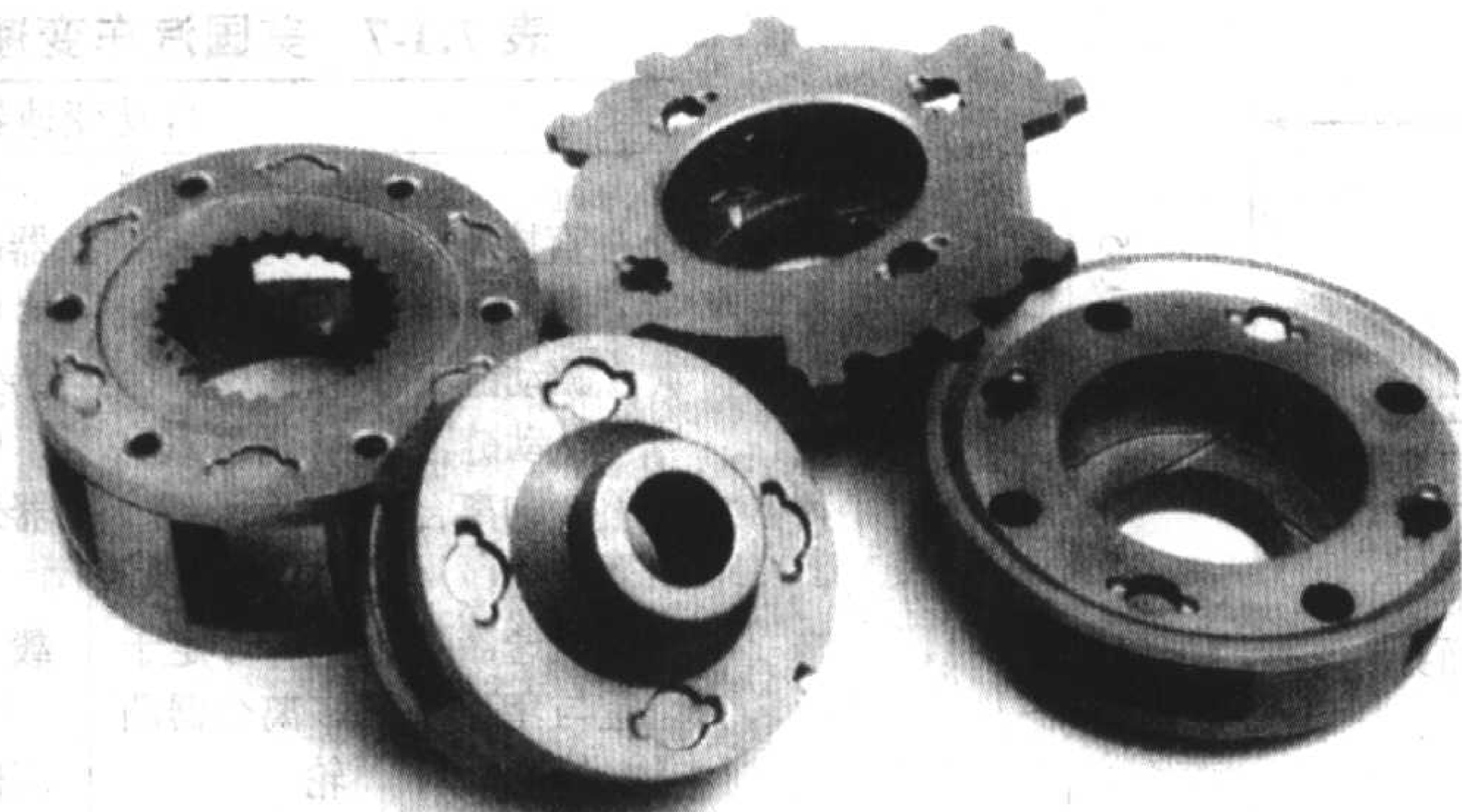


图 7.1-9 粉末冶金行星齿轮托架

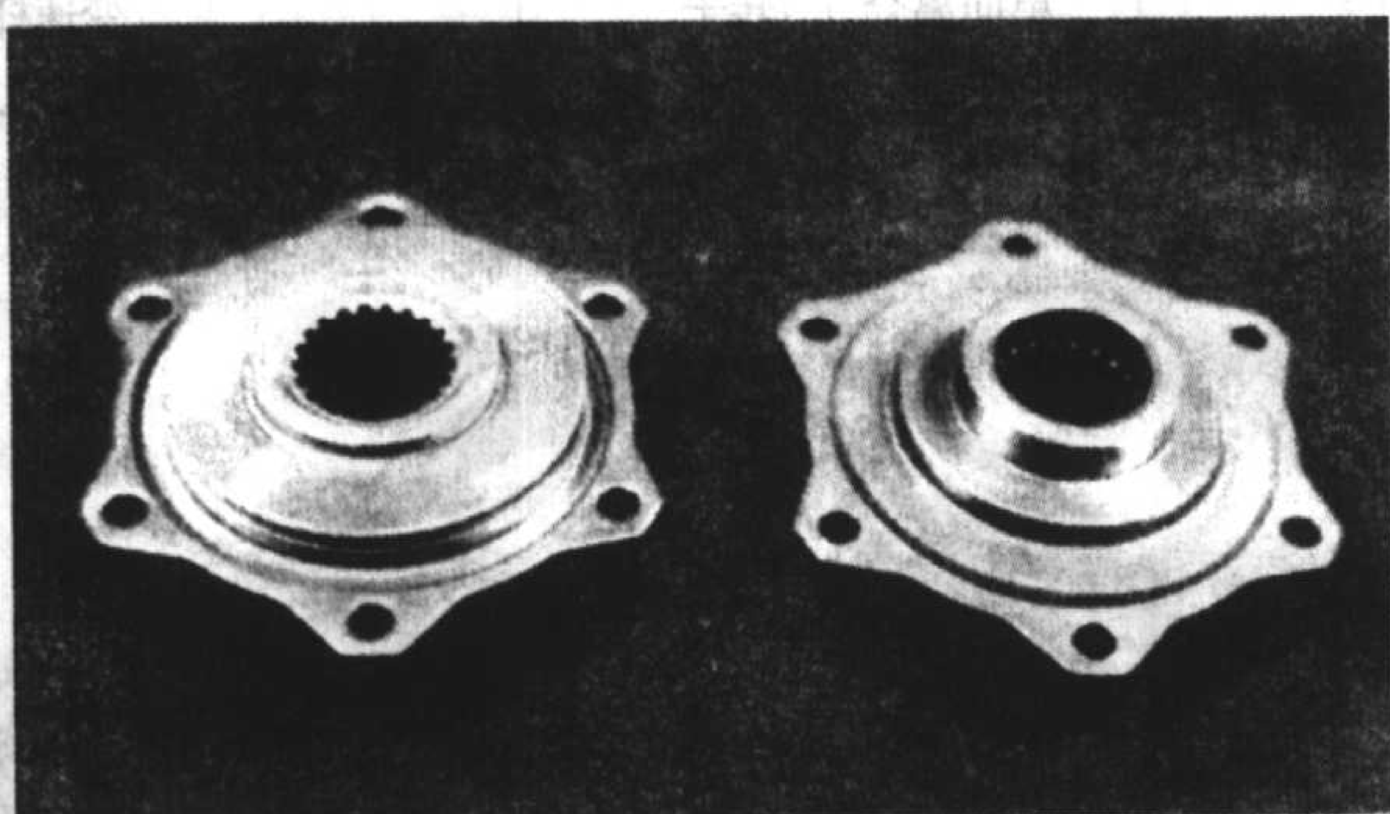


图 7.1-10 粉末冶金涡轮毂

用粉末冶金工艺制作这个零件时，由于取消了对于其功能不需要的部分，从而使开发的涡轮毂的重量与总费用分别减少了 20% 与 19%。

这个粉末冶金零件是用 CNC（计算机数控）压机压制成形的。由于上、下二端台面的位置不一致，因此，密度不均一。为了使密度均匀，每个模冲的动作都是根据对粉末移送分析的结果来进行控制的。

此外，通过改进精整方法与模具改进了径向跳动。尺寸公差是用户用切削加工达到的。

1.4 减震器中的粉末冶金零件

在汽车底盘中使用的粉末冶金零件，实际上就是减震器中使用的粉末冶金零件。起初，减震器中使用的零件是由铸铁或铝合金用切削加工生产的。现已都改为粉末冶金零件，这是因为：

1）粉末冶金零件材料对功能的适应性强，诸如对活塞杆或缸体（内管）的滑动表面，在 20 世纪 90 年代，开始在烧结件滑动表面镶入了低摩擦材料；

2）可制成形状复杂的零件，这意味着不需要或只需要少量切削加工；

3）可达到精密尺寸公差；

4）表面质量好，表面易于进行热处理或电镀。

1.4.1 减震器中的粉末冶金零件

20 世纪 30 年代后期和现在使用的减震器一样，都是双联套管结构（见图 7.1-11），基本原理都是产生阻尼力。所不同的是，由于使用性能改进，例如尺寸公差精度提高与使用寿命增长，零件的设计与材料有所改变。

一般减震器中使用的粉末冶金零件有 8 种，它们是活塞、活塞座、杆导向器、活塞环、压缩阀、导套、衬套及活塞座。零件图分别为图 7.1-12～图 7.1-19。

1.4.2 轿车用减震器中粉末冶金零件的改进

轿车用现代双联套管减震器的活塞杆导向器示于图 7.1-20。这种粉末冶金导向器必须满下列功能要求：

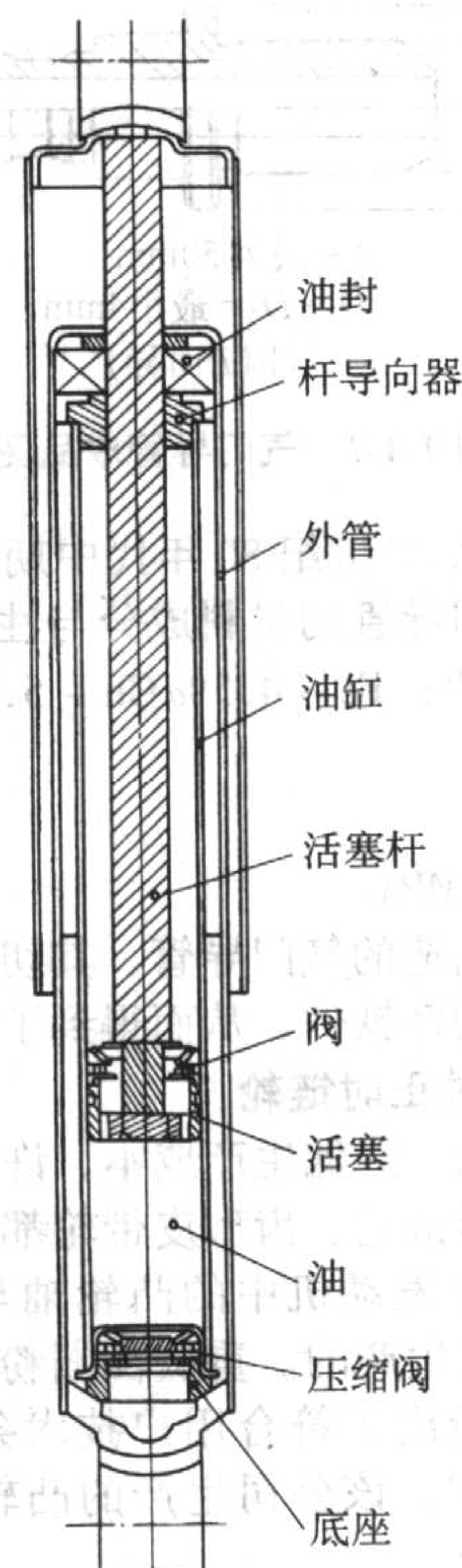


图 7.1-11 汽车减震器示意图

1）能承受组装时高的翻边力和作用在外管与油缸管上的高阻尼力；

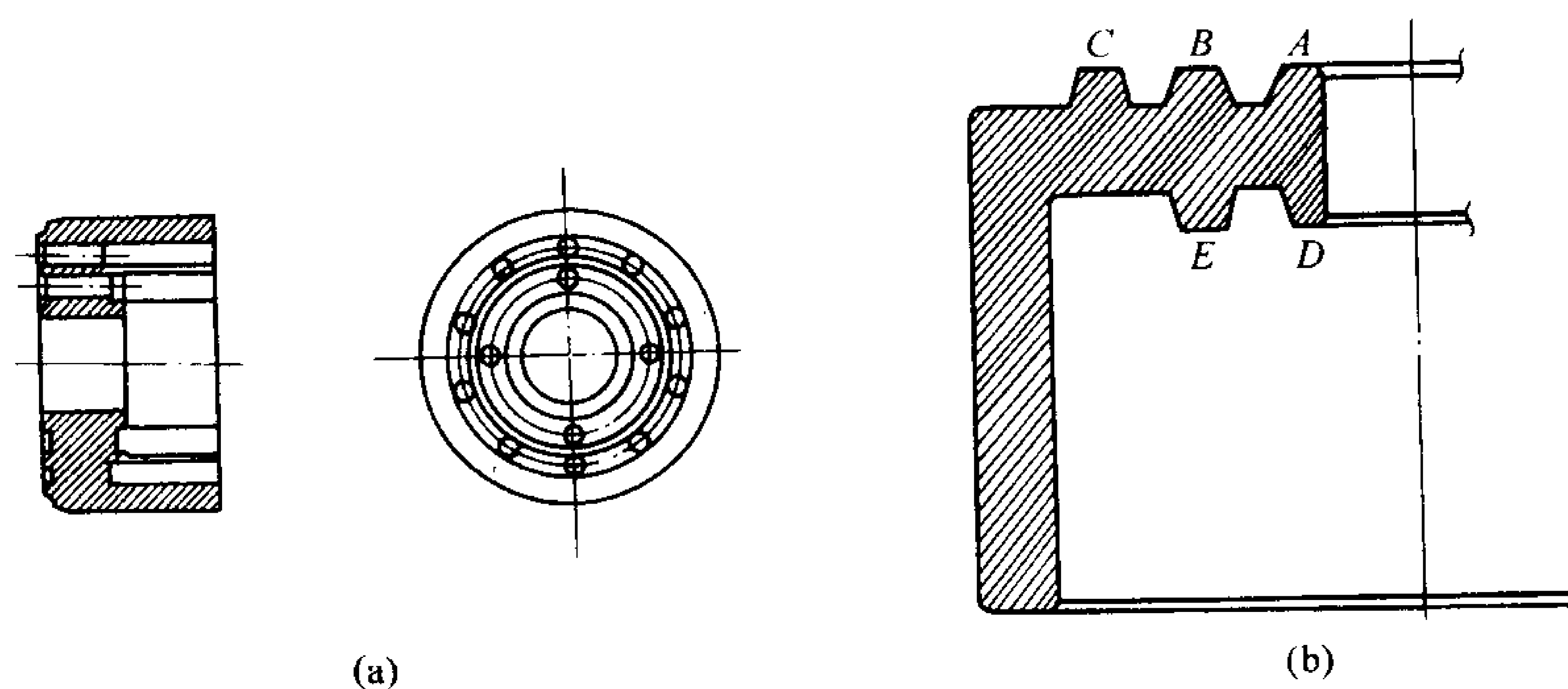
2）外管与油缸管必须径向对中；

3）用于 Mcpherson 支柱的活塞杆导向器必须装有 DU 套，对活塞杆进行导向，同时导向器下端面必须能支承回跳停止的力；

4）活塞杆的泄漏与润滑可能导致油从油缸管中流出，但要使之通过导向器中的孔返回。

图 7.1-21 示现代双联套筒减震器的活塞。在减震器处于返回与压缩状态期间，活塞必须承受得住来自二边的液压压力。沿边缘的密封必须保证油不会穿过阀零件泄漏。活塞偏移对阀零件可能产生预加载荷。对于现代活塞，在外径面模压了一层聚四氟乙稀，以保证活塞滑动时摩擦系数值小，和用不同形状的孔来保证高速阻尼特性。

底阀座（图 7.1-22）必须能承受油缸管与外管的高支承力与阻尼力，以及翻边力。底阀座中的孔用于控制高速阻尼力。中心孔用于导引和与阀零件铆接对中。底阀座的边缘要密封使油流向盘。为抵消额外产生的阻尼力采用了可调弹簧力。



1）密度：6.4～6.8 g/cm³；
2）硬度：HRB60～90（水蒸气处理后）；
3）加工后，真圆度＜0.02 mm；
4）二端外径的倒角可切削加工或压制成形

对活塞倒角高度差要求严格：
1）*A*、*B*、*C* 及 *D*、*E* 要位于同一平面上；
2）*A* 面比 *B*、*C* 二面低 0.02 mm 以下；
3）*D* 面比 *E* 面低 0.02 mm 以下；
4）内径对 *A*、*D* 端面振摆要求小于 0.05 mm

图 7.1-12　活塞

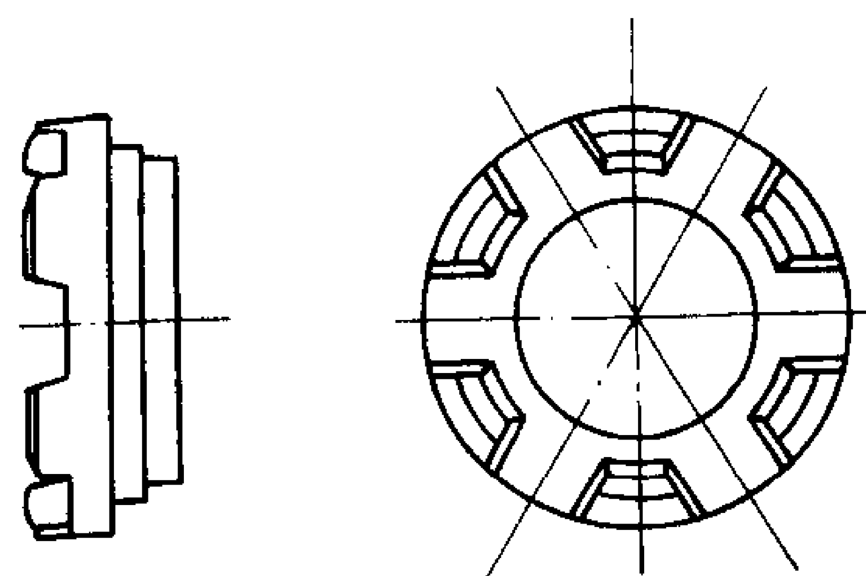


图 7.1-13　活塞座

1）密度：6.2～6.6 g/cm³；
2）硬度：≥HRB50（水蒸气处理后）；
3）水蒸气处理根据客户需要决定

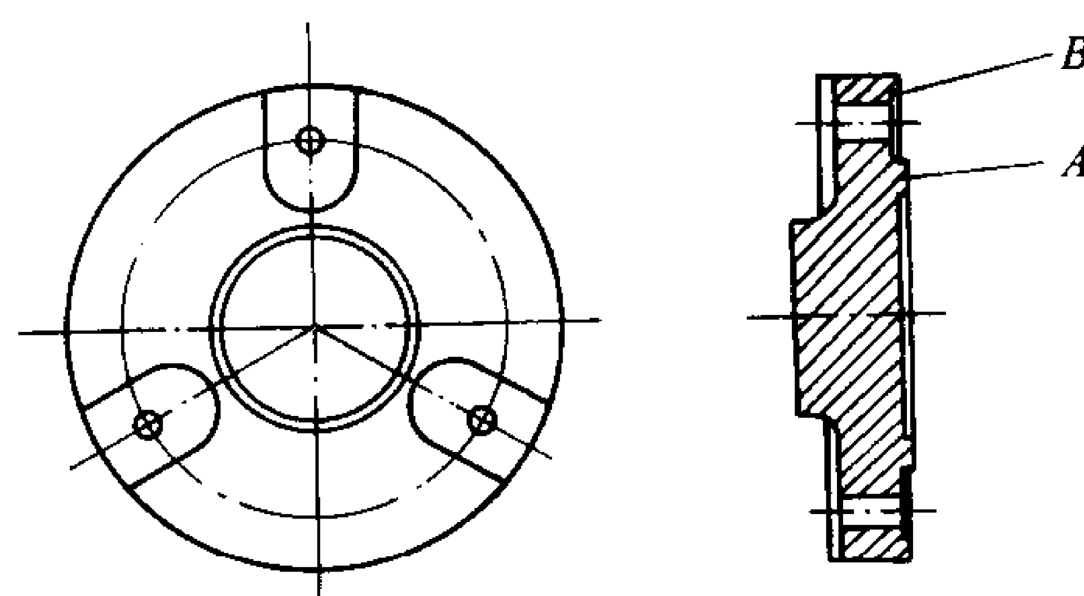


图 7.1-16　压缩阀

1）密度：6.4～6.8 g/cm³；　2）硬度：HRB≥20；
3）*A* 面比 *B* 面低 0.015mm 以下；4）严禁碰伤，不得有毛刺

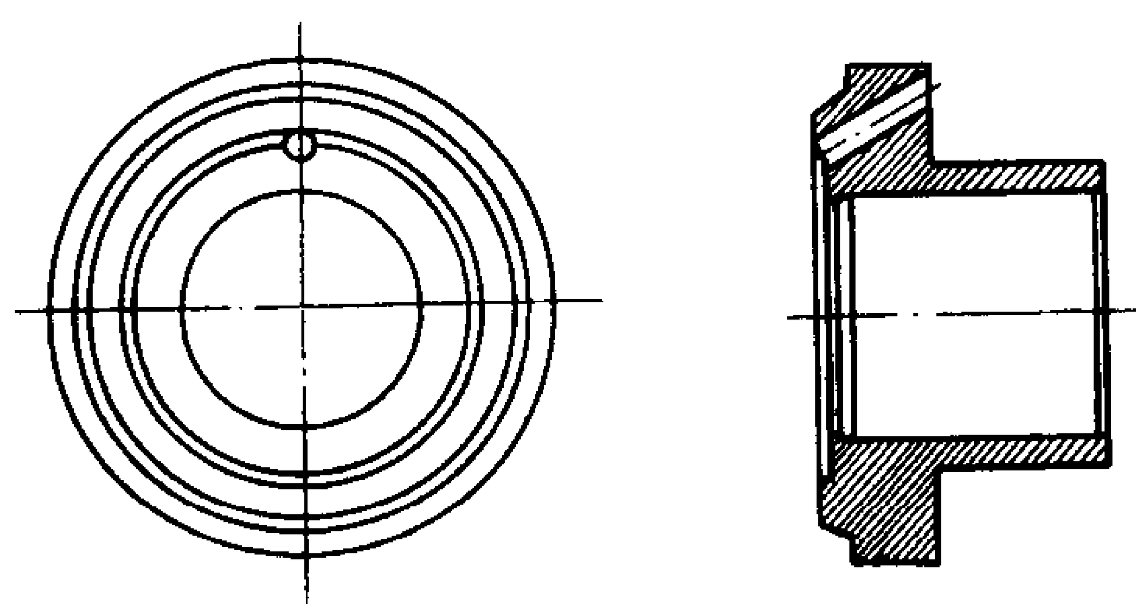


图 7.1-14　杆导向器

1）密度：6.2－6.4 g/cm³；2）硬度：HRB≥15；
3）内径真圆度 0.015 mm

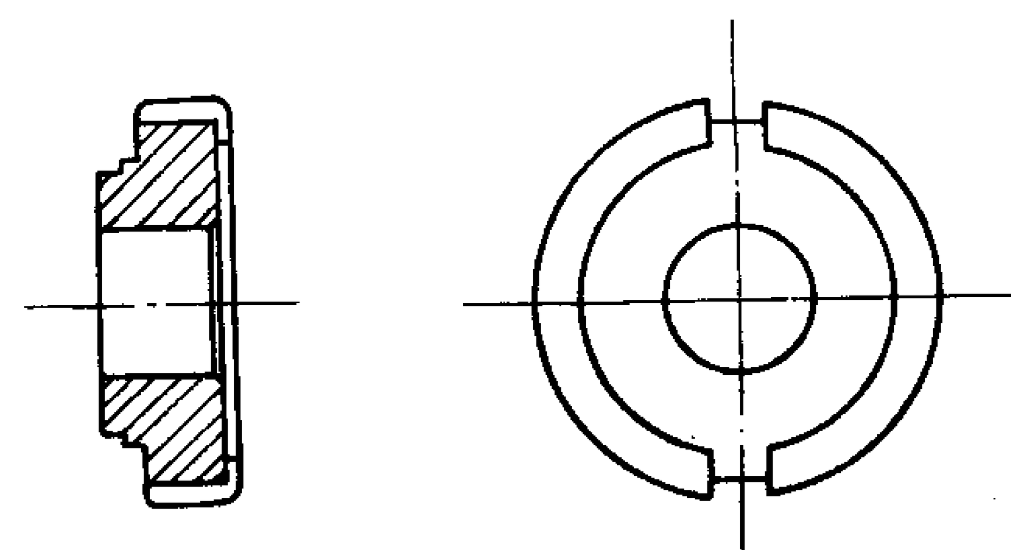


图 7.1-17　导套

1）密度：6.4～6.8 g/cm³；
2）烧结件硬度：HRB≥55；
3）内径真圆度：0.015 mm

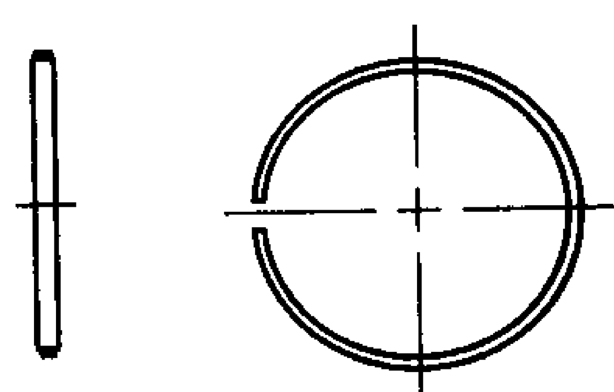


图 7.1-15　活塞环

1）密度：≥6.7 g/cm³；
2）硬度：≥HV（200 g）120；
3）各处倒角要研磨成圆角 *R*

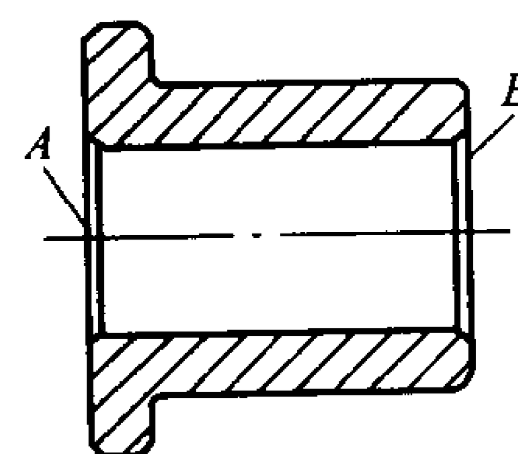


图 7.1-18　衬套

1）密度：6.7 g/cm³；
2）平行度小于 0.03 mm；
3）*A*、*B* 面的抗压强度根据客户需要决定

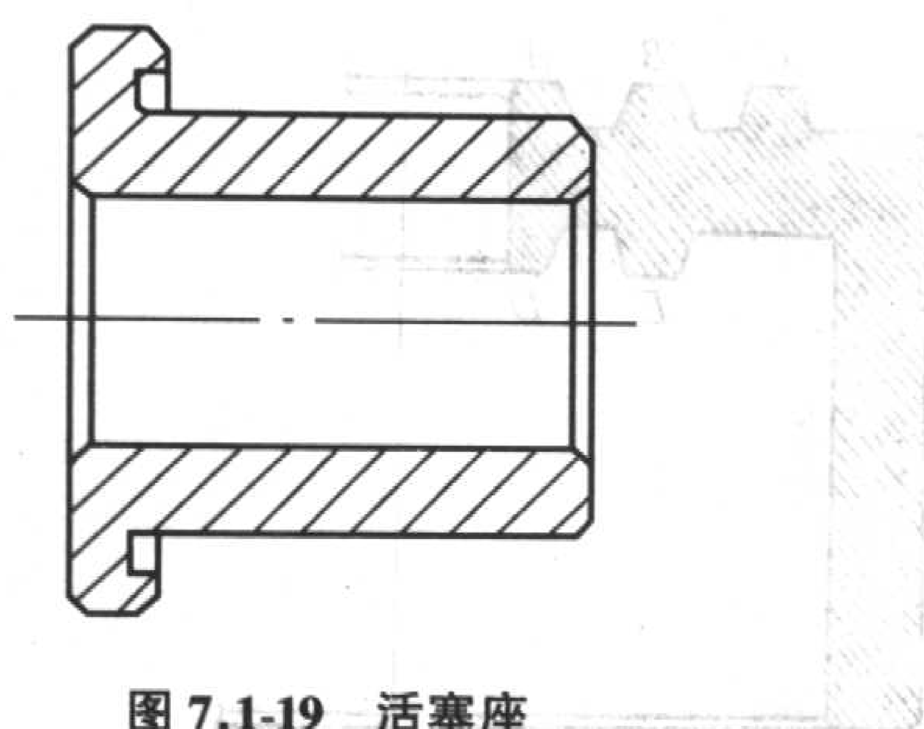


图 7.1-19 活塞座

1）密度：6.7 g/cm³；
2）硬度：HV（1.96 N）≥350；
3）二端面平行度＜0.05 mm；
4）不得有毛刺

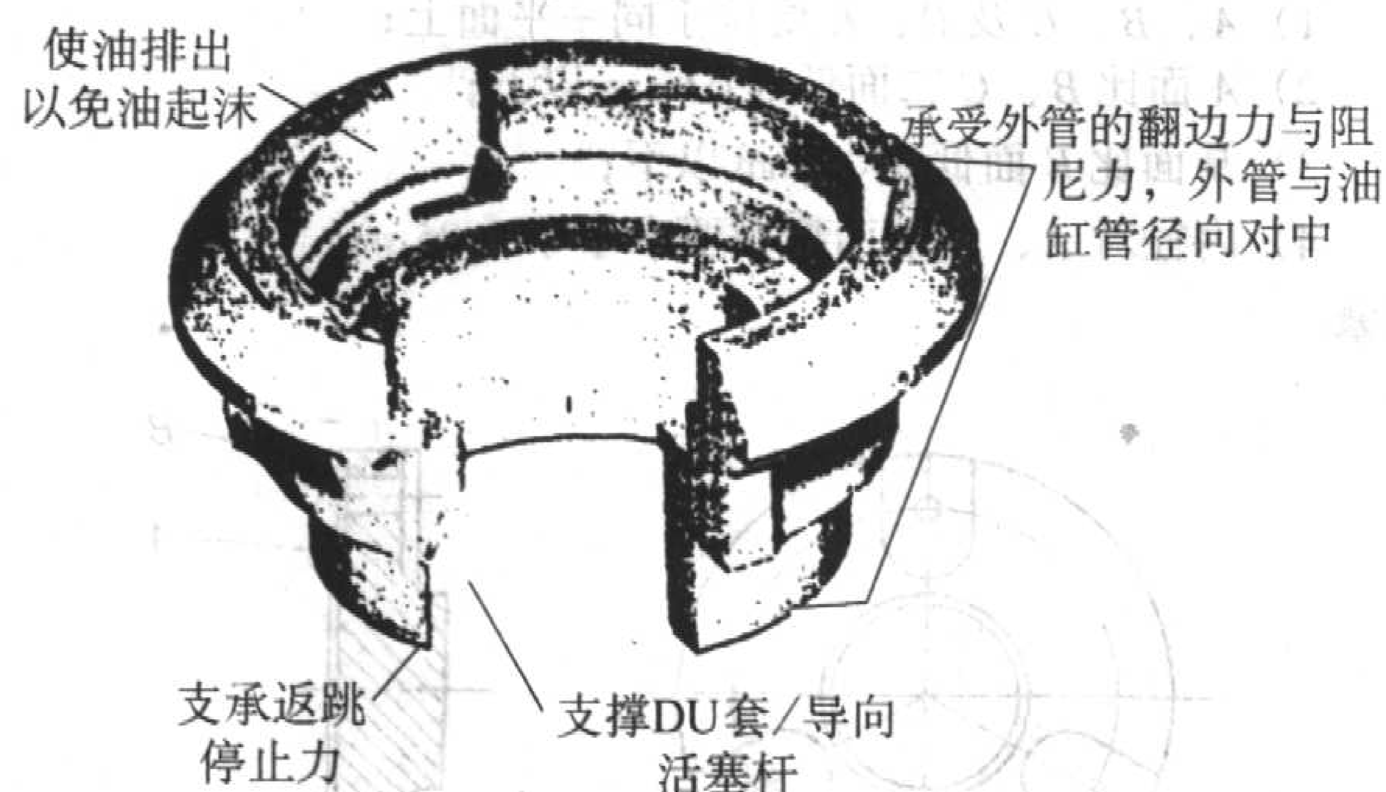


图 7.1-20 现代减震器用粉末冶金导向器的功能

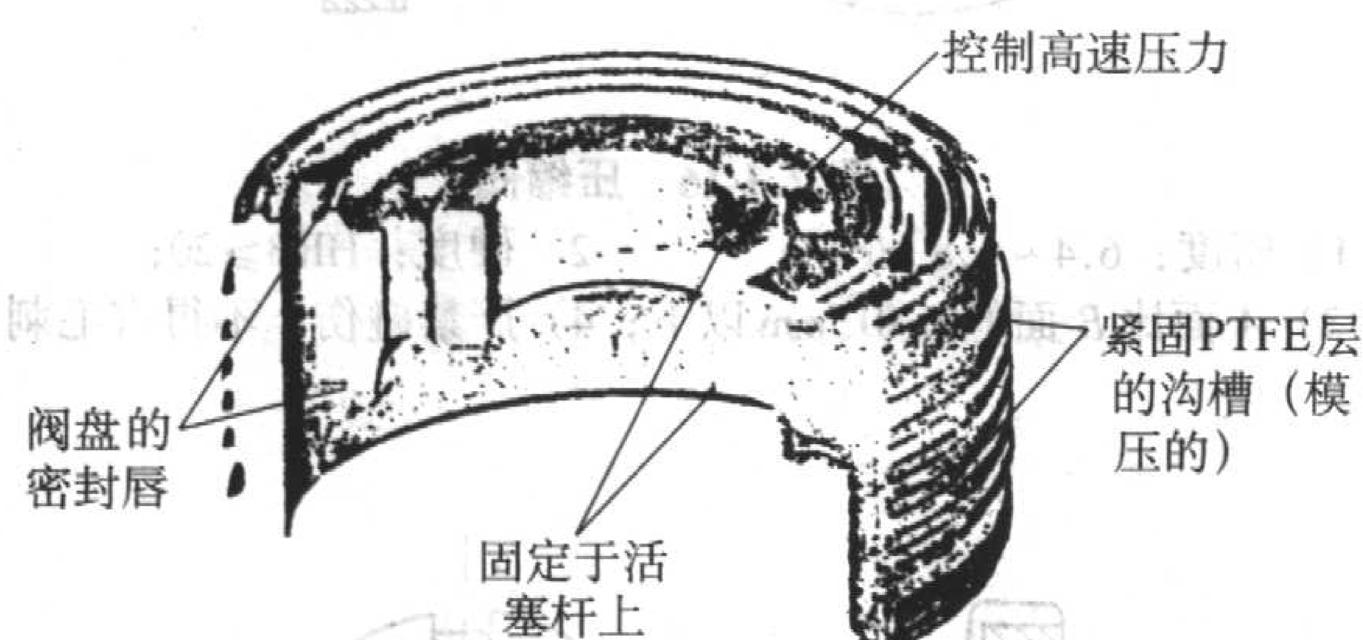


图 7.1-21 对现代减震器用粉末冶金活塞的要求



图 7.1-22 现代减震器用粉末冶金底阀座

2 粉末冶金齿轮

粉末冶金法制造齿轮是一种高效、精密、灵活的金属加工工艺，适于大批量低成本生产高强度、高精度公差的齿轮。目前，用粉末冶金法制造的齿轮种类有：直齿轮、斜齿轮（螺旋角小于35°）、锥齿轮、端面齿轮、直齿锥齿轮、螺旋锥齿轮和准双曲面齿轮。当齿轮含有凹槽、通孔、台阶或者凸台时，这种工艺更显示出其优越性。

粉末冶金齿轮在1937年首先应用在齿轮油泵中。根据应用中的压力高低，油泵齿轮需要使用不同的材料和密度，例如，密度为6.0～6.8 g/cm³ 的Fe－C或者Fe－Cu－C材料只能用于发动机油润滑和自动变速装置之类的低压力油泵中；对高于20 MPa以上的压力，就必须使用密度大于7.1 g/cm³ 的合金钢材料。美国金属学会制定的不同使用压力下油泵齿轮用粉末冶金材料的要求见表7.1-8。

表 7.1-8 油泵齿轮用粉末冶金材料的要求

应用条件	使用材料的牌号	密度/g·cm⁻³
输出压力小于0.69 MPa且轻负荷	FC－0208，烧结态	5.8～6.2
输出压力小于6.9 MPa但承受振动和重负荷	FC－0208或FN－0106	6.4～6.8
连续负荷达到10.3 MPa的普通液压泵	热处理硬化 FN－0106，热处理态	6.8～7.1
连续负荷达到17.2 MPa的普通液压泵	AISI－4630，热处理态	7.2～7.6

随着金属粉末材料的不断改进和粉末冶金成形技术与设备的快速发展，用粉末冶金工艺制造的齿轮质量不断提高，齿轮品种也日渐增多。目前，粉末冶金齿轮已被机械制造业，特别是汽车、摩托车行业普遍认同，粉末冶金齿轮制造技术日臻完善，粉末冶金齿轮的市场不断扩大。各种粉末冶金齿轮见图7.1-23。

2.1 粉末冶金齿轮的制造流程

图7.1-24概括了齿轮生产中使用的各种粉末冶金制造方法。选择哪种工艺方法取决于许多因素，例如齿轮的尺寸精度和齿轮性能。关于尺寸精度，美国齿轮制造商协会（AGMA）规定，AGMA5～7级（相当GB/T 10095—2001标准的10～12级）能通过传统的压制和烧结工艺来获得。当要求达到AGMA7级（相当GB/T 10095—2001标准的10级）以上时，就需要进行整形、磨削和抛光之类的二次加工。

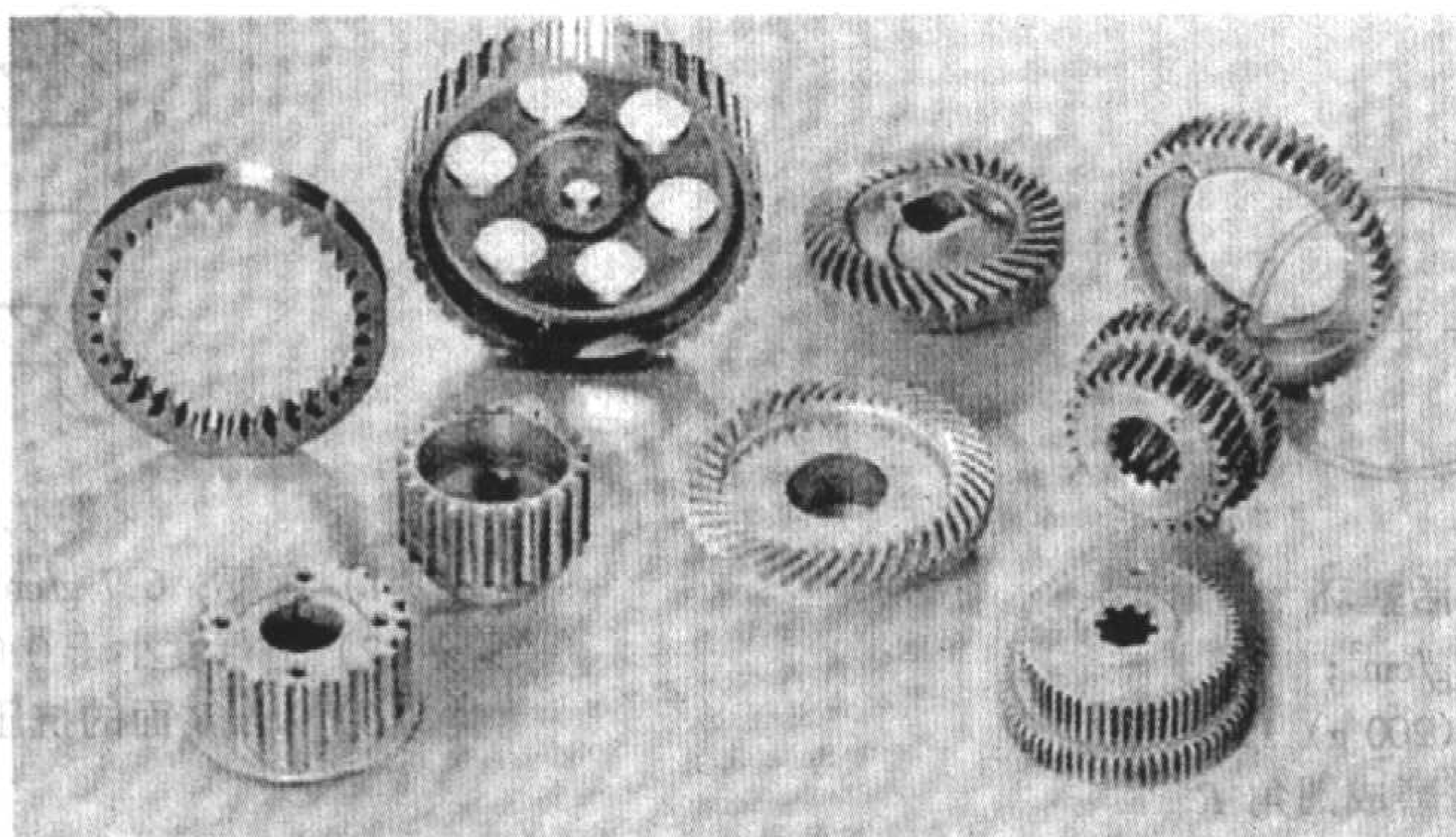


图 7.1-23 各种粉末冶金齿轮

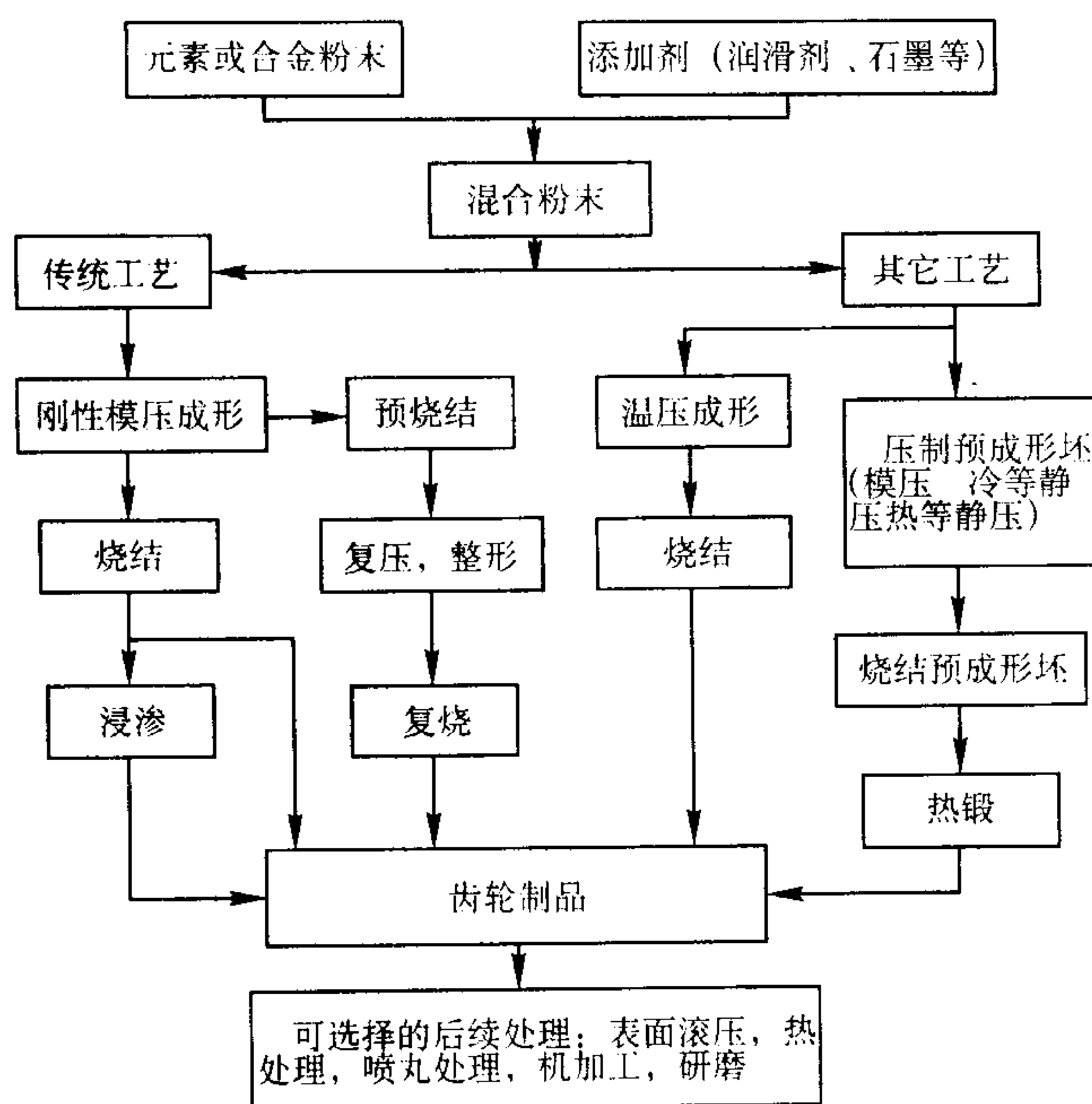


图 7.1-24 粉末冶金齿轮生产工艺流程

要扩大粉末冶金齿轮的应用范围，就必须实现制品的高性能化，而实现这一目标的最有效的方法是提高制品致密化程度。所有粉末冶金机械零件的力学性能几乎都随着密度的增加而提高。钢的理论密度是 7.85 g/cm³ 左右，表 7.1-9 总结了不同粉末冶金工艺所对应的烧结钢的密度水平。这些方法全部都可用于齿轮的制造，包括碳氮共渗、喷丸和水蒸气氧化处理这些各种各样的表面处理方法。

表 7.1-9 不同的粉末冶金工艺制取的烧结钢的密度范围

P/M 工艺	密度/g·cm⁻³	备注
压制和烧结	6.9~7.1	传统的粉末冶金工艺
复压复烧	7.2~7.4	复压的公差比第一次压制更精确
温压（一次压制）	7.2~7.5	低压力下显著提高生坯强度
温压（二次压制）	7.4~7.7	低压力下显著提高生坯强度
其它冷致密工艺	7.6~7.8	冷成形提高抗疲劳和抗磨损性能
粉末锻造	7.6~7.8	可制造直齿轮、锥齿轮、斜齿轮和端面齿轮
粉末注射成形	7.8	可制造直齿轮、锥齿轮和端面齿轮
渗铜	接近全致密	渗铜提高切削加工性能
滚压、轧制	7.6~7.8	提高局部致密度从而增强抗磨损和疲劳性能

2.2 用粉末冶金法制造齿轮的优点与不足

在传统的制造方法中，齿轮首先通过铸造、锻造和冲压来获得毛坯，然后将这些毛坯通过滚齿、插齿等方法加工而成。为了能在精密和高速运转的情况下使用，齿轮还要经过剃齿和磨齿这些二次加工来完成。按照这些方法来生产齿轮存在如下不足之处：①加工周期长，特别是对难加工的材料更是如此；②材料利用率低；③机加工齿轮齿部会存在不良的刀痕。

与传统的齿轮制造工艺相比，粉末冶金齿轮具有一系列的优点，因此在机械制造工业，特别是汽车、摩托车、电动工具、办公机械、家用电器和机床等行业得到了广泛的应用。

粉末冶金齿轮的优点包括：

1）适合于大批量生产，生产效率高，成本低。

2）当齿轮具有不规则曲线、不规则的孔、花键、键槽、径向和轴向的凸台和凹槽等形状以及成形复合齿轮之类的齿轮时，用粉末冶金法制造，不需或只需少量切削加工。

3）由于可近终成形成品齿轮，粉末冶金法制造齿轮的材料利用率可高达 95%以上。

4）粉末冶金齿轮的重复性和尺寸均一性非常好，避免了机加工齿轮过程中，由于切削刀具的磨损、加工装置的刚性差、机床的轴承间隙不同和人为因素所造成的齿轮形状、尺寸和精度的不同。

5）粉末冶金法可将几个零件一体化制造，生产出多联齿轮或复合齿轮。

6）粉末冶金齿轮的密度可控。利用这一点可制造用于特殊场合的多孔性齿轮或将齿轮的不同部分做成不同密度，如齿毂部分具有较低的密度，可浸润滑油以增强自润滑，而齿部具有高密度，以提高韧性和冲击强度。

7）减少或消除了传统切削加工中不可避免的刀痕，改善了粉末冶金齿轮齿面的表面粗糙度。

8）与同等质量的机加工齿轮相比，粉末冶金齿轮的多孔性结构的声音阻尼作用可以降低齿轮运转时的噪声。此外，粉末冶金齿轮的表面粗糙度较小和齿形一致性良好，也能使齿轮运转中的整体噪声减小。

9）由于材料的密度降低或可根据需要设计齿轮的减重孔（或相近形状），使得粉末冶金齿轮的整体质量减小。

由于各种制造上的考虑，粉末冶金法制造齿轮也存在以下不足：

1）中低产量生产时并不经济。与机加工工艺相比，P/M 工艺制造齿轮的最小经济批量取决于零件的大小、复杂程度、精度以及其它性能要求。在很多小批量的场合，P/M 工艺的生产成本可能比传统制造方法的成本高。

2）粉末冶金齿轮的尺寸大小受到压机压制能力的限制。

3）由于压制和模具上的原因，一般不适宜生产蜗轮、人字形齿轮和螺旋角大于 35°的斜齿轮。

4）因为模腔深度和压机行程必须是齿轮厚度的 2~2.5 倍，同时考虑到齿轮高度方向密度的均匀性，所以齿轮的厚度受到限制。

2.3 粉末冶金齿轮材料的选择

很多种金属合金，例如黄铜、青铜、铁、低合金钢和不锈钢都可制成金属粉末，而它们的选用可根据材料的力学性能、物理性能、工作状况和成本来确定。表 7.1-10 列出了国外常用的几种粉末冶金材料及其应用范围。

表 7.1-10 常用的粉末冶金材料牌号及其应用

材料牌号	化学成分	应 用
F-0000	纯铁	高密度低强度软磁材料
F-0005	Fe+0.5C	中等强度，中碳钢
FC-0208	Fe+2Cu+0.8C	高强度结构零件
FN-0205	Fe+2Ni+0.5C	高强度，可热处理，好的抗冲击性能
FX-2008	Fe+20Cu+0.8C	渗铜钢，高强度，可机加工
SS-316L	316L 不锈钢	高的韧性和耐腐蚀性
SS-410	410 不锈钢	高的硬度和耐腐蚀性
CZ-2002	黄铜	高的韧性和伸长率，耐腐蚀
CT-1000	青铜	结构零件和轴承用
CNZ-1818	锌白铜	装饰性、高的韧性和伸长率、耐腐蚀性

目前，制粉技术发展迅速，用户既可自己配制各种元素混合粉末，也可根据具体的物理、力学性能选用各种各样的合金粉末。粉末冶金材料即使化学成分相同，也会由于粉末的制造方法、成形密度、烧结工艺和后续处理等的不同，力学性能也会完全不同。应根据齿轮的使用要求来选择材料，不宜对材料的力学性能提出不必要的或过高的要求，否则就不经济了。

粉末冶金齿轮属常见的结构零件之一，粉末冶金齿轮材料可参照相应的粉末冶金结构零件材料的标准来选用。参照美国 MPIF 标准 35《粉末冶金结构零件材料标准》（2000 年版），表 7.1-11 列出了几种常见的粉末冶金齿轮材料的物理和力学性能。

表 7.1-11　常用的粉末冶金齿轮材料的物理和力学性能

牌号	典型成分	状态	密度 /g·cm^{-3}	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	延伸率 /%	无缺口冲击吸收功 /J	疲劳极限 /MPa	表观硬度	弹性模量 /GPa	泊松比
FC－0208	Fe－2.5Cu－0.7C	烧结态 热处理态	6.7 6.8	410 620	308 —	<1.0 <0.5	7 6	160 240	73HRB 35HRC	120 130	0.25 0.27
FN－0205	Fe－2Ni－0.5C	烧结态 热处理态	6.9 6.9	340 830	210 —	2.5 <0.5	16 6	120 240	59HRB 29HRC	135 135	0.27 0.27
FN－0205	Fe－2Ni－0.5C	烧结态 热处理态	7.2 7.2	410 1 100	240 —	4.0 <0.5	28 9	150 320	69HRB 36HRC	155 155	0.28 0.28
FX－2008	Fe－20Cu－0.7C	烧结态 热处理态	7.3 7.3	550 690	480 —	1.0 <0.5	9 7	160 190	90HRB 36HRC	145 145	0.24 0.24
FD－0205	Fe－1.75Ni－1.5Cu－0.5C	烧结态 热处理态	7.15 7.15	610 1 030	420 —	2.0 <1.0	24 12	220 450	80HRB 38HRC	150 150	0.28 0.28

此外，材料的选择还必须考虑到齿轮零件的其它一些强度指标，如轮齿强度、许用接触应力、许用弯曲应力、冲击和疲劳强度。粉末冶金齿轮的强度特性，因所用粉末的特性、材料密度、压制－烧结条件、齿轮形状等而异。齿轮轮齿强度是齿轮承受次数不多的短期过载的抗弯曲能力，其指标也是选择齿轮材料的首要考虑因素，一般都通过试验的方法来确定。尽管得到的是一种近似结果，我们仍可以用美国 AGMA 标准所述的计算直齿轮、斜齿轮和直齿锥齿轮的齿部强度的方法来参考选用合适的材料。

利用 AGMA 标准规定的计算直齿轮、斜齿轮和直齿锥齿轮的表面硬度的方法，可以很好地估算齿轮对于压力载荷的承载能力。另外，还必须确定粉末冶金材料的许用接触应力 S_{ac}、弹性模量和泊松比。美国 MPIF 标准 35 给出了大多数铁基粉末冶金材料的抗拉强度、弹性模量和泊松比。当没有铁基粉末冶金材料的许用接触应力数据时，可以用极限抗拉强度（UTS）减去 70 MPa 来估算 S_{ac}（S_{ac} = UTS－70 MPa）。铁基粉末冶金材料的许用弯曲应力 S_{at} 在没有现存数据时可以用其极限抗拉强度 0.3 倍来估算（S_{at} = 0.3UTS）。唯一需要注意的是拉伸数据可能是材料的标准性能，设计者还需要向供应商咨询可查看规格说明以知晓其最小性能数据。

齿轮在工作中，往往会遇到突然过载或冲击载荷以因疲劳而可能意外出现的断齿现象，使齿轮丧失工作能力，因此齿轮还应有足够的抗冲击能力和弯曲疲劳强度。实用上一般以材料的冲击韧度来表示齿轮材料抵抗冲击的能力，冲击韧度越高，齿轮轮齿的抗冲击能力越强。改变材料成分、提高密度或进行热处理可提高齿轮轮齿的弯曲疲劳强度。大多数的粉末冶金齿轮的使用性能受到了冲击和疲劳强度限制，而不是压缩屈服强度和表面硬度。表面处理如喷丸处理、材料清洁和其他因素对接触疲劳都有重要影响。

2.4　粉末冶金齿轮的设计和模具

合理设计齿轮和压制模具是保证粉末冶金齿轮质量稳定和低成本生产的重要因素。金属粉末通常在室温和单位压力 275～690 MPa 下压制。一个最简单的单级齿轮模具包括一个阴模、一个上模冲和一个下模冲；如果成形的零件要求有一个通孔（或其它形状），芯棒也是模具的一部分；多联齿轮或者其它复杂结构的零件可以有二个或多个上模冲和下模冲。图 7.1-25 是一个双联齿轮的模具组成示意图。

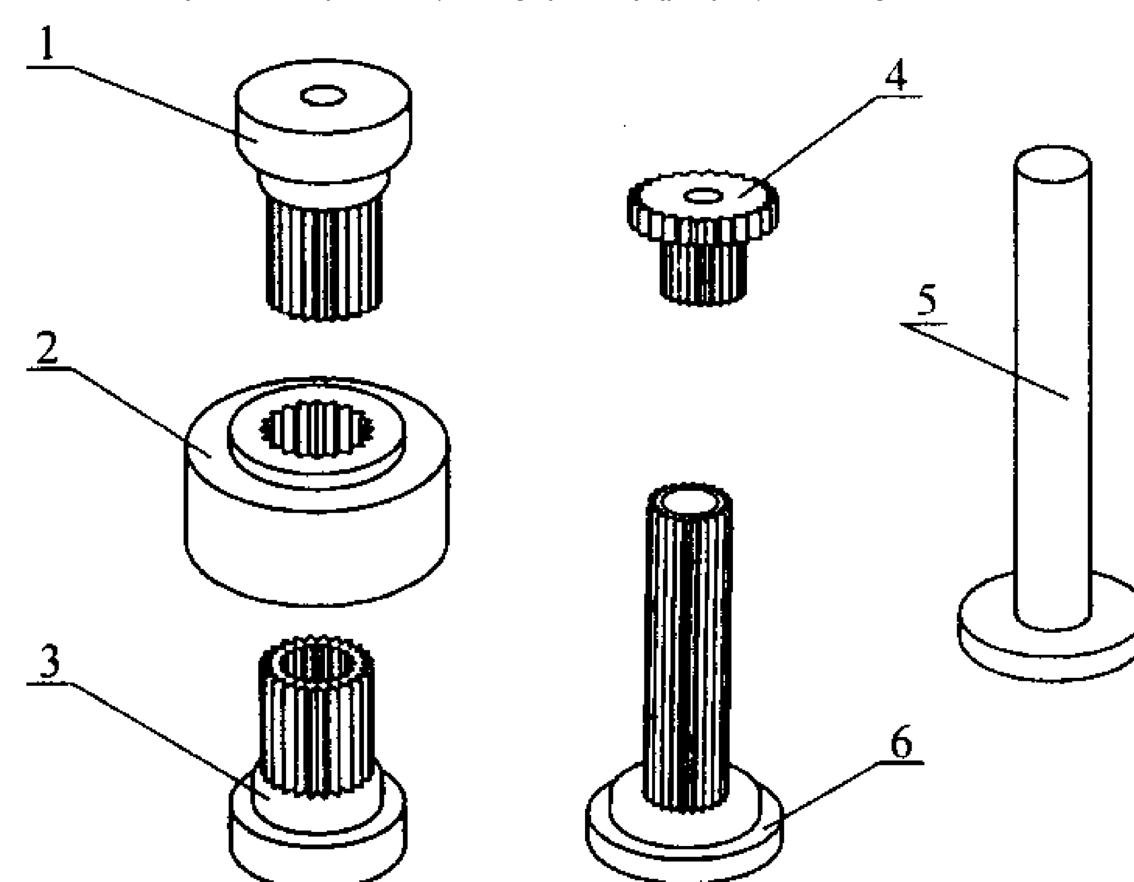


图 7.1-25　双联齿轮的模具组成示意图
1—上模冲；2—阴模；3—外下模冲；4—双联齿轮零件；5—芯棒；6—内下模冲

粉末冶金工艺对于有不规则曲线（如渐开线等）、径向凸台、键槽和凹槽的齿轮设计特别有利，因为这些特征可不需要二次加工即可成形。制造复合齿轮时，能获得全齿高和足够的过渡圆角且可不留退刀槽加工余量。

粉末冶金齿轮的设计原则包括如下问题：

1) 压坯脱模　齿轮成形一般都是在垂直方向进行的，所以像齿轮根切、倒锥角、与压制方向垂直的孔和槽、螺纹、菱形滚花和凹角等结构都会妨碍压坯从模具中脱模，必须对它们进行一些修改，修改成能够脱模的形状，经烧结后再辅助机加工。

2) 模具装粉　齿轮的设计应该考虑在压制过程中粉末能够易于充填整个型腔。金属粉末不能象液体一样易于流动，因此，齿轮应该避免有极薄壁的截面、细窄凹槽、尖角和很深的沉孔，否则金属粉末将会装粉不足，模冲易于折断。适当的简化设计还往往会提高模具的使用寿命。

3）间隔 齿轮、链轮或偏心轮的轮毂都可用粉末冶金法直接成形，但是在设计中要保证轮毂的外径和齿根径之间有足够大的允许间隔，即轮毂直径和齿根圆直径之差不能少于3.0 mm，单面不得小于1.5 mm（见图7.1-26所示。）此外，齿轮设计中也要保证孔内径和齿根径之间有足够大的间隔，其变化范围可从小齿轮的0.9 mm到较大齿轮的7.5 mm，视具体情况而定。

4）厚度变化 多联齿轮易于直接成形，但其结构上应尽量避免在截面厚度上的急剧变化（见图7.1-27）。因为截面急剧变化的零件将引起密度的变化，在烧结和热处理过程中易于产生变形和尺寸不稳定现象。对于多台面的零件，往往通过限制台面数来获得较佳的密度分布和强度。一个零件可有的台面数量是由压机类型和压制模具的设计来决定的。

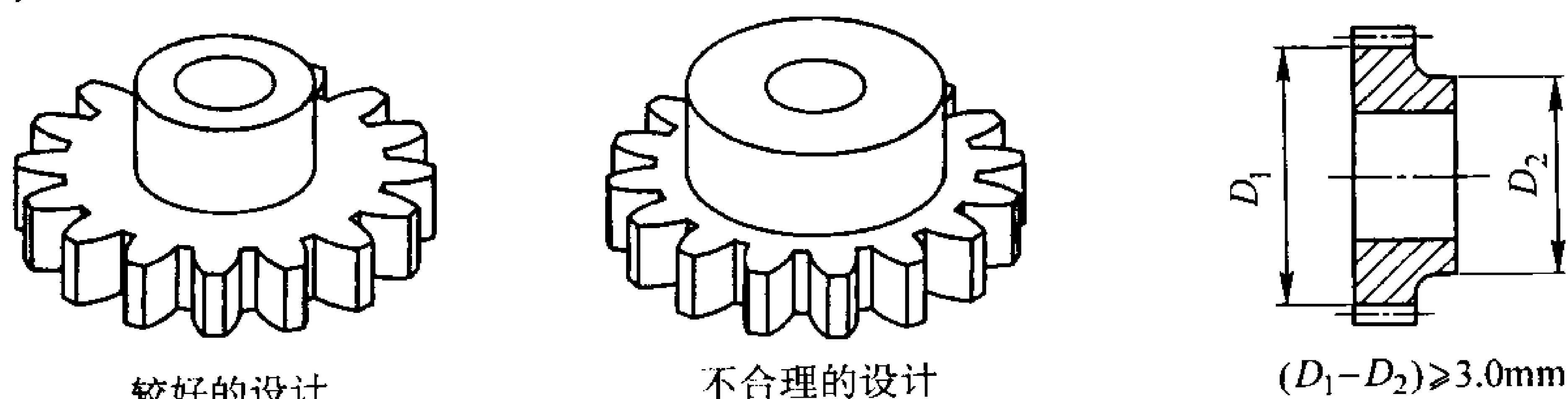


图7.1-26 轮毂的设计

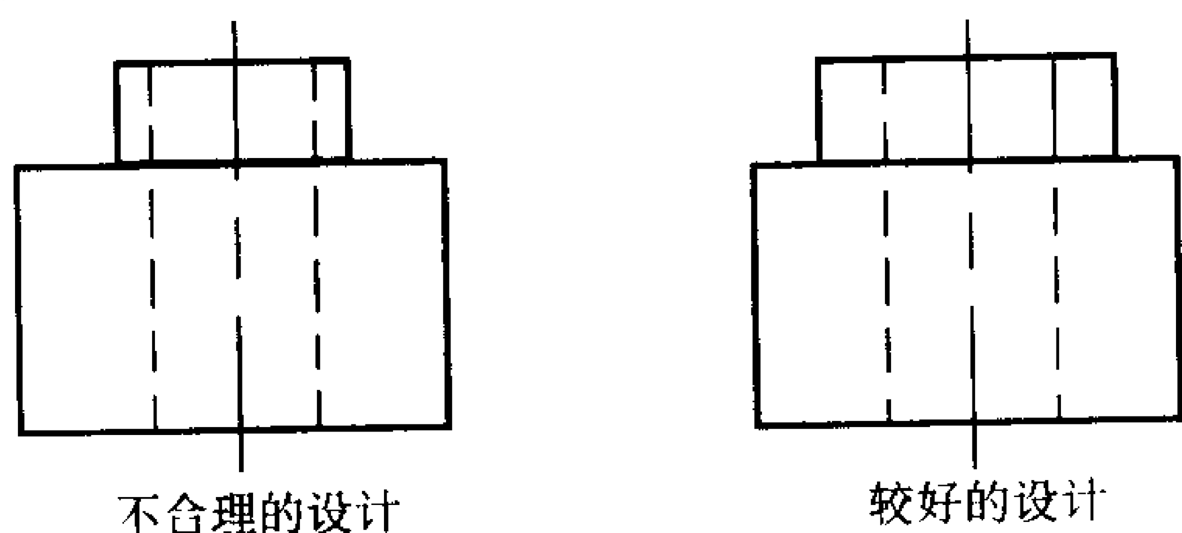


图7.1-27 厚度变化部分的合理设计

5）过渡圆角 复合多台面结构的齿轮应尽量避免直角相交，如带法兰的压坯和双联齿轮，在截面变化的分界处一般需要做成半径不小于0.25 mm的圆角，这些过渡圆角明显增强压坯的整体性。压制时尖角部位不利于粉末充填，并且易产生应力集中和开裂。

6）倒角 齿轮外形设计常常对一些边角进行处理，如齿顶和齿根端面倒角以及内外径的倒角。倒角一般采用30°～45°并在倒角末端做出不小于0.25 mm的平台（见图7.1-28）。倒角有两个主要目的：①提高齿的密度。齿的密度越高其力学性能，特别是强度就越高。②减少毛刺的不利影响，在绝大部分情况下能防止毛刺的产生。毛刺通常是由模具各部分的配合间隙产生，它也能通过光饰或滚筒处理去除。

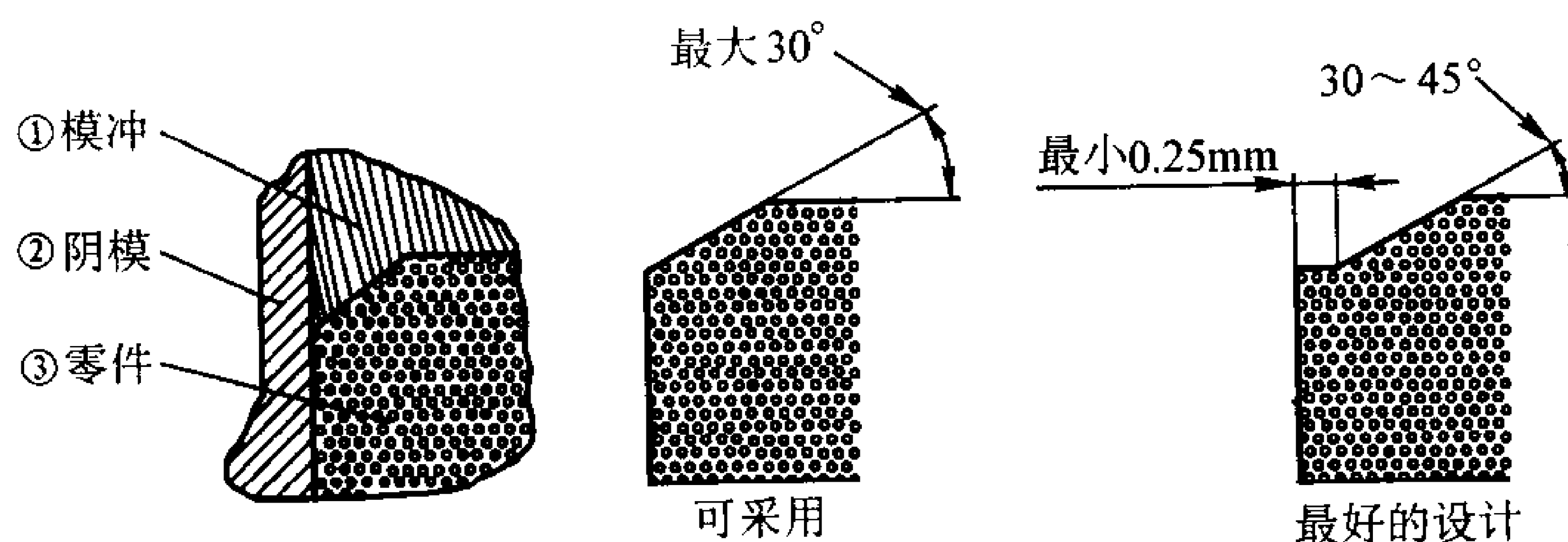


图7.1-28 倒角的设计

7）键槽 齿轮的键槽可采用凸键、凹键或平键，但当齿根圆直径与带键的中孔直径相近，即出现局部狭窄时，建议采用凹键或平键（见图7.1-29），以利于粉末充填均匀和增强压坯和模冲的强度。

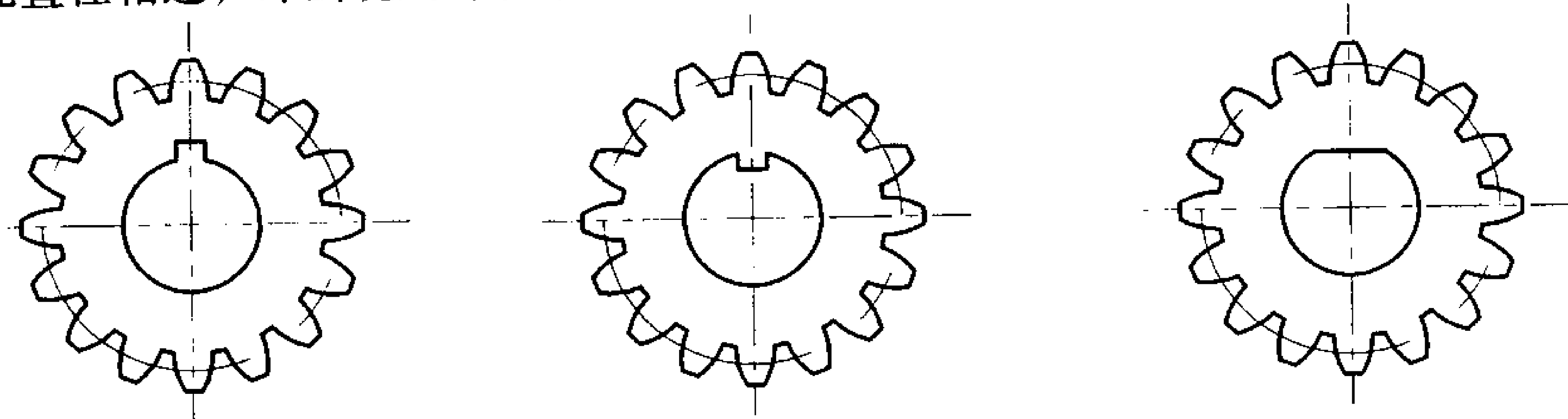


图7.1-29 齿轮键的类型

8）减重孔 当齿轮外径较大，需要减重时，减重孔推荐采用圆形（见图7.1-30），因为圆形孔易于加工制造和安装，可降低成本。

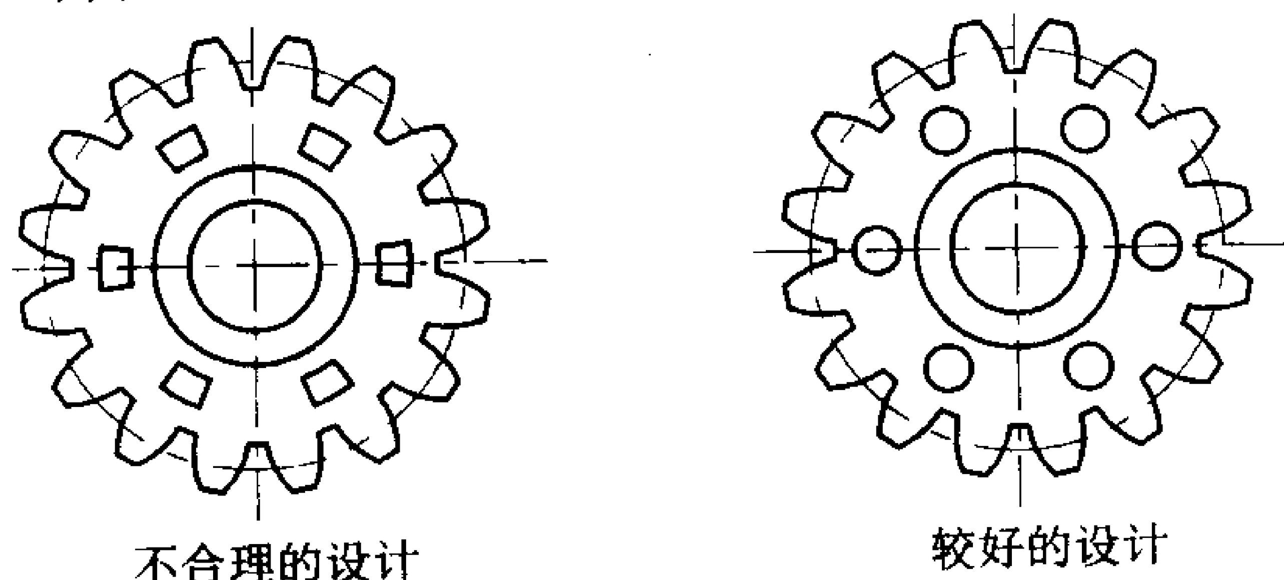


图7.1-30 齿轮减重孔的设计

9）齿形 齿轮的完整渐开线齿形可用粉末冶金法成形，如果在齿轮齿形的齿顶和齿根的尖角处修改成圆滑的圆弧过渡圆结构时，齿根的强度可增高35%左右，并可降低运转噪声。

2.5 粉末冶金齿轮的成形

目前，粉末冶金齿轮的大小范围可从直径几毫米到超过300 mm。考虑到实用性，粉末冶金齿轮的厚度限制在小于75 mm；超过这个厚度，常用的压机已没有足够的压力行程压缩金属粉末。由两个或多个齿轮构成的复合齿轮或多联齿轮直接成形是粉末冶金工艺的独到之处。

为了使齿轮成形，模具里需要充填2～2.5倍齿轮高度

的粉末，例如一个 19 mm 高的直齿轮则需要装 38 mm 以上高度的粉末来压制成形。使用最常用的压机压制齿轮的过程包括：当下模冲在装粉位置封住阴模底部而处于相对静止时，上模冲进入阴模；随着上模冲向下移动压制粉末时，粉末和阴模模壁之间的摩擦力使阴模向下移动，就如同下模冲向上移动的效果一样；在压制过程中为保证零件密度的均匀性；上模冲的移动速度与阴模是相同的；压制以后，上模冲从阴模中退出来，阴模向上移动到充填粉末的位置，下模冲向上运动将压坯从阴模中顶出。

齿轮压坯的形状取决于阴模型腔、模冲端面的形状和压机的轴向行程。有两个主要因素影响零件的设计：一是金属粉末的流动性和松装密度，二是粉末压制过程中模具的运动。金属粉末不像液体流动性那样好，因而粉末颗粒之间和粉末与模具之间的摩擦力必须在设计中给予考虑，上下模冲在阴模中的压制动作基本控制了零件的高度和压坯的尺寸。与机加工齿轮相比，阴模、模冲和芯棒之间的配合间隙往往导致齿轮的偏心，模冲数量的增加也会增加齿轮的偏心程度。通过二次加工，例如磨削齿轮中心孔能够明显提高零件的同轴度。

齿轮压坯在 1 120℃左右下烧结能够获得 125～620 MPa 的抗拉强度，取决于材料的成分和密度。此外，热处理能使烧结钢齿轮零件的极限抗拉强度达到 1 240 MPa。近几年来，高密度、低成本的温压技术已成功用于制造各种各样大小不等的齿轮零件，通过一次压制－烧结，密度可高达 7.45 g/cm³。

（1）直齿轮

目前，直齿轮是使用最普遍的粉末冶金齿轮。粉末冶金工艺能适应生产各种各样齿形和变位的齿轮。如果一个加工齿轮的电火花电极能被制造出来，就能在粉末冶金阴模中复制出相应的齿形。现在直齿轮模具通常也用线切割工艺制作。

与致密金属齿轮相比，为了使粉末冶金齿轮在整个横截面上的密度和力学性能保持基本均匀，对齿轮的厚度有一定的限制。小模数（模数小于 0.75 mm）的直齿轮存在装粉难的问题，如果齿轮的厚度过大，则往往装粉不足。

（2）斜齿轮

斜齿轮也常常通过粉末冶金工艺来制造。但是，跟金属切削加工相比，粉末冶金斜齿轮的螺旋角限制在 35°以内。和直齿轮一样，许多斜齿轮和变位齿轮都能直接制造出来。

斜齿轮由于其本身结构特点需要采用旋转压模。图 7.1-31 是斜齿轮压坯的旋转成形示意图。在压制和脱模过程中，模冲与阴模在上下相对移动的同时，也通过推力球轴承发生旋转，从而实现斜齿轮的成形和脱模。

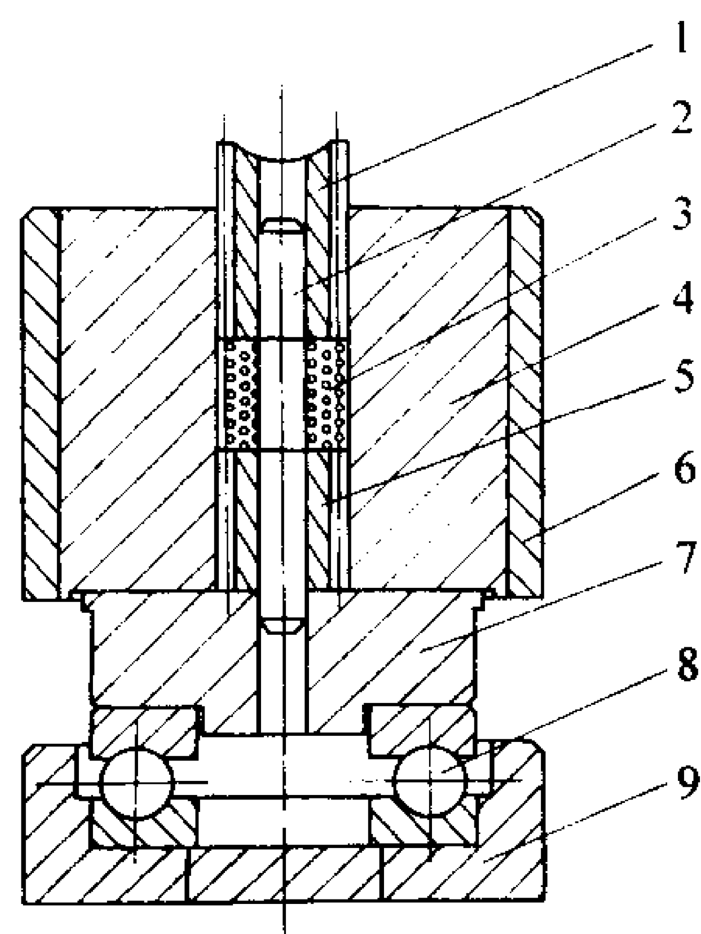


图 7.1-31 斜齿轮压坯的旋转成形示意图

1—齿轮上模冲；2—芯棒；3—齿轮压坯；4—阴模；5—齿轮下模冲；6—模套；7—模垫；8—推力球轴承；9—轴承座

目前，斜齿轮也可通过特殊的模具模架系统采用粉末锻造工艺来制造。有着 31°螺旋角和 15°标准压力角的粉末锻造斜齿轮已用于汽车传动零件，该零件在韧性、齿根疲劳强度和接触疲劳强度等方面显示了优异的性能。

（3）锥齿轮和端面齿轮

由于锥齿轮和端面齿轮的结构特点，假如它们的齿部不根切，大部分锥齿轮和端面齿轮都可用传统的粉末冶金工艺成形制造，但是，由于在常规压制时，齿顶受到比齿槽区域更小的压力，就造成了齿顶和齿根的密度差较大，所获得齿轮齿部的力学性能往往不如直齿轮和斜齿轮。采用渗铜、复压或粉末锻造可以改善这种密度差并获得高密度。

高密度的螺旋锥齿轮也可通过一种旋转锻造工艺来实现。图 7.1-32 是粉末冶金旋转锻造螺旋锥齿轮的工作示意图。由于冲头可以旋转，大大减少了冲头与工件的接触面积，形变过程有逐渐增加的特点，成形只需较小的载荷就能获得高密度。这也是粉末冶金大齿轮零件生产的发展方向。

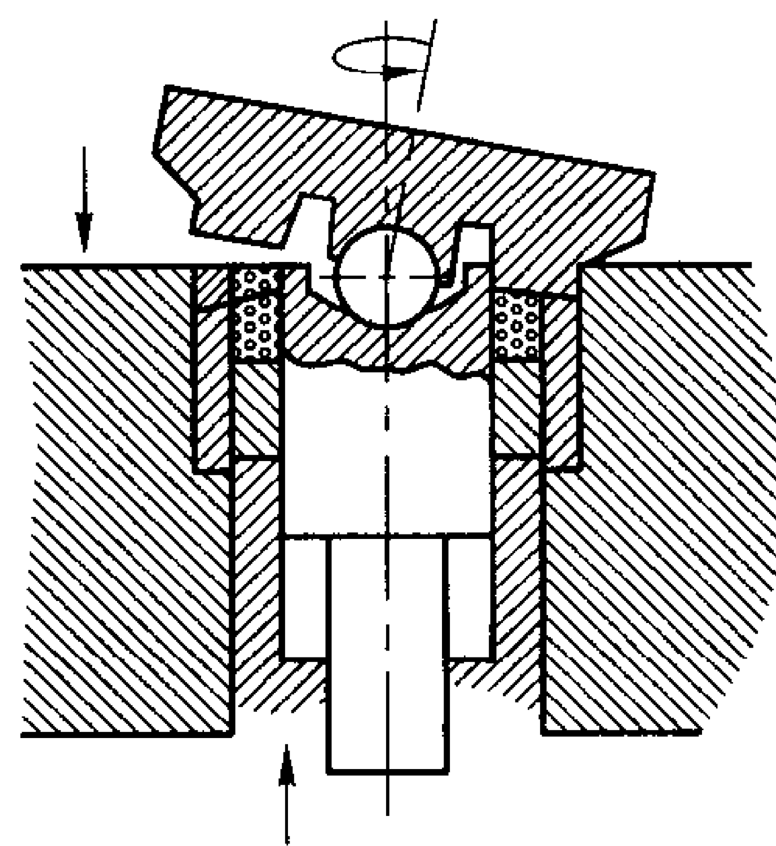


图 7.1-32 用旋转锻造成形螺旋锥齿轮的示意图

（4）复合齿轮

粉末冶金法能够生产由两个或多个齿轮构成一体的复合齿轮或多联齿轮（2 至 4 个台面）。这种齿轮结构紧凑，它可通过下列两种方法中的一种来生产：①以整体的形式直接成形。当成形斜齿轮时，这种压制模具有阴模旋转，上模冲旋转的结构，并具有导程键和键槽，以保证准确对中入模。②分成几个单件分开压制，在生坯状态下组装在一起而后经烧结或烧结渗铜而成。

（5）粉末冶金齿轮公差

粉末冶金齿轮的公差是由压制模具、压制方式、烧结工艺和材料成分决定。在整个齿轮制造过程中，齿形和尺寸必须保持相对稳定，压坯中的密度变化不应超过 0.2 g/cm³，否则在烧结过程中，齿轮的尺寸将难于控制。

目前，只有美国制定了相应的国家级粉末冶金齿轮标准，即美国国家标准 6008－A98“粉末冶金齿轮规范”。粉末冶金齿轮典型产品的品质为 AGMA5～7 级（相当 GB 10095—88 标准的 10－12 级），更高 AGMA 等级的齿轮零件也可生产，但取决于压制齿轮的大小和辅助的二次加工工艺。一般来说，传统的压制－烧结工艺对达到 AGMA5～7 级是最经济的，仅仅通过压制－烧结工艺去生产高品质的齿轮产品是不明智的，因为高精度的设备和模具将大幅度提高制造成本。对要求精度高的齿轮，通过精整、剃齿、珩齿、磨齿等二次加工来提高精度。精整是通过冷加工来提高齿轮尺寸精度和力学性能最常用的粉末冶金齿轮精加工方法。

齿轮的尺寸随着零件的几何形状、材料成分、密度和后续热处理的改变而变化。齿轮的公差可被分为直接影响齿轮作用的功能公差和称为总机械设计依据的非功能部分公差。非功能部分包括轮毂尺寸设计、类似键槽的紧固设计、定位螺钉孔、压入配合的内部尺寸和其它特殊的结构组成。

啮合齿轮公差受压制模具、工艺方法和齿轮材料控制。绝大部分粉末冶金齿轮是用硬质合金模具压制，齿形和尺寸在整个压制过程中保持相对稳定。齿轮外径和节径对孔的同心度也由模具主导，如果芯棒或者模冲对阴模是偏心的，那么齿轮零件也会偏心。齿轮一旦压制完成后，材料性能和烧结工艺就决定了外径、节径、测试半径和孔径的尺寸公差范围。

表 7.1-12　粉末冶金齿轮制造中可能产生的尺寸偏差与常见原因

误差	常见原因
节径不同心	成形模具磨损
节径太大	阴模磨损
齿距太大	阴模磨损
齿面有梢	阴模的顶部往往比底部磨损大
节径不圆（梨形）等	不对称压坯收缩不均匀
齿槽不均一	收缩不均匀，密度不均匀，阴模装粉不合适
齿面与孔不平行	上述所有的原因

表 7.1-13　粉末冶金直齿轮和斜齿轮的最小公差范围
（一次压制－烧结且不进行二次加工的情况下）

特征	公差
一齿径向综合公差	AGMA6 级
径向综合公差	AGMA6 级
测试半径	0.05 mm + 0.002 × 直径
滚柱测量	0.10 mm + 0.002 × 直径
导程误差	0.001 mm/mm
端面对孔的垂直度	0.05 mm + 0.01 × 直径
平行度	0.025 mm + 0.001 × 直径
外径	0.10 mm + 0.002 × 直径
齿形公差	0.008 mm

注：AGMA6 级相当于 GB/T 10095—1988 标准的 11 级。

表 7.1-14　P/M 锥齿轮的最小公差范围
（一次压制－烧结且不进行二次加工的情况下）

特征	公差
一齿径向综合公差	AGMA6 级
径向综合公差	AGMA6 级
外径	0.10 mm + 0.002 × 直径
端面对孔的垂直度	0.05 mm + 0.001 × 直径

注：AGMA6 级相当于 GB/T 11365—1989 标准的 11 级。

表 7.1-15　一次压制－烧结齿轮的典型公差
（具体齿轮类型参见表 7.1-13 和表 7.1-14）

特征	公差/mm	备注
长度	±0.125	
端面平面度	0.05	
同心度	±0.075	
内径	±0.050	取决于齿轮大小
齿形公差	±0.007 5	取决于齿轮大小
齿间误差	±0.025	
圆弧齿误差	±0.05	
端面平行度	±0.04	
导程误差	±0.025	
径向综合误差	±0.08	取决于齿轮大小和台面数量
外径公差	0.075	节径为 25 mm 时
	0.1	节径为 50 mm 时
	0.125	节径为 75 mm 时
	0.15	节径为 100 mm 时

在粉末冶金工艺中存在大量的变数，确定绝对的尺寸公差范围是不可能的。用粉末冶金法制造齿轮时可能产生的尺寸偏差和造成每一偏差的原因示于表 7.1-12。没经过二次加工的铁基粉末冶金齿轮可以达到的最低限公差分别见表 7.1-13 和表 7.1-14。在表 7.1-13 中列出的是直齿轮和斜齿轮的数据，表 7.1-14 中列出的是锥齿轮的数据。而一次压制和烧结成形的齿轮的典型公差列于表 7.1-15。

一般来说，粉末冶金齿轮精度最差的是齿圈径向圆跳动公差，它受模具制造及组装、密度均匀性、压制和烧结等工艺的影响，采用节圆夹具夹往外径精车内孔时，可明显提高齿轮的精度等级，可达 GB/T 10095—1988 标准的 7～8 级。用粉末冶金工艺制作的齿轮齿面的粗糙度都很好，没有通常切削加工的齿轮表面的各种凹凸不平。表 7.1-16 列出了日本粉末冶金齿轮实际生产所能达到的精度级别和表面粗糙度状况。

表 7.1-16　粉末冶金齿轮精度和粗糙度
材料成分：Fe－（1.5～2）Cu－（0.5～0.8）C，密度：6.6～6.8 g/cm³

压机等级	P/M 工艺	外径/mm	齿轮精度（JIS 级）	表面粗糙度/μm（JIS 标准）
40 吨	烧结	20～30	5～7	8～12.5
	烧结＋水蒸汽处理		5～7	10～12.5
	烧结＋淬火		6～8	8～12.5
	烧结＋精整		4～6	3～8
	烧结＋精整＋水蒸汽处理		4～6	6～10
	烧结＋精整＋淬火		5～7	5～10
200 吨	烧结	50～80	5～7	8～12.5
	烧结＋水蒸汽处理		5～7	10～12.5
	烧结＋淬火		6～8	8～12.5
	烧结＋精整		4～6	3～8
	烧结＋精整＋水蒸汽处理		4～6	6～10
	烧结＋精整＋淬火		5～8	5～10
500 吨	烧结	100～150	6～8	8～12.5
	烧结＋水蒸汽处理		6～8	10～12.5
	烧结＋淬火		7～8	8～12.5
	烧结＋精整		5～7	3～8
	烧结＋精整＋水蒸汽处理		5～7	6～10
	烧结＋精整＋淬火		6～8	5～10

注：齿轮精度 JIS4～8 级分别相当于 GB/T 10095—1988 标准的 8－12 级。

2.6　齿轮性能

2.6.1　粉末冶金齿轮的失效形式

在齿轮的强度试验中，轮齿失效通常是试验过程的终结，而轮齿的损伤往往是失效的前奏，分析齿轮产生损伤和失效的原因，是齿轮试验中的重要工作。

一般来说，齿轮齿上的载荷与两个平行圆柱体之间滑动并滚动时所受的载荷相似。在滚动接触中，两个滚动体相互滚动接触而没有滑动，两滚动体以相同速度转动。齿轮齿的大部分表面存在滑动接触，而滚动接触只发生在节线上，相当多的滑动又随着与节线的距离而变化。当滚动和滑动的方向相同的，齿轮损坏比方向不同时要小。

齿轮损坏的机制有好几种，如表面疲劳（包括点蚀和剥落）和弯曲疲劳。点蚀是一种齿面呈麻点状的齿面疲劳损伤，最初发生在压力和反向滑动摩擦力所产生的附加应力的合力的最大值处。对于直齿轮，点蚀发生在主动齿轮齿根高

部分的单齿接触齿面的最低点处。

同任何其他材料一样，粉末冶金合金材料的选择由传动载荷的大小和性质、转速、要求的使用寿命、使用环境、润滑类型、齿轮以及装配的精度等因素来决定。当齿轮转速不是非常高以致引起划痕时，齿轮接触表面的许用载荷在大多数情况下受出现点蚀的限制（见图7.1-33）。齿表面的接触面积很小，即使在低载荷下，齿表面仍承受较高的集中应力。一般情况下，Hertz方程可以用来计算接触应力，这些方程适用于施加压力载荷的静止接触表面。

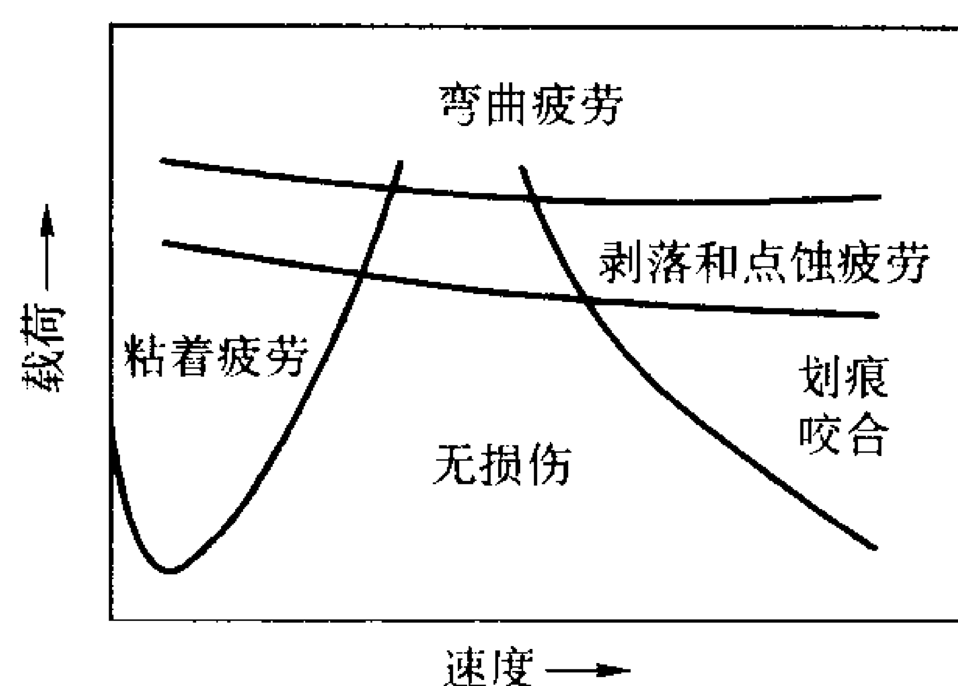


图7.1-33 齿轮损伤机理示意图

剥落是指齿面上的材料成片剥离的一种轮齿损伤。粉末冶金材料和致密材料的剥落损坏有相似的形貌，但是裂纹扩展的机理不同。在致密合金中，大部分时间用在裂纹的起源阶段（在高速循环载荷条件下），而当裂纹足够大时，裂纹的扩展则非常迅速。在粉末冶金合金材料中，孔隙使向表面扩展的裂纹钝化。一旦裂纹能够扩展到表面，一组次表面的裂纹就继续扩展。次表面裂纹的深度与最大剪切应力的深度有关。

断齿是粉末冶金齿轮最严重的失效形式，一旦发生，齿轮就停止运转。通常是因强度不足或过载产生的断齿以及疲劳断齿。

2.6.2 粉末冶金齿轮的磨损和噪声

粉末冶金齿轮材质中均含有一定数量的孔隙，可含浸一定量的润滑油，在齿轮运转时可进行自润滑。因此在强制润滑条件下，粉末冶金齿轮的耐磨性比致密金属还好。在干摩擦条件下，磨损量与密度和烧结材料的硬度有关，对于承受冲击载荷的粉末冶金齿轮，必须考虑材料的密度，并需通过热处理提高齿轮表面硬度。

粉末冶金齿轮由于材料的多孔性造成的衰减作用以及齿面表面粗糙度的影响，在运转时其噪声比致密材料制造的齿轮小，这已成为定论。

2.6.3 粉末冶金齿轮的质量控制与检测

检测是齿轮生产中最重要的步骤之一。测试内容包括尺寸规格、力学性能和硬度。描述粉末冶金齿轮的性能指标和随后的检测方法同机加工齿轮在实质上是一样的。

(1) 粉末冶金齿轮图纸的基本要求

1) 圆柱齿轮

① 在图样上标注的一般尺寸数据包括：

齿顶圆直径及其公差、分度圆直径、齿宽、孔径及其公差、定位面及其要求、齿面粗糙度。

② 需要用表格列出的数据有：

法向模数、齿数、齿形角（压力角）、齿顶高系数、螺旋角螺旋方向（左或右）、变位系数、公法线长度及其上下偏差（或齿厚公称值及其上下偏差）、精度等级、齿轮副中心距及其极限偏差、配对齿轮的图号及其齿数、检验项目代号及其公差值。

2) 锥齿轮

① 在图样上标注的一般尺寸数据包括：

齿顶圆直径及其公差、齿宽、顶锥角背锥角及其公差、孔径及其公差、定位面及其要求、节锥顶点至定位面的距离及其公差、齿尖至定位面的距离及其公差、前锥端面至定位面的距离、齿面粗糙度。

② 需要用表格列出的数据有

模数（一般为大端端面模数）、齿数、法向齿形角、分度圆直径、分锥角、根锥角、锥距、螺旋角及方向、变位系数（高度、切向）、齿厚及其公差、齿高、精度等级、全齿高、轴交角、侧隙、配对齿轮齿数、配对齿轮图号、检验项目代号及其公差值。

3) 为了便于检测和验收，齿轮图纸还须包括：

材料牌号、密度、硬度、对应跨齿数的断齿载荷、后续处理及其他要求。

设计右旋角（滚动）夹具来检测齿啮合和齿隙是可取的。通常需要使用几根内径量柱来测量啮合间隙以保证终加工（至少是压制、烧结和热处理）后的良好啮合。一般来说，当模具做好后，这些测量夹具也就指定和购买好了。

在生产中，通常测量齿轮的齿宽、外径、滚柱测量、径向综合误差、一齿径向综合误差、端面对孔的垂直度、平行度和内径。齿部强度和宏观硬度也常须检测。抽样方案和测量频率取决于应用中要求的严格程度。由美国齿轮制造商协会（AGMA）和美国粉末工业联合会（MPIF）组成的联合委员会制定了“粉末冶金齿轮规范”，规定了具体描述粉末冶金齿轮所必须的最少数据。

(2) 粉末冶金齿轮术语

1) 通用术语

① 节圆（Pitch circle） 通过相啮合齿轮的啮合点所形成的圆周。

② 节径（Pitch diameter） 在节圆上测量的直径。

③ 模数（Module） 以毫米为单位的齿距与圆周率π之比值。

④ 径节（Diametral pitch） 圆周率π与齿距（以毫米为单位）之比值，其值等于模数的倒数。

⑤ 有效齿廓（Active profile） 相啮合的齿轮在啮合时齿廓相接触的部分。

⑥ 齿顶高（Addendum） 节圆以上的齿部高度。

⑦ 齿隙（Backlash） 两啮合齿轮啮合时的活动空隙。

⑧ 中心距（Center distance） 两啮合齿轮旋转轴之间的距离。

⑨ 弧齿厚（Circular thickness） 齿轮节圆与单齿两边相交之间的圆弧长度。

⑩ 齿根高（Dedendum） 节圆以下的齿部高度。

⑪ 齿宽（Face width） 齿轮齿在轴向的长度。

⑫ 齿根圆角半径（Fillet radius） 齿根部过渡圆弧的半径。

⑬ 压力角（Pressure angle） 齿形面上作用力方向线与节圆在节点上的切线间的夹角。

⑭ 齿形角（Normal pressure angle） 基本齿条的法向压力角。

⑮ 齿厚（Tooth thickness） 在节圆圆周上测出的齿部厚度。

2) 检测术语

① 径向跳动（Radial runout） 齿轮齿部到中心的径向距离的总变动量。

② 轴向跳动（Axial runout） 以垂直于轴向的面为参考面测量时，齿轮齿部沿轴向的总变动量。也指摆动或端面跳动。

③ 导程（Lead） 齿轮旋转一周（360°）后轴向前进的距离。

④ 导程偏差（Lead variation） 齿轮的导程对于平均导

程的变动量。

⑤ 径向综合总误差（Total composite error）　齿轮旋转一周所发生的中心距的总变动量。

⑥ 一齿径向综合偏差（Tooth-to-tooth variation）　在一段圆周（该段圆周的圆周角为 360°/N，N 为齿数）上中心距的变动量。

(3) 粉末冶金齿轮的力学性能

由于齿轮的抗拉强度不能直接测量，所以对模压齿轮或粉末冶金毛坯加工的齿轮测量齿轮的最小断齿强度，当判明试验件在强度上完全满足要求之后，将最小断齿强度作为生产中可接受的标准。

一个快速而精确测量直齿轮齿部强度的方法如图 7.1-34 所示。将齿轮安放在固定支架上，然后施加垂直载荷，可以测得断齿强度。轮齿上的加载点（即跨齿数）取决于齿轮的几何参数（齿数、模数、压力角和变位系数）。通过测试大量应用良好的齿轮的断齿强度，可以计算出断齿强度的统计

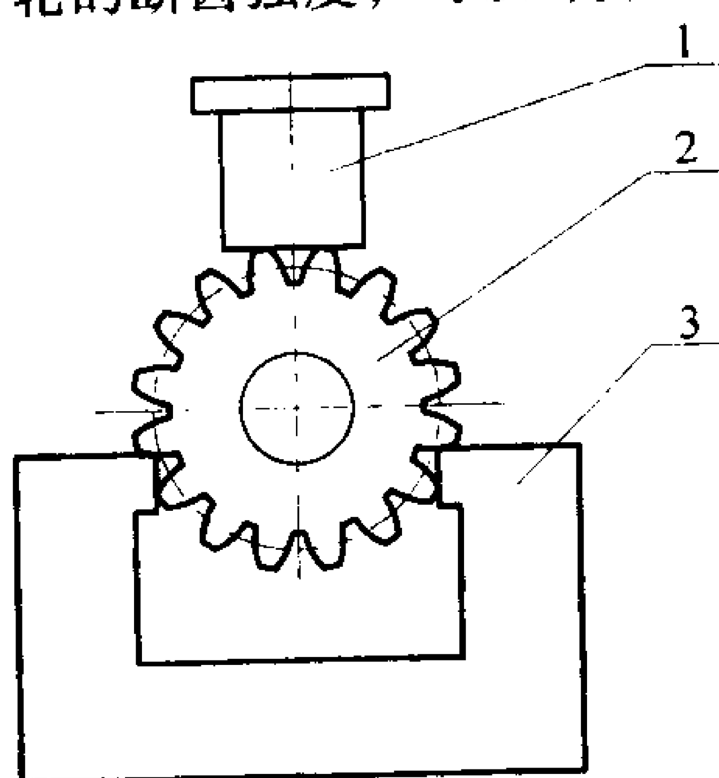


图 7.1-34　直齿轮断齿强度试验
1—加载压头；2—试验齿轮；3—试验夹具

限度，以作为材料可被接受的强度标准。对于斜齿轮和锥齿轮通常需要用扭矩式试验来衡量齿部强度，也可应用同样的统计分析方法来确定强度标准。在齿轮强度测试中应用统计方法是特别合适的，因为正确的抽样检测能使加工工艺将产品控制在正态分布范围内，最低验收合格标准必须保证 99.85%的产品具有足够高的强度。

表面硬度是指规定和测量的最小洛氏硬度，这种宏观硬度与材料的压缩屈服强度有关。最小洛氏硬度取决于材料，其值可通过抽样测量确定，也可从供应商的历史资料中获得。

在有剥落损伤问题的情况下，特别是热处理过的齿轮，确定和测试微观硬度是合适的。微观硬度用金刚石压头来测量，可以测出材料微观和单个颗粒的硬度。颗粒的硬度规定通常可以根据生产商所用材料的历史资料来确定。

与大多数金属相比，由于孔隙结构的存在，粉末冶金材料既应测定宏观硬度又应测定微观硬度。粉末冶金材料组织中含有与弥散的孔隙相结合的单个硬质颗粒，以常规洛氏硬度计测出的是综合硬度值。由于滑动和面接触涉及到微观接触（单个凸凹），因此粉末冶金材料的颗粒或微观硬度与宏观洛氏硬度相比，对粉末冶金材料的抗剥落能力有更大的影响。一般说来，当粉末冶金齿轮和致密材料齿轮相啮合运转时，粉末冶金齿轮的颗粒硬度不必比致密齿轮的高就可以防止由于与之啮合的齿轮所造成的磨损。

在多数情况下，要做台架寿命和冲击性能测试或现场测试以检验齿轮的功能。

编写：韩凤麟（中国机械通用零部件工业协会粉末冶金分会）
　　　肖志瑜（华南理工大学）
　　　李元元（华南理工大学）

第2章　粉末冶金轴承

1　粉末冶金自润滑轴承

烧结金属轴承是指以金属和金属或非金属复合材料用粉末冶金法制造的滑动轴承，以及钢背－烧结合金双金属轴承。

按照润滑剂，烧结金属轴承分为以液体润滑油润滑者和用固体润滑剂（如石墨、MOS_2、聚四氟乙烯等）润滑者。前者又可分为靠烧结金属轴承自身贮存的油进行润滑者，即所谓的自润滑轴承，和用普通润滑方法润滑者，如钢—烧结铜铅合金双金属轴承。

烧结金属含油轴承有时简称烧结含油轴承，这时是指烧结金属自润滑轴承。这种轴承在美国叫做“oilles bearing”，这个词的字面意义是不需要油的轴承。严格地讲，这种叫法是不恰当的，因为它在不补加润滑油的情况下使用是有条件的。把这种轴承叫做不需要经常补加润滑油或只需少量补充润滑油的轴承，可能更恰当些。在欧洲将这种轴承叫做自润滑轴承（Selflubricating Bearing），这个名称仅只表明了用轴承本身含有的润滑油进行润滑的情况，没有考虑到从外部补加润滑油的情况，所以也不全面。

我国从一开始就将这种轴承命名为含油轴承。应该说明的是，含油轴承并不是说这种轴承已含有油，使用时不需要补加润滑油，它只是表明这种轴承本身已含有一定量的润滑油，使用时，不需要经常补加润滑油或只需少量地补充润滑油。

1.1　烧结金属含油轴承在机电工业中的作用

在现代机械制造工业中，轴承材料是一类重要的机械结构材料。机器与机构中的所有转动零件都需用轴承、轴瓦或轴套来支承。由于现代机器与机构的运转速度和负荷在急剧增高，以及由于宇航、核能及低温技术的发展，在现有的轴承材料中，按照使用寿命和在不同的条件下工作的可能性排列，烧结金属轴承材料的应用都占第一位。

现在，机械制造中使用的轴承材料有几十类，其中铸造合金的牌号上百种。最符合轴承材料要求的是烧结金属轴承材料。因为烧结金属轴承材料的性能可与铸造材料相比拟，同时磨合性较好，磨擦系数较小，而且耐磨性较高。烧结金属含油轴承具有自润滑性能，并可自动调节供给摩擦区的润滑油。含油轴承中含有的微孔有利于磨合；位于微孔中的润滑油可在摩擦表面形成油膜，因此，在起动期间和在摩擦组件的各种工作条件下都能保证边界润滑。

浇结含油轴承现已成为汽车、家电、音响设备、办公设备、精密机械等发展不可缺少的一类基础零件。

实践表明，家用电器、纺织机械、食品机械、制药机械、以及摘棉机等农业机械特别是微小型电机中的摩擦组件（指轴承与轴这一对摩擦副，下同），都是烧结金属含油轴承最合适的应用领域。在这些地方，因含油轴承具有自润滑性能，不会因润滑油滴落在产品上影响产品质量，这是铸造合金轴承无法实现的。

补加润滑油不困难时，在流体润滑的摩擦组件中使用烧结金属含油轴承也是合理的。当起动－停车频繁时，即使是在流体润滑条件下，也不一定能形成油楔，摩擦组件实际上是在边界润滑条件下工作的。这时若采用含油轴承时，因在摩擦面上总有一边界润滑油层，从而，可防止起动或停车时轴过度磨损。从这种观点看来，铸造合金轴承是无法与烧结金属含油轴承相比拟的。

在补加润滑油的条件下，从改进于高负荷、低滑动速度下工作的摩擦组件的工作可靠性和使用寿命的观点看来，用烧结金属含油轴承来取代铸造合金轴承也是有意义的。润滑油充分和润滑油在含油轴承孔隙中的某些流通，甚至在不能形成油楔时，都能保证摩擦组件可靠进行工作。

应该说明的是，在某些场合，不适于使用烧结金属含油轴承。例如，在流体润滑条件下，含油轴承因含有相当数量的孔隙，负荷区的润滑油层因通过孔隙泄漏，结果承载能力减小。含油轴承的热导率和热容较小，其它条件相同时，含油轴承摩擦区的温度将高于铸造合金轴承。

因此，使用烧结金属含油轴承时，在每一具体场合，都必须仔细研究摩擦组件的工作条件，正确利用各种设计资料，有时，还需进行试验验证。

烧结金属含油轴承的适用性主要决定于3个因素：使用性能、生产成本及节约非铁金属。

烧结金属含油轴承的耐磨性比铸造合金轴承高1～2倍，这意味着前者的使用寿命比后者高1～2倍。不经常补加润滑油时，铸造合金轴承根本不能工作；可是，烧结金属含油轴承却是可能的，并且，在结构上并不一定需要补加润滑油的装置等。烧结金属含油轴承材料与铸造轴承合金的一些使用性能比较见表7.2-1。

表7.2-1　含油轴承材料与铸造轴承材料的一些使用性能比较

材　料	摩擦系数	硬度 HB /MPa	抗拉强度 /MPa	pV 值/ $MPa \cdot m \cdot s^{-1}$	轴承承载的最大负荷/MPa
烧结 Fe	0.028	580	140	17	6.6
烧结 Fe－3C	0.026	500～580	120－150	27	11.0
铸造 6－6－3 青铜	0.03	609	150	12	4.5
铸造 Б－83 巴氏合金	0.021	300	90	—	10.1

从表7.2-1可看出，烧结铁基轴承材料的使用性能不亚于铸造轴承合金。因此，从节约有色金属的观点看来，在机械制造工业中推广采用烧结金属含油轴承具有重大意义。用烧结 Fe－3C 轴承材料取代铸造青铜时的技术经济效果见表7.2-2。

表7.2-2　用烧结 Fe－3C 轴承取代铸造青铜轴承的技术经济效果

材　料	轴承的计算重量 /t	非铁金属消耗 /t	相对制造成本	需用劳动力 /个	需用机床 /台
铸造青铜	1 000	2 670	约 20	476	207
烧结 Fe－3C 合金	640	—	1	78	2

由表7.2-2可清楚看出，烧结金属轴承与铸造青铜轴承相比，需要的劳动力少、切削加工机床少，不需要昂贵的有色金属材料，因此它的制造成本仅为铸造青铜轴承的1/20左右。

除烧结金属含油轴承外，在机械制造业中得到大量应用的烧结金属轴承材料还有钢—烧结铅青铜类双金属材料；可用于温度达600℃、粉尘与污染严重的气氛、水与海水及其它液体等中的金属石墨轴承材料；可用于－200～＋280℃的、能耐各种液体、药品、气体腐蚀的、干摩擦金属塑料复合材料等，详细情况见《烧结金属含油轴承》(化工出版社，2004年)。

烧结金属轴承材料的技术经济特性决定了它的生产增长速度。现据文献资料，以日本的烧结含油轴承生产的实际成长为例来说明含油轴承在机械工业中的作用。起初，1951年度的铜基含油轴承的年产量只有约22 t。之后不久，开始生产铁基含油轴承。1960年，年产量急剧增加到了1 024 t，支持了当时日本的家电制品和随后的汽车及电子机器等产业的发展。90年代，日本烧结金属含油轴承的年产量到了9 032 t。

现在，烧结金属含油轴承按照材料（依据质量比），铁基材料约占65%，铜基材料约占35%。铝基烧结金属含油轴承的产量还很少，尚待开发与推广应用。依据用途（按质量比），以汽车、特别是轿车为主体的运输机械约占41%，以家电制品为主体的电气机械，特别是微小型电机，约占33%、以办公机械为主体的产业机械约占21%，照相机、计量仪表等及其它用途约占5%。

图7.2-1示日本烧结金属含油轴承1950年以来年产量的增长状况。1995年度烧结金属含油轴承的年产量为7 504 t，比1990年度减少了约1 500 t。但是，还应注意到日本粉末冶金企业的外迁海外企业仍保持有1 800 t的年产量。这远远大于减少的数量，因此，日本的烧结金属含油轴承生产一直处于正常运转状态。

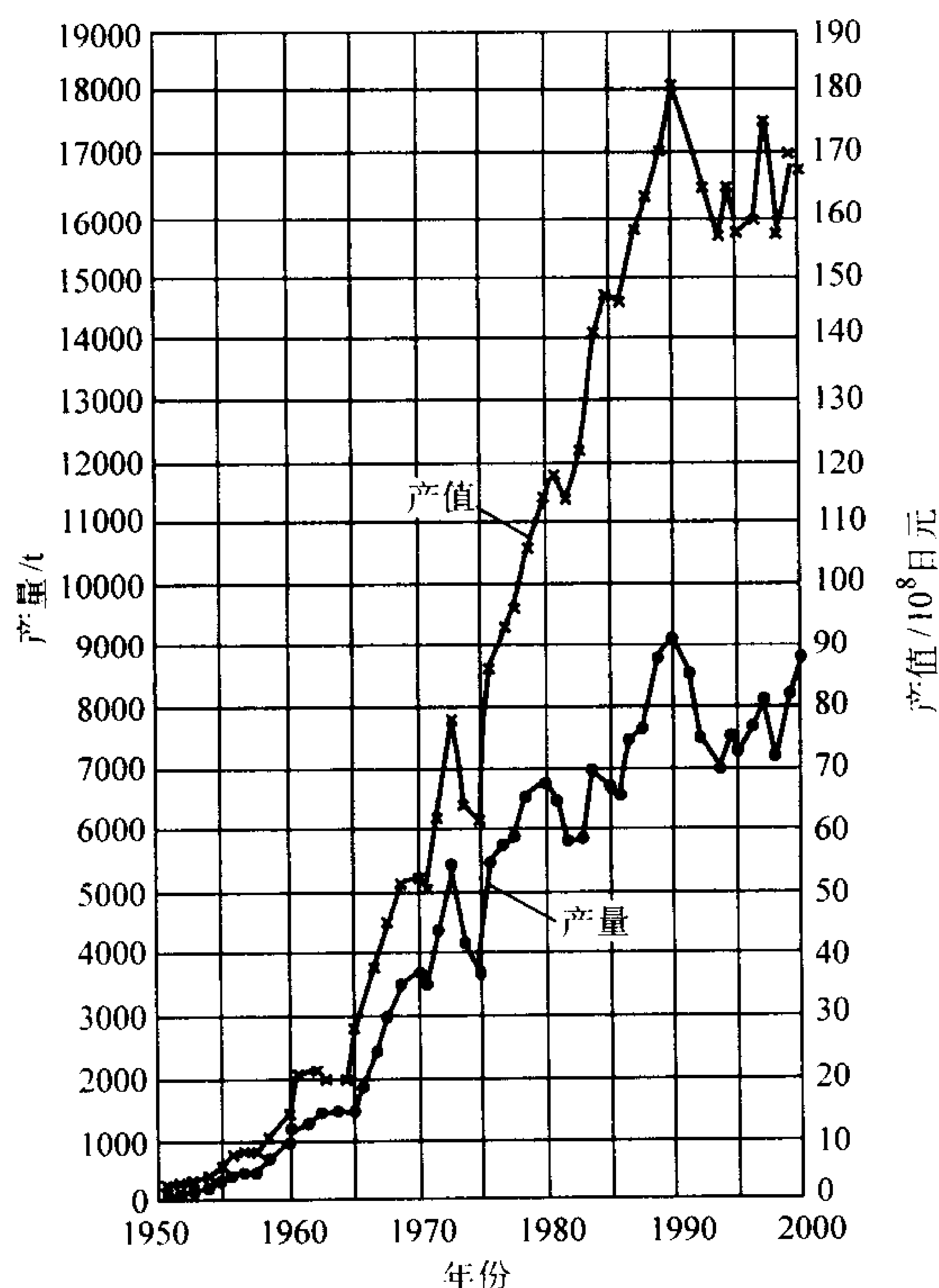


图7.2-1 日本烧结含油轴承的产量

与铸造轴承合金相比，烧结含油轴承材料的主要优点是：可借添加各种添加剂精确地调节减摩性能，其中包括与金属基体相互作用或不相互作用的添加剂；因几乎无切屑损失，材料利用率高；节能；对环境无污染或污染程度最小；可用黑色金属取代昂贵的有色金属等。

因此，烧结含油轴承材料在机械制造中用量日益增大，作用日益重要。今天，烧结含油轴承材料已不只是某些传统轴承合金的代用品，而是一类机械制造工业必不可少的、具有特殊结构和优异减摩性能的重要结构材料了。

1.2 烧结金属含油轴承的发展历程

用金属（例如铁和铜或铜合金）制造轴瓦、轴套之类的滑动轴承始于18世纪。随着机器制造业的发展，轴承制造也取得了进展。轴承材料的一项重要发展是巴氏合金的出现（1839年）。另一项重要技术进展，是粉末冶金制金属含油轴承1870年在美国的出现。这是一种未经烧结的冷压成形的干摩擦自润滑金属轴承。这种轴承的商品名称为：METALINE。

METALINE No3，是将用锉刀锉下的锡粉末99%和市售的石油蒸馏残渣1%一边加热一边混合均匀后，装于钢模中，在水压机上压制成形，即制成制品。

METALINE No5，是将青铜（93% Cu、6% Sn、1% Pb或Zn）粉末98%与弹性橡胶2%混合均匀，用与No3相同的方法制造制品。

METALINE No3与No5都是摩擦系数小，使用时不需补加油和其它润滑剂的粉末冶金制轴承材料。

现在的烧结青铜轴承是1910年德国的专利中提出的。美国通用电气公司的E.G.Gilson成功地使之制品化，并于1916年获得了美国专利。他制造的烧结青铜轴承的组成，是73%Cu、13%Sn、10%Pb和4%石墨；含油率达5%（质量分数）。

在工业上，烧结青铜－石墨轴承是1930年前后美国汽车工业发展时，首先由克莱斯勒公司以商品名称Oilite制造的。

20世纪30年代后期，一些工业先进国家，特别是德国积极地开展了对烧结铁基轴承的研制工作，从而为二次世界大战后期大量制造炮弹用烧结铁弹带奠定了基础。

50年代以后，烧结铁基轴承生产发展十分迅速，并在某些领域开始取代烧结青铜石墨轴承。

40年代初发展了钢－烧结铜镍合金－巴氏合金3层金属材料，从而将强度与所要求的轴承性能结合了起来。此为钢－烧结金属复合材料发展之始。

50年代后期，英国Glacier Metal Company Limited发展了含浸以PTFE/Pb的钢—烧结青铜材料，商品名称为DU。这是一种应用范围广泛的干摩擦轴承材料。

另一类干摩擦轴承材料是金属石墨材料，是50年代中期由西德的Deventer Werke开发的。

60年代后期，美国研制成功了烧结铝基轴承，并获得了应用。据说，也在研制耐蚀性好的烧结钛基轴承。

在日本，1934年松川达夫博士也研究过，还少量生产过烧结金属含油轴承。正式生产烧结金属含油轴承是在1950年以后。从20世纪50年代中期起，可以说日本的烧结金属含油轴承的生产发展和渡边侊尚教授的研究开发工作是分不开的。图7.2-2示渡边侊尚教授研究烧结金属含油轴承50年的历程。也可以说，图7.2-2基本上表明了日本烧结金属含油轴承的50年来的研究开发与生产发展的历程。

在我国，50年代初期，吴自良等研究了烧结青铜的压制与烧结。

1953年，上海中国纺织机械厂开始生产烧结青铜石墨轴承。

1957年，华北无线电器材联合厂研制成功烧结铁石墨轴承，随后在全国得到了推广，此为我国铁基粉末冶金工业发展之始。

60年代初，北京粉末冶金研究所研制了钢－烧结铜铅

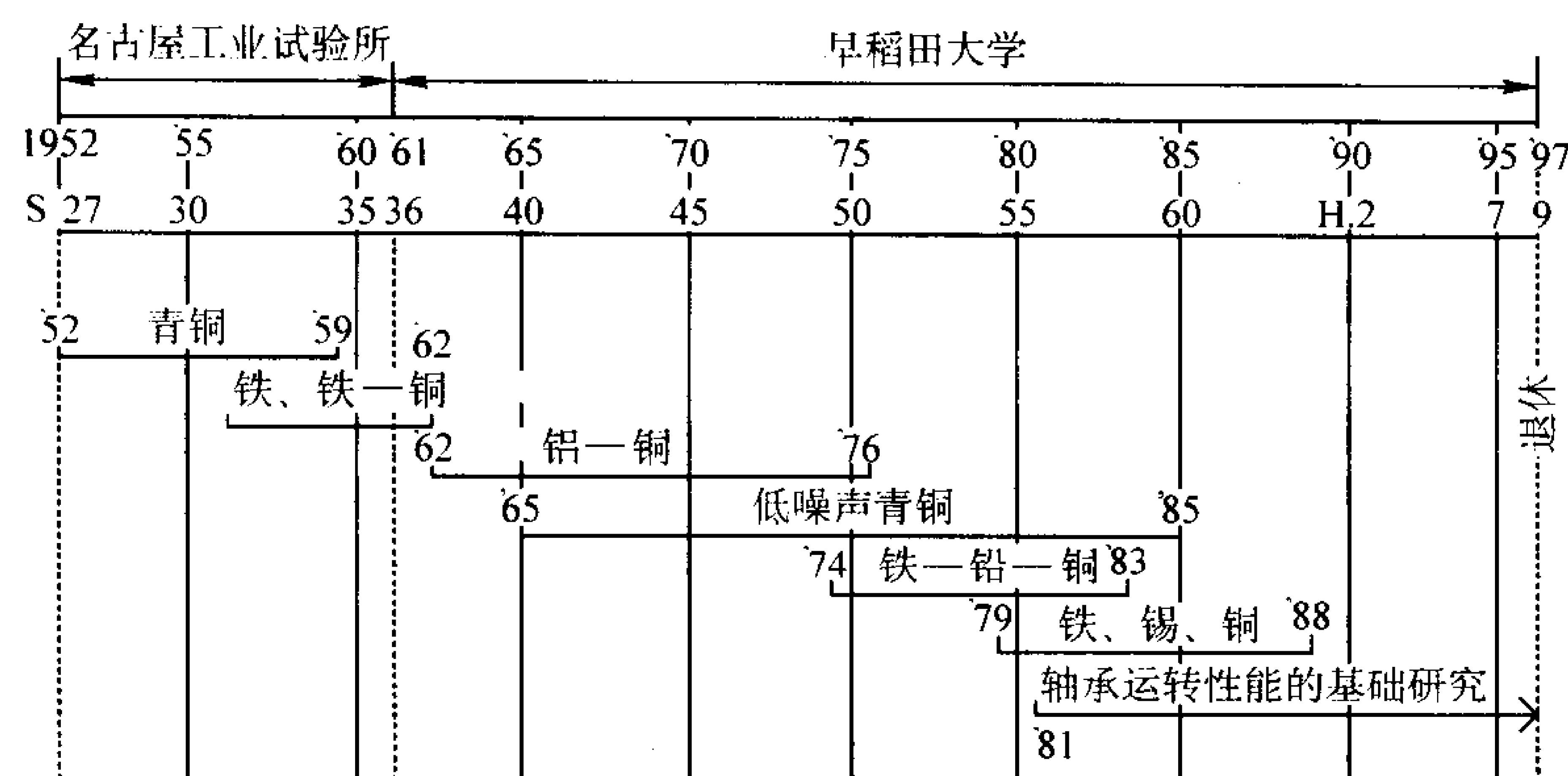


图 7.2-2　渡边优尚教授研究烧结含油轴承的历程

合金双金属轴承。并投入批量生产。

70年代，上海材料研究所等研制了由钢背－烧结青铜含浸以氟塑料制成的复合材料，并组织了生产。

根据中国机械通用零部件工业协会粉末冶金分会的统计资料，我国进入20世纪90年代以来，烧结金属含油轴承的生产发展状况见表7.2-3。

表 7.2-3　1992～2002年我国烧结金属含油轴承的生产发展状况　t

年份	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
铁基含油轴承	4 783	6 457	6 018	6 058	4 349	5 489	4 598	5 034	5 171	8 651	7 890
铜基含油轴承	862	1 009	707	857	1 050	571	688	1 812	2 272	3 049	2 017
合计	5 645	7 466	6 725	6 915	5 399	6 060	5 286	6 846	7 443	11 700	9 907

从表7.2-3可看出，从1996年以后，我国烧结金属含油轴承的生产一直处于增长态势。

1.3　烧结金属含油轴承的生产过程

烧结金属含油轴承的制造过程和烧结机械结构零件基本相同，它们的重大差别在于为了使前者具有含油性，含油轴承的压坯密度较低，和必须有浸油工序。烧结金属含油轴承主要分为2大类：铜基与铁基含油轴承。图7.2-3为它们的制造过程。

关于铜基含油轴承，我国基本上是以雾化6－6－3青铜粉为原料粉，根据需要加入适量的石墨粉，再加入1%左右硬脂酸锌作为成形润滑剂，于混料机中混合约30 min。成形压力约为150～250 MPa；成形坯密度通常不低于6.5 g/cm^3。烧结是在保护气氛氨分解气体或氮基气氛气体中进行的，烧结温度约为850℃。

可是，日本、欧美等国家生产的铜基含油轴承，绝大部分是以电解铜粉为原料粉，在其中加入10%左右锡粉，根据需要有时还加入Zn、Ni、P、Pb、石墨、MoS_2等，此外，再加入0.5%左右硬脂酸锌作为成形润滑剂，于混料机中混合30 min。成形压力为100～300 MPa，压坯密度通常不高于6.4 g/cm^3。烧结是在氨分解气体、C_xHy转化气（放热性或吸热性煤气）中，于750～800℃下进行的。烧结保温时间为20～60 min。压坯烧结后尺寸多少都会有一些偏差，同时，烧结件表面变得较粗糙。因此，烧结件必须精整，以使之具有适当的尺寸精度或所要求的形状。烧结件出炉后，为了防锈（对于铁基含油轴承）或精整时润滑，须进行沾油处理。在精整过程中，不得将表面的孔隙堵死，但可适当地调整内径表面的孔隙；此外，还可进行精加工作业，使之达到可与研磨面匹敌的粗糙度。件数少的场合与形状不适于精整的含油轴承，可用车床等进行切削加工。之后，要将含油轴承在生产过程中为防锈或精整而吸附的油清洗干净，随即进行真空浸油。含浸的润滑油要适合于含油轴承的使用性能与用途。按种类，除机油、透平油、液压工作油等矿物油外，还使用各种合成油。铜基含油轴承制成品的密度一般为6.2～7.4 g/cm^3，含油率为12%～30%（质量分数）%。近年来的新动向是，有的场合，生产过程要进行到将含油轴承压装到轴承座中为止。盒式磁带录音机与磁带录像机等中使用的含油轴承，几乎都要制成含油轴承与轴承座的组合件（图7.2-4）。要求这些含油轴承必须具有高的轴承性能，压装后，精度与内径表面状态都不得发生变化。因此，为了保持组合件制品的精度与性能，在制造过程中增加了一道压装工序。最终尺寸和表面孔隙的调整都是在压装工序进行的。鉴于这类含油轴承忌避粉尘，它们都是在有空调的防尘室中制造的。含油轴承的制造方法也在将成形、烧结、精整，一直到浸油一体化，即所谓的自动化生产线正在变为主流。

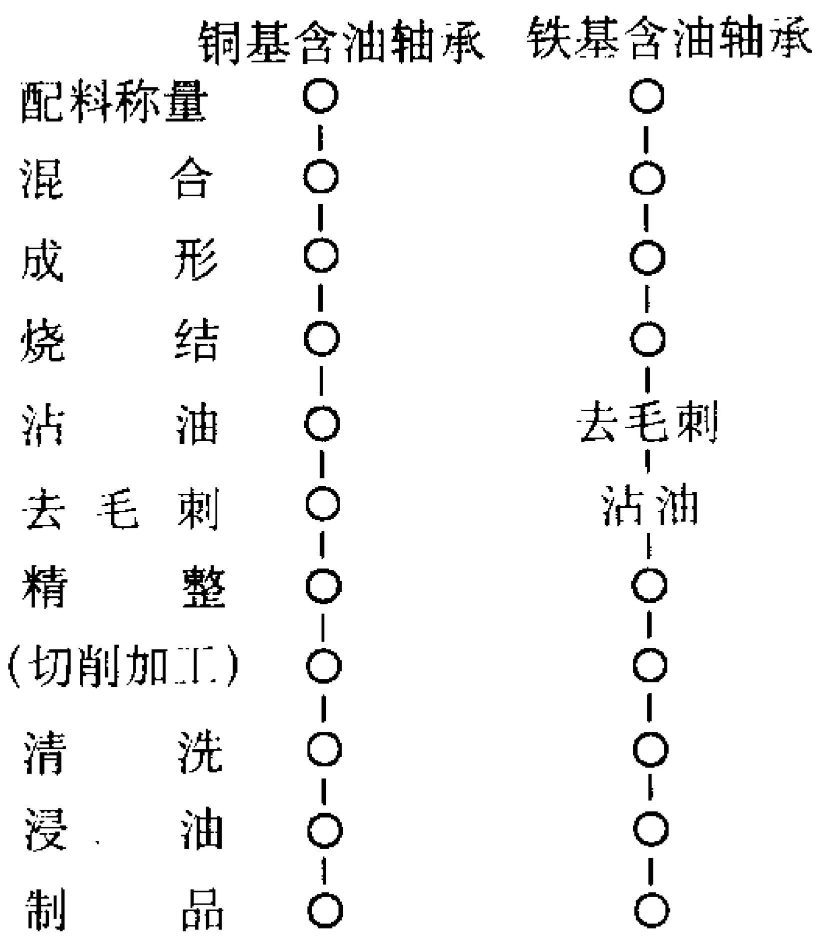


图 7.2-3　烧结金属含油轴承的制造过程

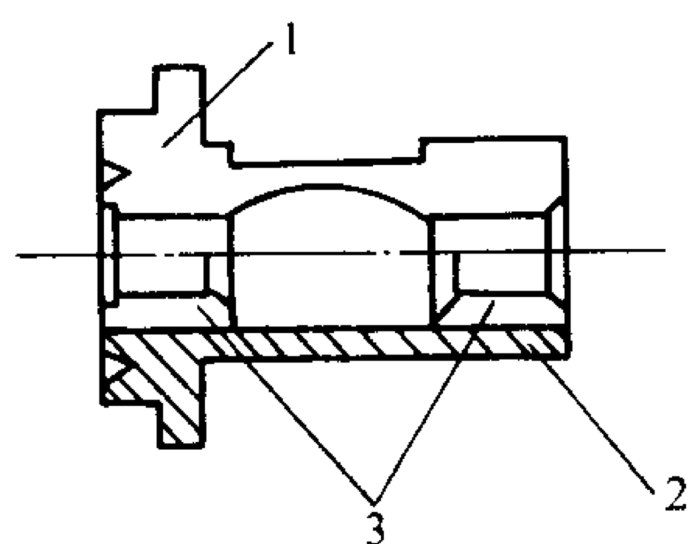


图 7.2-4 录音机输带辊用含油轴承组件
1—双联轴承；2—轴承座；3—含油轴承（使用2个）

铁基含油轴承的生产过程与铜基的完全相同。关于铁基含油轴承的化学组成，是在铁粉中加入 Cu、Sn、Pb、石墨、Zn 等。目前，国内铁基含油轴承的主要化学组成是，Fe－石墨与 Fe－Cu－石墨及 Fe－Pb－Cu；日本主要是 Fe－Pb－Cu 系与 Fe－Cu 系。Fe－Pb－Cu 系含油轴承已大量用于洗衣机、复印机及电风扇等的电机，这种含油轴承的噪声低，耐磨性好，是铜基含油轴承的理想代用品。铁基含油轴承的成形压力 200～500 MPa，烧结温度比铜基的高，为1 000～1 200℃，但依据化学组成，有时烧结温度低于上述温度。铁基含油轴承的密度一般为 5.6～6.5 g/cm^3。含油率为 18%～25%（质量分数）。

1.4 烧结金属含油轴承的润滑原理

烧结金属含油轴承和由一般铸铁、青铜等制造之滑动轴承功能相同，但二者在将润滑油供给摩擦表面的方式上不同。在烧结金属含油轴承，由于润滑油已含浸于轴承材料的众多微小孔隙之中，所以是自动供油于运转间隙。而在一般滑动轴承必须用机械方法（诸如滴油润滑、压力循环等）从外部供给润滑油。

兹对烧结金属含油轴承的工作原理与含油孔的形成机理简述如下。

(1) 烧结金属含轴承的工作原理

当轴处于静止状态时，全部油都贮存于孔隙中，荷载由含油轴承与轴间的直接接触支撑。可是，由于毛细作用，含浸于轴承材料微孔中的润滑油渗出于含油轴承内径表面，在轴与含油轴承内表面接触处形成某种状态的边界润滑。

轴开始回转时，含油轴承与轴颈间的某种程度的金属摩擦，因摩擦系数大，而使轴承的温度迅速升高。由于油的膨胀系数比轴承合金高一个数量级，油被从轴承材料的微小孔隙中挤出进入轴与轴承的接触区附近。当轴继续旋转和载荷与速度都处于某一限度之内时，由于泵吸作用，即因轴旋转而将含油轴承材料内含有的油吸出，如图 7.2-5 所示，油从油压低的上部流向油压高的滑动部，经由油的流动形成之油楔将轴从轴承底部抬起，从而发挥了防止金属间相互接触的功能。再者，由于油的流动，轴会偏向旋转方向，致使轴承内径面之油压分布状况如图 7.2-5 所示。另外，在最高压力区附近，润滑油经由轴承材料中的微孔被强制压入轴承壁内，难以形成完全流体润滑油膜，具有易转为边界润滑的倾向。因此，与一般致密金属滑动轴承相比，多孔性烧结金属含油轴承的负载容量较小。

烧结金属含油轴承之所以具有上述特点，是因为轴承材料中含有为数众多的含浸以润滑油的微小孔隙。孔隙的大小与数量决定了烧结金属轴承材料的透过性（permeability）。透过性系指黏性流体通过多孔性轴承材料流动的性能。由于最常用空气作为实验流体来测定透过性，所以，也称之为透气性。

多孔性金属含油轴承材料的透过性大时，润滑油在轴承体内就容易流动，从而油膜压力大大减小。这时，即使是在高速、低荷载下，流体润滑也是不可能的，易变为边界润滑。

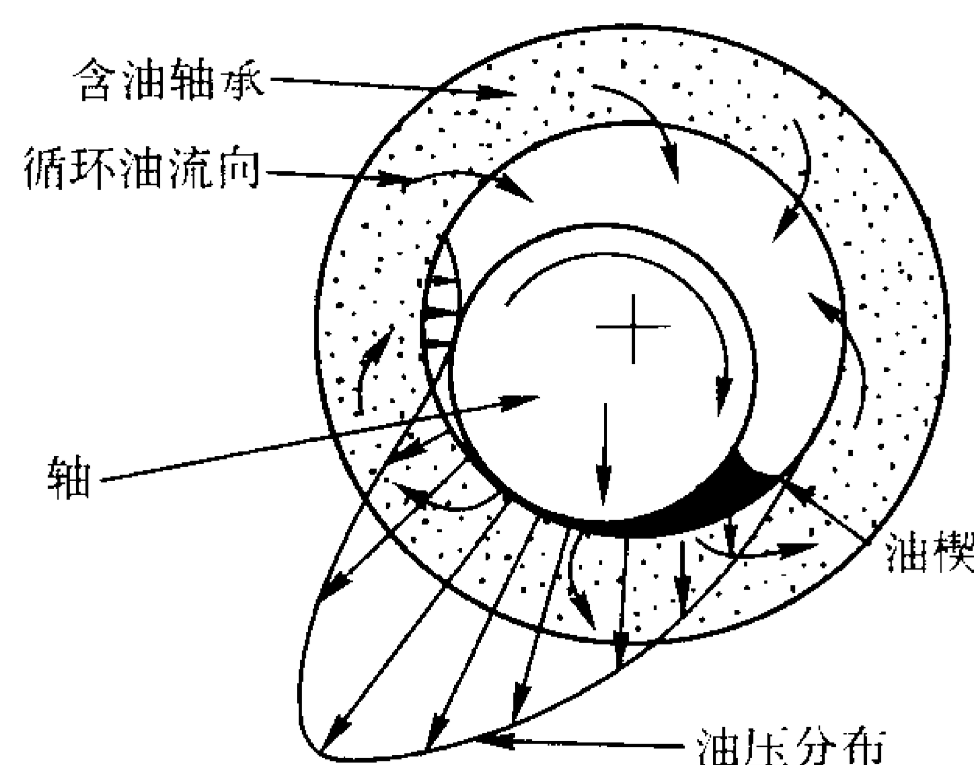


图 7.2-5 润滑油在多孔性含油轴承体内之流动

轴停止转动时，存在于轴承内径面多余的油，就经由毛细作用又为轴承材料中之微小孔隙吸纳。实际上，润滑油会经由飞溅、挥发等而有所损耗。但就使用功能而言，可以说烧结金属含油轴承是一种不用从外部给油即可使用的理想轴承。

(2) 含油孔生成机理

由上述可看出，烧结金属含油轴承材料中的微小孔隙对润滑机理具有重要作用，这些微小孔隙的大小与数量不同时，将影响到油的保持性与给油性等，从而大大影响轴承性能。

基本上，烧结金属含油轴承材料中的孔隙是利用原料粉的种类、颗粒形状及粒度，或成形压力来调节的。

利用烧结现象来调节轴承材料中微小孔隙者，有将锡粉混合于铜粉中作为原料粉制造的青铜轴承，和将铜粉混合于铁粉中作为原料粉制造的 Fe－Cu 轴承。例如，在烧结过程中，前者在 Sn 的熔点（232℃），后者在 Cu 的熔点(1 083℃)以上，锡粉和铜粉都将熔化，流入主要成分铜粉或铁粉颗粒间的空隙中进行合金化，而原先锡粉与铜粉颗粒存在处，则变成了孔隙，即发生所谓的流出孔现象。因此，对于青铜基或Fe－Cu系含油轴承材料，可利用粉末混合法，借助于低熔点金属粉的熔化来形成可用作含油孔的孔隙。进而，经由变换这类低熔点金属粉的粒度，就能很容易地调节孔隙的大小、数量及分布状态。但是，在 Fe－Cu 轴承中，其材质的含 Cu 量各种各样，可利用上述方法形成含油孔隙的 Fe－Cu 轴承材料的 Cu 含量仅只为百分之几。Cu 含量多的 Fe－Cu 轴承材料，例如含 Cu 量为 15%～50%的轴承材料，由于是利用 Cu 的柔软性，以提高磨合性为主要目的，所以大多是在低于 Cu 的熔点的温度下烧结的。因此，在 Cu 含量高的 Fe－Cu 系轴承材料中，添加 Cu 的意义是不同的。

再者，对于将锡粉混合于铜粉中作为原料粉的青铜基烧结轴承材料，烧结时升温速率不同时生成孔隙的大小也不同。升温速率快，液相存留时间较长时，可获得较理想的孔隙。

另外一种生成含油孔的方法，是在粉末原料中添加重碳酸铵或硬脂酸锌等增孔剂。这是一种可用于需要高含油率时的方法。一般，为制造高含油率轴承，都是减低最终制品的密度，可是，这会减低材料强度。因此，经由利用这些增孔剂，选择原料粉、烧结条件等，可制成含油率达 30%（体积分数）左右的强度不减低的轴承材料。图 7.2-6 示压溃强度与含油率的关系。

用以上各种方法虽可生成含油孔，但直接影响轴承运转性能的孔隙是位于轴承内径表面的孔隙。因此，对于易塑性变形的材质，可于精整时调节内径表面的孔隙。

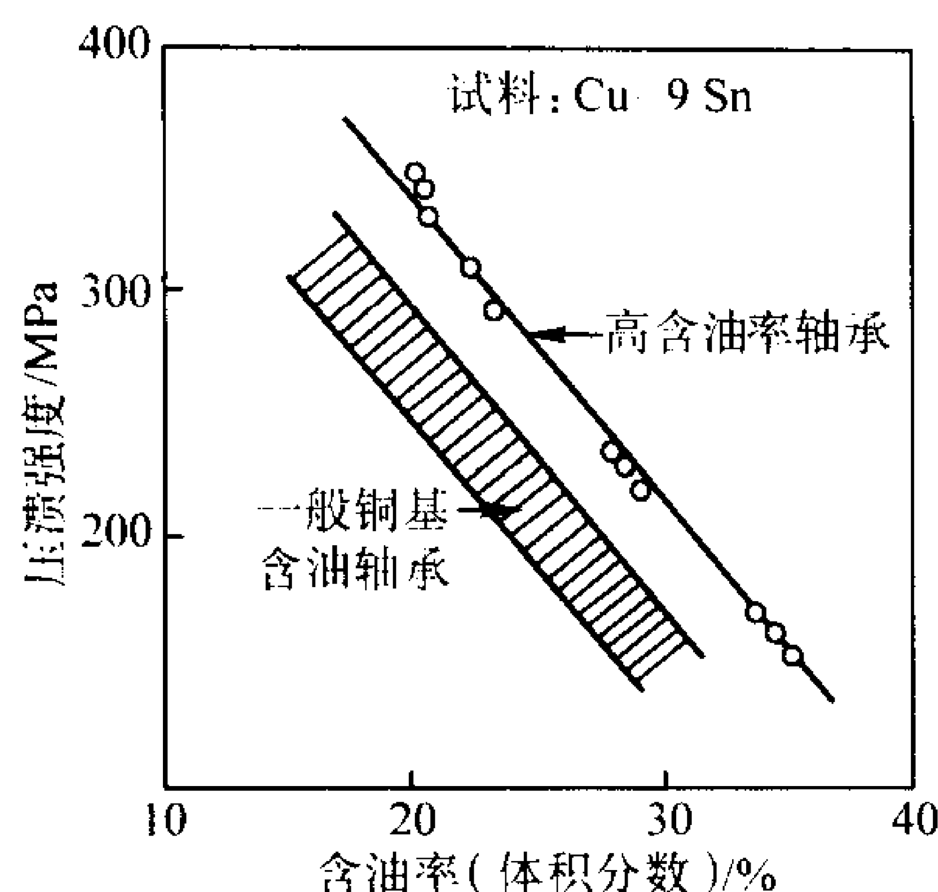


图 7.2-6 压溃强度与含油率的关系

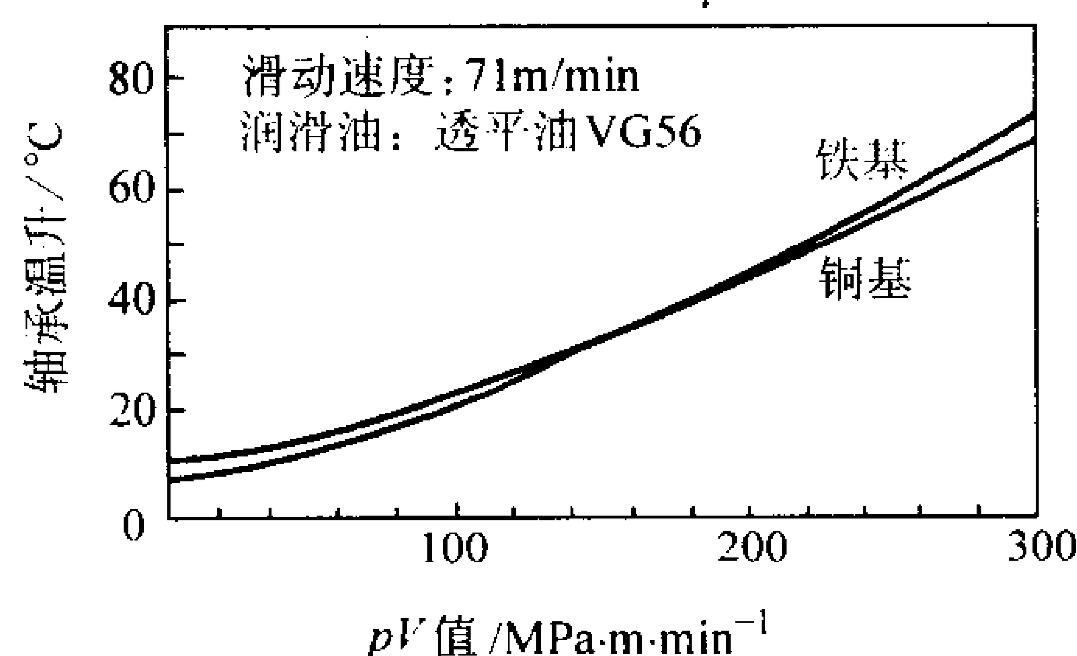
1.5 烧结金属含油轴承的特性

烧结金属含油轴承的性能，除轴承材质、含油率及透过性等外，还因含浸油的种类、轴的材质与其加工、运转环境、间隙、荷载、滑动速度等使用条件及给油方法或组装条件等等许多因素而有所改变。

性能虽可通过实际进行运转试验，测定摩擦系数、温升、油的损耗、轴承与轴的磨损量等来检讨，但作为性能实验方法只有使用各种轴承试验机测定和组装于实际使用的装置中进行试验2种办法。

在运转初期，因金属接触产生摩擦热使轴承的温度升高，但当轴承内径面磨合到某种程度，润滑油充分流转时，轴承温度逐渐减低，达到平衡状态后趋于稳定。运转开始后，摩擦系数徐徐减小，当轴承温度趋于稳定时，摩擦系数也趋于恒定。不过，这些都会因运转条件不同而有所差异，但这种倾向基本上不会改变。

图 7.2-7 示不同 pV 值不含油轴承温升与摩擦系数的关系。随着 pV 值增大，温升增高，但达到某一 pV 值之前，摩擦系数一直是减小的，达到这一 pV 值之后，摩擦系数即开始增大。在摩擦系数减小的区段，可能有某种程度的流体润滑参与，但荷载增大时，因油膜破裂，产生金属接触，从而摩擦系数增大。因此，适用的 pV 值范围应位于摩擦系数减小的区段。一般，铜基和铁基含油轴承的极限许用 pV 值分别为 100 与 150～200 MPa·m/min。



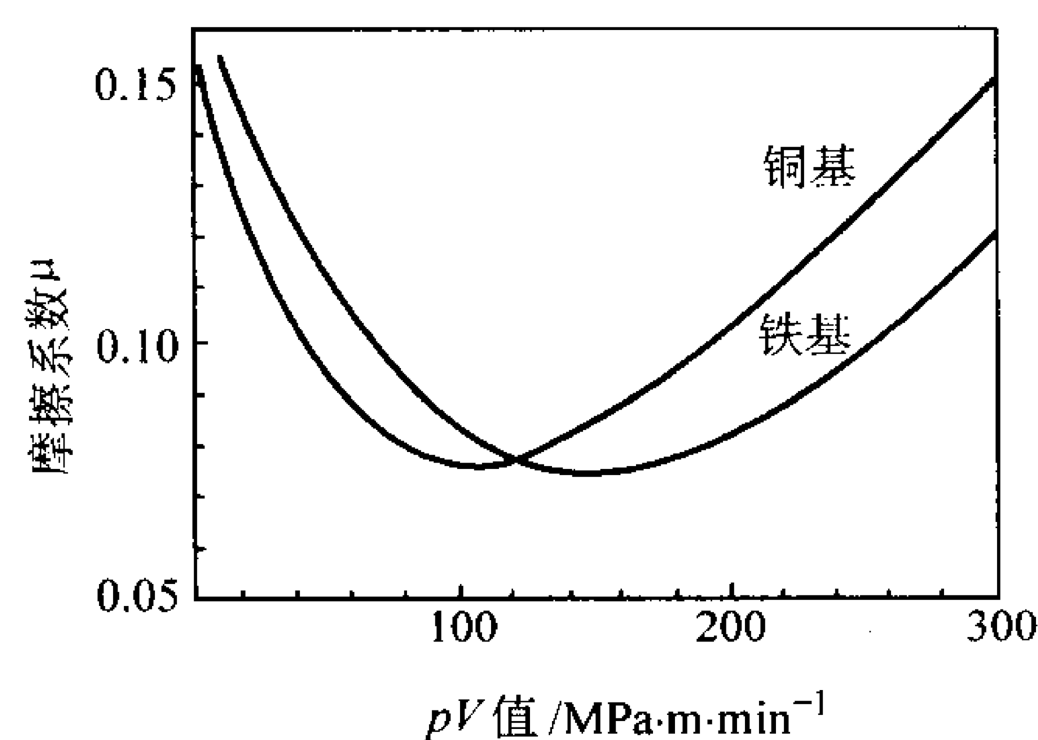


图 7.2-7 pV 值与轴承温升和摩擦系数的关系

含油轴承长期运转时，含浸于其中的润滑油会徐徐损耗，轴承也会发生磨损。图 7.2-7 所示为短时间运转时的状况；当油损耗与含油轴承磨损时，含油轴承的使用性能减低。图 7.2-8 示油的保有量和含油轴承性能的关系，这个试验结果是经由预先改变含油轴承的油保有量，然后再测定其性能获得的。由之可看出，随着含油量减少，含油轴承的性能恶化。也就是说，含油率为 22%（体积分数）的含油轴承长时间运转时，当含油量消耗 50%时，含油轴承的性能就急剧减低，直到最后烧轴。所以，一般用的含油轴承，皆以含油量消耗 50%的时间作为其使用寿命。

图 7.2-9 示含油率为 22%（体积分数）的含油轴承在不同 pV 值下运转的时间与油耗率的关系。为了能在短时间内观察它们之间的关系，将环境温度增高到了 90℃。这时，随着 pV 值增高，油很快地被耗损。图 7.2-10 示 pV 值一定时，在不同环境温度下运转时间与油耗率的关系。环境温度愈高，油耗损就愈快。因此，当含油轴承的环境温度高时，必须选用在高温下难以蒸发、碳化的润滑油。

含油轴承磨损是其性能减低的另外一个原因。当然油损耗多时，油的循环就不会充分；这时，由于金属接触，将会产生急剧磨损。有时，油的损耗虽少，也会产生磨损，从而使含油轴承的性能减低。例如，回转速度低或环境温度高时，即在油膜难以形成的条件下，含油轴承都会发生磨损。在这种难以形成油膜的条件下，可使用添加有石墨与 MoS_2 等固体润滑剂的烧结金属含油轴承或固体润滑剂镶嵌轴承。图 7.2-11 与图 7.2-12 示添加有 MoS_2 的青铜基含油轴承的运转性能。传统的青铜基烧结含油轴承，在低速运转条件下使用时，由于泵吸作用不充分，摩擦滑动面处于接近干摩擦的状态，如图 7.2-11 与图 7.2-12 所示，摩擦系数与含油轴承磨损都很大，从而无法使用。为此，开发了添加有 MoS_2 的青铜基烧结含油轴承。如图 7.2-11 与图 7.2-12 所示，它们的摩擦系数与磨损量都显著减小了。

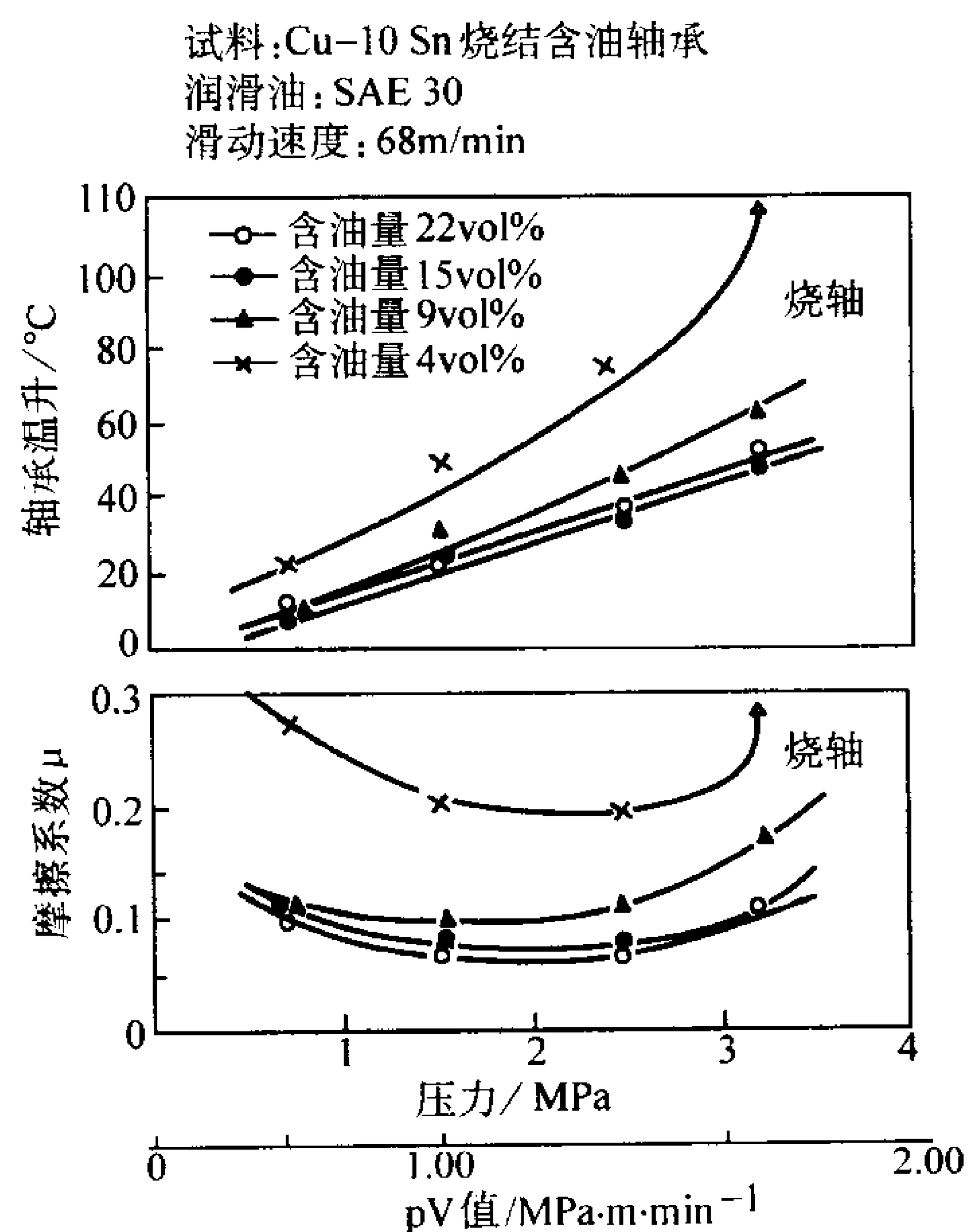


图 7.2-8 润滑油保有量与运转性能的关系

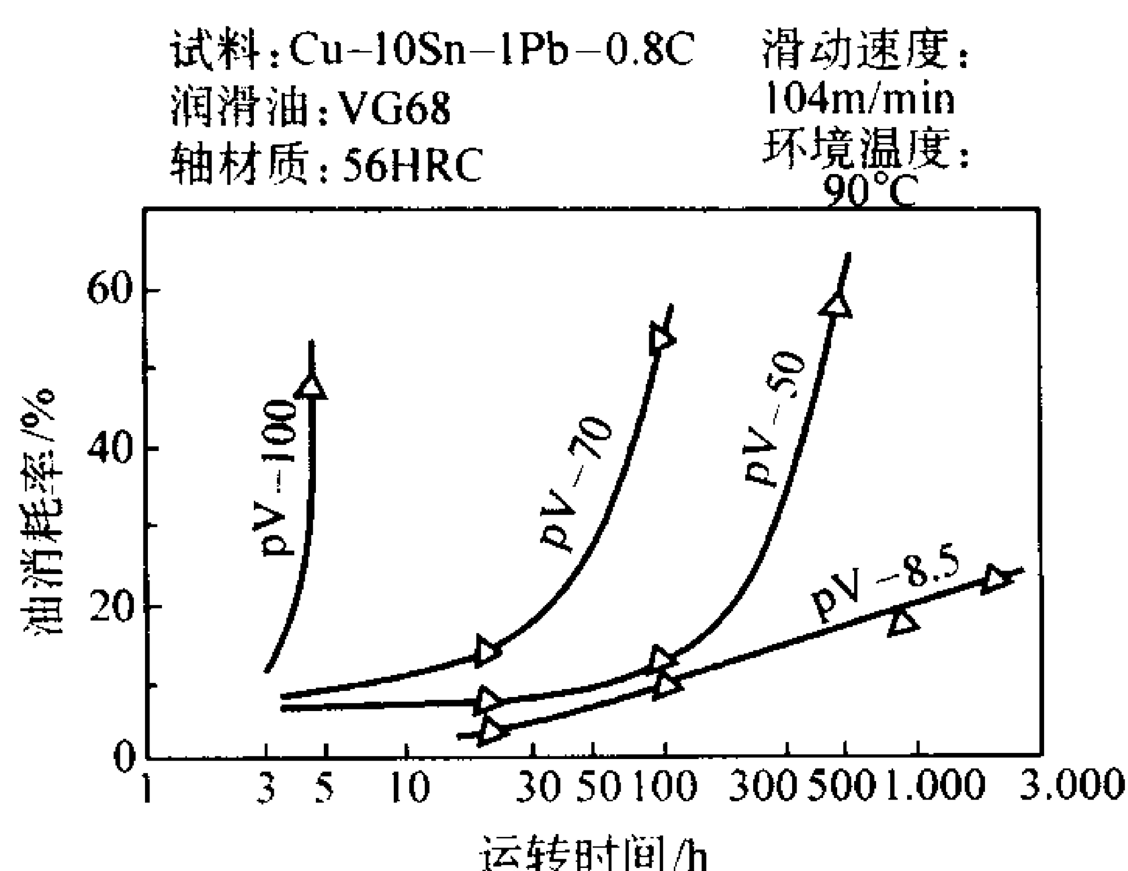


图7.2-9 在不同pV值下的运转时间和油耗率的关系

注：图中pV值量纲为 $MPa \cdot m \cdot min^{-1}$

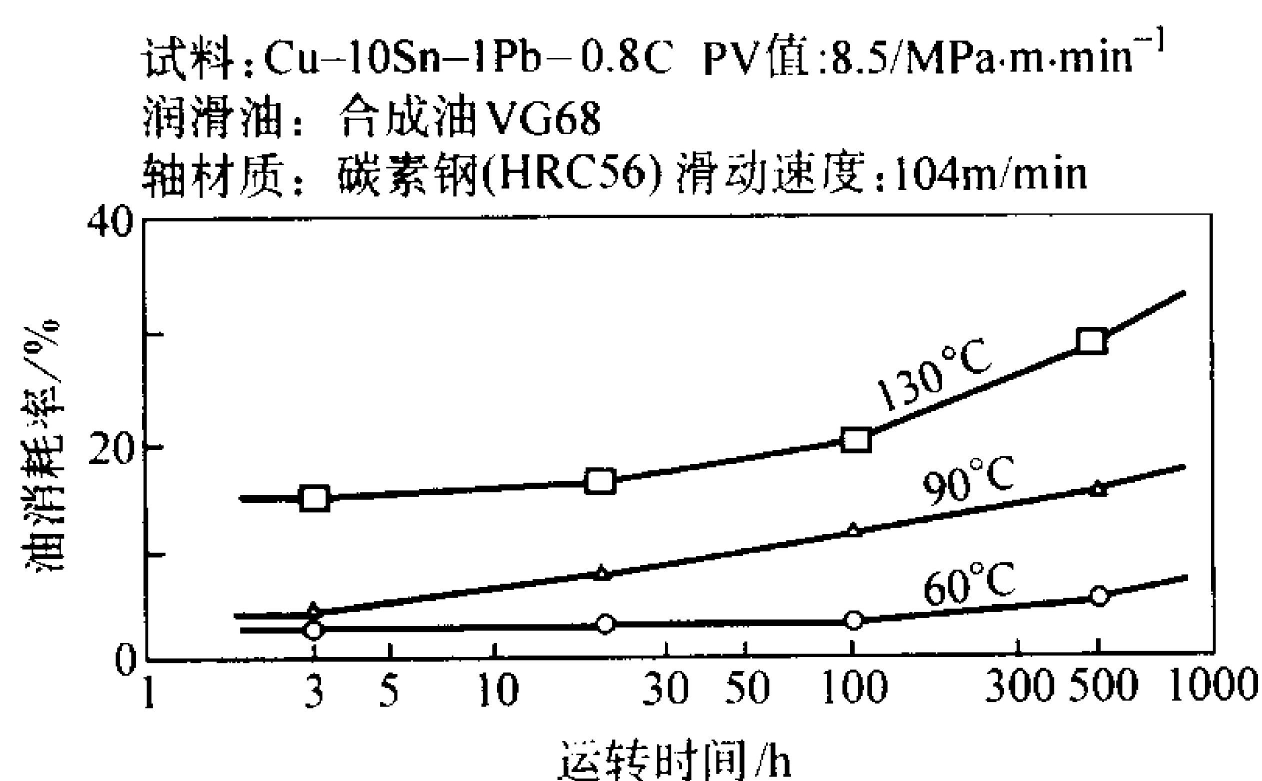


图7.2-10 在不同环境温度下运转时间与油耗率的关系

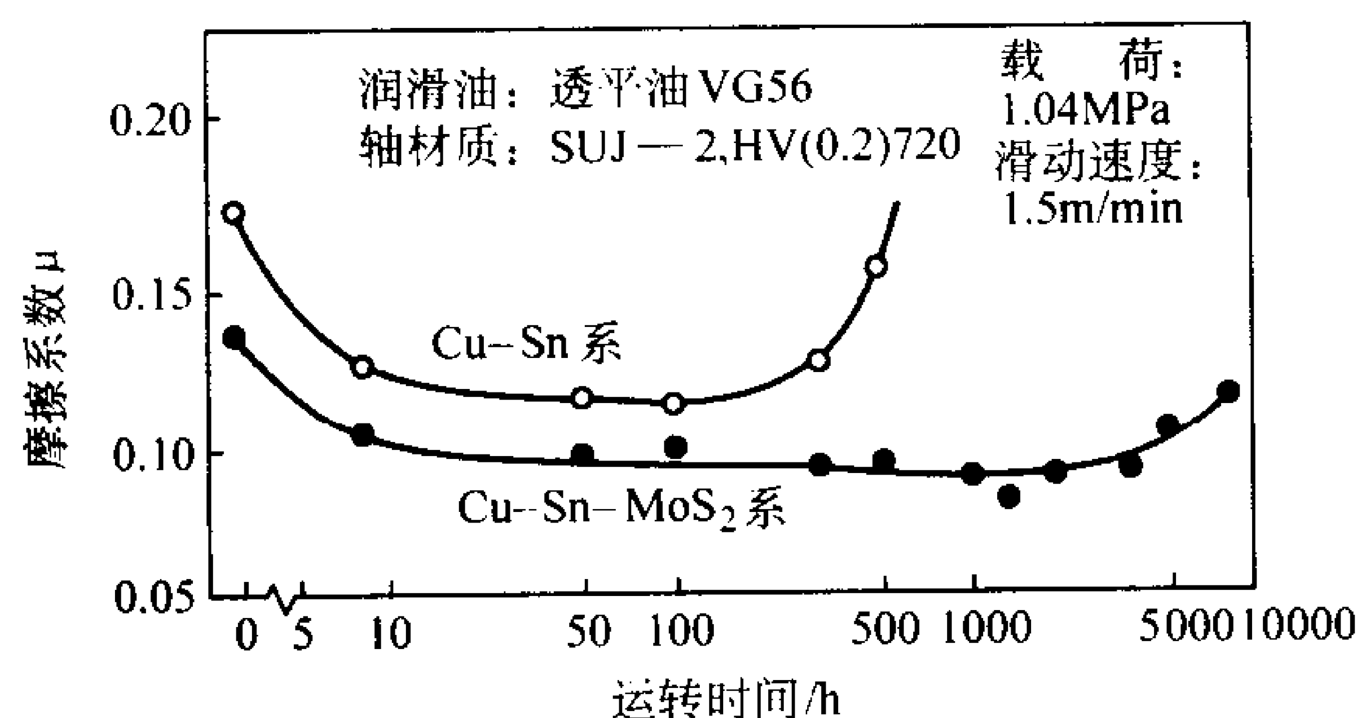


图7.2-11 运转时间与摩擦系数的关系

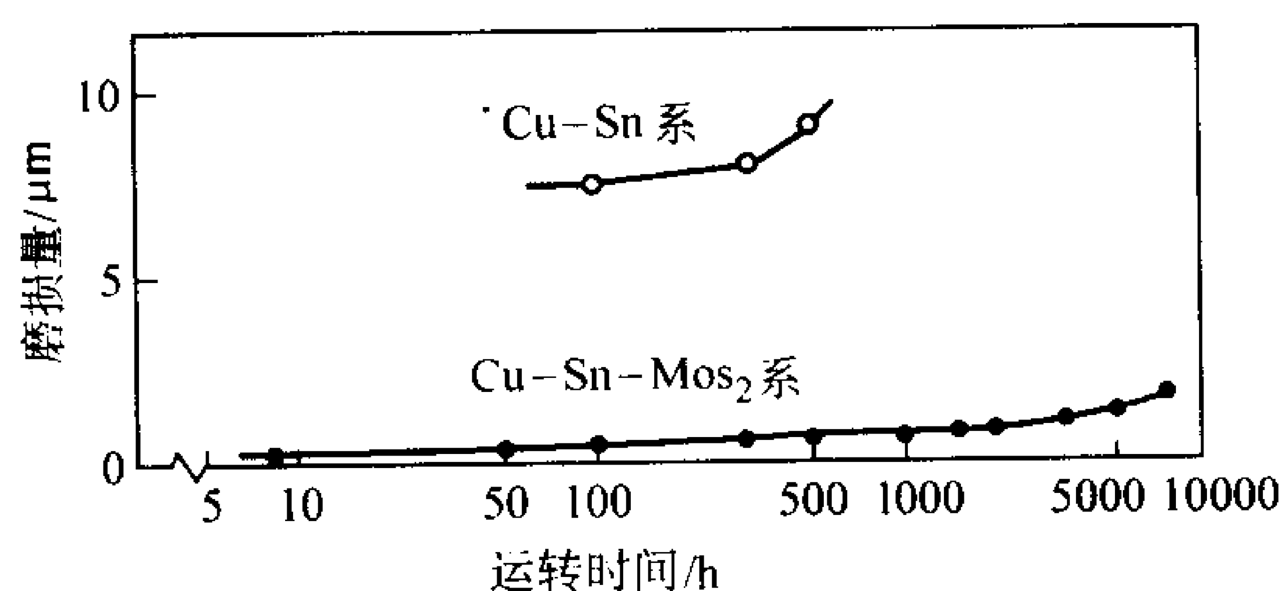


图7.2-12 运转时间与含油轴承磨损量的关系

在很大程度上左右含油轴承性能的另外一个因素是运转间隙。图7.2-13示用低速回转的磁带录像机用含油轴承进行试验时，在含浸不同粘度的润滑油的场合下运转间隙与电机电流值的关系。由之可看出，电流值随着运转间隙增大而减小，但间隙过大时，电流值将再次增大。一般说来，滑动速度愈慢，给定的运转间隙就愈小。另外，润滑油的黏度愈大，运转间隙对电流值的影响就愈小。因此，要想得到最佳的含油轴承性能，对这些因素都必须予以考虑。

烧结金属含油轴承的重要特征之一，是运转时它比滚动轴承噪声小。对轴承来说，滑动音小是一项必须考虑的重要特性。烧结金属含油轴承的滑动音虽然也受上述各种因素的影响，但如图7.2-14所示，基本上含油轴承的透气性对之影响很大。透气性大时，供油量多，但油压泄漏严重，结果，易产生金属接触，滑动音级增高。相反，透气性小时，油压泄漏小，可形成油膜，从而滑动音级减低，但是，透气性过于小时，由于供油量不充分，产生金属接触，滑动音级将再次增高。另外，如图7.2-14所示，油的黏度也影响滑动音级。轴的表面粗糙度和其它因素对含油轴承的滑动音级虽也有影响，但是滑动音基本上和摩擦系数一样，要获得最低值，必须调整含油轴承摩擦滑动面孔隙的大小。关于影响含油轴承运转时滑动音的主要因素可参阅有关文献。

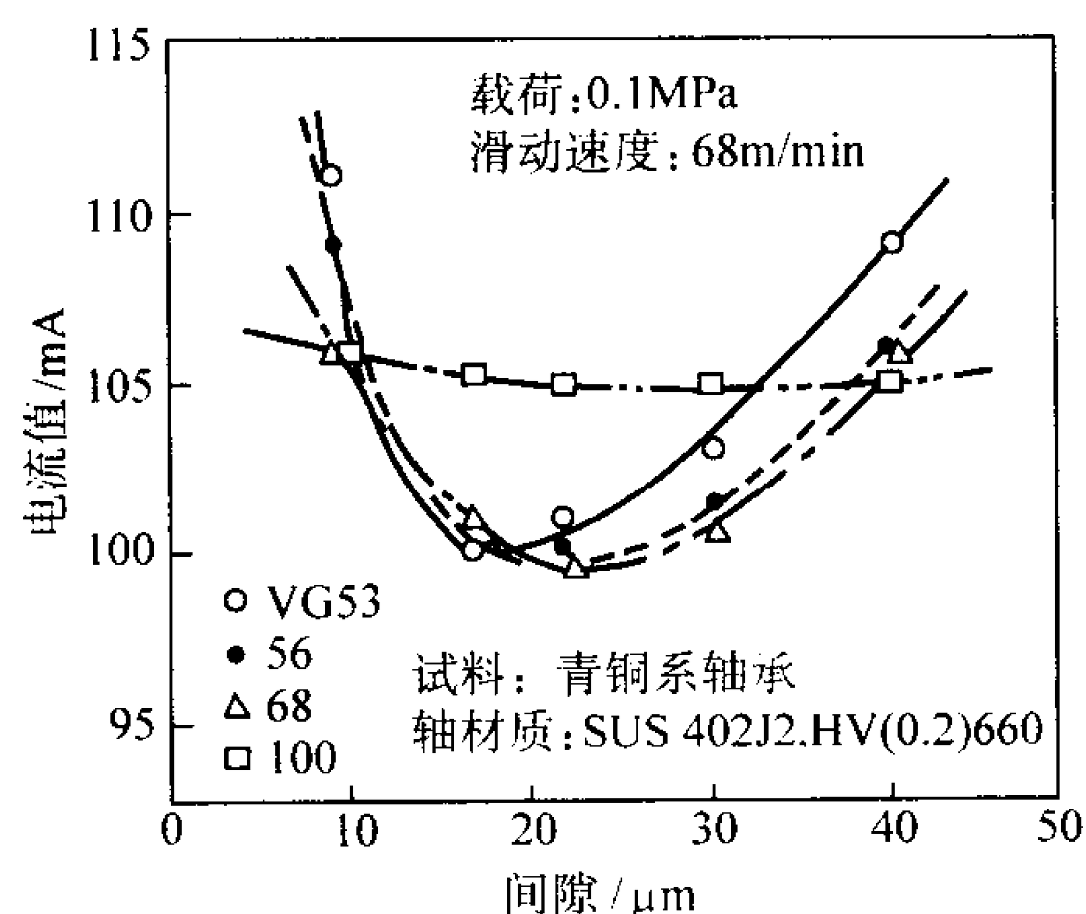


图7.2-13 运转间隙与马达电流值的关系

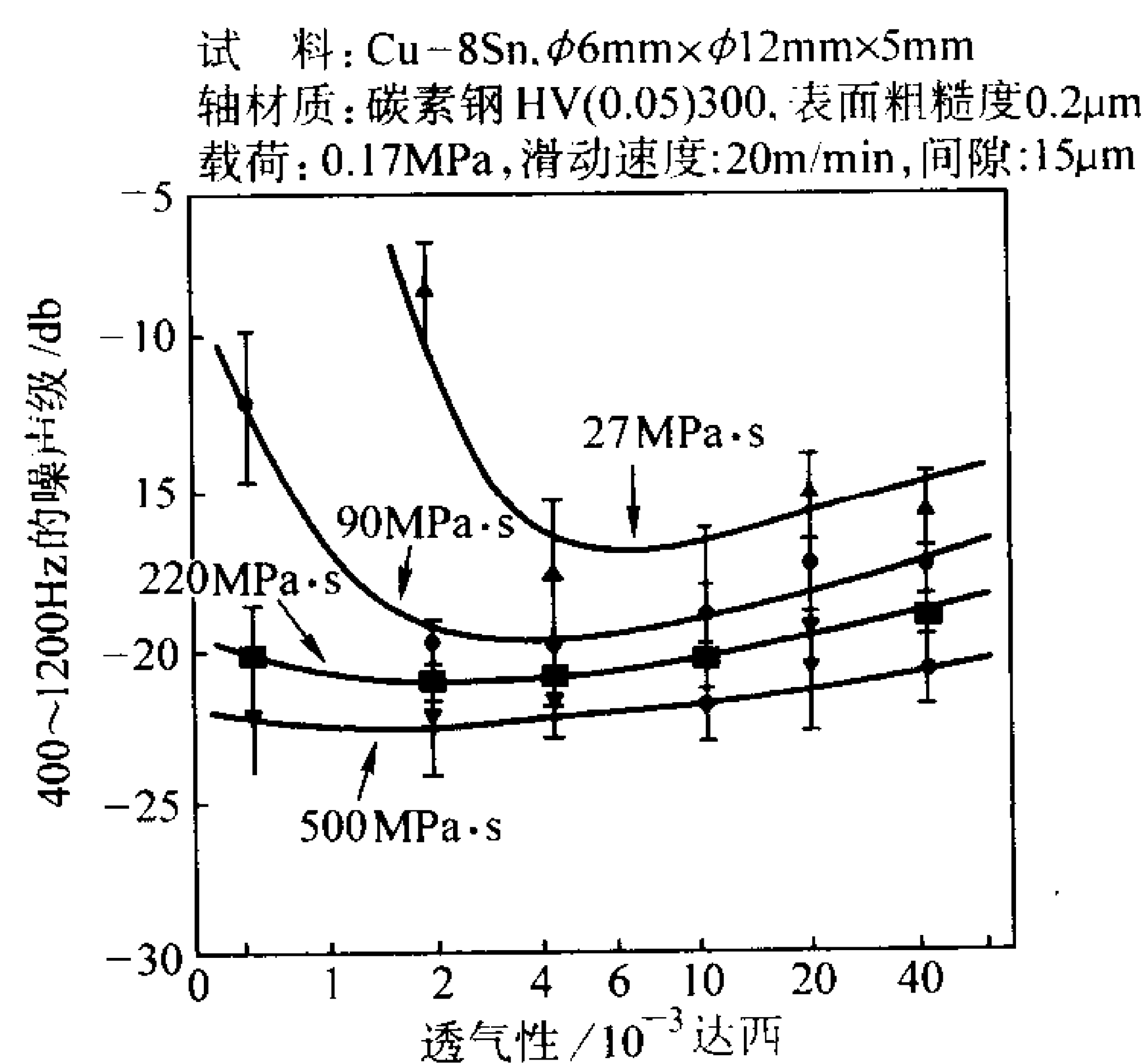


图7.2-14 透气性与滑动音量的关系

1.6 烧结金属含油轴承的材料种类、性能和用途

(1) 烧结金属含油轴承材料的种类

烧结金属含油轴承的材质按照美国MPIF标准35《粉末冶金自润滑轴承材料标准》，现在应用的合金材料有以下6类。

1) 青铜 青铜耐蚀性极好，延展性足以容许打桩及抗振动负载。一般说来，强度足以用于制造和轴承一体化的零件。典型应用有：分马力电机、办公机械、农具、计算机及机床。为了强化润滑，往往添加石墨、MoS_2 及 Pb 等固体润滑剂。对于重荷载、振动、间歇转动及高温应用的工况可选用添加石墨的青铜轴承。在有碍于在轴承中形成润滑膜强度的工况下，一般选用这种轴承材料。

2) Fe与Fe–C 密度为 $5.5 \sim 6.0\ g/cm^3$（71%～76%理论密度）的纯铁可用作中等荷载的轴承材料。合金一般比90–10青铜硬且强度高。与铁化合的碳制成钢轴承，其强度比纯铁高，径向压溃强度较高，耐磨性较好及抗压强度较

高。化合碳含量大于 0.3%的 Fe－C 轴承，可进行热处理以进一步改进力学性能。

3）铁－铜　将铜混合于铁中以改进强度与硬度；一般铜的加入量为 2%、10%及 20%。含铜 20%的 Fe－Cu 合金比90－10 青铜硬且强度高，并具有好的振动负载能力。铁－铜合金往往用于需要兼有结构与轴承特性的应用。

4）铁－铜－碳　碳的添加量为 0.3%～0.9%时，可大大强化铁－铜合金。添加碳还可用热处理进一步改进力学性能。这种合金具有高的耐磨性与高的抗压强度。

5）铁－青铜　在青铜中加入 40%～60%铁可减低原材料费用。为了自润滑，轴承一般含有 0.5%～1.3%石墨。在轻－中等荷载和中等－高速应用中，诸如分马力电机和器械中，可用它们作为青铜的经济替代品。

6）铁－石墨　将石墨与铁粉相混合，烧结到低的化合碳含量，从而使大部分石墨可用作润滑剂。为改进自润滑性，可将轴承含浸以油。这种轴承还具有优异的阻尼特性且运转平静。

日本的烧结金属含油轴承的材料标准（JIS B 1581）见表 7.2-4，但此标准现已不再使用。

表 7.2-4　烧结金属含油轴承材质规格（JIS B 1581）

种　类		种类记号	含油率（体积分数）/%	化学成分（质量分数）/%							压溃强度/MPa	表面多孔性
				Fe	C①	Cu	Sn	Pb	Zn	其他		
SBF 1 种	1 号	SBF 1118	18 以上	余	—	—	—	—	—	3 以下	170 以上	加热时油应一致地自滑动面渗出
SBF 2 种	1 号	SBF 2118	18 以上	余	—	5 以下	—	—	—	3 以下	200 以下	
	2 号	SBF 2218				18～25					280 以上	
SBF 3 种	1 号	SBF 3118	18 以上	余	0.2～0.5	—	—	—	—	3 以下	200 以上	
SBF 4 种	1 号	SBF 4118	18 以上	余	0.2～0.9	5 以下	—	—	—	3 以下	280 以上	
SBF 5 种	1 号	SBF 5110	10 以上	余		5 以下	—	3 以上 10 未满	—	3 以下	150 以上	
SBK 1 种	1 号	SBK 1112	12 以上 18 未满	1 以下	2 以上	余	8～11	—	—	0.5 以下	200 以上	
	2 号	SBK 1218	18 以上								150 以下	
SBK 2 种	1 号	SBK 2118	18 以上	1 以下	2 以下	余	6～10	5 以下	1 以下	0.5 以下	150 以上	

① SBF 系的碳是化合碳，SBK 系的碳是石墨。

MPIF 标准 35 与日本 JIS 标准中规定的烧结金属含油轴承的材料标准，仅只限于通用的基本材质，实际上很多材质都是根据用途进行研发与使用的。

一般来讲，Fe 基材料比 Cu 基材料硬度高，对轴的磨合性较差，耐蚀性也不好，但其具有力学强度高，能承受高荷载，且原料粉便宜等优点。近年来，轴承价格竞争激烈，而且已开发出了性能几乎和 Cu 基材料相匹敌的 Fe 基轴承材料，故 Fe 基材料的需求量一直在逐渐增加。铜基材料将随着使用机器的高级化，将向更高性能化的方向发展。虽然，基本上，铜基材质适用于低荷载高速工况，铁基材质适用于高荷载低速工况，但这个大体的标准也在逐渐发生变化。

（2）烧结金属含油轴承材料的选定

表 7.2-5～表 7.2-8 示烧结金属含油轴承的通用代表性材质的化学成分、物理－力学性能、使用特性及对轴材质的适合性以及价格等。

表 7.2-9 示一些新开发的烧结金属含油轴承的化学成分、物理－力学性能及特点。

（3）从 pV 值看烧结金属含油轴承的应用领域

就表 7.2-4 与表 7.2-6 所列之材质而言，广泛使用的烧结金属含油轴承如图 7.2-15 所示。决定轴承适用范围的主要因素是在径向施加的比荷载 p（N/mm^2）与轴的圆周速度 V（m/min）。在一般使用条件下，这些含油轴承的 p、V 及 pV 值，可参阅图 7.2-16 所示之值。由图 7.2-16 可看出，铜基与铁基含油轴承的使用范围不同，它们的极限容许 pV 值分别为 100、200 $MPa \cdot m \cdot min^{-1}$。另外铜基的 p 不高于1 MPa，V 不大于 300 m/min；铁基的 p 不大于 30 MPa，V 不高于 100 m/min。因此，铜基适用于高速、低荷载范围，铁基适用于低速、高荷载领域。可是，实际使用条件千差万别，在下列情况下，对上述的 pV 值应进行适当的修正。

表 7.2-5　烧结金属含油轴承材料的化学成分与性能

材料	化学成分（质量分数）/%							特性				无噪声运转
	Fe	Cu	Sn	石墨碳	化合碳	Pb	其他	密度/$g \cdot cm^{-3}$	压溃强度 K /MPa	耐蚀性	抗黏附性	
青铜	—	余量	9～11	<0.2	—	—	<3	6 6.8 7.0	>120 >160 >200	E E E	G G G	G G G
	—	余量	9～11	0.2～2	—	—	<1	6 6.8 7.0	>100 >150 >170	E E E	E E E	G G G
	—	余量	8～10	3～4	—	—	<3	6.4	>100	E	E	G

续表 7.2-5

材料	化学成分（质量分数）/%							特性				无噪声运转
	Fe	Cu	Sn	石墨碳	化合碳	Pb	其他	密度 /g·cm^{-3}	压溃强度 K /MPa	耐蚀性	抗黏附性	
铁	余量	<1	—	—	<0.3	—	<3	5.9 6.2	>150 >180	P P	P P	P P
	余量	1~5	—	—	<0.3	—	<3	5.9 6.2	>160 >190	P P	P P	A A
	余量	6~10	—	—	<0.3	2~5	<3	5.9 6.2	>200 >230	A A	G G	G G
	余量	2~4	—	1~2	—	—	<3	5.9 6.2	>100 >150	P P	A A	A A
	余量	18~22	—	1.5~2.5	<0.5	—	<3	6.2	>140	G	G	A
铁-青铜	15~20	68~72	7~9	0.5~1.5	—	—	<3	6.4	>120	G	G	G
	36~42	47~53	4~7	0.5~1.5	—	—	<3	6.2	>120	A	G	G
	45~50	50~55	—	0.5~1.5	<0.5	—	<3	5.9	>100	A	G	G
	56~60	32~36	3~7	0.5~1.5	—	—	<3	5.9	>100	P	G	G

注：E—优；G—良；A—一般；P—差。

表 7.2-6 烧结金属含油轴承的化学成分和物理－力学性能

合金系（主要成分）	化学成分（质量分数）/%						相应的 JIS 标准	性能		
	Cu	Fe	Sn	Pb	C	其他		密度 /g·cm^{-3}	含油率 /%	压溃强度 /MPa
Cu-Sn	余量	—	8~11	—	—	<1	SBK1218	6.4~7.2	>18	>150
Cu-Sn-Pb-C	余量	—	8~11	<3	<3	<1	SBK2118	6.4~7.2	>18	>150
Cu-Sn-C	余量	—	8~11	—	<3	<1	SBK1218	6.4~7.2	>18	>150
Cu-Sn-Pb	余量	—	3~5	4~7	—	<1	SBK2118	6.4~7.2	>18	>150
Cu-Sn-Pb-C	余量	MoS_2 1.5~5.5, Ni<3	7~11	<1.5	<1.5	<1	—	6.4~7.2	>12	>150
Cu-Sn-Pb	余量	MoS_2 1.5~2.5	7~11	<1.5	—	<1	—	6.4~7.2	>12	>150
Fe-Cu-C	<5	余量	—	—	0.2~0.8	<1	SBF4118	5.6~6.4	>18	>150
Fe-Cu-Pb	<3	余量	—	<2	—	<1	SBF2118	5.6~6.4	>18	>200
Fe-Cu-Pb-C	<5	余量	—	3~10	0.2~0.8	<3	SBF5110	5.7~7.2	>15	>200
Fe-Cu-Sn	48~52	余量	1~3	—	—	<3	—	6.2~7.0	>18	>200
Fe-Cu-C	14~20	余量	—	—	1~4	<1	—	5.6~6.4	>18	>160
Fe-Cu-Zn	18~22	余量	1~3	Zn 2~7	—	<1	—	5.6~6.4	>18	>150

注：化学成分与密度各生产厂略有不同。

表 7.2-7 烧结金属含油轴承的各种特性

合金系（主要成分）	使用特性														
	极限 pV 值 /MPa·m·min^{-1}	轴回转				负载			音响	高温	切削加工性	铆接性	防锈能力	尺寸精度	价格
		高速	低速	断续	摇动	高负载	低负载	冲击							
Cu-Sn	100	○	·	·	·	·	○	·	*	·	○	*	○	○	±
Cu-Sn-Pb-C	100	○	○	○	○	·	○	○	·	·	○	△	○	○	±
Cu-Sn-C	100	*	○	·	·	·	○	○	○	·	○	△	○	○	±
Cu-Sn-Pb	20	·	○	·	·	△	○	·	*	·	*	·	○	*	±
Cu-Sn-Pb-C	300	*	○	○	*	*	*	○	○	○	○	△	○	○	++
Cu-Sn-Pb	100	○	*	*	○	○	*	○	*	○	○	·	○	○	++
Fe-Cu-C	200	·	·	·	·	*	○	○	△	·	△	△	△	*	=
Fe-Cu-Pb	150	○	○	·	·	·	○	△	·	·	·	○	○	○	=
Fe-Cu-Pb-C	200	○	○	○	○	·	○	·	○	·	*	○	○	○	=
Fe-Cu-Sn	150	○	·	·	·	·	○	○	○	·	○	○	○	○	=
Fe-Cu-C	150	·	·	○	○	△	○	·	△	○	○	△	△	△	=
Fe-Cu-Zn	100	○	·	·	·	○	○	·	○	·	·	△	○	○	=

注：1. * 优秀（最适），○良好，·可，△不适；
2. 关于极限 pV 值，调整内径面的孔隙时，比表中的值小；
3. （价格）++高价；±标准；=便宜

表 7.2-8 烧结金属含油轴承材质的特点与轴材质的适合性

合金系（主要成分）	适用例	特点	轴的材质				
			一般钢材			不锈钢	
			不进行热处理	调质	淬火-低温回火	奥氏体系	马氏体系
Cu-Sn	微型电机，步进电机	广泛用作音响机器、家用电器等的轴承	△	○	*	△	○
Cu-Sn-Pb-C	换气扇、办公机械、运输机械	作为铜基的标准材质用于各个领域	·	○	*	△	○
Cu-Sn-C	音响电机、办公机械	耐烧轴性好，用于高速场合	·	○	○	△	○
Cu-Sn-Pb	磁带录音机输带辊轴承	磨合好，适于用作低摩擦材料	·	○	○	△	○
Cu-Sn-Pb-C	起动机、电动工具，VTR 用的各种轴承	适用于油膜难以形成的高温环境；高速、高负荷条件	△	○	○	△	○
Cu-Sn-Pb	D.D 输带辊电机和 FDD 主轴电机用的轴承	磨合性、耐磨性好	△	○	○	△	○
Fe-Cu-C	垫圈、隔片、齿轮传动电机	强度高、适合于 pV 值高的条件	△	·	○	△	·
Fe-Cu-Pb	小型通用电机、缝纫机轴承	一般铁基的标准材质，广泛用于各个领域	·①	○	○	△	○
Fe-Cu-Pb-C	家用电器电机的轴承	可替代铜基轴承	·①	○	○	△	○
Fe-Cu-Sn	办公机械、家用电器用轴承	耐久性好的廉价轴承	△	○	○	△	○
Fe-Cu-C	运输机械用轴承	掺加有大量的石墨，耐烧轴性好	△	○	○	△	○
Fe-Cu-Zn	各种微型电机用，输带辊轴承用	可替代铜基轴承	·①	○	○	△	○

① 轴表面粗糙度大于 0.2 μm，则属于低负荷条件。注：* 优秀（最适）；○良好；·可；△不适。

表 7.2-9　一些较新的烧结金属含油轴承的化学成分、物理－力学性能及特点

合金系（主要成分）	化学成分/%							密度 /g·cm^{-3}	含油率 /%	压溃强度 K/MPa	pV 值 /MPa·m·min^{-1}	特　点
	Cu	Fe	Sn	Zn	P	C	其他					
Cu－Sn	余	—	2～7				<2	6.7～7.8	>12	>100	50max	用于便携式录音机等，摩擦系数小，省电
Cu－Sn－P－C	余	—	8～11	—	<0.3	<3	<1	7.0～7.6	>6	>180	150max	适用于低速、高荷载，在摇动条件下仍可使用。可用于替代电机中的滚动轴承
Cu－Fe－Sn－Zn－C	余	24～68	0.2～7	3～28	—	<2	<1	5.8～6.6	>18	>160	100max	耐蚀性优良，耐磨性好，在低 pV 值下，性能与青铜材质同。可替代青铜轴承、价格便宜。广泛用于家电、音响机器等
Fe－Cu－Sn－C	余	40～48	3～6	—	—	0～3	<1	5.8～6.6	>18	>200	120max	耐磨性近于铁基材料，在高 pV 值下，耐磨性比青铜轴承好。广泛用于汽车、音响机器
Fe－Cu－Sn－C	余	50～65	2～7	—	—	0～3	<2	根据使用条件	根据使用条件	>150	120max	适用于高转速的含油轴承

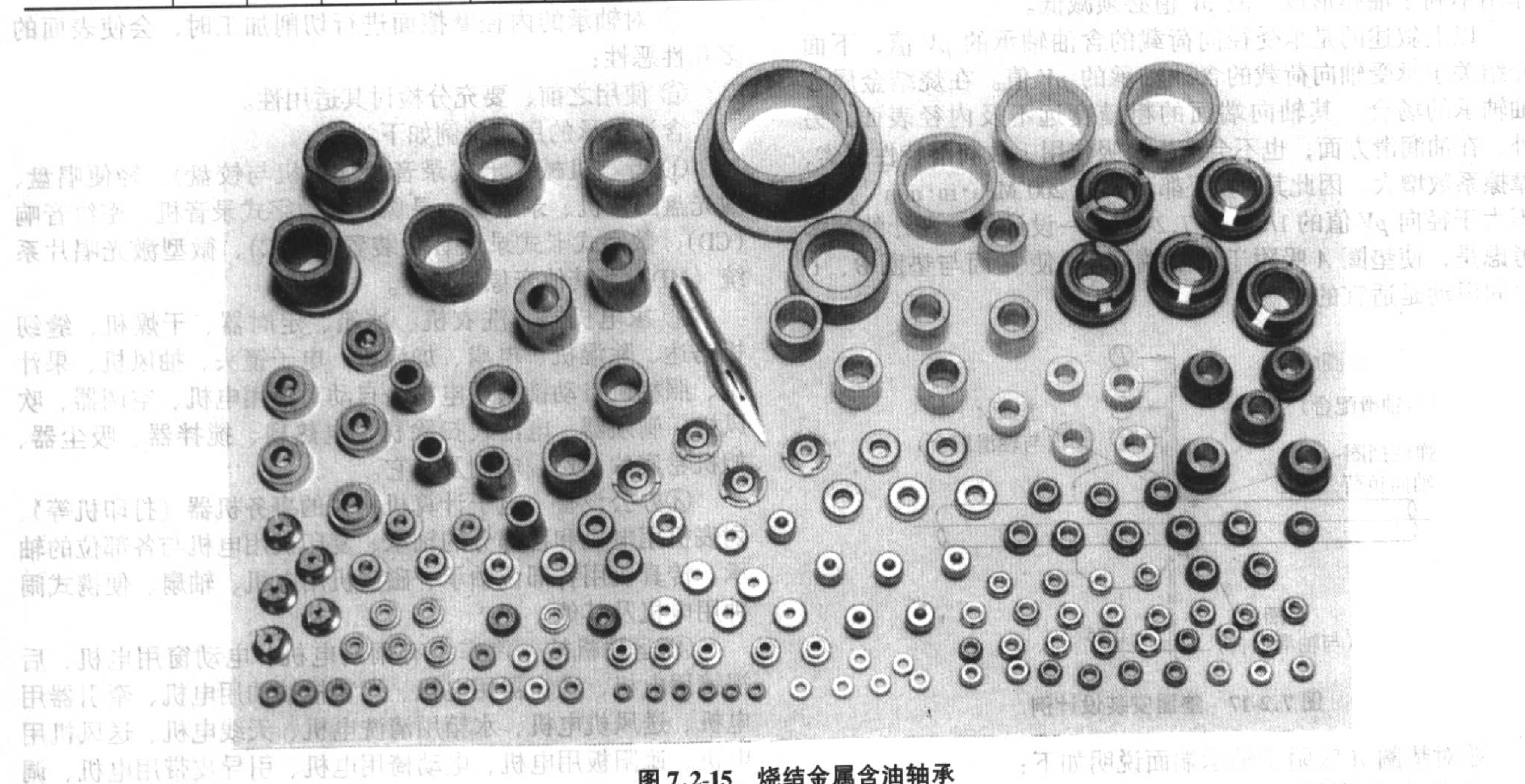


图 7.2-15　烧结金属含油轴承

增大 pV 值的场合：

① 在强制油循环，供油充分的场合，可将 pV 值增高 5～6倍；

② 在借强制通风或油循环，使含油轴承充分冷却的场合，pV 值可增高 2 倍左右。

① 必须减小 pV 值的场合：

在低速下，断续转动、摇动及往复运动的场合；

② 轴的硬度低 [HV (0.05) 300 以下] 或轴表面粗糙度差（大于 1s）的场合；

③ 承受冲击荷载的场合；

④ 在环境温度高（60℃以上）或低的场合，pV 值虽必须减小，但其值的大小取决于运转间隙与含浸用润滑油

的种类；

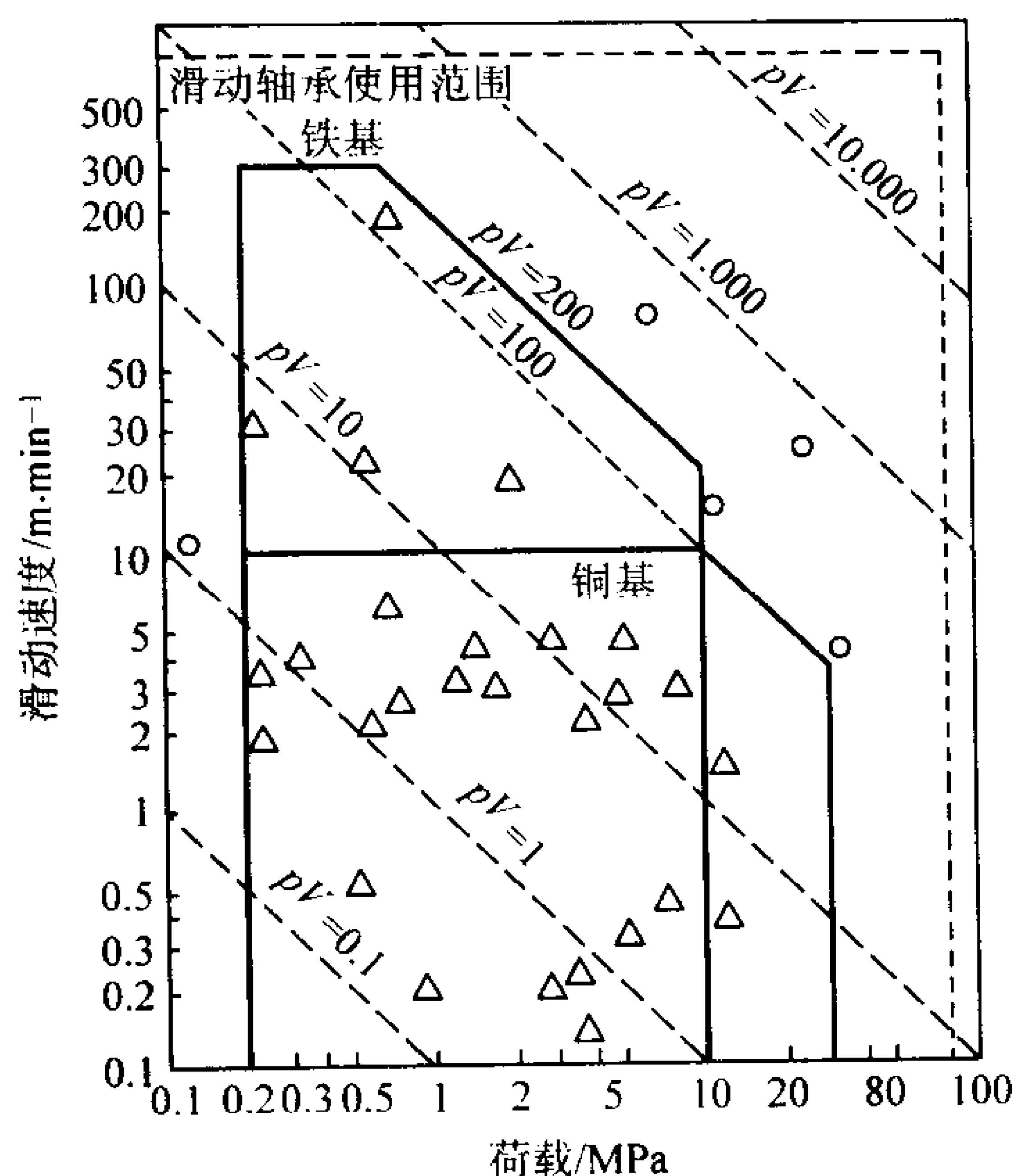


图 7.2-16　烧结金属含油轴承适用例

△—传统烧结材料；○—最近的烧结材料

⑤ 在精密机械的场合，为防止轴振动，运转间隙必须取极小值的场合；

⑥ 在轴振动、弯曲、同轴度精度差的场合，因含油轴承内径面承受的荷载不均一，pV 值必须减小。在这些场合，增大运转间隙或改用自动调心型含油轴承，都可略微抵消一些上述因素的不良影响；

⑦ 尘埃、粉末等杂质、水蒸气、腐蚀性气体对含油轴承表面有不良影响的场合；

⑧ 轴固定不动，含油轴承自身旋转的场合，离心力的作用不利于油膜形成，故 pV 值必须减低。

以上叙述的是承受径向荷载的含油轴承的 pV 值，下面介绍关于承受轴向荷载的含油轴承的 pV 值。在烧结金属含油轴承的场合，其轴向端面的粗糙度远不及内径表面，另外，在油润滑方面，也不会产生泵吸作用，故润滑特性恶劣，摩擦系数增大。因此其 pV 值都不大于 200 $MPa\cdot m\cdot min^{-1}$，即不大于径向 pV 值的1/5。图7.2-17示一设计例。设计的基本考虑是，使垫圈 A 吸附于轴承端面 1，使 n 面与垫圈 B、C 之间滑动是适宜的。

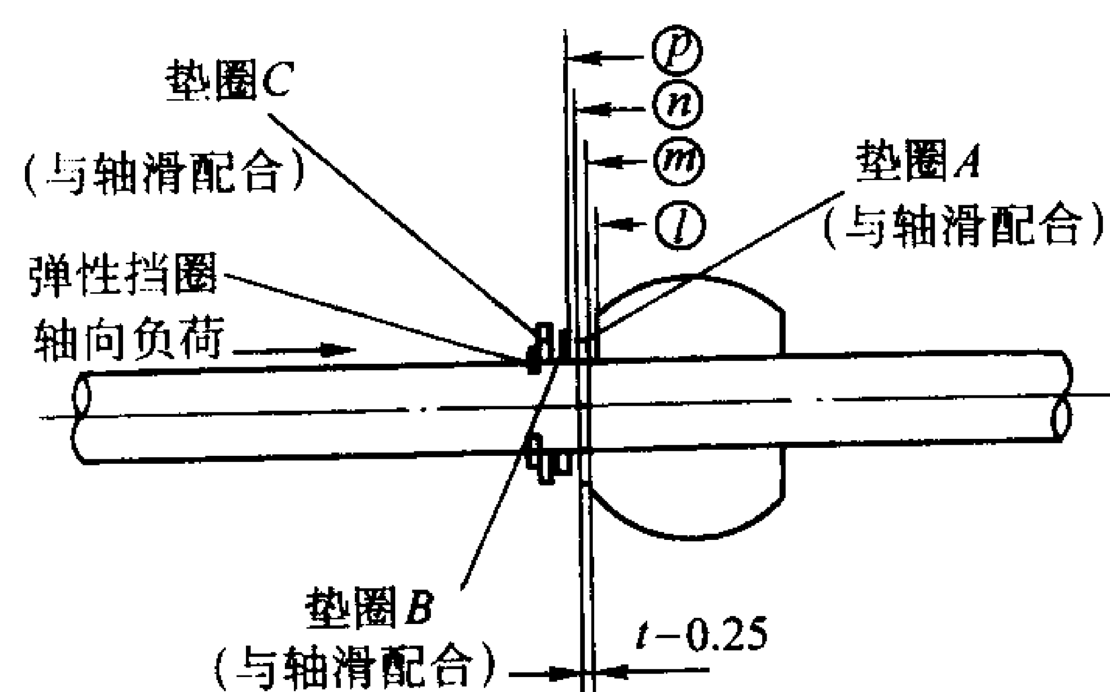


图 7.2-17　垫圈安装设计例

兹对垫圈 A 吸附于轴承端面说明如下：

① 取大的吸附面积；

② 垫圈对轴取滑动配合；

③ 垫圈标准厚度为 0.25 mm 左右；

④ 垫圈 A 的外径要大于轴承整个端面，垫圈 B、C 要尽量做得小一点；

⑤ 垫圈、轴承的平面度都要好，不得有毛刺。

(4) 烧结金属含油轴承的应用

烧结金属含油轴承是一类孔隙中含浸有润滑油的多孔性合金制品。轴旋转时，因轴与轴承之摩擦轴承的温度升高或泵吸作用，润滑油会渗出于轴承之内径摩擦表面，当轴停止转动时，油又回流于轴承内部，这就是所谓的自润滑含油轴承。因此，润滑油的消耗量少，可在不从外部供给润滑油的条件下，长期运转使用；非常适合于供油困难与避免润滑油污染的场合使用。和一般熔铸金属合金轴承相比，含油轴承不需要供油机构，设计可以非常简单。另一方面，含油轴承内径滑动面的微小孔隙会使"油压泄漏"，从而影响其荷载。由于使用者逐渐了解含油轴承的特性，扬长避短，烧结金属含油轴承逐渐获得广泛应用。据粗略估计，2001 年我国烧结金属含油轴承的销售量已超过了 20 亿只，全世界用量当在百亿只左右。

含油轴承的优点：

① 比滚动轴承噪音小；

② 振动小；

③ 制造简易；

④ 可省略加工作业，节材、省能；

⑤ 不需要特殊的供油机构，不需要从外部补加润滑油；

⑥ 形状设计自由度大；

⑦ 可制成一般熔铸法无法制造的几种金属的或金属与非金属的复合材料；适于大批量生产，价格低廉；

⑧ 可制成多孔性金属材料。

含油轴承的缺点：

① 由于是滑动轴承，故比滚动轴承摩擦系数大；

② 因产生"油压泄漏"，故 pV 值有一定限制，不适用于高荷载；

③ 由于材料具有多孔性，强度不及相应的熔铸材料；

④ 少量生产时，成本较高；

⑤ 对轴承的内径摩擦面进行切削加工时，会使表面的多孔性恶性；

⑥ 使用之前，要充分检讨其适用性。

含油轴承的用途举例如下：

① 音响机械　卡式录音机（电机与铰盘）、轻便唱盘、激光盘图像机、录放机、录像机、数字式录音机、密纹音响（CD）、数字式卡式录放音响装置（DDC）、微型激光唱片系统（MD）及其他音像机器等。

② 家电机器　洗衣机、冰箱、定时器、干燥机、缝纫机马达、除湿机、电扇、加温机、电子镜头、抽风机、果汁机、照相机自动镜头用电机、自动对焦用电机、空调器、吹风机、剃须器、电池式扫除机、电热扇、搅拌器、吸尘器、相机卷底片马达、电刷及其它。

③办公设备　电子计算机相关的事务机器（打印机等）、列表机用电机和各部分的轴承、复印机用电机与各部位的轴承、传真机用各部位轴承、磁盘机用电机、轴扇、便携式闹钟用电机及其他。

④ 运输机械　汽车中有雨刷电机、电动窗用电机、后视镜用电机、洗窗器用电机、燃料桶抽油用电机、牵引器用电机、送风机电机、水箱用清洗电机、天线电机、送风机用电机、遮阳板用电机、电动椅用电机、引导皮带用电机、调整车高用电机。

摩托车中有起动机电机、冷却用电机。

⑤ 其他　农业机械、建筑机械、纺织机械等。

特别是，由于近年来粉末冶金生产技术的提高以及高特性材料的开发，含油轴承的应用领域已部分扩展到滚动轴承的应用范围内。

2 粉末冶金特种材料轴承

2.1 烧结铜合金－钢双金属滑动轴承

(1) 定义

双金属滑动轴承是指将轴承合金材料浇铸、轧制或烧结在钢背面上制成的一种轴承。根据不同的使用条件和制造工艺，轴承合金材料一般选用锡基、铅基、铝基以及铜基合金。对于不同的生产加工工艺，对钢背材料的选用也有所不同：对于浇铸而成的双金属滑动轴承，钢背一般选用含碳量<0.25%的材料；对于烧结和轧制而成的双金属滑动轴承，钢背优先选用 SAE1010 或 SPCC 低碳钢。

(2) 发展过程

美国人艾萨克·巴比特于 1893 年发明出一种用作轴承的含 11%锑和 8%铜的锡基合金，并获得了美国的专利，故称之为巴氏合金。以后用来泛指含有各种成分的锡基合金。由于铅基轴承合金具有与锡基轴承合金相类似的组织和性能，故将铅基轴承合金亦列为巴氏合金。

第二次世界大战前，德国出于对资源的考虑，首先研制出铝基轴承合金，并于 20 世纪 30 年代开始生产，当时研制的铝合金主要含铜、硅、镍等形成硬质点的元素。大约在同一时期，英、美两国也相继研制出了含锡 4.5%～7%的铝基轴承合金，并应用于整体铝合金轴承的生产。1943 年，美国用轧制法将含锡 5.5%～7%的铝合金复合到钢板上。20 世纪 50 年代中期，英国锡研究院和 Glacier 公司成功地解决了高锡铝合金生产中的关键问题，并用轧制法将其粘结到钢带上，从而为高锡铝合金的广泛应用奠定了基础。

在 20 世纪 30 年代初期，当赛车和飞机发动机日益增压强化，因而巴氏合金因疲劳强度低而变得明显不适用时，美国首先开始在内燃机中使用铜铅合金轴承中，铜铅合金是应用最广泛的铜基合金。迄今为止，已发展了多种牌号的铜铅合金，广泛用于多种发动机和机械行业。

(3) 双金属滑动轴承的性能要求

双金属滑动轴承是安装在轴承座内，外表面与轴承座孔紧密贴合，轴承内孔与轴相匹配，形成一对摩擦副。为减少摩擦，通常用润滑油作为轴和轴承之间的工作介质。在正常使用条件下，轴和轴承内孔不发生直接接触，而是由润滑油膜将两者隔开。

双金属滑动轴承应用最广泛的地方是内燃机，内燃机滑动轴承通常使用时有较大的油膜压力，油膜温度较高及润滑油由于高温氧化而生成有机酸，故滑动轴承会受到腐蚀作用，并随着油的老化和温度的提高而加剧。发动机在正常工作时，轴承表面的温度可高达 150℃。环境对轴承的工作有很大影响。因此，内燃机用滑动轴承应具有良好的耐腐蚀性。

在内燃机工作过程中，轴承承受着各种相对滑动（气体爆发压力、往复运动、回转运动）产生的合力。并承受着不变的静载荷，即轴承装入轴承座孔时，轴承因为过盈配合而承受的静的压缩应力。因此，内燃机用滑动轴承还应具有磨损小、运动磨耗低等特点。

因此说，内燃机滑动轴承的工作条件是十分苛刻的。随着发动机日益向高速、高增压的方向发展，同时，设计师还力图缩小发动机的体积，使轴承的工作条件更趋恶劣。

根据轴承的工作条件，理想的内燃机滑动轴承应具有：高的疲劳强度（承载能力）、良好的摩擦相容性、良好的顺应性、良好的嵌藏性、良好的耐腐蚀性、高的高温强度及良好的导热性。

1) 高的疲劳强度　疲劳强度是材料在弹性极限以下受周期性载荷作用，不致发生开裂或产生表面凹坑的能力。轴承工作时受到很大的周期性交变载荷，因而要求轴承材料具有较高的疲劳强度。在现代增压强化的内燃机中，疲劳损坏是滑动轴承失效的一个主要形式，故疲劳强度是滑动轴承材料的一个十分重要的性能指标。通常，硬而韧的材料具有较高的疲劳强度；抗拉强度与弹性模数的比值越大的材料，其疲劳强度也越高。

2) 良好的摩擦相容性　摩擦相容性是指它与既定的匹配材料相对运行中，轴承材料防止与轴颈材料发生冷焊和咬合的能力。

如果轴承和轴颈之间能一直保持流体动力润滑，则即使像钢之类的材料也会是十分满意的轴承材料。然而，在起动、停车、重载、油温过高或轴偏斜等情况下，油膜就不易建立，因而会处在半干摩擦或干摩擦的润滑状态下。在这种情况下，摩擦相容性就显得十分重要。在两相对运动表面直接接触的情况下，由于发热，温度急剧升高，轻者会引起粘附磨损，重者会发生咬合。

一般，材料相同的一对摩擦副，其摩擦相容性是不好的。所以，轴和轴承不应选用相同的材料，而且二者的硬度差也应较大。

3) 良好的顺应性　所谓顺应性，是指滑动轴承材料通过弹性或塑性变形而自行适应轴的挠曲或轻微不对中（由于安装不良，轴和轴承孔不同心，以及轴和轴承变形或磨损所致）保持正常运转的能力。

如果轴承的顺应性很差，则轴与轴承会呈点状接触，造成极大的边缘加载，结果使轴承材料很快损坏。

通常，轴承材料越软，弹性模数越低，则其顺应性越佳。

4) 良好的嵌入性　嵌入性是轴承材料可嵌进硬的污物微粒，从而防止或减轻它们将轴和轴承表面擦伤与磨损的能力。即使在精心维护的情况下，也很难使内燃机保持绝对清洁，而且有时内燃机还需在多灰尘的环境中运用，所以，很难避免污物微粒进入轴和轴承的间隙内。因而，这一性能对轴和轴承的寿命就有很大的影响。通常，轴承材料越软，则其嵌入性越好。

5) 良好的耐蚀性　润滑油在高温下易于氧化，生成腐蚀性物质——有机酸和氧化物，而且燃气、特别是残余硫成分高的燃油和通常经过化学处理的冷却水有可能渗入曲轴箱，从而使润滑油进一步受到污染。此外，滑油中的某些添加剂，特别是含硫、磷的添加剂，在很高的温度下，易于形成无机酸和氧化物。所有这些都有可能引轴承和轴颈的严重腐蚀。因腐蚀而生成的凹坑，一方面会影响正常的连续油膜的建立，加之，腐蚀剥落的小颗粒会作为磨粒，从而使磨损加重；另一方面，这些小凹坑能形成疲劳源，使轴承加速疲劳失效。通常，锡、铝、硅的耐腐蚀性较好，铅的耐腐蚀性较差。

在上述性能指标中，其中的相容性、顺应性和嵌入性是主要与轴承表面有关的性能，故又可被概括为“表面特性”。

在上述所有要求中，有一些是彼此矛盾的。例如，硬度高的材料具有高的疲劳强度和承载能力，但其表面性能却较差。因此，实际上并不存在一种能包括所有希望性能的轴承材料。为在同一轴承上调节这种矛盾，就发展了多层结构的轴承：薄的表面镀层使轴承具有所需的表面性能；中间的减摩合金提供较高的疲劳强度和承载能力，同时还具有良好的表面性能；高强度的瓦背不仅能提供所需的刚度和强度，同时还能将轴承与轴承座间热膨胀不同的问题减至最小程度。

选材的任务即在于根据内燃机的具体条件和主要矛盾，采取最合理的折衷方案，以满足实际需要。

(4) 烧结铜合金－钢双金属滑动轴承材料

铜基合金所能提供的高承载能力是巴氏合金和铝基合金无法达到的。现代铜基合金最广泛应用的是铜铅合金。铜作

为硬基体提供高的承载能力，而铅作为软基体提供优异的表面性能，为了增加二元合金的疲劳强度，一般都在二元合金中添加0.5%~10%锡。

由于铜和铅是互不相溶的，因而铜铅合金实质上是金属混合物，冷却时，铜和铅分别结晶，铜铅合金的金相组织是由在纯铜基体中细小分布的互连的纯铅结晶。

用铸造法生产时，由于铜和铅的熔点及比重相差很大，故铜铅合金偏析很严重。因此在现代工业生产中最为广泛采用的是粉末烧结法生产铜铅合金－钢双金属滑动轴承材料。国内外很多专业生产铜合金－钢双金属滑动轴承的公司均采用此方法进行生产，如英国的 Glacier Vandervell 公司，美国的 Federal－Mogul 公司，日本的大同公司及国内的嘉兴中达自润轴承工业有限公司等。

烧结铜合金－钢双金属材料的制作过程总体分为两步：第一步是制粉，第二步是烧结。

1）制粉　铜铅合金经过中频炉高温熔化，熔化后的合金由漏斗状的漏嘴流出。在漏嘴口外安装喷嘴，用高压气体（即气雾化法）或高压水（水雾化法）将铜铅合金雾化成细小的铜铅合金粉末。从金相组织来看，铅粒均匀地分布在铜的骨架基体上，由于雾化冷却速率快，故铅在铜中的分布比铸造法要均匀地多，因而成功地解决了铜铅合金的偏析现象。在工业生产中，常用的雾化方法为水雾化法，水雾化法由于冷却速率较气雾化法快，故其粉末表面的氧化比气雾化法的粉末要轻得多。但水雾化法制粉的成本较气雾化法高，因为水雾化法的冷却水必须经过处理，否则会有杂质混入粉末中，另外水雾化法制粉后必须进行烘干处理。

用雾化法制成的合金粉经过筛分并按一定的粒度配比混合后使用。

2）烧结　对于烧结铜铅合金－钢双金属轴承材料的钢背层，采用含碳量0.05%~0.15%的低碳钢板，钢板一般要进行镀铜处理。镀铜的钢板烧结后，合金层与钢背的结合强度好，但是镀铜费用较高。

镀铜的钢板经校平后，用布粉器将按一定粒度配比混合的铜合金粉均匀地地撒到钢板（带）上，铺粉的厚度根据铜合金粉的松装密度而定，一般是所需合金层厚度的1倍多。铺粉后的钢板进入高纯度氢气作保护气氛的烧结炉内进行第1次烧结，目的是使金属氧化物得到充分还原和进行烧结，烧结温度在800~900℃左右（具体按不同的合金成份而定），并保温15~30 min，这时铜铅粉末由于粉粒间的原子扩散而熔合在一起并烧结到钢背上。经高温烧结后进入冷却套内冷却。然后，进行第一次轧制，目的在于压实烧结过的合金衬层，提高其致密性。之后，进行第二次烧结和第二次轧制，以得到更加坚固密实的合金层。第二次烧结的温度比第一次烧结的温度低10~20℃，第二次轧制的压下量比第一次轧制的要小得多。

烧结温度、保温时间、氢气的纯度和流量、粉末的物理－力学性能以及轧制压下量的大小对产品的质量都有很大的影响。

粉末烧结法有连续带式烧结和定尺材烧结之分。连续带式烧结法是用钢带经过自动铺粉后进行烧结（见图7.2-18），而定尺材烧结法是将钢板裁剪成小块状，进行人工或机械铺粉烧结。连续带式烧结法生产效率高，产品尺寸稳定，适合于大批量生产，但一般最大厚度在4 mm以下；定尺材烧结法制作更换产品规格简单快捷，设备投资较小，生产工艺简单，适合于小批量及厚度大于4 mm的板材生产，一般由人工铺粉制作，故生产效率较低。

粉末烧结法制成的铜合金－钢双金属材料与离心或连续浇铸而成的方法相比较，有以下几个主要优点：

① 可大大降低金属消耗，提高材料利用率。
② 可大大减轻合金中铅的偏析现象。
③ 对于大直径用的双金属材料来说，粉末烧结法是一种有效的生产方法，其生产灵活性大。
④ 可以生产出钢心“夹层”材料，这种材料特别适用于需要两个轴承表面产品的生产。

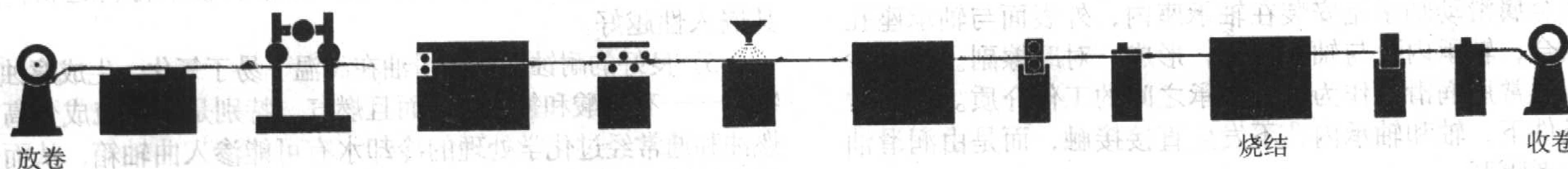


图7.2-18　连续带式烧结示意图

（5）铜合金－钢双金属材料的成分及性能

铜基合金在实际应用中的种类很多，ISO 4383：2000（E）《滑动轴承—薄壁滑动轴承用的多层材料》中就规定5种用作薄壁滑动轴承的铜铅合金。用粉末烧结法制作的4种铜铅合金列于表7.2-10。

表7.2-10　烧结铜铅合金轴承材料化学成分
（质量分数）　/%

化学元素	CuPb10Sn10	CuPb24Sn4	CuPb24Sn	CuPb30
Cu	其余	其余	其余	其余
Pb	9~11	19~27	19~27	26~33
Sn	9~11	3~4.5	0.6~2	0.5
Zn	0.5	0.5	0.5	0.5
P	0.1	0.1	0.1	0.1
Fe	0.7	0.7	0.7	0.7
Ni	0.5	0.5	0.5	0.5
Sb	0.5	0.5	0.5	0.5
其他元素总和	0.5	0.5	0.5	0.5

由于各牌号中的铜、锡元素的变动，使各牌号材料的承载能力和表面性能有所不同，相应的用途也有所不同。

1）CuPb10Sn10　相当于SAE792（797）、JIS－LBC3、英国Glacier的SY、美国Federal—Mogul的HF2、中国嘉兴中达自润轴承工业公司的COB 031。这种烧结材料的合金层硬度为HB60~90，具有很高的疲劳强度和抗冲击性，耐腐蚀性能好，要求与硬轴相配，轴的硬度>HRC53。

2）CuPb24Sn4　相当于SAE794（799）、JIS－LBC6、英国Glacier的SX、美国Federal—Mogul的HR16、中国嘉兴中达自润轴承工业公司的COB 032。这种烧结材料的合金层硬度为HB45~70，具有很高的疲劳强度和抗冲击性，要求与硬轴相配，轴的硬度>HRC48，通常用作轴瓦时要有表面镀层。

3）CuPb24Sn　相当于SAE49、JIS－KJ4、英国Glacier的SV、中国嘉兴中达自润轴承工业公司的COB 033。这种烧结材料的合金层硬度为HB 40~60，具有中到高的疲劳强度，要求与硬轴相配，轴的硬度>HRC45，通常用作轴瓦时要有表面镀层。在这种形式下，可以配硬轴或软轴使用；在无表面镀层时，易受变质油的腐蚀作用。

4）CuPb30　相当于SAE48、JIS－KJ3、英国Glacier的SL、美国Federal—Mogul的H24、中国嘉兴中达自润轴承工业公司的COB 035。这种烧结材料的合金层硬度为HB30~

45，具有中等疲劳强度，表面有镀层时，可以与软轴相配，轴的硬度 > HB270，如无表面镀层，则易受变质油的腐蚀作用；如无表面镀层时，则需配硬轴使用。

总的来说，烧结铜合金 - 钢双金属轴承材料的耐烧接性、承载能力均高于铝基轴承材料和巴氏合金材料。如轴承表面有镀层时，可以提供良好的轴承表面性能，是一种优异的轴承材料。

2.2　烧结金属 - 石墨轴承

石墨含量高于 4% ~ 5%（质量分数）或 10% ~ 15%（体积分数）的烧结金属 - 石墨材料一般都是用粉末冶金法生产的。当前，德国 FEDERAL - MOGUL DEVA 公司生产 DEVA - METAL 闻名于世。

（1）烧结金属 - 石墨轴承材料的特性

1）无需额外润滑剂；

2）运行时无需保养；

3）具有良好的摩擦磨损性能，黏滑爬行现象可忽略不计；

4）良好的抗咬合性能；

5）能在环境恶劣的条件下使用；

6）可在 - 200℃ ~ 700℃范围内工作；

7）具有防腐蚀性能；

8）吸水率极低、尺寸稳定性好、适宜与海水或许多高温液体接触；

9）具有较高的静态和动态承载能力；

10）能在真空中使用；

11）能在辐射环境下使用；

12）具有良好的导电性和抗静电性能；

13）良好的热传导性能。

（2）烧结金属石墨轴承材料的类别与应用

金属石墨材料按照石墨含量可分为以下 3 类：

1）含石墨 3% ~ 6%（质量分数），约 9% ~ 18%（体积分数），适用于低滑动速度与高负荷；

2）含石墨 7% ~ 10%（质量分数），约 21% ~ 30%（体积分数），适用于低 - 中滑动速度与中等负荷；

3）含石墨 12% ~ 16%（质量分数），约 36% ~ 48%（体积分数），适用于较高滑动速度和低负荷。

按照金属 - 石墨材料的基体，主要合金系列有：

① 铅青铜系　是使用最广的一类材料，在干摩擦条件下和在水、海水中等使用性能稳定。

② 青铜系　在忌避铅的食品、饮用水等特殊条件下使用，使用温度，上限为 200℃。

③ 特种青铜系　这是一种经过特殊处理的，既具有青铜系的摩擦、磨损等特点，又可于 350℃下使用的材料。

表 7.2-11　各种烧结金属 - 石墨材料的成分与应用范围

序号	石墨含量（质量分数）/%	添加剂（质量分数）/%	应用范围
		铁　基	
1	2 ~ 20	达 15Cu	无润滑油下工作
2 3 4 5 6 7	10 ~ 30 6 ~ 25 6 ~ 8 17 ~ 30 4 ~ 14 4 ~ 17		在沉重摩擦条件下，不润滑时工作（在水、气体、水气中，于温度 - 200 ~ 600℃下，在达 900℃的温度作用下与达 45 m/s 的速度下）

续表 7.2-11

序号	石墨含量（质量分数）/%	添加剂（质量分数）/%	应用范围
8	10 ~ 15	（1.5 ~ 3.5）Bi，As，Sb	在 $p = 0.2 \sim 1$ MPa 和 $V = 4.35 \sim 35.8$ m/s 下，于 50 ~ 370℃范围内工作
9	达 10	0.2 ~ 10Ni 或 Mn，Cr，Mo，P，Si，V，Ta，W，Nb	
10	达 10	2 ~ 40 一种或几种 Ti，Ta，Zr，W，Nb，Cr，Mo，Si，B 或 V 的碳化物	
11	< 8	$5TiH_2$	无润滑油下工作
12	4 ~ 25	18Ni	于高负荷，较高粉尘及无润滑油的沉重工作条件下
13	3 ~ 7 或 5 ~ 15	（0 ~ 20）Pb，（0 ~ 25）Cu，（1 ~ 15）Ni	滑块
		铜　基	
14	4 ~ 20	Pb，Al，P，Sn．Zn	滑块、密封、轴承
15	15 ~ 16	10 ~ 12Pb，9 ~ 10Sn	无润滑油下工作
铜合金基（Cu - Al，Cu - Sn，Cu - Sn - Al，Cu - Sn，- P，Cu - Sn—Zn，Cu - Sn - Pb）			
16	12 ~ 20	4 ~ 15Ti，Mn，Co，Ni，Fe	无润滑油下工作
		青铜基或黄铜基	
17	4 ~ 25		在温度 - 200 ~ 350℃下，于水蒸气、水、气体中工作的轴承
		Cr - Co 合金基	
18	40 ~ 60 %体积分数		于热水中工作
		铝基	
19 20 21	30 4 ~ 17 16 ~ 10		是热导率与耐磨性高的材料，用于制造触头、电机电刷
		银基	
22	10		是热导率与耐磨性高的材料，用于制造触头、电机电刷

④ Ni - Cu - Fe 系　使用温度高于以铜为主要成分的材料的温度上限时，使用此类材料。此外，Ni - Cu 合金的耐蚀性好。

⑤ Fe 系：有纯 Fe 系和含 Ni 之分，纯 Fe 系可利用高温下表面氧化层的摩擦。含 Ni 者根据成分，可分为耐高温型与耐腐蚀型。

⑥ Ni系：对于原子能发电及对可靠性要求极高时，可采用纯Ni与石墨制造的材料。

⑦ 真空用材料：在高真空中，石墨的润滑作用差，因此，除基体金属外，还含有特殊润滑剂。

⑧ 高温材料：适用于气氛温度超过700℃时。

在表7.2-11中列出了各种金属石墨材料的成分与应用范围。

(3) 金属－石墨材料的制造方法

1) 热压法（图7.2-19）　以天然石墨细粉与金属粉末为原料，于V型混料机中，混合3～4 h后，经制粒－筛分－冷压－烧结－热压制成零件坯件。烧结时间决定于坯件的大小和形状。在烧结铜其合金过程中，为获得良好的显微组织结构，烧结温度需要准确控制。烧结好的石墨－青铜材料其组织由α相基体与弥散的δ相组成，组织中不含有未融解的铜颗粒。将坯件切削加工至需要的形状与尺寸。

2) 二次压制－烧结法（图7.2-20）　为了改进金属基体的延展性，使之较易密实，改变了金属基体的组成，开发了二次压制－烧结法。通过二次压制－烧结法，可使锡青铜－石墨材料基体中的富锡δ相，在一定程度上为富磷相所取代。磷是用预合金铜－磷粉（－300目）加入的。于压力56～84 MPa下，将装于压模中的预混合粉进行压制，压坯密度为理论值的65%～75%，然后在分解氨气体中，在连续烧结炉中进行烧结。最后，在一定压力下复压，这时，密度可达90%～94%理论值。为消除复压时产生的内应力，复压件要在连续炉中进行退火。

3) 烧结金属－石墨轴承材料的金相组织　压制法制作的烧结金属－石墨材料的金属基体有青铜基、铁基、镍基，金相组织见图7.2-21。

青铜和铅青铜合金是广泛使用的粉末冶金材料，能使用于水环境中，同样适合于较高的温度。为保证材料的尺寸稳定性，青铜合金的最高运行温度为150℃。在高于150℃的温度下使用时，需另外进行热处理。经过热处理的青铜材料能于350℃下使用。

(4) 双金属复合材料的制造与性能

将纯金属粉与石墨粉的混合物均匀铺在金属带材上，通过烧结，轧制或压制制成板（带）材。使用的金属带材有低碳钢、不锈钢及青铜。

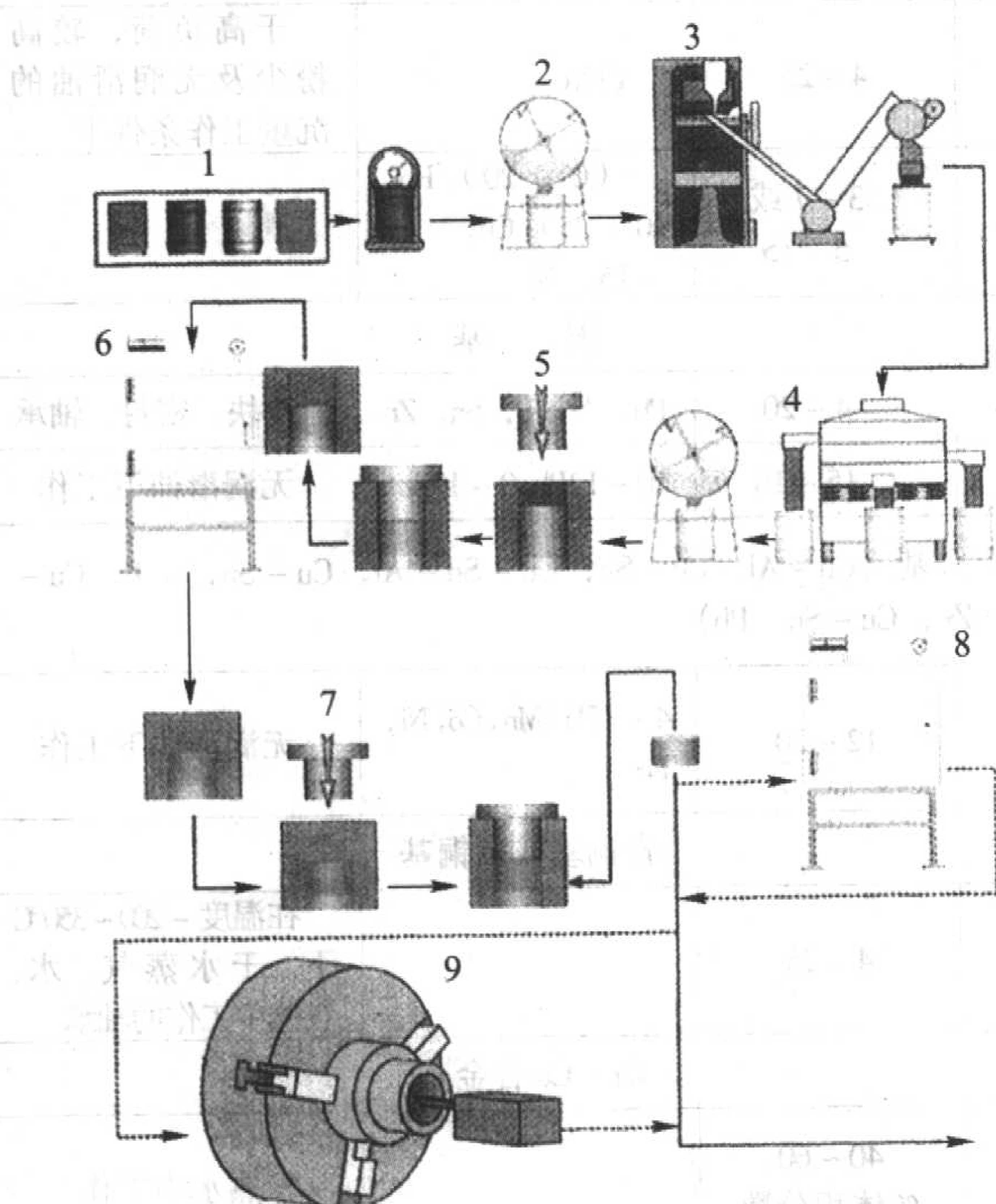


图7.2-19　热压法示意图

1—制粉；2—粉末混合；3—制粒；4—筛分；5—冷压；6—烧结；7—热压；8—热处理；9—切削加工

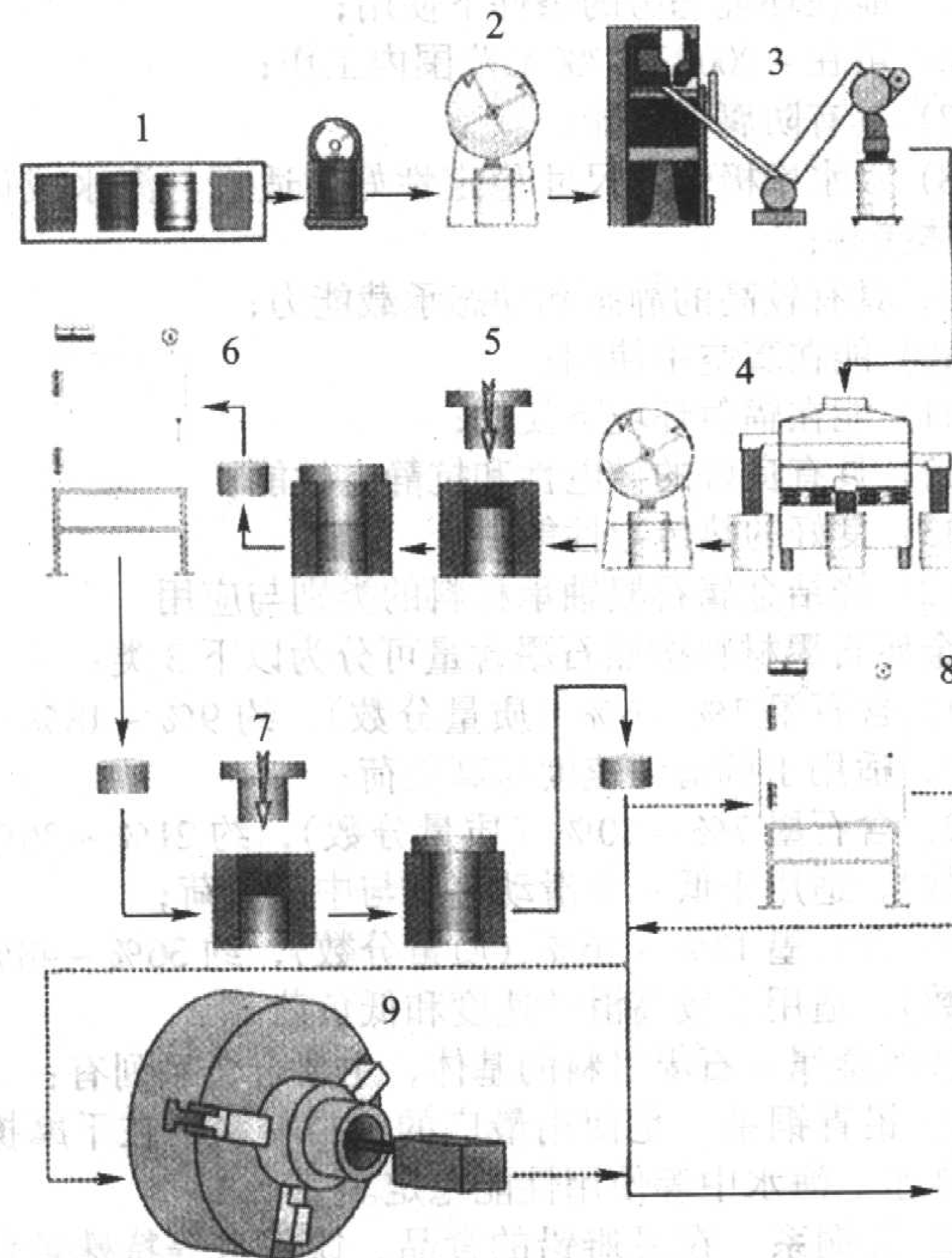
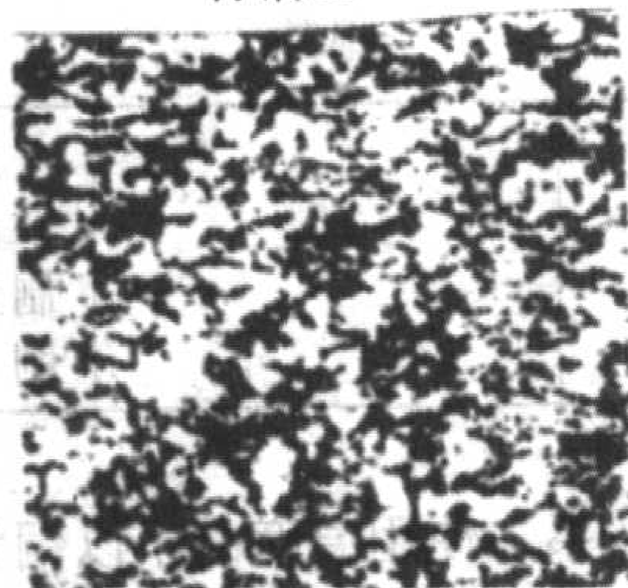


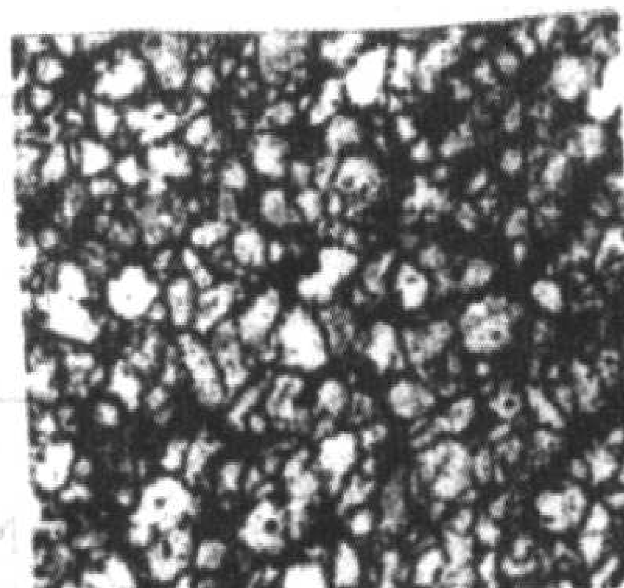
图7.2-20　二次压制－烧结法示意图

1—粉末原料；2—粉末混合；3—制粒；4—筛分；5—冷压；6—烧结；7—冷压；8—热处理；9—切削加工

青铜基



铁基



镍基

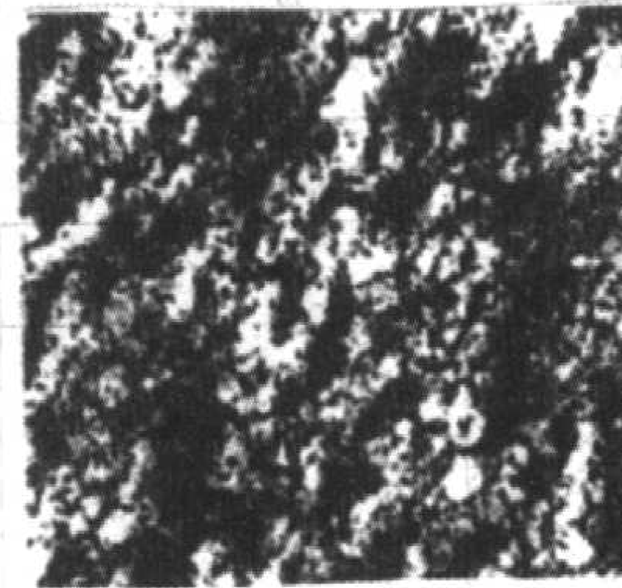


图7.2-21　烧结金属－石墨材料金相组织

1) 复合材料是由作为承载材料的金属带材（低碳钢、不锈钢、青铜）及铺在带材上的金属粉与石墨粉的合金层组成。合金层作为材料的滑动面层，采用轧制－烧结法将承载材料与合金结合为一体的，合金层的厚度一般为1～5 mm。

通过这种方法，使滑动面层中的固体润滑剂持续裸露对摩擦产生润滑效应。

2）以低碳钢为基体，一般基体的厚度 8 mm 以上。铺上金属粉与固体润滑剂的混合物，通过压制烧结法将承载材料和滑动面层结合为一体。

嘉兴中达自润轴承工业有限公司开发的 COB07 自润滑双金属轴承系列产品如下：

1）COB070 型轴承材料　该产品是以低碳钢为基体，表面烧结铜铁合金层、合金层内均匀分布有固体润滑剂，并经过特殊的含油处理使产品始终保持较低的摩擦系数。它能提供较好的自润滑、耐磨损、抗咬合等性能。产品可用于较高负载及无法加油润滑的场合。其物理力学性能如表 7.2-12。

表 7.2-12　COB070 型轴承材料物理力学性能

性　　能		指标数据
最大承载力（干摩擦）	静载/MPa	73.5
	动载/MPa	24.5
最大承载力（定期润滑）	静载/MPa	73.5
	动载/MPa	49
最大线速度	干摩擦/m·s^{-1}	0.5
	定期润滑/m·s^{-1}	1.0
最高 pV 值	干摩擦/MPa·m·s^{-1}	1.63
	定期润滑/MPa·m·$^{-1}$s	2.45
工作温度/℃		-40～120
密度/g·cm^{-3}		6.3
硬度 HB		≥55
对偶件硬度 HRC		≥35
对偶件粗糙度/μm		0.2～0.8

2）COB072 型轴承材料　该产品以不锈钢为基体，表面烧结铅青铜合金，合金层内均匀分布有固体润滑剂。合金层表面可根据实际需要，涂敷一层固体润滑膜。产品具有较小的摩擦系数，较好的自润滑、耐磨损和抗咬合等性能。产品应用于高负载污染环境及水或其它液体中。其物理－力学性能见表 7.2-13。

表 7.2-13　COB072 型轴承材料物理力学性能

性　　能		指标数据
最大承载力	静载/MPa	200
	动载/MPa	80
最大线速度/m·s －1		0.25
最大 pV 值/MPa·m·s^{-1}		0.8
摩擦系数	干摩擦	0.13～0.18
	水润滑	0.11～0.16
工作温度/℃		-150～280
线膨胀系数/K^{-1}		17.5×10^{-6}
抗压强度/MPa		320
密度/g·cm^{-3}		6.3
硬度 HB		≥40
对偶件硬度 HB		≥180
对偶件粗糙度/μm		0.2～0.8

3）COB074 型轴承材料　该产品以青铜板为基体、表面烧结铅青铜合金，合金层内均匀分布有固体润滑剂。合金层表面可根据实际需要涂敷一层固体润滑膜，使产品始终保持较低的摩擦系数。它能提供较好的自润滑、耐磨损、抗咬合等性能。产品应用于高负载，污染环境及水或其他液体中。其物理力学性能见表 7.2－14。

表 7.2-14　COB074 型轴承材料物理力学性能

性　　能		指标数据
最大承载力	静载/MPa	200
	动载/MPa	80
最大线速度/m·s^{-1}		0.25
最大 pV 值/MPa·m·s^{-1}		0.8
摩擦系数	干摩擦	0.13～0.18
	水润滑	0.11～0.16
工作温度/℃		-150～280
线膨胀系数/K^{-1}		19.5×10^{-6}
抗压强度/MPa		300
密度/g·cm^{-3}		7.1
硬度 HB		≥40
对偶件硬度 HB		≥180
对偶件粗糙度/μm		0.2～0.8

4）COB075 轴承材料　该产品以低碳钢为基体，表面烧结青铜合金，合金层内均匀分布有固体润滑剂。合金层表面可根据实际需要涂敷一层固体润滑膜，使产品具有较低的摩擦系数，较好的自润滑、耐磨损、抗咬合等性能。产品应用于高负载场合。其物理－力学性能见表 7.2-15。

表 7.2-15　COB075 轴承材料物理力学性能

性　　能		指标数据
最大承载力	静载/MPa	200
	动载/MPa	80
最大线速度/m·s^{-1}		0.5
最大 pV 值/MPa·m·s^{-1}		1.0
摩擦系数	干摩擦	0.11～0.16
	水润滑	0.10～0.13
工作温度/℃		-150～200
线膨胀系数/K^{-1}		13×10^{-6}
抗压强度/MPa		300
密度/g·cm^{-3}		6.6
硬度 HB		≥40
对偶件硬度 HB		≥35
对偶件粗糙度/μm		0.2～0.8

5）COB077 轴承材料　该产品以低碳钢为基体，表面烧结青铜合金，合金层内均匀分布有大颗粒固体润滑剂。产品具有较低的摩擦系数，较好的自润滑、耐磨损、抗咬合等性能。产品应用于高负载、高温及无油润滑场合。其物理－力学性能见表 7.2-16。

表 7.2-16　COB077 轴承材料物理－力学性能

性　能	指标数据
最大承载力（动载）/MPa	50
最大线速度/$m \cdot s^{-1}$	0.1
最高 pV 值/$MPa \cdot m \cdot s^{-1}$	1.05
最高使用温度/℃	250
摩擦系数	0.1～0.2
线胀系数/K^{-1}	18×10^{-6}

续表 7.2-16

性　能	指标数据
抗压强度/MPa	343
密度/$g \cdot cm^{-3}$	6.4
硬度 HRC	≥50
对偶件硬度 HRC	≥35
对偶件粗糙度/μm	0.2～0.8

编写：韩凤麟（中国机械通用零部件工业协会粉末冶金分会）
　　　张国强（嘉兴中达自润滑工业公司）

第3章 粉末冶金摩擦材料

1 摩擦材料基本知识

本节对摩擦材料共同的特性作一概括，在下一节分类介绍粉末冶金摩擦材料。

1.1 摩擦材料及相关问题

(1) 摩擦材料和摩擦制动器

根据原机械电子工业部于1991年制定并颁布的《JB/T 5071—1991摩擦材料术语》，“以提高摩擦磨损性能为目的，用于摩擦离合器与摩擦制动器的摩擦部分的材料”称为摩擦材料。

离合器是主、从动部分在同一轴线上传递扭矩和旋转运动时，在不停机状态下实现分离和接合的装置。安装在机械设备传动系统中的离合器通过操纵或自控进行离合，完成工作机起动、停止、换向、变速等工作。有的离合器还具有软起动、节能、吸收冲击能量、减缓振动、实现速度超越、防止逆转以及对传动系统的过载保护等功能。离合器根据接合方式、操纵方法和结构型式按表7.3-1分类。

表7.3-1 离合器的分类

按接合方式分类	按操纵方法分类	按结构型式分类
啮合离合器	机械离合器	开/关方式
摩擦离合器	油压离合器	连续滑动方式
自控离合器	气压离合器	单一方向作用方式
	电磁离合器	转矩限制器 (又称安全离合器)

摩擦离合器的摩擦部件是由摩擦元件及其对偶元件组成的摩擦副。它可以在主、从动部分转速差较大的状态下接合，且接合时较平稳；但在接合过程中，摩擦副之间的相对滑动摩擦导致发热和磨损，且主、从动部分经过一段时间后才能同步运转；过载时，摩擦副打滑可起安全保护作用。

按摩擦离合器摩擦面形状分类，通常有圆盘式离合器、圆锥形离合器和鼓式离合器（见图7.3-1)。圆盘式离合器又有单盘离合器和多盘离合器之分，圆锥形离合器又分为单锥离合器和双锥离合器。

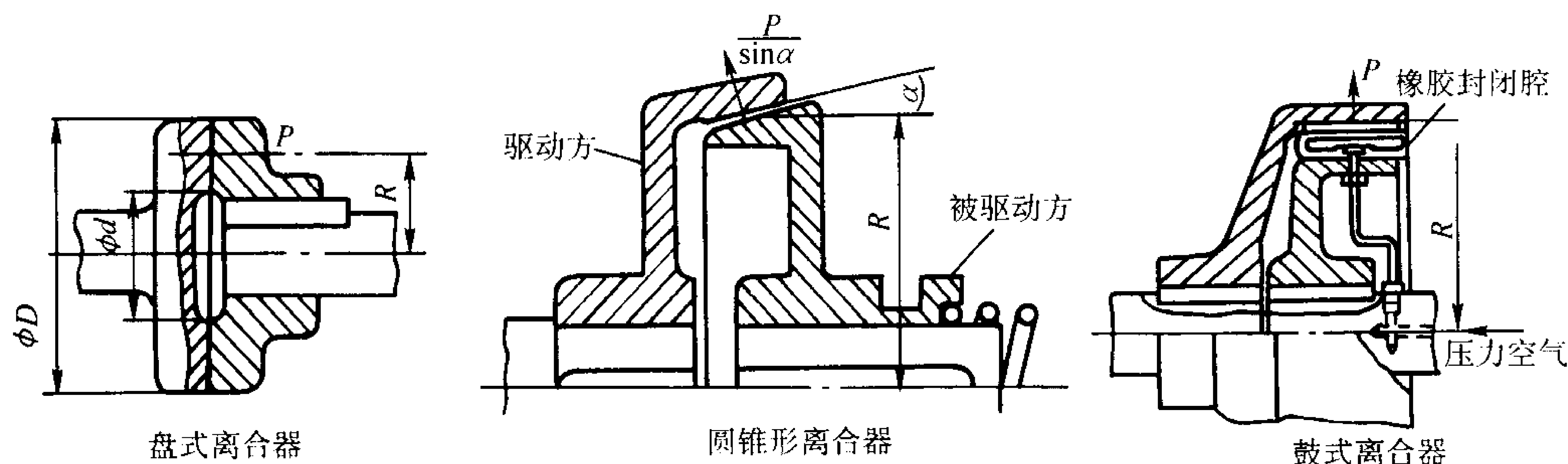


图7.3-1 摩擦离合器的类型

制动器是使运动中的机构或机器迅速减速、停止并保持停止状态的装置；有时也用来调节或限制机构或机器的运动速度。

根据工作原理制动器分为四类。

利用摩擦力制动的摩擦制动器，利用流体阻抗制动的制动器和电磁制动器。

根据摩擦制动器的摩擦面的形状，摩擦制动器分为：圆盘式制动器、鼓式制动器、带式制动器和铁道车辆用闸块式制动器（图7.3-2)。

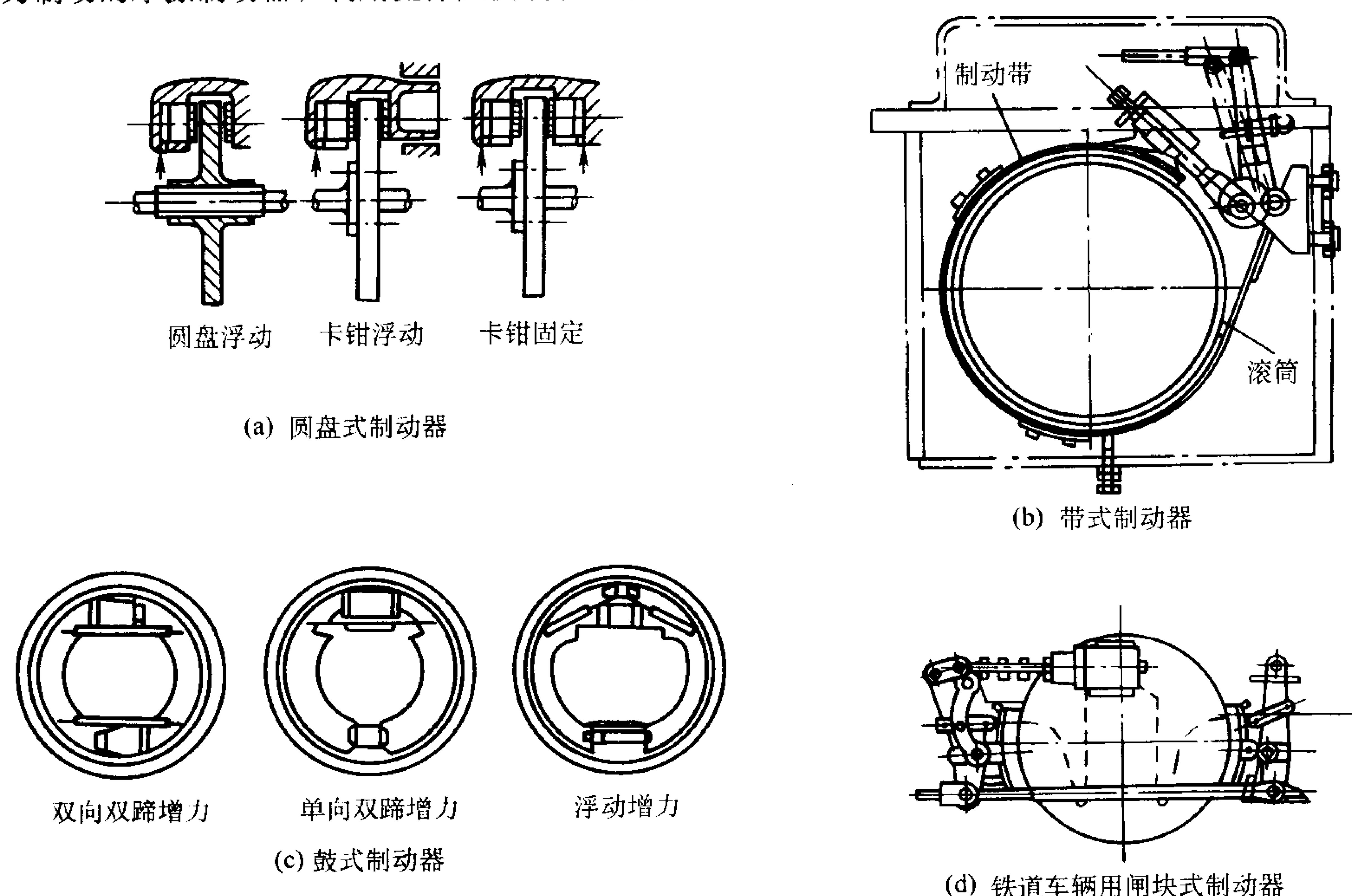


图7.3-2 摩擦制动器的种类

综上所述，摩擦材料是指积极利用其摩擦特性，用于摩擦离合器和摩擦制动器中，实现动力的传递、阻断、运动物体的减速、停止等行为所用的材料。根据使用的环镜，可分为接触摩擦面上没有添加润滑油的干式摩擦材料和添加了润滑油的湿式摩擦材料。

(2) 摩擦和摩擦力

两个相互接触的物体在外力作用下发生相对运动或有相对运动趋势时产生摩擦。在接触面间产生切向运动阻力，这种阻力称摩擦力，其方向始终与运动方向相反。摩擦运动有“滑动”和“滚动”两种，根据摩擦材料的定义，这里只限定讨论“滑动摩擦”。当物体在外力作用下对另一物体有相对运动趋势，但处于静止临界状态时的摩擦称静摩擦；当有相对运动时的摩擦称动摩擦。如图 7.3-3 所示，对与接触面垂直的力 P（垂直负荷）和与接触面平行施加作用力 F，当 F 较小时，接触面表现出的摩擦力 F' 与外力相抵消，物体并没有滑动。物体开始滑动前的摩擦力称为静摩擦力。

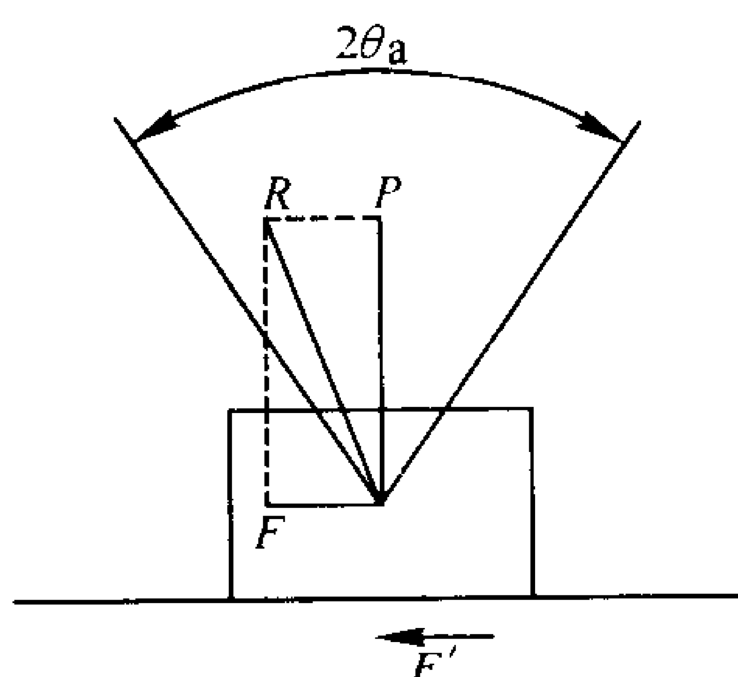


图 7.3-3 滑动摩擦力

$$F' \leqslant \mu_s P \tag{7.3-1}$$

式中，μ_s 为静摩擦系数。

当 F 比 $\mu_s P$ 大时，物体开始滑动，滑动时接触面之间也有摩擦力在作用，这种作用力称为动摩擦力。

$$F' \leqslant \mu_d P \tag{7.3-2}$$

式中，μ_d 为动摩擦系数。

μ_s 和 μ_d 均量纲为 1，一般情况下，$\mu_s > \mu_d$。摩擦系数随接触材料的种类、接触面之间存在的膜的种类和状态变化而变化。特别在润滑状态下，受润滑材料的种类和数量、表面微观形状、表面压力、滑动速度、温度等影响。P 和 F 的合力用 R 表示时，R 和法线形成角 θ 的关系用下式表示。

$$\tan\theta_s \leqslant \mu_s \tag{7.3-3}$$

此时，R 无论多大，物体也不会滑动。与此界限相关的 θ_s 称为静摩擦角，用下式表示。

$$\theta_s = \mathrm{arc\ tan}\mu_s \tag{7.3-4}$$

摩擦力的产生机理有机械啮合理论、分子作用理论和分子机械理论。目前普遍接受的认识是：摩擦的物理起因非常复杂，不能用简单的理论进行解释，而需要作精确的试验和详细的物理分析。一般认为摩擦力既来自于摩擦副表面凹凸微区的机械互嵌作用，又来自于摩擦时变形过程的粘附作用。这种摩擦“二重性的分子机械理论”已被公认为一种综合的摩擦理论。通常摩擦力是在一定条件下，通过仪器测定并通过计算获得，而不能通过一定的公式求出。

(3) 摩擦扭矩

动力传输轴作用扭转力矩和旋转物体回转轴的旋转力矩称为扭矩。摩擦扭矩表示离合器利用摩擦传递动力的能力或制动器制动的能力。

圆盘式离合器、制动器产生摩擦扭矩的公式如下：

$$M = \mu PR_m Z = \mu pA_1 R_m Z \tag{7.3-5}$$

式中，M 为摩擦扭矩，N·m；μ 为摩擦系数；P 为轴向压力，N；p 为单位面积承受的压力 P/A_1，N/m²；R_m 为摩擦面的有效平均半径，m；A_1 为摩擦面一面的面积，m²；Z 为摩擦面数。

一般情况，

$$R_m = 1/2\ (r_0 + r_1) \tag{7.3-6}$$

式中，r_0 为摩擦面的最大半径，m；r_1 为摩擦面的最小半径，m。

由上式看出，传递相等的扭矩时，半径小的摩擦面产品需要面压和摩擦面数增加；大半径的摩擦面产品需要面压和摩擦面数减少。

(4) 摩擦能量

摩擦装置因摩擦副产生滑动摩擦而做功，这种做功的运动能量称摩擦能量。摩擦离合器和摩擦制动器摩擦副接合时，摩擦副产生滑动摩擦，摩擦材料做功，这种功转变成热能，摩擦热使摩擦副温度升高，在干式工况下，热量向周围的机械零件传导，向空气中散热；在湿式工况下，摩擦热由冷却润滑油带走。这种吸收能量的能力由摩擦副材料及散热条件决定。

图 7.3-4 为摩擦材料的能量吸收界限图。图中 e 为单位面积吸收的能量（J/cm²），ε 为单位面积吸收的功率（W/cm²）。

能量计算公式如下：

$$E = 1/2 mV_o^2 \tag{7.3-7}$$

$$E = I\ (\omega_1 - \omega_2)^2 \tag{7.3-8}$$

式中，m 为质量，kg；V_o 为速度，m·s⁻¹；I 为转动惯量，kg·m²；ω_1 为初始回转角速度，rad/s；ω_2 为终止回转角速度，rad/s。

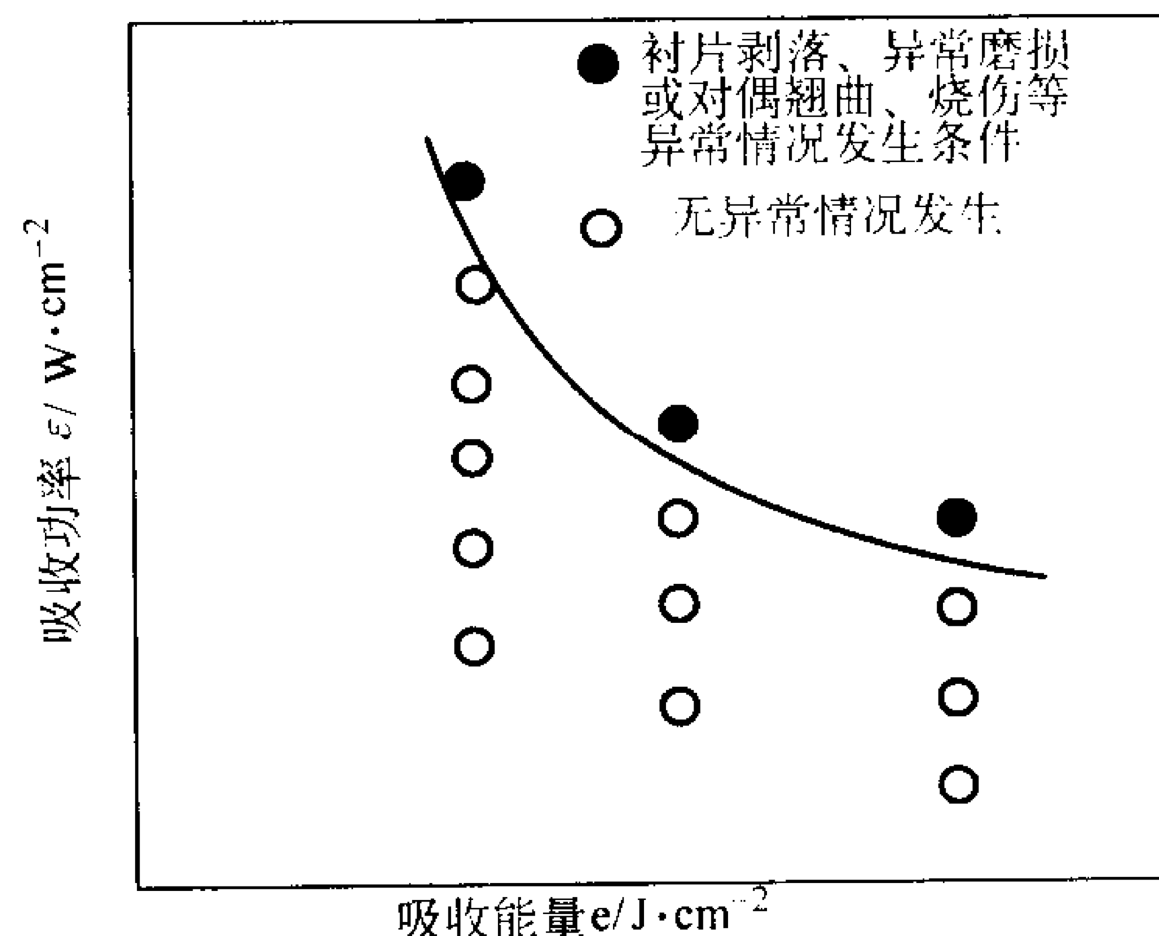


图 7.3-4 摩擦材料的能量吸收界限示意图

摩擦元件单位面积吸收能量由下式求得：

$$e = E/\ (A_1 Z) \tag{7.3-9}$$

摩擦元件单位面积吸收功率为：

$$\varepsilon = e/t \tag{7.3-10}$$

式中，t 为滑摩时间，s。

假如要计算车辆制动时制动器吸收的滑摩总能量，只要把车辆质量和车速代入式（7.3-7）即可求得。

(5) 磨损

不论摩擦离合器还是摩擦制动器都靠接触面的滑动来实现摩擦材料的功能，摩擦接触面相互摩擦做功也伴随着摩擦面质量降低，这就是磨损。产生磨损的机理见表 7.3-2。

总之，若把固体表面的接触作为微小的实际接触点的集合来看，磨损就归结为各个微小接触点的变形和破坏。

磨损的大小受材料的种类、表面状态、使用环境（干、湿的区别、摩擦面温度、湿式场合使用油的种类等）等因素影响，特别是干、湿不同，磨损差别很大。湿式工况是干式的 1/100。

表 7.3-2　磨损机理

粘着磨损	摩擦副硬度软的一方粘附到硬的一方产生的磨损
磨料磨损	摩擦面表面突起或硬介质磨削为主的磨损
剥层磨损	反复摩擦，表面层连续流动形成薄片状磨损薄片的磨损
疲劳磨损	交变应力产生疲劳，粒子从摩擦面脱落的磨损
腐蚀磨损	气体或液体对摩擦面产生化学反应引起的磨损

磨损量的表示方法很多，一般用单位摩擦功的磨损量或比磨损量来表示。

$$w = W/Q \qquad (7.3\text{-}11)$$

式中，w 为磨损率，cm^3/J 或 g/J；W 为磨损体积，cm^3，或磨损重量，g；Q 为摩擦功，J。

$$W_s = W/Pl \qquad (7.3\text{-}12)$$

式中，W_s 为比磨损量，cm^3/J；W，磨损体积 cm^3；P 为接触面间的垂直力，N；l 为摩擦距离，m。

(6) 摩擦材料的技术要求

摩擦材料一般要求具有下列性能。

1) 足够高的摩擦系数和摩擦稳定性　对于干式摩擦副，摩擦系数应保证按名义摩擦面积与压力计算出的摩擦力。实践表明，要想制造出有效且紧凑的盘式、鼓式或带式刹车装置，摩擦副的名义平均摩擦系数最好是 0.3～0.4。在某些场合下，规定最小摩擦系数值为 0.22～0.25。实际上对于所有摩擦副都规定了最大摩擦系数值的极限，粉末冶金摩擦材料－铸铁（钢）摩擦副，其极限一般发生在刹车循环末期。

无论是在制动过程中还是在摩擦副的有效使用期间，摩擦系数的波动范围都不应超过名义平均值的 ±15%。

摩擦系数的稳定性很重要，即使是在湿气、油及其他物质混入的场合，也要保证摩擦系数稳定。在刹车循环末期，摩擦系数值应不小于平均值。湿式摩擦副的摩擦系数不得小于 0.05。名义动摩擦系数值应为 0.07～0.10；在工作过程和整个有效使用期间，在滑动速度和压力经常变化的情况下，摩擦系数的变化不应超过 ±20%。

摩擦副的平均动摩擦系数值与静摩擦系数间的差别不能太大。摩擦副的动摩擦系数为 0.05～0.06 时，静摩擦系数值不应大于 0.10～0.12；动摩擦系数值为 0.08～0.10 时，静摩擦系数值不应大于 0.2。

2) 摩擦热稳定性高　摩擦热稳定性是指摩擦副中的摩擦零件和对偶在整个工作温度范围内保持名义摩擦系数值和规定的磨损值的能力。一般摩擦装置对材料摩擦热稳定性的要求见表 7.3-3。

表 7.3-3　对材料摩擦热稳定性的要求

载荷状态		轻负荷	中负荷	重负荷
保持使用性能的温度/℃	短时间	200	400	1 100
	长时间	150	250	400

3) 良好抗黏结性能　摩擦材料要承受频繁的热冲击，在某些条件下会发生摩擦副的黏结，影响摩擦系数的稳定性，导致摩擦表面剥落、擦伤、焊结及其它灾难性破坏。所以摩擦材料必须具有抗黏结性能，才能保证机器或机构运转平稳而没有振动。

4) 高耐磨性能　摩擦部件耐磨性水平是根据摩擦部件结构、工作条件和机器的技术经济要求而定。

干摩擦时，摩擦副的耐磨性可以根据比线性磨损来评价，也可以根据单位吸收功所磨耗的体积来评定。干摩擦耐磨性能水平见表 7.3-4。湿摩擦耐磨性能水平见表 7.3-5。

表 7.3-4　干摩擦耐磨性能水平

分类	轻负荷	中负荷	重负荷
线性磨损/mm	制动 1 000 次磨损 0.01～0.02	制动 1 000 次磨损 ≤0.04	制动一次磨损 0.007～0.01
单位能量负荷所磨耗的体积 /$cm^3 \cdot J^{-1}$	$<5\times10^{-8}$	$<5\times10^{-7}$	3×10^{-6}

表 7.3-5　湿摩擦耐磨性能水平

分类	中、小负荷	高负荷
线性磨损 /mm·次$^{-1}$	0.001～0.002	0.002～0.003
单位能量负荷所磨耗的体积 /$cm^3 \cdot J^{-1}$	1.0×10^{-8}	1.6×10^{-8}

摩擦片的磨损除了取决于滑动时间，或者热负荷，还取决于使用的摩擦材料及对偶的性质。当每一次接合产生的温度热冲击不超过许用极限时，磨损是微小的。湿式工况时，摩擦副有油冷却，所以比干式磨损小得多。干式工况时，通过结构措施（离合器结构、安装情况、外部通风）能承受较高热负荷，因此能提高耐磨性。

5) 良好的磨合性能　摩擦材料快速磨合也是一项重要性能。固体表面不论加工得如何精细，总有波纹度和微粗糙度，故摩擦时固体表面的接触总是在个别接触点。在实际摩擦条件下，直到摩擦副表面建立起给定条件下所特有的、影响到使用性能的微观几何表面以前，接触点的总面积总是在不断变化，表面的波纹度和粗糙度也在不断地改变。摩擦副的表面从工艺性形貌转变为运转性形貌的时间就是摩擦副的磨合期。这期间的特征是实际接触面积增大，摩擦力矩增大，与此同时，温度从最高温度减低到某一稳定的平衡温度，在摩擦区形成具有稳定摩擦系数和耐磨性的摩擦工作层。摩擦材料必须具有良好的磨合性能。经实践，重负载刹车 5～7 次，中等负载的摩擦副工作 500～700 个循环，在油中工作的摩擦副工作达 1 000 个循环之后，摩擦力矩变化都不应超过 ±20%，目测摩擦副接触面积达名义摩擦面积的 80% 以上，而且摩擦表面应光滑而无擦伤。

6) 热物理性能　无论是干式还是湿式摩擦，绝大多数摩擦副摩擦时都要受到巨大的热脉冲，在表面层中产生较大的温度梯度和热应力，引起材料的热疲劳和热变形。所以要求材料具有良好的抗热疲劳性能、高的导热性、大的热容量和尽可能小的膨胀系数。摩擦区的热力场有利于摩擦表面形成性能满意的工作层。

7) 具有足够高的力学强度　为了保证摩擦零件在离心力、剪切力、刹车压应力及安装使用过程中可能产生的其它应力的作用下，不发生破碎，摩擦材料必须具有足够高的力学强度。

在极限体积温度下，摩擦材料的抗剪强度极限不得小于 25 MPa。在使用过程中，摩擦材料不得产生开裂、分层，不得与钢背或钢芯板剥离，不得有深裂纹、剥落及损坏摩擦装置正常工作的其他损坏。此外，要求摩擦材料不得严重损伤对偶件。

8) 制动过程中与制动后，摩擦材料与磨损产物不应燃烧、冒烟及产生难闻气味

摩擦材料应能在相应的气候条件下工作，长期处于－60～150℃下和潮湿气氛中，具有足够的抗腐蚀性，并且不会

引起与其连接的零件的腐蚀。

9）啮合与滑动平稳，无啸叫声，周期性过载后，摩擦副能迅速恢复稳定工作状态

除上述要求外，有时对摩擦材料还提出补充要求，如良好的切削性、铆合能力，在真空或可控气体介质中工作的适宜性等。

不同摩擦副的工作条件是不同的，但在所有场合，都必须满足3项基本要求，即摩擦面不得咬死，具有规定的摩擦系数值和必要的耐磨性。含有多个对摩擦性能起作用的组分的复合材料，才能满足这些综合要求，因此，通常摩擦材料的成分很复杂。

（7）试验方法

评价摩擦材料的摩擦磨损性能的试验方法一般有：①小样实验室摩擦磨损性能试验，评价摩擦制度（温度、压力）对材料的摩擦系数及磨损的影响；②台架试验，确定各种结构参数对材料摩擦性能的影响；③装机现场试验，确定整个机构的可靠性和使用寿命。小样试验的定速试验机见图7.3-5，进行实样试验的惯性试验台见图7.3-6。

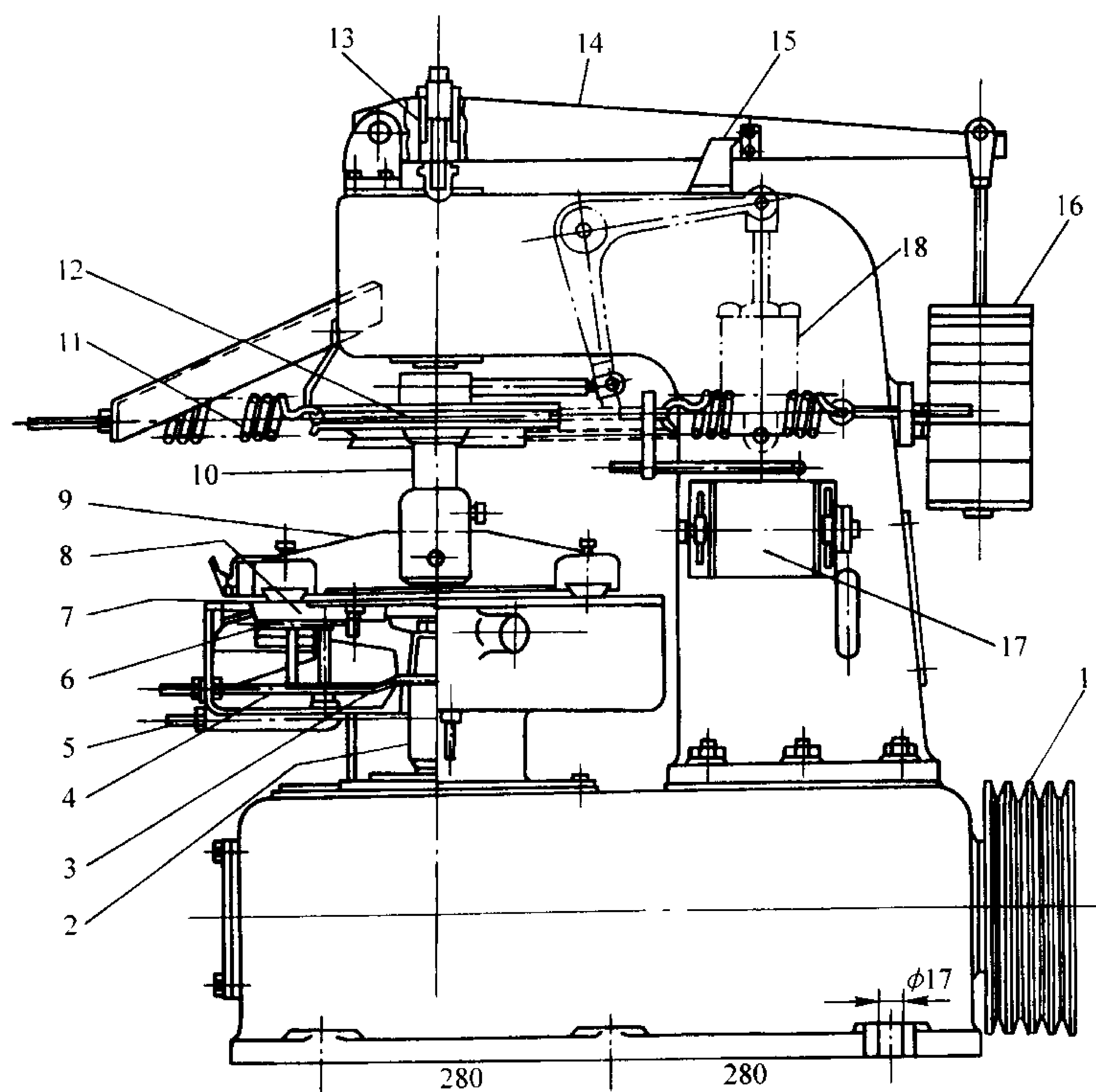


图7.3-5 定速式摩擦试验机（JIS D 4411）

1—皮带轮； 2—回转轴； 3—轴冷却水喷嘴； 4—冷却水喷嘴（微调）； 5—冷却水喷嘴（粗调）； 6—辅助加热装置； 7—试验片； 8—摩擦片； 9—试验片支撑杆； 10—加压轴； 11—摩擦力测定弹簧； 12—滑轮； 13—杠杆水平调整装置； 14—荷重杠杆； 15—杠杆水平指示器； 16—荷重砝码； 17—摩擦力记录卷筒； 18—油压减振器

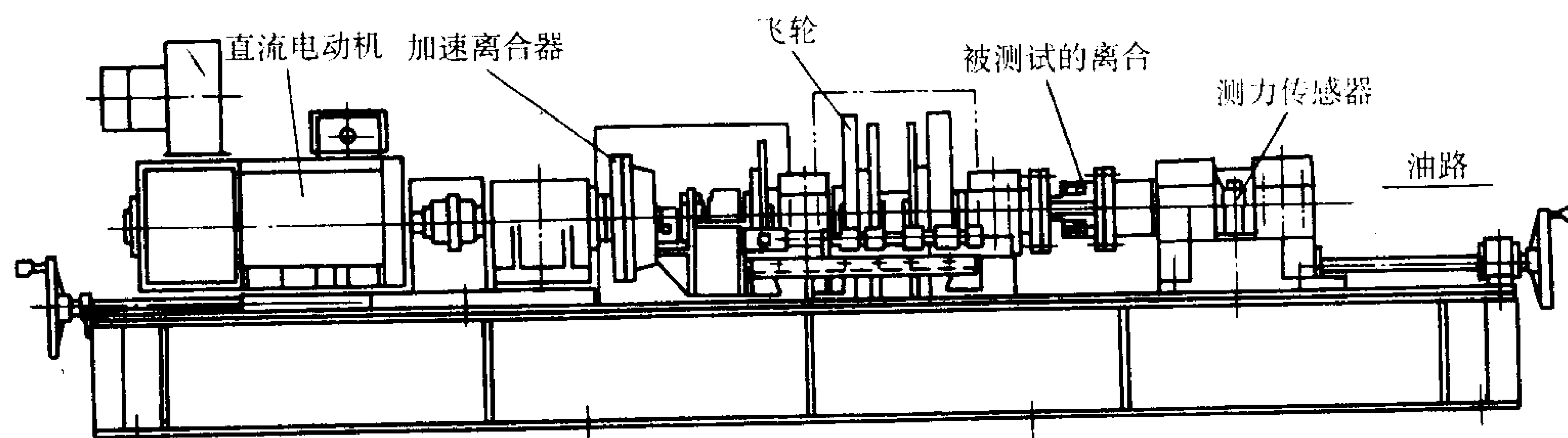


图7.3-6 惯性式摩擦试验台

惯量：8～1 470 N·m·s^{-1}；最高转速：1 600～5 000 r/min；测量最大扭矩：980～19 600 N·m

1.2 摩擦材料种类

摩擦制动器、离合器广泛应用于工业机械、铁道车辆、飞机和汽车中。这些摩擦制动器、离合器所用的摩擦材料制品分别称为制动衬面和离合器面片。摩擦材料分为有机材料和无机材料，具体分类见图7.3-7。

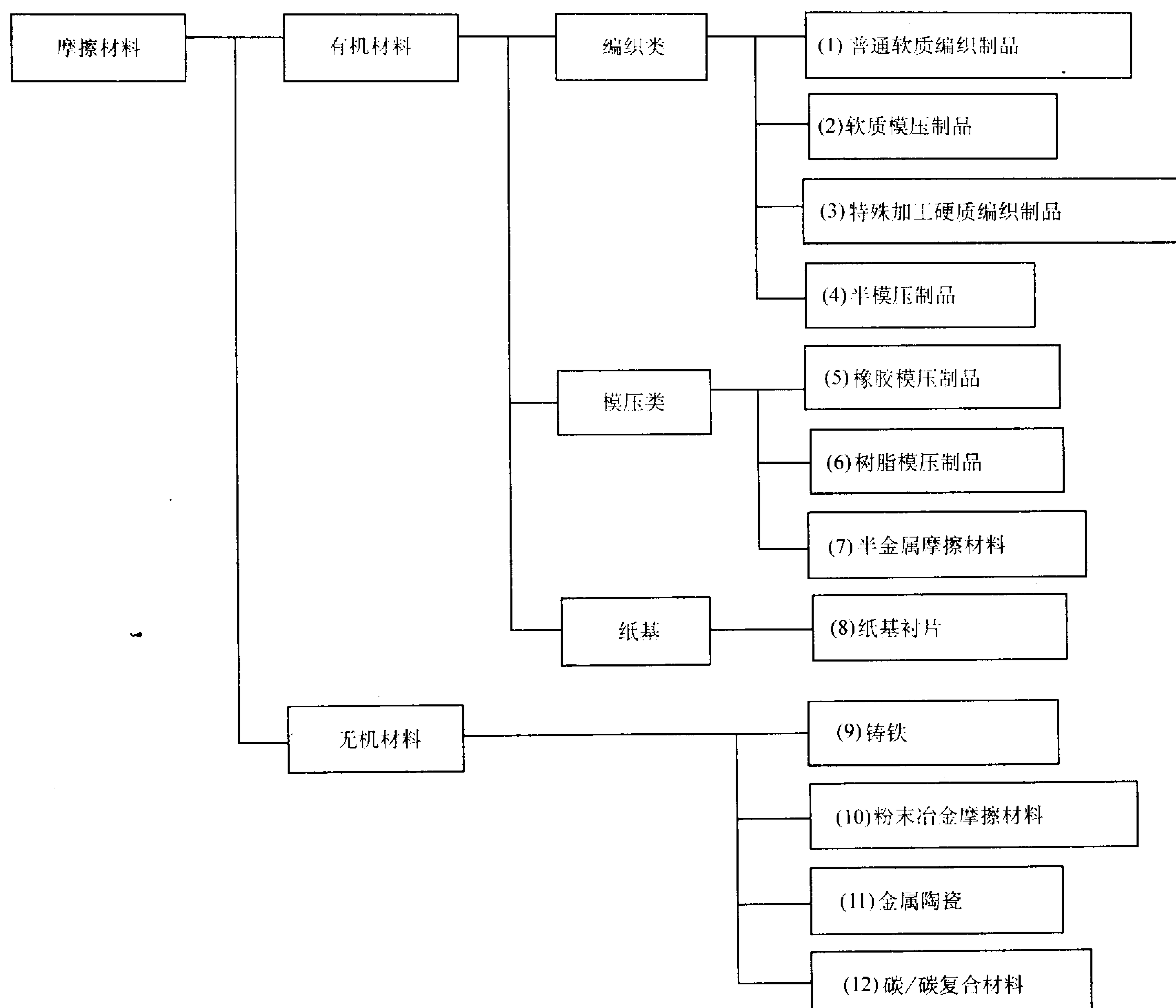


图 7.3-7　摩擦材料分类

1.3　各种摩擦材料说明

1）普通软质编织制品　以黄铜丝为中心，用石棉纤维编织的石棉布，或不含石棉的织物在合成树脂、软化剂中浸泡，成形后常温下硬化而成制品（未经热压和硫化）。

制品强度适中，柔软，摩擦系数高。应用于吊车等工业用手闸。

2）软质模压制品　橡胶模压制品在硬化过程中停止硬化，经半硫化处理而成，比橡胶模压制品柔软。

3）特殊加工硬化编织制品　用石棉纤维或其他纤维编织布在热硬树脂中浸泡，经热压及硫化处理制成。

制品摩擦系数高，应用于汽车鼓式制动器、离合器等，其缺点是不耐磨，成本高。

4）半模压制品　将网络状的石棉布在树脂中浸透与橡胶模压片交替层状重叠制成。

制品具有介于橡胶模压制品和特殊加工硬化编织制品之间的性质。

5）橡胶模压制品　以短纤维的石棉为主，与其他填充材料（无机粉末）、橡胶（天然或人造或两者）混合，加压成形制成。它曾经是模压制品的主导产品，但因稳定性差，产量少。

6）树脂模压制品　用热硬化树脂做黏结剂，石棉、有机及无机粉末作填充料，经混合、加热、加压成形生产。

制品性能优越，最早应用于汽车和工业机械，也广泛用于铁道车辆。

石棉摩擦材料制品中的石棉，有报道称其对人体有有害影响，现在推广使用不含石棉的摩擦材料制品。无石棉摩擦材料制品的增强纤维有芳纶纤维（以凯夫拉纤维、特华纶为代表）、碳纤维、陶瓷纤维、金属纤维等。这些基材中，单一某种纤维不能满足制动器性能要求，需要多种纤维并用。

汽车盘式制动块广泛采用树脂模压制造。

7）半金属　半金属材料是指在树脂模压制品中加入大量金属粉末（或金属纤维）并以石墨填充经热压成形的材料。该材料热稳定性、耐磨性优越，主要用于制造高负荷要求的卡车盘式制动块。

8）纸基材料　采用纤维素等有机材料和玻璃等无机材料及各种填充材料造纸，使用耐热树脂作黏结剂固结而成。纸基材料主要用于湿式工况。

9）铸铁　主要用于铁道车辆踏板制动器，其缺点是摩擦系数低，磨损率大，但由于湿润时摩擦系数稳定，对应车轮的冲突小，并且价格低廉，至今仍被广泛使用。

10）粉末冶金摩擦材料　以铜粉或铁粉为主要原料，与其他金属（锡、锌）和非金属（石墨等）粉末混合，通过粉末冶金方法烧结而成的材料。干式用途情况下，热稳定性比有机摩擦材料高，高温下性能变化小，恶劣条件磨损也小，衰减性良好。

日本普遍应用于新干线、工程机械等高负荷用摩擦材料，由于衰减性小，也用于制造摩托车盘式制动块。

其次是用于湿式工况，由于热稳定性高、热传导性好，所以抗黏结，高温下强度高、耐磨损。与芯板采用冶金连接，粘贴强度高、可靠性强。最初用于工程机械、农业机械、船舶、工业机械中的高负荷、严酷环境下，勿需维护的变速传动装置、转向器，现扩大到了离合器和制动器。

11）金属陶瓷　由陶瓷粉末和金属粉末烧结而成。热稳定性卓越，用作飞机着陆用制动衬面。

12）碳/碳复合材料　碳/碳复合材料是以碳纤维为基体材料，粘结剂也经过碳化处理。碳/碳复合材料的制造方法大致分为：①树脂含浸碳化法，②CVD 法（化学气相沉积法）。此外，为提高高温下耐氧化性，进行陶瓷（碳化硅等）涂覆、耐热涂料覆面。

碳/碳复合材料是热稳定性、耐磨性、导电性、比强度、比弹性率等诸多特性兼备的特殊材料，因价格昂贵，用途限定在特殊领域范围内。主要用于飞机着陆用制动衬片（波音747-400、767-300，大型客机310、320）。汽车、摩托车的赛车也有部分使用该材料。

2　粉末冶金摩擦材料的分类、组成、制造方法及性能

2.1　发展史

1929年，施瓦尔茨科普夫首先提出用粉末冶金原理制造铜基粉末冶金摩擦材料。

1932年美国通用金属粉末公司组织生产了铜基粉末冶金离合器片，摩擦片以钮扣状机械联结在支承金属盘的两面，航空工业是粉末冶金摩擦片的第一个用户。

1950年以前，粉末冶金摩擦材料大部分用于干摩擦条件下。从1950年开始粉末冶金摩擦材料在汽车自动变速器中得到应用。在润滑条件下工作摩擦系数降低，摩擦部件结构复杂化，但寿命提高了很多，现在大约80%的摩擦零件均在油中工作。

1956年苏联研制了ΦMK-11重负荷制动用粉末冶金材料。1958年，苏联发展了新型粉末冶金铁基摩擦材料ΦMK-8。1963年苏联乌克兰科学院材料学问题研究所研制出MKB-50A烧结铁基材料。

20世纪60年代初期，我国开始研制铜基和铁基粉末冶金摩擦材料。1964年杭州粉末冶金研究所（现隶属杭州前进齿轮箱集团有限公司）开始生产粉末冶金摩擦材料，产品广泛用于船用齿轮箱、推土机、冲床离合器、机床电磁离合器、拖拉机、军工设备等。

2.2　分类

粉末冶金摩擦材料按基体材料类型主要有铁基和铜基，其次是铁-铜基、镍基和钨基。在这些材料中，起黏结作用并使材料具有结构强度的基体金属组元分别为铁、铜、铁-铜、镍和钨。

按工作介质分为油中工作的湿式摩擦材料和在空气中工作的干式摩擦材料。

按应用范围分为用于传动装置的离合器摩擦材料和用于制动器的制动摩擦材料。根据摩擦装置摩擦材料承受负荷大小分为轻负荷摩擦材料、中负荷摩擦材料、重负荷摩擦材料。

（1）铜基粉末冶金摩擦材料

基体成分以铜为主，添加锡、锌、铁、镍、磷等成分以在烧结过程中进行合金化，参与基体组成，并同时降低烧结温度，改善力学特性、热稳定性和摩擦特性；添加二氧化硅、氧化铝、氧化锆等金属氧化物及其它金属碳化物、金属氮化物作摩擦组元，提高摩擦系数；添加石墨、金属硫化物、氟化物、低熔点金属作为润滑组元，保护对偶，稳定摩擦系数。

湿式摩擦材料一般多由铜、锡、锌、石墨、二氧化硅等数种组元组成。干式摩擦材料，由于使用环境、使用条件广泛，组成组元也变得复杂。铜基粉末冶金摩擦材料的配方组成见表7.3-6。

表7.3-6　铜基粉末冶金摩擦材料的配方组成（质量分数）　%

基体组元			摩擦组元（摩擦调整剂）					润滑组元	
铜	锡	锌	莫来石	二氧化硅	铁	镍	钼	石墨	二硫化钼
40 ~ 80	3 ~ 10	3 ~ 10	3 ~ 10	1 ~ 5	2 ~ 8	0 ~ 2	0 ~ 5	5 ~ 25	1 ~ 5

（2）金属陶瓷

粉末冶金摩擦材料中，含较多陶瓷组元的材料称为金属陶瓷。因含大量高熔点的陶瓷组元，所以材料具有优越的热稳定性，然而陶瓷熔点高，硬度高，容易损坏对偶，所以需要精心选择陶瓷和对偶材料的材质，改善对对偶片的磨损。

金属陶瓷主要用于干式工况，如飞机和赛车制动器等高温场合。金属陶瓷配方组成见表7.3-7。

表7.3-7　金属陶瓷配方组成（质量分数）　%

基体组元			摩擦组元（摩擦调整剂）				润滑组元	
铜	锡	锌	铁	钼	二氧化硅	莫来石	石墨	其他
余	3 ~ 10	3 ~ 10	5 ~ 10	3 ~ 5	20 ~ 30		5 ~ 10	—

（3）铁基粉末冶金摩擦材料

基体成分以铁为主，摩擦组元、润滑组元与铜基粉末冶金摩擦材料相同。

铁基粉末冶金摩擦材料热稳定性比铜基粉末冶金摩擦材料高，它的严重缺点是与对偶（铸铁或钢）具有亲和性，容易产生粘着胶合，摩擦系数波动大、异常磨损、噪音等情况。为解决这些问题，要在基体组元和润滑组元上下工夫，配方组成有些复杂。

用途包括湿式和干式，特殊用途，如：利用铁的磁性用于电磁制动器和离合器等。铁基粉末冶金摩擦材料的配方组成见表7.3-8。

表7.3-8　铁基粉末冶金摩擦材料的配方组成（质量分数）　%

基体组元			摩擦组元（摩擦调整剂）			润滑组元	
铁	铜	磷	锰	莫来石	碳化硅类	石墨	二硫化钼
50 ~ 80	3 ~ 20	0.5 ~ 1	0 ~ 3	3 ~ 20	3 ~ 10	5 ~ 23	1 ~ 5

（4）铁-铜基粉末冶金摩擦材料

铁基粉末冶金摩擦材料和铜基粉末冶金摩擦材料各有缺点和优点，如铜及铜合金导热性能比铁及铁合金优良，抗氧化性能比铁好，与铁基对偶相容性小，故铜基摩擦副接合平稳，耐磨性好。铜基摩擦材料在高负荷条件下摩擦系数不够稳定，没有铁基摩擦材料耐高温，且铜的价格高。为了综合以上两种材料的优点，研制了铁—铜基摩擦材料。该材料在较宽的能量负荷范围内摩擦系数基本稳定；另一方面它比铜基摩擦材料价格低30%左右。

铁-铜基粉末冶金摩擦材料的配方组成特点是：铁和铜的含量各为50%左右，其他组元与铜基材料相同。铁-铜基粉末冶金摩擦材料中的铁若从铁素体形式存在，则材料性能欠佳，所以，制造工艺参数应选择恰当。

（5）镍基和钨基粉末冶金摩擦材料

为了满足重负荷和超重负荷的刹车制动条件，镍基和钨基粉末冶金摩擦材料已成功开发并应用于刹车机构中。如美国NASA所发表的镍基材料成分为：Ni47%～52%、石墨27.5%、MoSi 2%、Al_2O_3或富铝红柱石20%。日本开发的钨基摩擦材料成分为：W75%～85%、Co4%～7%、石墨6%～12%、其余为Fe或Cu。

2.3 材料组成

粉末冶金摩擦材料是一种含有金属和非金属的多组元假合金。在一定程度上可将这些组元分成3类。

(1) 基体组元

形成金属基体并促进形成一定的物理－力学性能的组元，这类组元具有金属属性，一般为金属（铜、铁、镍、钨）的合金。

粉末冶金摩擦材料的强度、耐摩性在很大程度上取决于基体的组织结构、物理和化学性质。金属基体应能固定摩擦组元和润滑组元的颗粒，防止摩擦滑动中纵向压弯或凹陷，保持形状，参与摩擦，具有适度的磨损，并把摩擦热传导出去。

材料密度增高时，基体强度跟着增高，但从摩擦磨损观点来看，并不一定强度越高越好。对强度低的材料，实际接触面积大，磨擦系数大，磨损小。在一定的密度条件下才能得到适合的强度。

在摩擦过程中，摩擦热会引起金属基体的物理－力学性能的变化。表面氧化时摩擦性能变化很大，甚至会发生与对偶黏结胶合的现象。为了强化和提高基体的耐磨性、耐热强度，改善摩擦表面的导热性，稳定摩擦性能，防止与对偶发生粘结，必须应用合金化基体，添加摩擦组元和润滑组元改善性能。

根据基体金属的热传导性好，不易生锈，热稳定性适中，制造上操作简单，对铁基对偶匹配性等多方面综合判断，铜基粉末冶金摩擦材料具有相当广泛的使用范围。

(2) 摩擦组元

二氧化硅、氧化铝、莫来石、氧化锆、碳化硅、氮化硅等硬质氧化物，碳化物，氮化物以及硬质金属称为摩擦组元，又称摩擦调整剂。

硬质组元能切削转移到对偶面上的堆积物和氧化物，保持对偶表面的清洁，稳定摩擦系数。切削对偶时，增加了摩擦滑动的阻力。基体中适当分布一定的硬质组元，尤其是在高温时，可防止基体流动，增强耐磨损性。

(3) 润滑组元

润滑组元，又称固体润滑剂。固体润滑剂中有的是非金属，有的是金属。非金属有：石墨、二硫化钼、二硫化钨、硫化亚铜、一些金属（铜、镍、铁、钴）的硫化物、氮化物、滑石和某些氧化物，铁基材料中还有硫酸钡、硫酸亚铁。金属有铅、铋、锑等低熔点金属。

石墨、二硫化钼等润滑组元具有晶体构造滑动面，在摩擦面形成薄膜；铅与低熔点金属，在摩擦过程中熔化，也可在摩擦面形成薄膜。这些薄膜都起着润滑作用，防止摩擦副粘结，稳定摩擦系数。石墨含量对粉末冶金铜－石墨材料的摩擦系数的影响见图7.3-8，对磨损率的影响见图7.3-9。

2.4 制造方法

粉末冶金摩擦制品的制造方法目前以“压制－烧结”技术最广泛，最古老。它首先把摩擦材料混合粉料压制成形，然后与钢芯板叠在一起加压烧结。杭州齿轮箱厂从奥地利引进的“喷撒技术”也用于生产铜基摩擦材料，其特点是：粉料不经过压制成形，把粉料直接撒烧在钢芯板上，即“松装烧结法”。下面分别介绍两种制造方法。

① 压制－烧结制造方法；

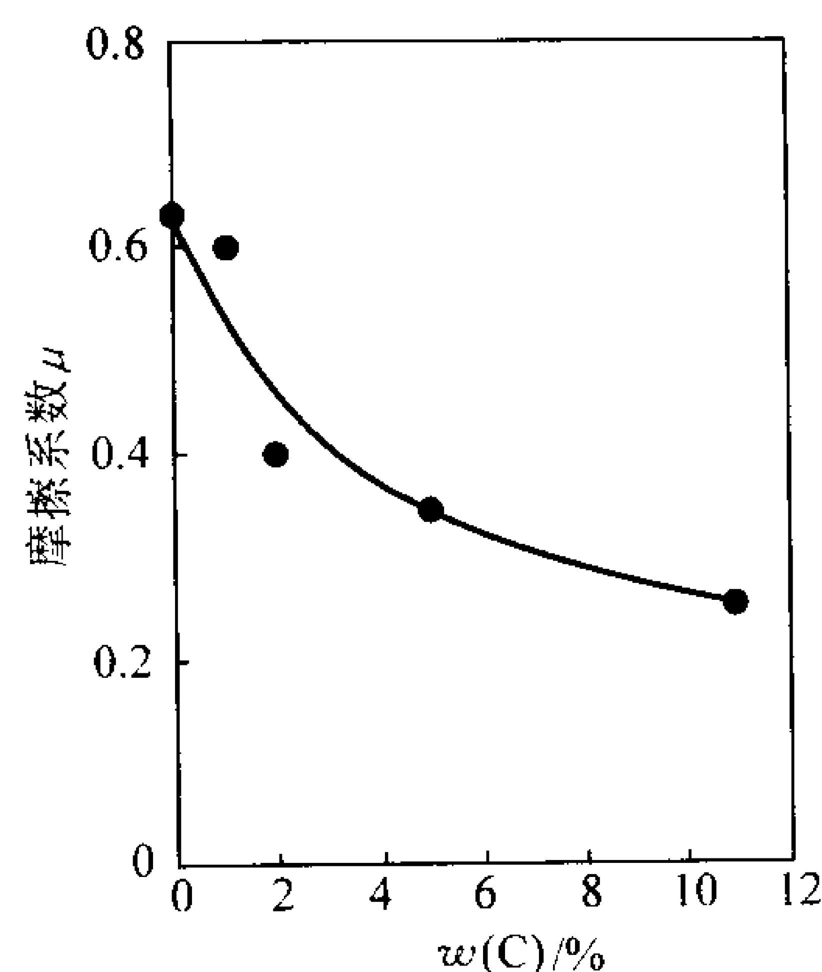


图7.3-8 粉末冶金铜－石墨材料与含0.75%C的钢摩擦副的摩擦系数

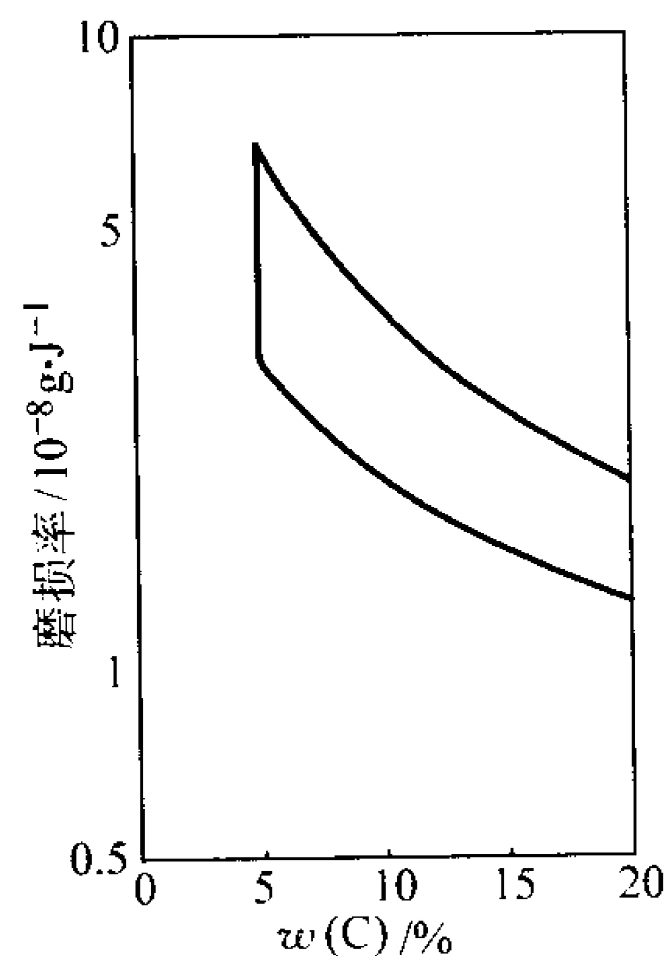


图7.3-9 粉末冶金铜－石墨材料的磨损率

② 喷撒技术制造粉末冶金铜基摩擦制品方法。

其工艺流程分别示意如图7.3-10和图7.3-11。

2.5 性能

(1) 粉末冶金摩擦材料特性

粉末冶金摩擦材料与有机摩擦材料相比具有下列特性。

1) 耐热，高负荷条件下摩擦系数稳定，衰减小，磨损小（图7.3-12）；

2) 有油或水存在时性能仍稳定（图7.3-13）；

3) 热传导性能好，能把摩擦副表面的摩擦热很快传导出去；

4) 受气候寒冷和炎热、大气湿度变化影响小；

5) 不用改变摩擦装置的设计即可代替其他类型的摩擦材料，可以减少工作时的能耗；

6) 成本较高，比重较大。

摩擦片油槽不同形式具有不同功能，如表7.3-9所示。

(2) 物理、力学、化学性质

与有机摩擦材料相比，粉末冶金摩擦材料力学强度高，抗冲击载荷，安全性高。同时，恶劣条件下也很少变质，具有并保持较高摩擦系数，摩擦元件的尺寸可以小一些。

1) 铜基粉末冶金摩擦材料的物理－力学性能

粉末冶金摩擦材料由于添加了大量石墨、陶瓷、润滑组元，摩擦材料本身的强度不高，因而要烧结在钢板上进行增强，以达到足够高的力学强度。

干式铜基粉末冶金摩擦材料物理－力学性能见表7.3-10。

湿式摩擦材料和干式相比，因为有供给和排出润滑油的孔隙，摩擦材料的强度更低一些。

湿式粉末冶金摩擦材料的物理－力学性能见表7.3-11。铜基粉末冶金摩擦材料的物理－力学性能与温度的关系见图7.3-14。

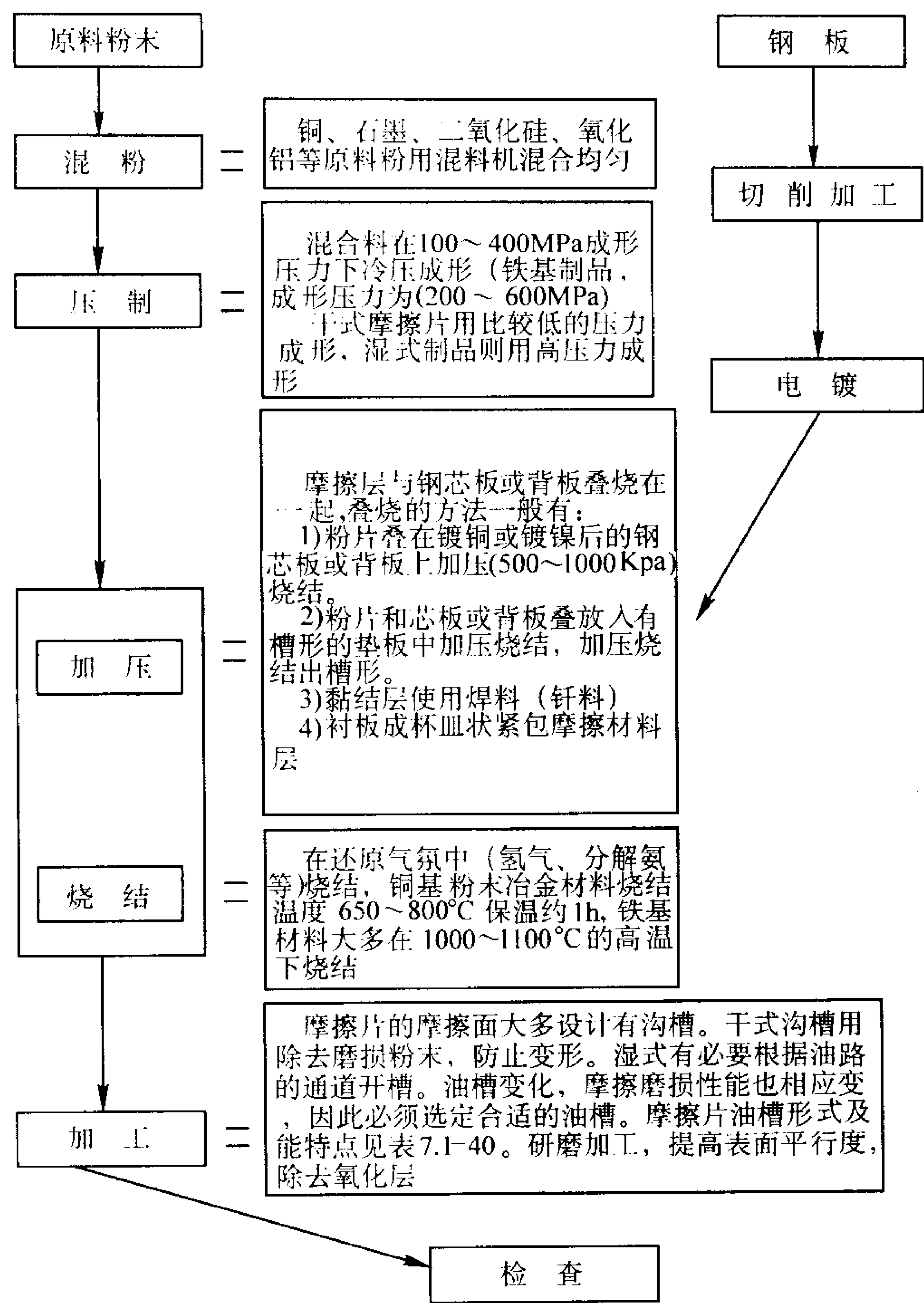


图 7.3-10 压制－烧结法制造摩擦片工艺流程

表 7.3-9 摩擦片油槽形式及其功能特点

油槽形式	功能特点	油槽形式	功能特点
螺旋槽	动摩擦系数高，冷却效果差，对耐磨性不利，适合于轻载荷离合器	方格槽	与螺旋槽径向槽组合近似
径向槽	冷却效果好，有利于减小磨损，产生油楔作用，动摩擦系数低	双圆弧槽	冷却净效果好，散热快，有利于磨屑排出，动摩擦系数低于螺旋槽，高于径向槽，相当两者组合，目前广泛应用于船用齿轮箱、工程变速箱
螺旋槽与径向槽组合	综合螺旋槽和径向槽的优点，摩擦系数高，冷却散热快，适合高负荷摩擦装置	菱形槽	与方格槽近似
螺旋槽与未通径向槽组合	冷却油由内径向槽引入，经一段螺旋槽冷却后，再由外径向槽排出，形成油囊强制冷却，冷却效果好，动摩擦系数高，油槽面积达 45%～60%，在履带车辆中广泛应用	辐射槽	冷却效果好，动摩擦系数低，减少爬行现象

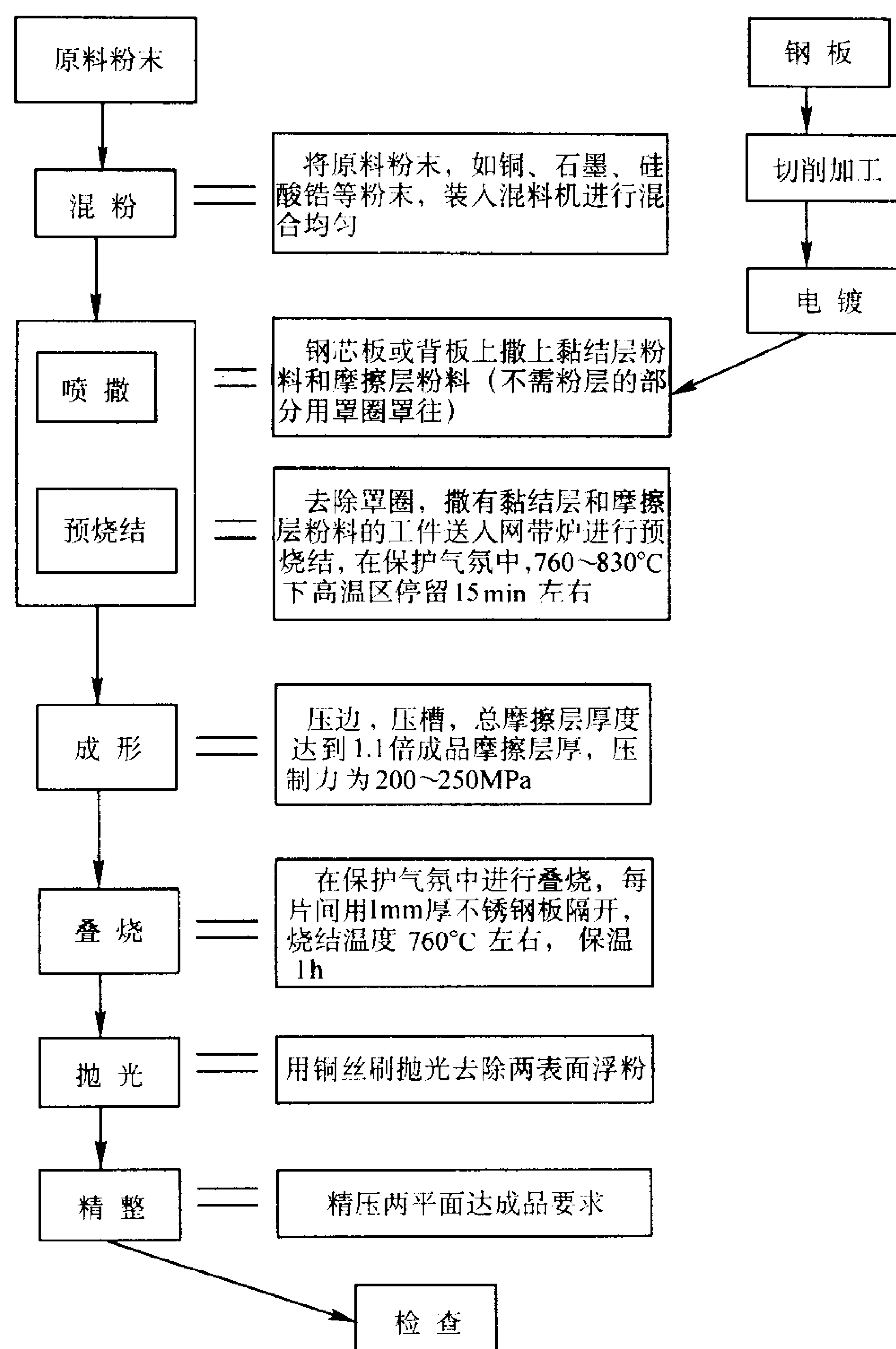


图 7.3-11 喷撒法制造摩擦片工艺流程

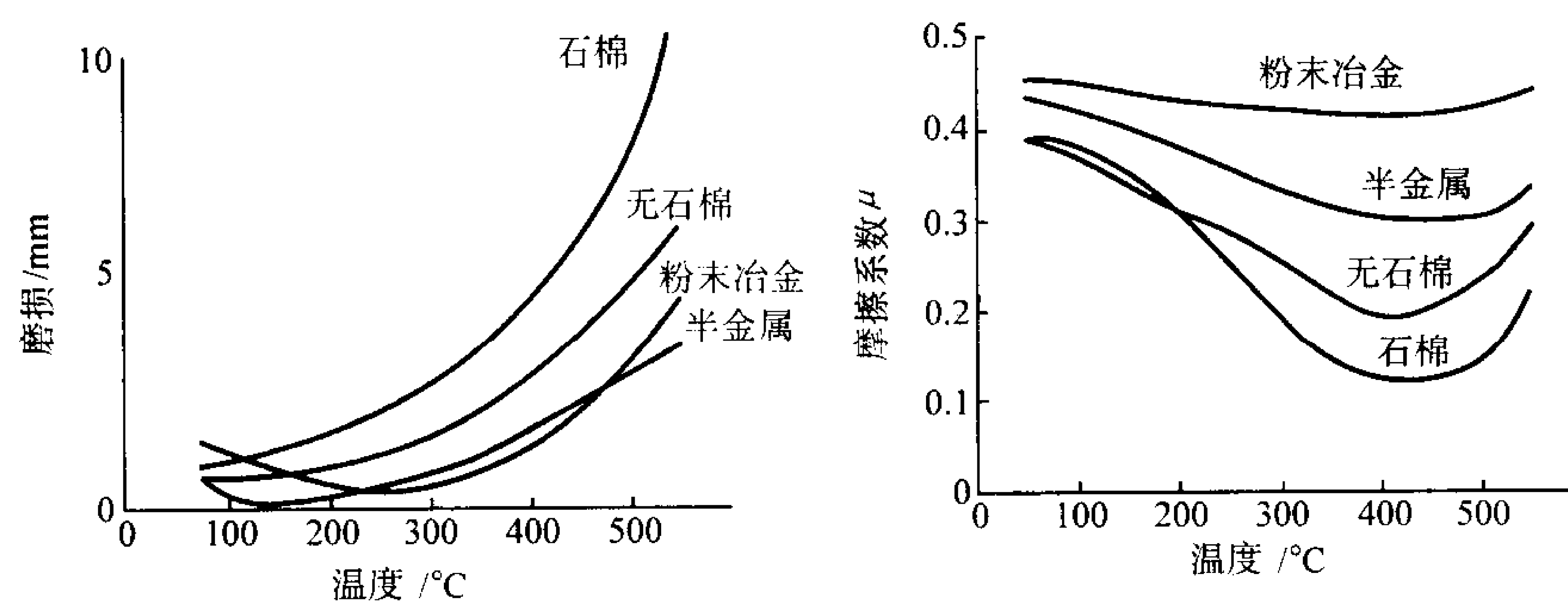


图 7.3-12 各种干式摩擦材料的摩擦特性

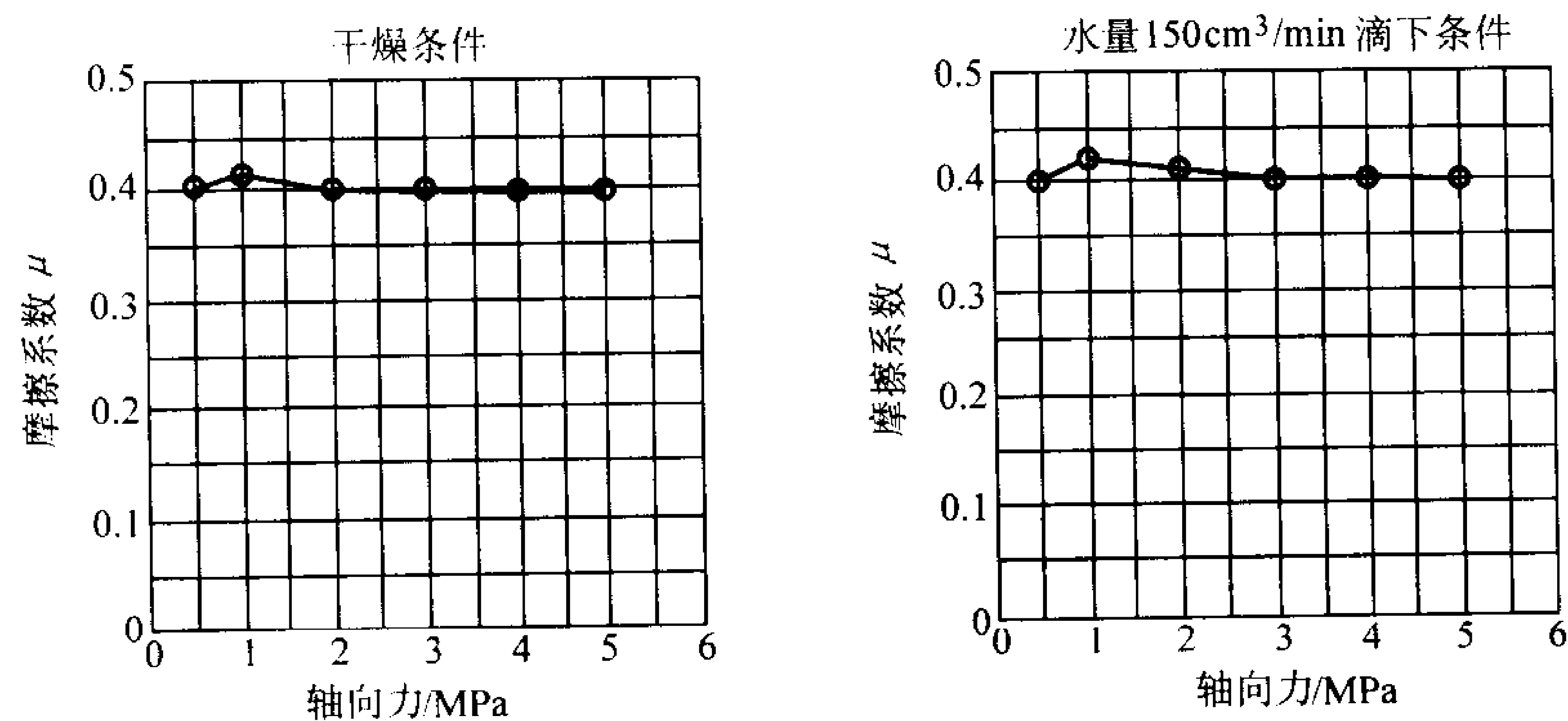


图 7.3-13 干式粉末冶金摩擦材料水衰减特性

表 7.3-10 干式铜基粉末冶金摩擦材料物理－力学性能

密度 /g·cm⁻³	洛氏硬度 HRL	抗拉强度 /MPa	抗弯强度 /MPa	抗压强度 /MPa	剪切力 /MPa	热传导率 /W·(m·K)⁻¹	线胀系数 /10⁻⁶K⁻¹	比热容 /J·(g·K)⁻¹
4.0～6.0	10～90	5～60	30～150	50～200	10～40	10～40	10～20	0.3～0.9

注：HRL的测定条件为，压头直径6.350 mm钢球，基准荷重98.1 N，试验荷重588 N。

表 7.3-11 湿式铜基粉末冶金摩擦材料的物理—力学性能

密度 /g·cm⁻³	洛氏硬度 HR15Y	抗拉强度 /MPa	抗弯强度 /MPa	热传导率 /W·(m·K)⁻¹	线胀系数 /10⁻⁶K⁻¹	比热容 /J·(g·K)⁻¹
3.5～5.5	30～80	1～10	20～50	10～50	10～20	0.3～0.9

注：HR15Y测定条件为，压头直径12.7 mm钢球或硬质合金球，基准荷重29.42 N，试验荷重147.1 N。

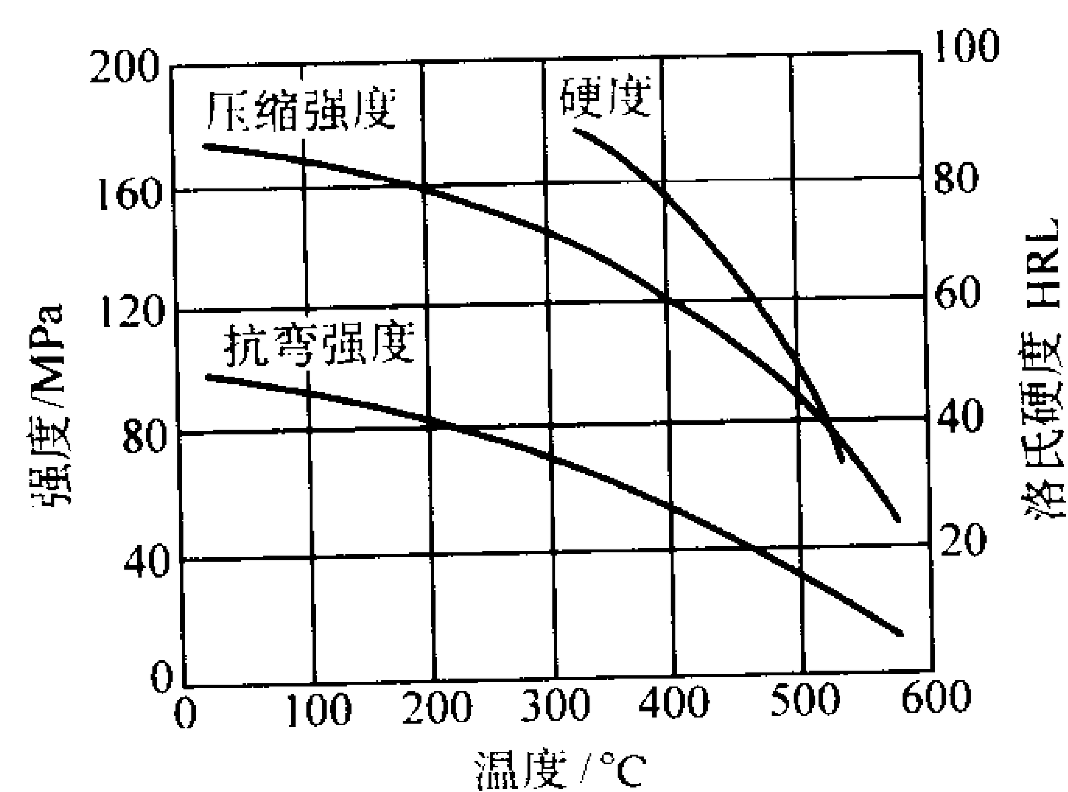


图 7.3-14 铜基粉末冶金摩擦材料物理－力学性能与温度的关系

2）化学性能　在油中使用不会变质，耐磨损，湿式离合器还能作为制动器使用。

（3）影响粉末冶金摩擦材料摩擦磨损特性的因素

影响粉末冶金摩擦材料摩擦磨损特性的因素有：滑动速度、压力及工作温度。

1）滑动速度　摩擦系数和速度的关系：滑动速度增大，摩擦系数下降（表面材料强度降低）；当滑动速度加速到一定值后，产生黏着磨损，磨损加大，摩擦系数增大（图7.3-15）。

2）压力　随着压力增大，摩擦系数呈下降趋势（图7.3-16）。在许用压力范围内，压力增加，磨损率不增加；当超过许用压力范围时，随压力增加，磨损急剧增加。压力许用范围随滑动速度增高而下降。超过许用压力范围时出现粘着磨损，磨损加剧（图7.3-17）。

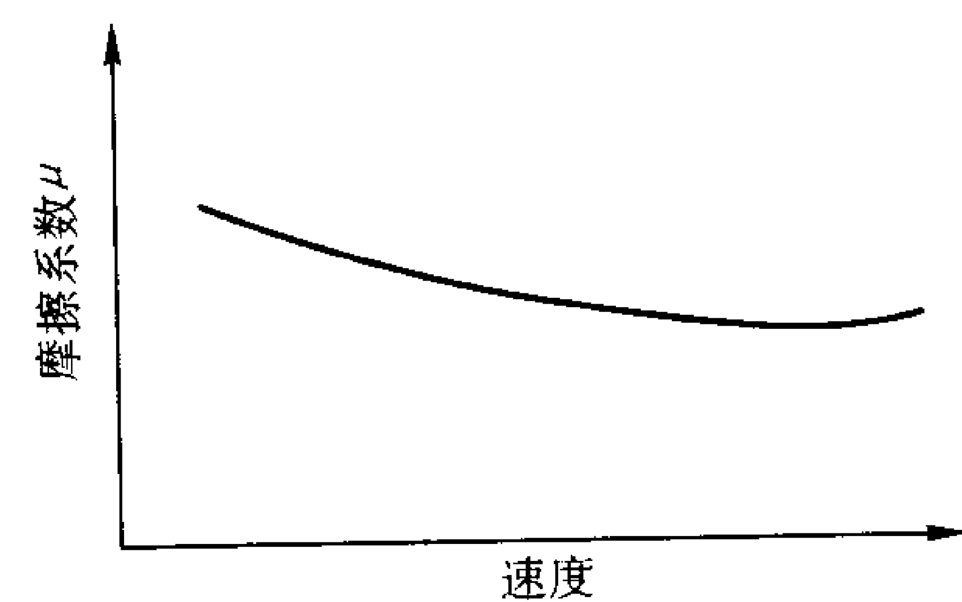


图 7.3-15 摩擦系数随摩擦速度变化趋势

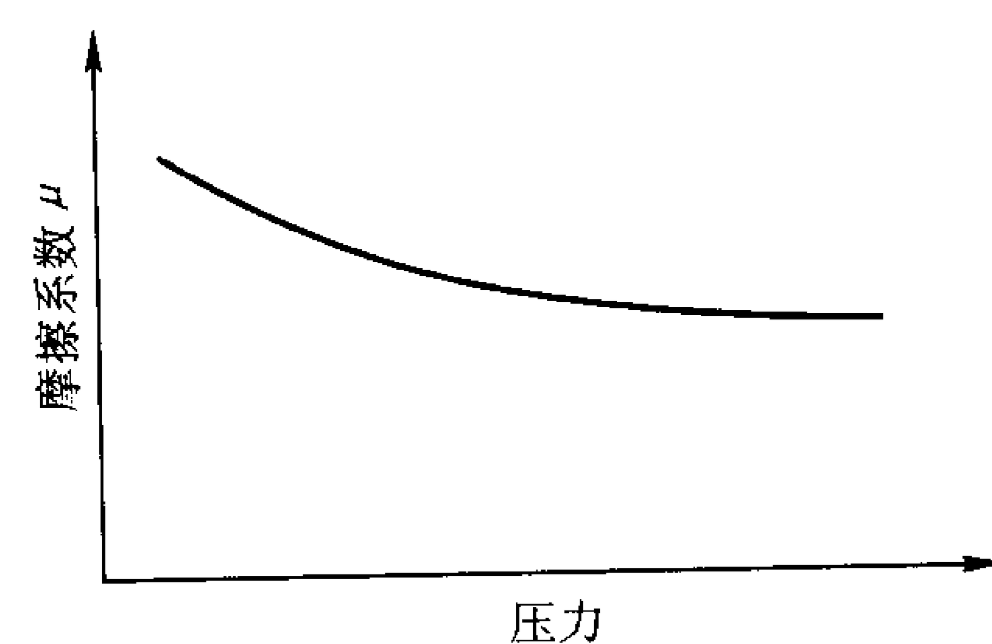


图 7.3-16 摩擦系数随摩擦压力变化趋势

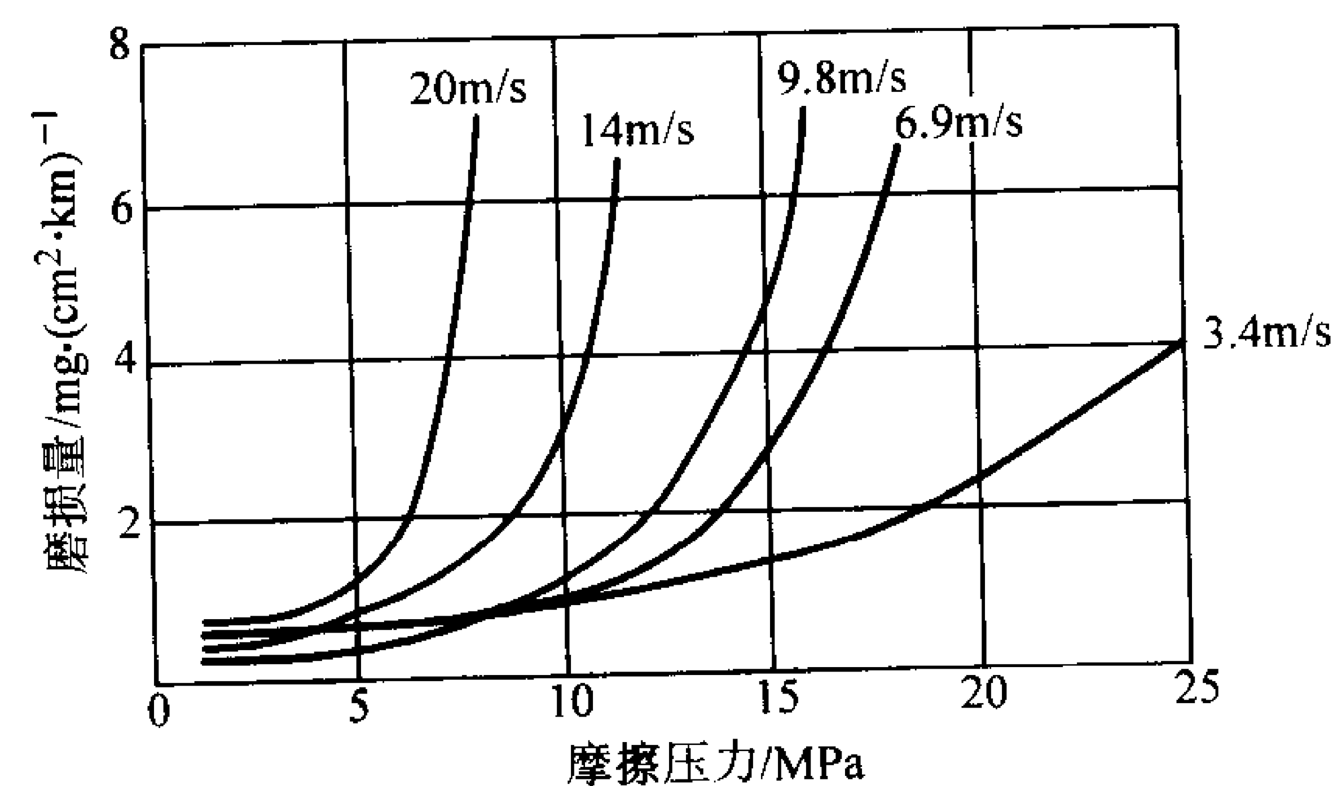


图 7.3-17 摩擦材料干摩擦磨损量随摩擦压力和滑动速度的变化关系

3）温度　随着摩擦压力和滑动速度的提高，滑动面温度上升，摩擦系数缓慢下降，但对磨损则有重大影响，特别

在 600～800℃下，表面熔化，氧化，磨损急剧增加（图 7.3-17）。由于粉末冶金摩擦材料是复合材料，可以通过提高基体熔化温度或改变耐磨组元的种类和含量提高许用温度。

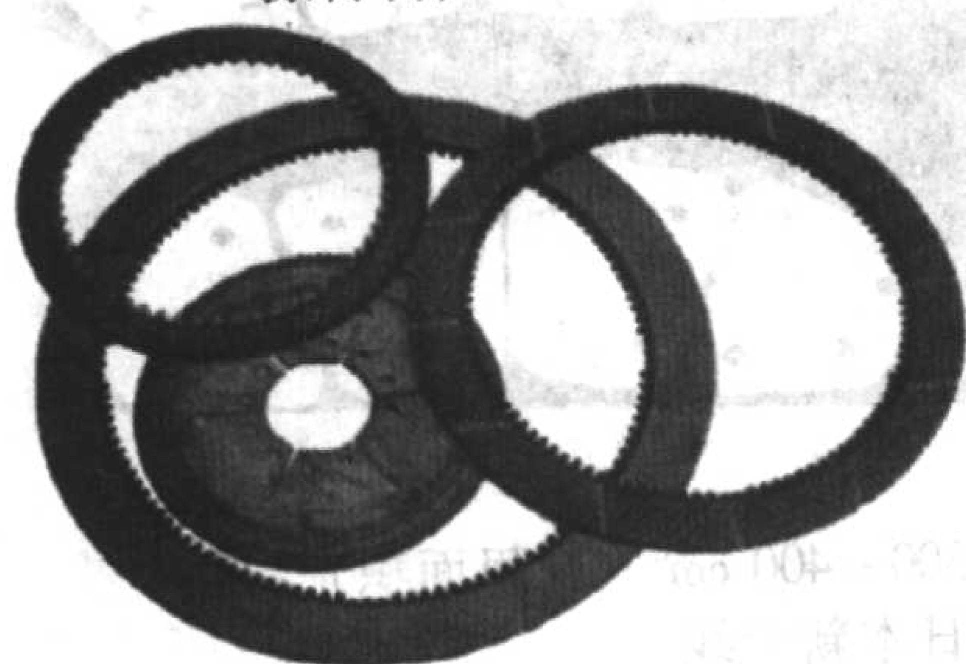
3 粉末冶金摩擦材料制品

3.1 主要用途（如下表所示）

应用领域		用途
☆ 工程机械·农业机械·器材搬运机 推土机 压路机 轮式装载机 动力铲（机铲） 翻斗车 拖拉机 联合收割机 等	⇒	主离合器 动力换档传动装置 PTO 离合器 转向离合器·制动器 盘式制动器（辅助、减速器） 停车制动器 紧急制动器 安全离合器（保险制动器）·转矩限制器 等
☆ 工业机械·机床 压机 卷取机 绞车、平底船 叉车 等	⇒	离合器·制动器 张力制动器 制动器 安全离合器·转矩限制器 安全摩擦离合器（可调极限摩擦离合器） 等
☆ 船舶 渔船 游艇 等	⇒	船用齿轮箱
☆ 摩托车 中大型摩托车用 赛车用	⇒	盘式制动器 离合器
☆ 其他： 汽车 飞机 铁道车辆 除雪车 电梯 坦克（作战车辆）	⇒	盘式制动器 紧急制动器 等

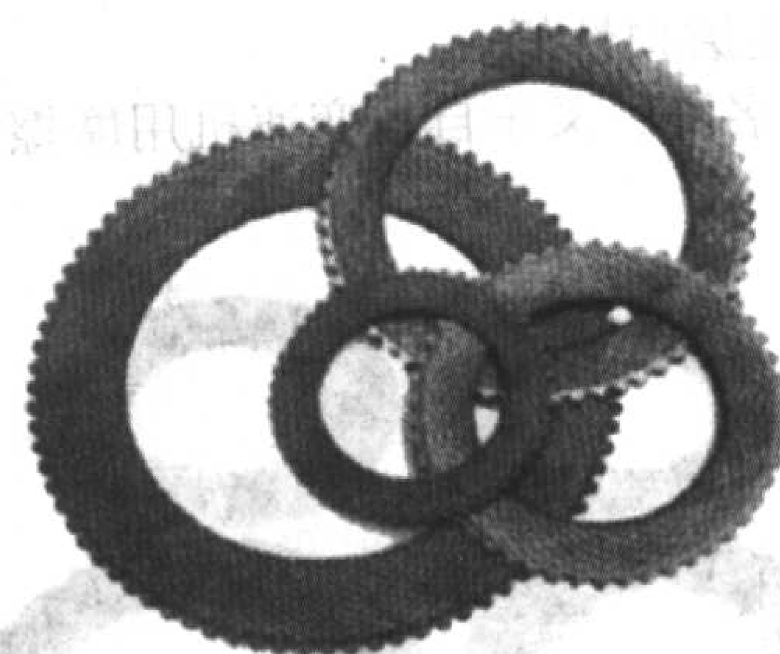
3.2 制品示例

例 1 产品名称：工程机械传动用摩擦片(铜基摩擦材料)工程机械转向离合器用摩擦片（铜基摩擦材料）



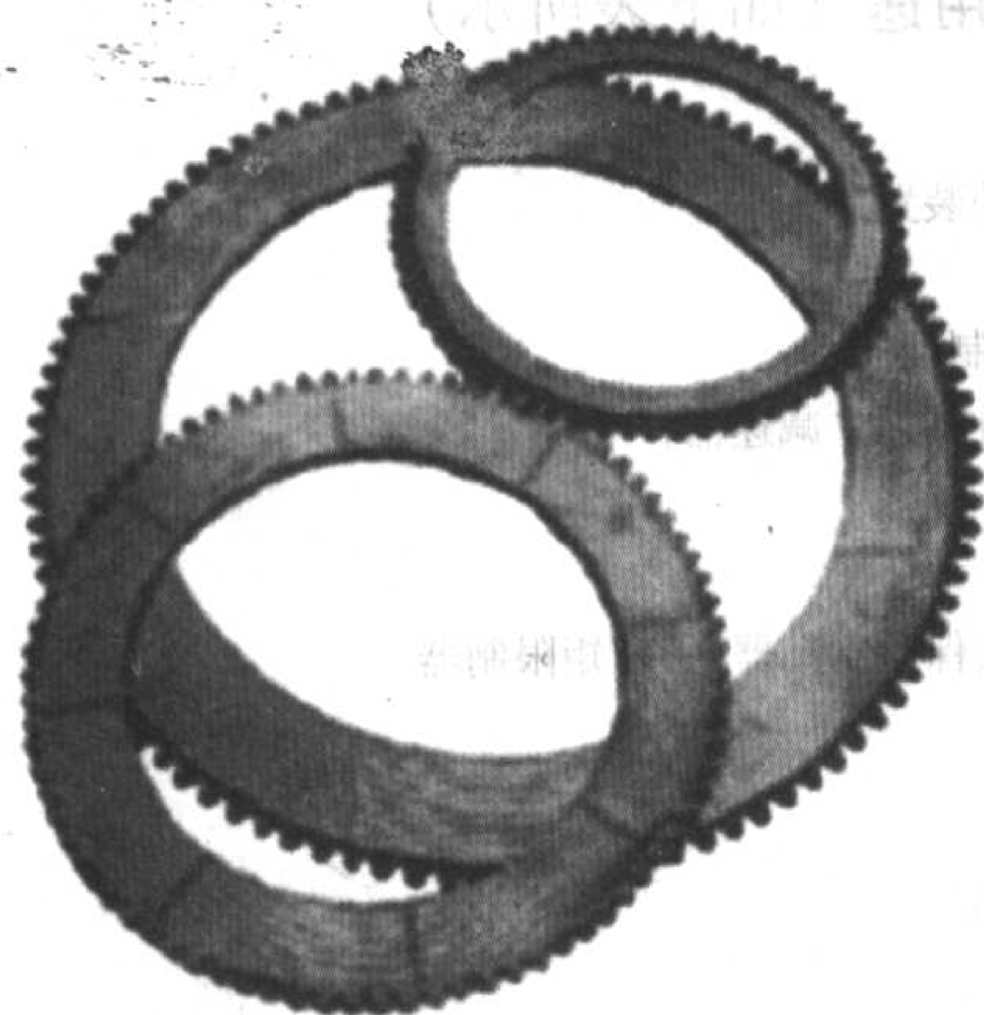
尺寸：ϕ50～ϕ1 100 mm
用途：推土机、轮式装载机、翻斗车、推扒机、挖掘机
主要使用条件：湿式，表面压力约 5 MPa，转速约 30 m/s
特征：① 热稳定性好；
② 抗胶合；
③ 耐磨损性好；
④ 耐高压。

例 2 产品名称：农业机械传动用摩擦片（铜基摩擦材料）



尺寸：ϕ80～ϕ150 mm
用途：拖拉机、联合收割机
主要使用条件：湿式，表面压力约 4 MPa，转速约 30 m/s
特征：① 能保持稳定的摩擦系数（使用特殊油）；
② 抗胶合；
③ 耐磨损性好；
④ 耐高压。

例3 产品名称：机械压机离合器、制动器用摩擦片（铜基摩擦材料）



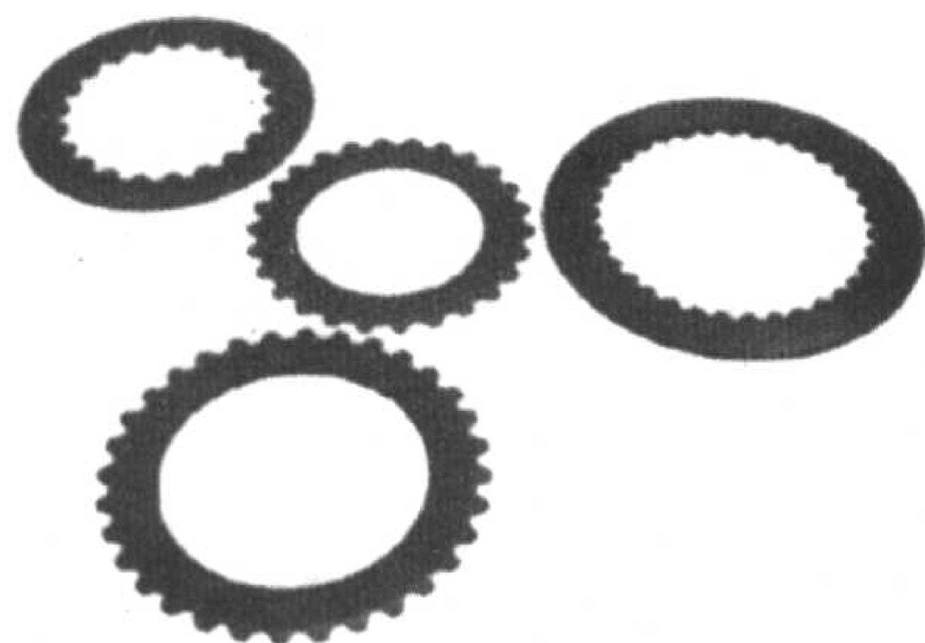
尺寸：$\phi150\sim\phi1\ 000$ mm

用途：曲轴压机、冲压机

主要使用条件：湿式，表面压力 1.5 MPa，转速 30 m/s
干式，表面压力 1 MPa，转速 25 m/s

特征：① 抗胶合；
② 耐磨损性好；
③ 能保持稳定的摩擦系数。

例4 产品名称：绞车、起重机械制动器摩擦片（铜基摩擦材料）



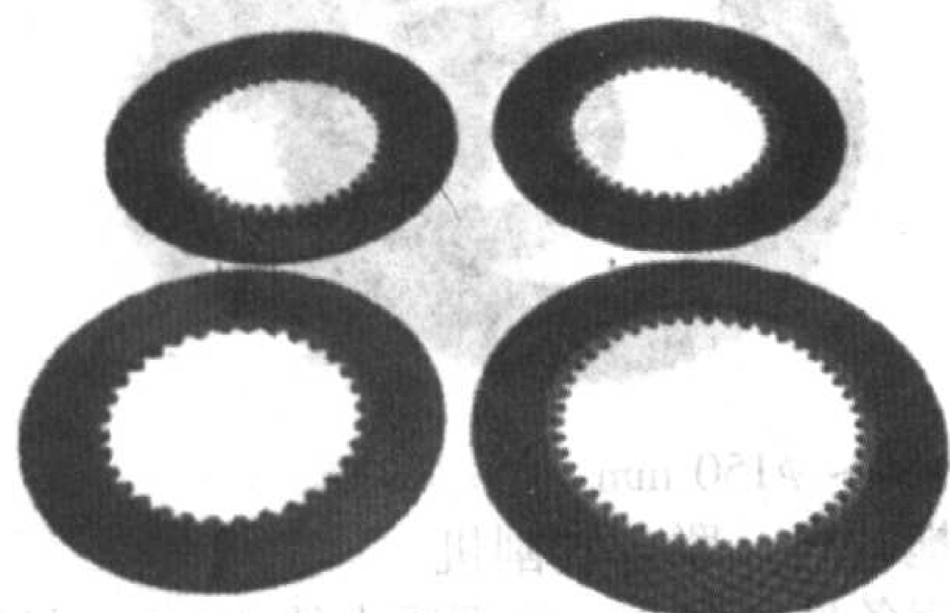
尺寸：$\phi90\sim\phi400$ mm

用途：各种绞车、平底船、起重机械

主要使用条件：湿式，表面压力 4 MPa，转速 10 m/s
干式，表面压力 0.5 MPa，转速 25 m/s

特征：① 制动力稳定；
② 抗胶合；
② 耐磨损性好。

例5 产品名称：叉车自动变速机用摩擦片（铜基摩擦材料）



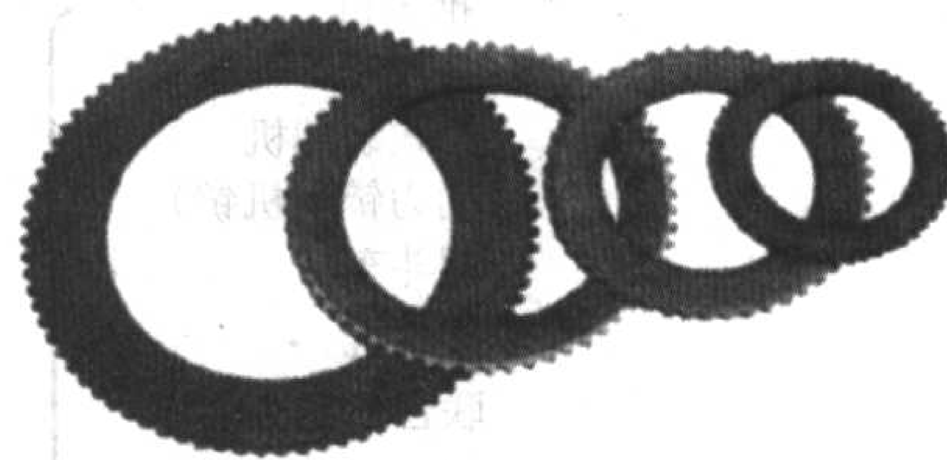
尺寸：$\phi90\sim\phi400$ mm

用途：叉车

主要使用条件：湿式，表面压力 4 MPa，转速 30 m/s

特征：① 抗胶合；
② 抗振性好；
③ 耐磨损性好。

例6 产品名称：船用齿轮箱摩擦片（铜基摩擦材料）



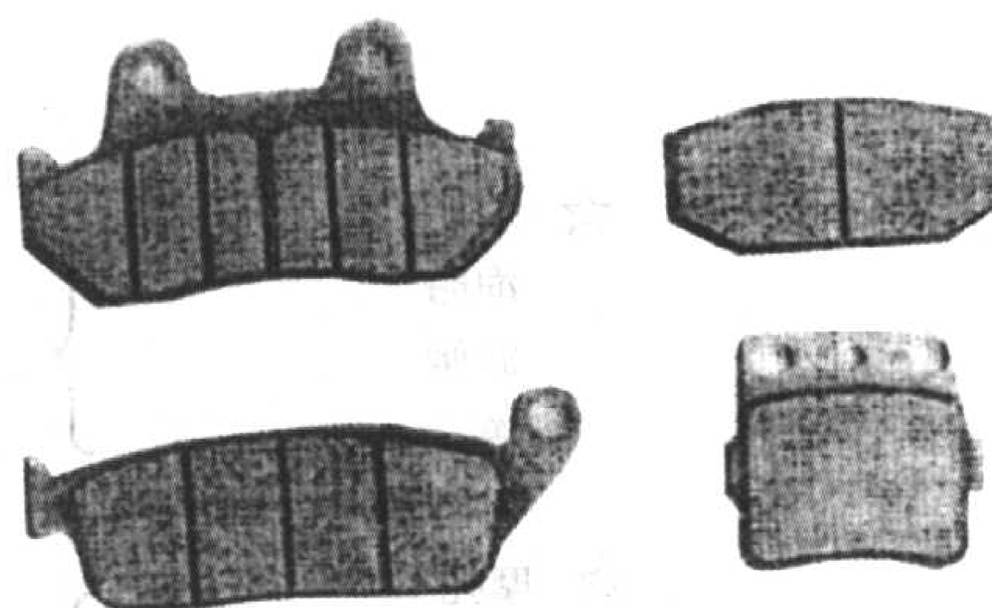
尺寸：$\phi70\sim\phi1\ 200$ mm

用途：渔船、拖船、内河航船

主要使用条件：湿式，表面压力 6.5 MPa，转速 30 m/s

特征：① 抗胶合；
② 耐高压；
③ 耐磨损性好。

例7 产品名称：摩托车盘式制动器用摩擦片（铜基摩擦材料）



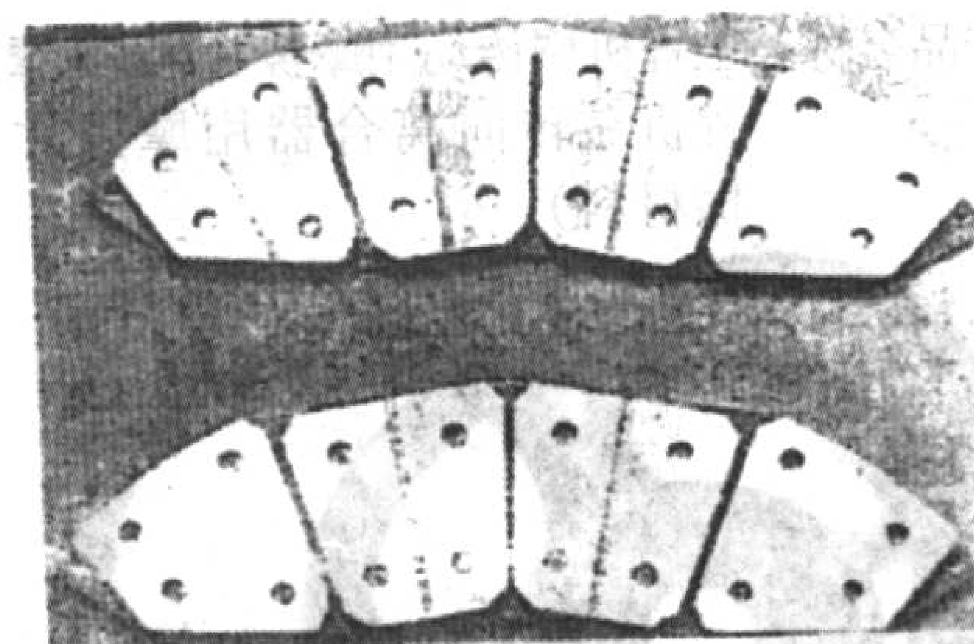
尺寸：$5\sim25\ cm^2$

用途：摩托车（250～1 500cc 级）

主要使用条件：干式，表面压力 5 MPa，转速 35 m/s

特征：① 热稳定性佳，无衰减现象；
② 摩擦系数可根据用途选定；
③ 干燥状态、湿润状态，摩擦系数变化小；
④ 耐砂土磨损性好。

例8 产品名称：铁道车辆盘式制动器用摩擦闸片（铜基摩擦材料）



尺寸：$300\sim400\ cm^2$（衬里面积）

用途：日本新干线

主要使用条件：干式，车速 350 km/h，对应盘片为锻钢、铸铁，负荷条件 6 000～1 800 $N\cdot m^2$（相当于惯性力矩）

特征：① 耐高负荷条件使用；
② 从低速区到高速区都表现出卓越的摩擦磨损特性。

例9 产品名称：电磁离合器、制动器用摩擦片



尺寸：$\phi100\sim\phi500$ mm
用途：铜基摩擦材料：各种机床、各种减速变速装置铁基摩擦材料：车辆空调装置及其它

主要使用条件
湿式铜基摩擦材料：表面压力 2.5 MPa，工作温度 120℃
干式铜基摩擦材料：表面压力 2.0 MPa，工作温度 560℃
干式铁基摩擦材料：表面压力 0.5 MPa，转速10 m/s
特征：铜基摩擦材料
① 导热性优良；② 耐磨损性好；③ 耐腐蚀。
铁基摩擦材料
① 导磁率优良；② 残留磁性小；③ 耐磨损性好。

编写：黄月初（杭州粉末冶金研究所）
曲在纲（杭州粉末冶金研究所）









第4章　多孔性金属材料

多孔性金属材料（Porous Metal Materials）是一种具有特殊功能的材料，其孔隙度在25%以上，并含有大量连通孔隙。广泛用作过滤器、分离膜、流体流量控制器、自润滑轴承、分布器、电池电极等。与其它多孔质材料相比，具有良好的室温和高温力学性能及优异的耐腐蚀性能，并且孔径稳定，透气度可控，可在高温、高压环境使用。一般陶瓷、玻璃等多孔材料难以同时满足强度、塑性、高温等使用条件，多孔性金属材料则在一定程度上弥补了其它多孔性材料的不足，从而得到迅速的发展。

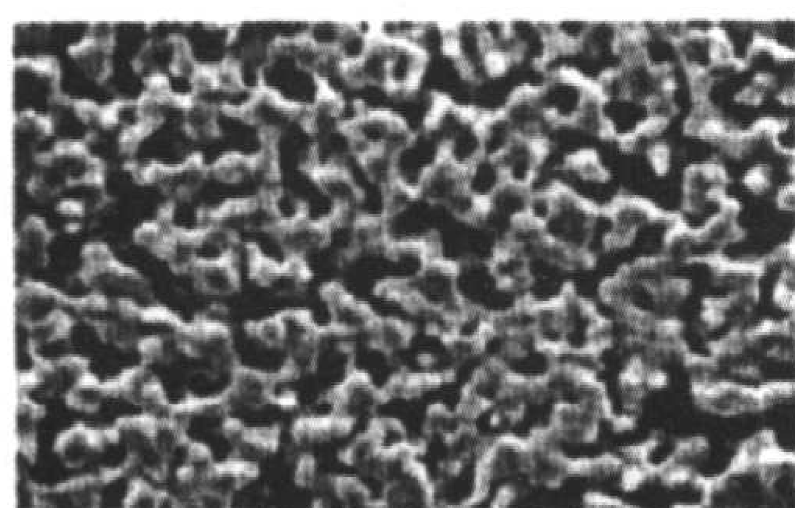
粉末冶金多孔性材料只占整个粉末冶金市场份额的2%。粉末冶金多孔性材料据估计占据整个过滤材料和流体控制材料市场份额也不到2%，目前这个市场被成本低、易处理的多孔性介质所占据。尽管目前粉末冶金多孔性材料占据的市场份额较小，但由于人们对于环境关注的增加和产品质量要求的提高，推动了这门生产技术的发展。本文阐述了粉末冶金多孔性材料的性能、生产技术、检测技术和应用。

1　多孔性金属材料分类

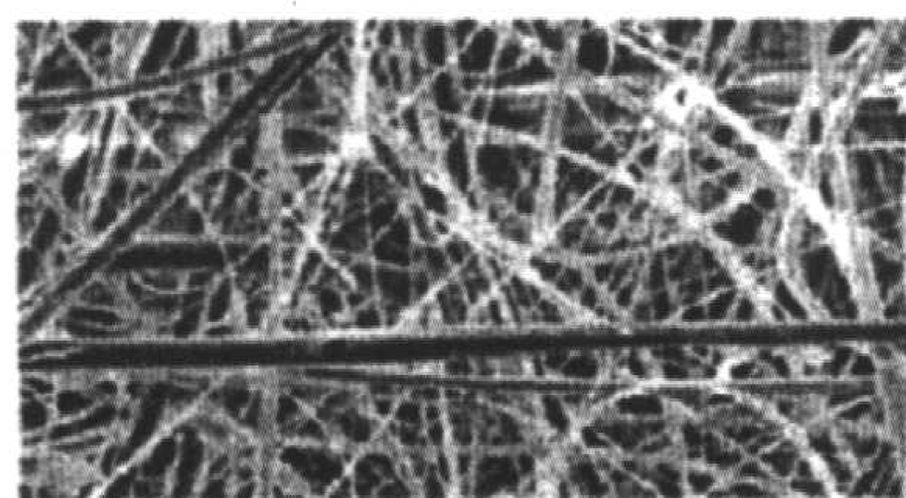
经过几十年的发展，粉末冶金多孔性材料已经形成了较完整的体系。可以分为粉末烧结多孔性材料、金属纤维多孔材料、烧结复合丝网材料、泡沫金属材料，以及由以上类型组合成的复合多孔金属材料。图7.4-1是各种多孔性金属材料的典型组织。

1.1　粉末烧结多孔材料

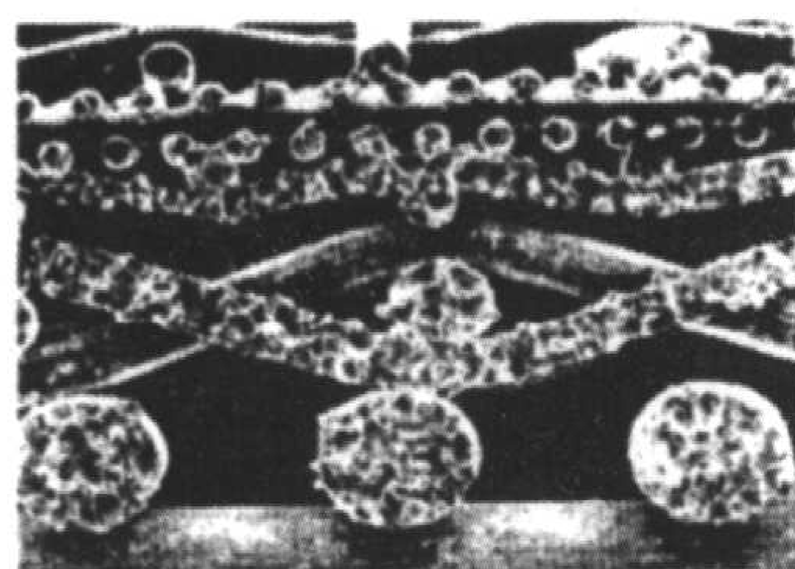
粉末烧结多孔性材料是发展较早的一种多孔性材料，孔径大都小于0.3 mm，孔隙度一般25%～60%，已经形成系列产品。常规粉末烧结多孔性材料的规格与性能如表7.4-1所示。



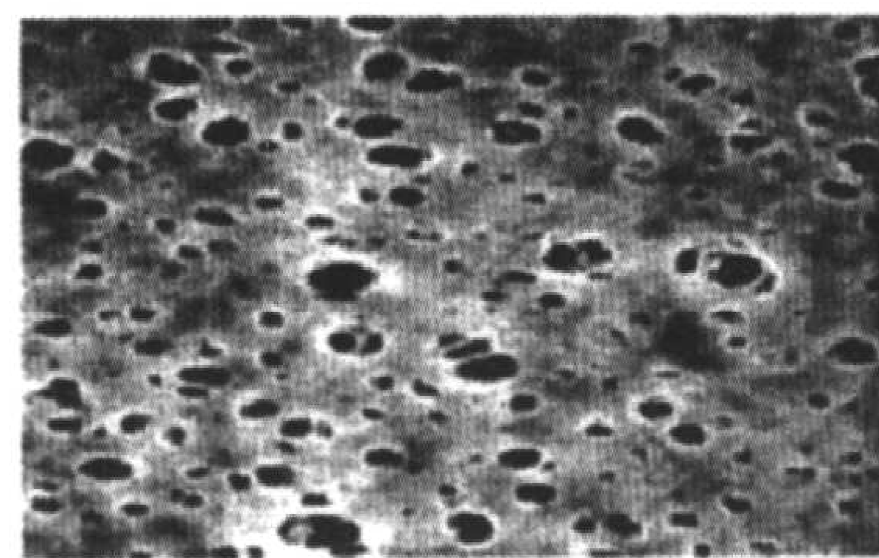
(a) 烧结金属粉末



(b) 烧结金属纤维



(c) 烧结金属丝网



(d) 金属膜

图7.4-1　多孔性金属材料的典型组织

表7.4-1　世界几家主要公司生产的粉末烧结多孔性材料的规格与性能

公司名称	材料	精度等级数	精度范围/mm	公司名称	材料	精度等级数	精度范围/mm
法国 Sintertech	青铜	9	5～270	前苏联 Former	青铜	7	10～35
	不锈钢	8	4.5～130		碳钢	13	10～100
德国 Krebsöge	青铜	8	8～200	中国	青铜	7	2～90
	不锈钢	15	0.5～200		不锈钢	9	5～100
美国 PALL	不锈钢	5	12～55		镍及镍合金	10	3～100
	蒙耐尔	4	5～35		钛	5	15～160

1.2　金属纤维多孔材料

金属纤维多孔性材料是用金属纤维制取的多孔性材料，其过滤性能优于用金属粉末制取的多孔性材料。用直径与金属粉末相同的金属纤维所制取的过滤材料，其渗透性要比用粉末制取的高几十倍。此外，它还具有较高的力学强度、抗腐蚀性能和热稳定性能。该材料孔隙度可达90%以上，全部为贯通孔，塑性和冲击韧性好，容尘量大，被称为“第二代多孔性金属过滤材料”。目前金属纤维毡主要有不锈钢纤维毡和镍纤维毡。过滤精度范围：3～100 μm，常用的15～

25 μm 产品，已广泛应用于化纤行业的体熔过滤。表 7.4-2 是世界几家主要公司的不锈钢纤维毡系列及其性能。

表 7.4-2 世界几家主要公司的不锈钢纤维毡系列及其性能

公司	系列	精度等级数	精度范围/μm
美国 MEMTEC	X	11	3~80
	XS	3	25~60
	XL	4	10~25
	XG	4	10~25
比利时 Bekeart	AL	10	3~58.5
	BL	6	5.3~57
日本 Nipponson	CL	6	3~60
德国 Krebsöge	FIL	12	3~100
中国	BZ，CZ，DZ	11	5~100

1.3 泡沫金属多孔性材料

泡沫金属材料是一种性能优异的新型功能结构材料，在多孔性金属领域占据特别重要的地位。从某种意义上可以说，它把低密度、高孔隙度、高比表面积、高连通孔隙度和均匀性等人们期望的综合指标，带入了多孔性材料的巅峰状态，这是其它任何多孔性金属材料所望尘莫及的，但它的特性也决定了强度性能会受到一定的限制。这类多孔性材料在 20 世纪 70 年代就已经开始批量生产和应用，而应用的拓宽和使用的需求促进其在 20 世纪 80 年代得到迅速发展，目前在国内外均大规模批量生产，其典型产品是泡沫镍和泡沫铜。

所谓泡沫金属是指由于发泡处理而在金属中保留了无数气泡（即孔隙）的材料。国外已研制出泡沫铝、镍及 Ni-Cr、Ni-Cr-Al、铜、钨、不锈钢和铸铁等材料，以适应冶金、机械、建筑和化工等领域的需要。主要用作催化剂载体，多孔性电极，阻火器，消音减震器，灯芯材料，扬声器的振动器和热交换器等。表 7.4-3 是部分泡沫金属材料的性能。目前大量使用的连续带状泡沫镍的性能为：孔隙率≥95%，孔数：80~110 PPI，厚度（1.1~2.5）±0.05 mm，面密度（350~670）±30 g/m^2，抗拉强度纵向≥1.25 MPa，横向≥1.00 MPa，延伸率纵向≥5%，横向≥12%。

表 7.4-3 部分泡沫金属材料的性能

材料	密度/$g \cdot cm^{-3}$	性能	
		σ_b/MPa	δ/%
泡沫钨	3.5~4.0	120~140	0.8~0.9
泡沫钛	1.0~1.2	80~100	1.0~1.5
泡沫铝	0.7~0.9	40~60	2.5~3.0
泡沫镁	0.3~0.4	20~30	1.2~1.5

1.4 烧结复合丝网材料

烧结复合丝网材料是将不同目数的金属丝网烧结复合在一起形成的一类透过性能良好的刚性金属多孔材料。表 7.4-4 是已经大量使用的复合丝网材料的规格与性能。

表 7.4-4 复合丝网的规格与性能

公司	精度等级数	精度范围/μm	尺寸/mm
美国	6	2~100	600×1 200×1.7
英国 Haver & Boecker		20~500	250×1 250
英国 Whilst	40	2.5~300	
美国 MEMTEC	9	5~240	
日本 FUJI	12	2~100	600×1 200
中国	10	5~100	600×1 200

另外类似的材料有由不同的金属或金属与非金属复合在一起制成一种多孔性材料，如不锈钢纤维毡与丝网复合制作的复网毡、泡沫/粉末复合材料、网/粉末复合材料、纤维/粉末复合材料等。这些材料获得了不同材料各自的优点，并在综合基础上有所提高，从而形成了具有全新性能，更好的满足产品用户的使用要求。

1.5 微孔金属膜材料

全球目前金属膜生产厂家有 36 家，主要在美国、欧洲和日本。如：PALL 公司，GKN 公司，OSMONICS 公司，HYDRARAUTILS公司及MOTT公司。1986 年金属膜的销售额是 500 万美元，1989 年是 800 万美元，1999 年是 2 500 万美元，年增长率 12%。

现在比较成功的金属膜是不锈钢膜。它以多孔性不锈钢为支撑体，在其内表面烧结一层微孔的 TiO_2 膜，TiO_2 层的孔径可达 0.1 μm，从而构成了坚实牢固、膜面光滑、抗污染的不对称微孔过滤膜。其结构如图 7.4-2 所示。

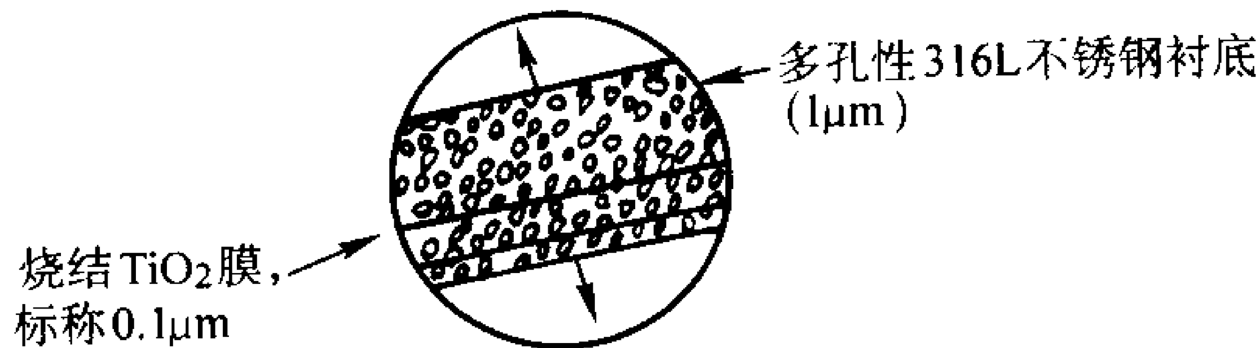


图 7.4-2 金属膜结构

烧结 TiO_2 膜为精度控制层。精度控制层材质一般为金属或金属氧化物、金属合金。控制层的特点是颗粒微细、孔径小、厚度薄，主要起分离作用。它的孔径决定着多孔性金属膜的过滤精度。多孔性 316 L 不锈钢衬底为骨架层。骨架层材质为多孔性金属，主要起补强作用，增加膜的耐压能力。然而，它的存在却增加了多孔性金属膜的过滤阻力，所以此二者应有一个合理搭配。骨架层不仅影响膜的制备而且还影响膜的使用性能。它需要满足很多性能要求，如孔径大小、孔径分布、表面平整度、孔隙度、力学强度、化学稳定性等。这种结构用于分离的流体中颗粒，一般只在过滤材料表面进行起阻拦颗粒作用，其厚度不超过 1 mm。这种非对称膜，由于结构上的优化，真正起功能作用的是表面精度控制层，其厚度在 1~100 μm 之间。其分离效率与对称膜相比，一般可提高 50~100 倍。它代表了膜的发展方向，即高精度、高透过量、高纳污量、易再生。

此外，还有一些比较特别的方法制备出来的多孔性金属材料，其中有的可归于以上的类型，有的自成一类。

2 多孔性金属材料的制备方法

2.1 粉末烧结多孔材料的制备方法

粉末烧结多孔性材料的制备常用粉末冶金法。即用金属粉末（或金属粉末与非金属粉末的混合物）作原料，经成形和烧结制造多孔性金属材料、复合材料及各种类型制品。粉末金属多孔性材料的制取工艺有多种，主要工艺流程如图 7.4-3 所示。粉末和工艺的选择取决于对零件尺寸、形状和对材料强度和孔隙度等的要求。

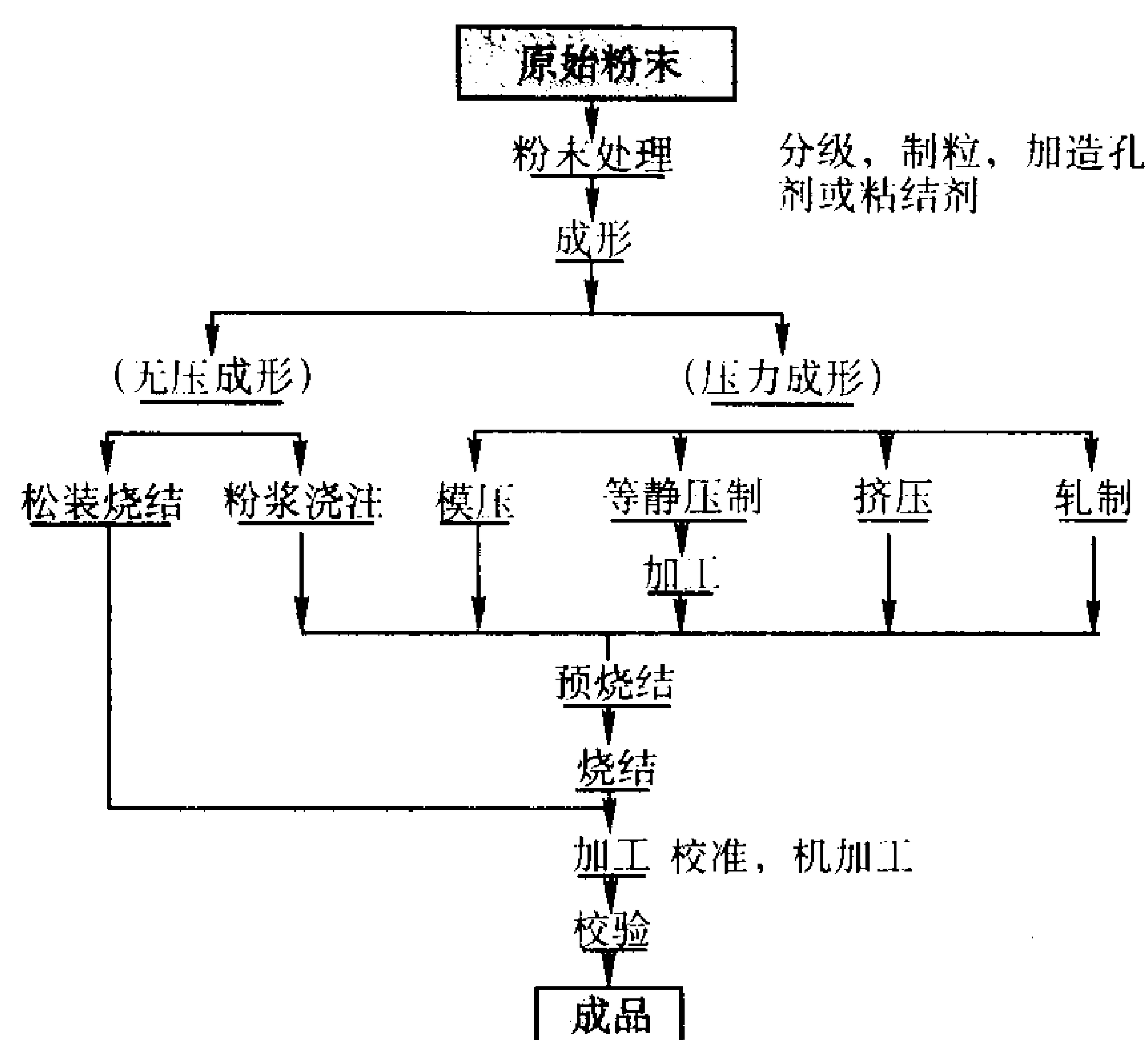


图 7.4-3 粉末金属多孔性材料制造工艺流程

粉末冶金法制备多孔性金属材料主要有以下工艺。

（1）模压成形与烧结

传统的粉末冶金工艺适于制作不锈钢、钛、镍、青铜和某些难熔金属化合物等小型片状和管状多孔性元件。该法具有生产效率高和产品尺寸精度高等优点。

配料时应选用适当粒度的粉末并加入适量的添加剂。添加剂包括润滑剂、黏结剂、造孔剂和增塑剂。常用的润滑剂有油、甘油、硬酯酸及锌、钙、锂的硬酯酸盐，还有凡士林，硫化物、氧化物和石墨等物质。黏结剂有树脂、淀粉和聚乙烯醇。造孔剂有碳酸氢铵、硫酸铵、碳酸钠和有机纤维。增强剂有石蜡和黄蜡等。选择何种添加剂应根据粉末的特性和压制工艺的要求来决定。一般，添加剂都应溶入有机溶剂如汽油、丙酮、酒精和四氯化碳中，以溶液形式加入混合料以使其分布均匀。添加剂的加入量与粉末的种类、粒度、压制压力及颗粒之间与模壁间的摩擦力有关。黏结剂、造孔剂和增塑剂的加入量一般都比润滑剂多。制取镍、蒙乃尔合金和不锈钢过滤器时，常用酚醛树脂的酒精溶液或水溶性聚乙烯醇作添加剂，加入量为 2% ~ 6%。

小型杯状、筒状和棒状过滤器的成形压力一般为 50 ~ 200 MPa。烧结温度及烧结气氛依材质而异（如表 7.4-5）。粗粉和球形粉的烧结温度比细粉和不规则粉高。多孔性材料可采用各种活化烧结方法来降低烧结温度和缩短烧结时间。最常用的方法是化学活化法，即在烧结气氛中加入卤化物蒸气（氯化物）或在填料中加入氯化铵。这不仅会加速烧结过程，而且使孔隙球化，常用于不锈钢过滤元件的烧结。此外，添加少量的合金元素也可大大降低钨、钼的烧结温度。

表 7.4-5 多孔性材料的烧结条件

材料	烧结温度/℃	烧结气氛
青铜	750 ~ 850	工业纯氢、分解氨等还原性气氛
Fe	1 100 ~ 1 200	工业纯氢、分解氨等还原性气氛
Ni	1 200 ~ 1 250	工业纯氢、分解氨等还原性气氛
不锈钢	1 200 ~ 1 350	低露点氢气，真空
Ti	1 000 ~ 1 350	真空（10^{-4} ~ 10^{-6} Pa），高纯氩等惰性气体
W	1 900 ~ 2 300	氢气
Ta	2 000	真空（10^{-3} ~ 10^{-4} Pa）

模压成形与烧结方法的缺点是压坯密度不均匀，特别是长管元件，尽管采用双向压制，其密度仍不均匀，以至影响成品性能。此外，模压产品的尺寸受压机能力的限制，尺寸不能太大，且不能制备复杂性状的零件。改用等静压成形的方法后能克服上述缺点。

（2）等静压制

冷等静压制适用于制取长度/直径比较大的多孔性零件与异型制品。制品的密度与孔隙分布均匀，但尺寸不够精确且生产效率低。

冷等静压制的混合料中一般加有 2% ~ 6% 的酚醛树脂等物质作黏结剂，对成形性好的粉末如 Ti 粉也可不加黏结剂。成形压力一般为 51 ~ 300 MPa。等静压制与模具成形一样，当粉末粒度增加和制品的孔隙度增大，透气性随着提高，即单位时间面积上的流体透过量增加。对同粒度的粉末，成形压力增大时，制品的孔隙度和透过率都降低。

（3）松装烧结

松装烧结又称重力烧结，是将粉末松散或振实装入模具中烧结的方法，主要用于生产透气性要求较高，但净化要求不高的多孔性材料，如用来过滤汽油、润滑油和化学溶液以捕集 10 ~ 20 μm 杂质粒子的过滤材料，用于隔音和绝热的泡沫材料以及某些密封材料。如（多孔性铁的密封材料、发动机的密封材料）等。将金属粉末松装于模具内进行无压烧结。在烧结过程中粉末颗粒相互粘结，从而形成多孔性烧结体。该法生产的产品孔隙度为 40% ~ 60%。为提高孔隙度，常加入疏松剂，它可在烧结时分解或挥发，也可通过溶解去除。如生产 Fe、Ni、Cu 或其合金的多孔性体时，常加入甲基纤维素作疏松剂，孔隙度可提高到 70% ~ 90%。

松装烧结方法生产过滤器一般采用 0.2 ~ 0.8 mm 的球形粉末，以较窄的粒度分布为好。当粒度分布较宽时，细颗粒进入粗颗粒构成的孔隙中，使总孔隙度降低，且难以获得重现性较好与分布均匀的孔隙结构，不能保证过滤效果和透气性能。烧结时收缩较大，制品的孔隙度约为 40% ~ 50%。球形颗粒间形成烧结颈使制品具有足够的强度。松装烧结法除制取管状、杯状过滤器以外，还可制取厚 1.5 ~ 3 mm。直径 60 ~ 150 cm 的薄片。将粉末置于宽而浅的料盘中松装烧结就可得到这种薄片，它们可以被剪切和焊接成各种形状的多孔性零件。松装烧结模具应具有足够高的高温强度和刚性，不与粉末发生任何反应。常用的模具材料有石墨、铸铁、T10 碳素工具钢和不锈钢等。模具设计应有利于脱模，通常，将零件设计成一端带 1°左右斜度。此外，考虑到烧结收缩，应留有公差：径向 ± 2%，长度 3%。如有必要，也可通过精整提高尺寸精度。

（4）粉末轧制

粉末轧制是一种连续成形工艺，是生产多孔性带材的主要方法。粉末由给料漏斗送入辊缝间被轧制成具有一定孔隙度的生坯，生坯经烧结，有时再经复轧，可制取多孔性的或半致密的材料，如铁、镍、钛、不锈钢等多孔性带材。下面以粉末轧制多孔性钛板为例来说明粉末轧制工艺。

多孔性钛板以氢化脱氢钛粉作原料。在 ϕ200 mm × ϕ240 mm 卧式粉末轧机上轧制。轧制压力可选择 21 MPa、42 MPa、84 MPa。随压力增加，带材密度提高。压力超过 42 MPa 时，带材密度提高缓慢，控制压力可调节多孔性带材的透过性。烧结在卧式真空炉中进行，温度为 1 000 ~ 1 200℃，保温时真空度为 5×10^{-3} Pa。提高烧结温度可明显增大板坯的强度，使孔隙趋于平整而改善透气性。但烧结温度对密度、强度和透气性的影响远不如研磨作用和轧制压力的影响大。烧结板材采用 ϕ350 mm 的二辊冷轧机平整。5% ~ 10% 的压缩率时可使孔隙的延伸量大于压缩量，对改善透气性有利。这样小的压缩率仍有可能破坏烧结颈或使烧结颈硬化，在平整后再卷管时易出现裂纹。上述工艺可生产孔隙度 20% ~ 50%、厚 0.6 ~ 2.0 mm、宽 200 mm、长达几十米的多孔性钛板材和带材，用于化工过滤。

（5）粉末增塑挤压

在粉末中加入适量的增塑剂，使其成为塑性良好的混合料，然后挤压成形制造截面不变的长形元件，如管材、棒材及五星形、梅花形等复杂断面形状的长形元件。由于挤压成形压力低，物料中又含有大量可挥发增塑剂，故特别适于生产有大量连通孔隙、透气性能好的多孔性材料，如钨、钼、镍及镍合金、不锈钢和钛等。

粉末增塑挤压工艺包括制备混料、预压、挤压、切割和整形等工序。增塑剂占混合料体积的48%～50%，几乎充满颗粒间的所有孔隙，其性质好坏直接影响挤压工艺与制品性能。常用的增塑剂有石蜡、淀粉、聚乙烯醇等。以石蜡较好，在空气中烧结时其残留物为零，且工艺性能好。

2.2 金属纤维多孔性材料的制备方法

金属纤维多孔性材料以纤维为原料，孔隙度可高达95%，而且孔隙连通，透过性能好，所得产品孔隙度在很大范围内可以控制，用于制备Cu、Ni、Ni－Cr合金和不锈钢等多孔性金属。如用直径与粉末粒度相同的纤维制成过滤器时，其透过性比粉末过滤器高几十倍。强度也大大高于相同孔隙度的粉末多孔性材料，并具有较高的抗蚀性和热稳定性。它应用于要求具有较高物理－力学性能的场合，如用于减震和消音，也用于过滤器。

金属纤维多孔材料常用直径为0.02～0.05 mm、长0.8～2.5 mm的细金属丝为原料，由金属长丝切断得到。此法工艺较复杂且容易污染丝的表面。同时切断时使丝变形而造成丝间的粘连，对后续工序不利。金属纤维的制备除切断法外，还有研磨法、纺丝法、集束拉拔法、镀覆金属烧结法、化学冶金法和反应烧结法等方式。研磨法是在磨床上用高硬度磨料研磨金属丝。另一种常用的制取金属纤维的方法是纺丝法，它是将金属熔化后使其在压力作用下从容器底部小孔流出并在适当气氛中凝固。利用较小的剪切力把刚凝固不久还具有“热塑性”的金属纤维切成短纤维。该法生产率高，无油、水的污染，纤维长短一致，无残余应力。此外，利用W、Mo等金属的脆性可将其细丝在锤磨机中粉碎成纤维。金属丝切割长度对制品的强度和过滤效率等性能有影响。一般，丝长与丝径之比不小于10。

制取金属纤维多孔性材料较为成熟的方法是借鉴无纺布工艺的铺毡法。该法主要由断丝、开松、铺毡和烧结等主要工序组成。该法可以制得尺寸较大的纤维毡。另一方法是粉浆浇注法。由于纤维的流动性很差，在模压之前要制毡，将金属纤维放入90%甘油水溶液中搅拌均匀，将悬浮液倒入截面为成品形状的容器内，容器底是一个筛网。用真空泵抽出母液，金属纤维就沉积于多孔性筛底板上并产生轻微的预致密化，成形为与成品形状大致相同的毛毡。毛毡经预压后放入模中再压制，得到强度较高的多孔性金属纤维坯块。对于$\phi 40\ \mu m$的镍丝，其压制压力约0.1 MPa。纤维坯块进行常规烧结后即得成品。

为了提高过滤器的使用寿命（即过滤器达到最大容许压差的工作时间，也称容尘性），往往采用多层结构。粉末金属过滤器和纤维过滤器都可采用两层或三层结构。各层的厚度、丝径和材质不同，或者材质相同但丝径不同。多层结构容易实现“深层（体积）过滤”，使用周期长，再生次数少。

2.3 泡沫金属多孔性材料的制备方法

（1）粉末冶金法

粉末冶金法制备泡沫金属材料主要采用以下方法。

1）有机海绵浸浆烧结法　将海绵状有机材料切割成所需形状后浸泡含有所需金属粉末的料浆（料浆载体可为水或有机溶剂），将浸浆海绵体干燥除去溶剂后在某一温度下使有机海绵分解或热解，留下的金属体在更高的温度下进一步加热使其烧结，冷却后即得到具有连通孔隙的高孔隙度结构金属件。也可用金属的化合物代替金属粉末。如金属的乳酸盐和碳酸盐，通过加热到其分解温度，他们能在支持结构烧毁的同时转化成相应的金属。该法已被用来生产孔隙度为70%～90%的多孔性银。还可将金属粉末调成悬浮体注入开口多孔性结构（如泡沫塑料）中，除去有机介质，将金属粉末颗粒烧结在一起。这种由对开口的多孔性基体灌浆烧结，再制出一个完全开口结构的多孔性金属结构件是有限的。因为随着注入金属量的增加或有机基体孔体尺寸的减小，复制基体开口孔隙的能力越来越小，内部很多孔道被堵塞。

制取海绵泡沫金属是以泡沫塑料为骨架，在骨架上涂以金属，将泡沫塑料除去后，便形成与泡沫塑料相似的海绵状泡沫金属。下面以生产海绵镍为例说明。用尿烷（又称氨基甲酸乙酯）先制成泡沫树脂，再浸入氯化亚锡溶液，锡离子自动吸附在泡沫树酯上。取出，再放入氯化钯液中，被锡离子所还原的钯微粒均匀沉积在骨架的表面。最后，放入含有次亚硫酸盐、硫酸镍和稳定剂的混合液中，以钯为媒介镀上一层金属镍。这种无电解电镀的过程较慢，成本高。改进方法是先在树脂骨架上沉积一层镍并具有一定的导电能力后，再放入电镀液中。镀镍层的厚度由电镀时间控制。当要求强度高或使用温度高时，镀层应厚一些。电镀之后，将树脂加热至分解温度以上，树脂分解后得到海绵金属镍。如果通过合金化使铬扩散于镍中制成Ni－Cr合金，可提高海绵镍的耐热性，扩大应用范围。

海绵状泡沫金属具有以下特点：①孔隙度可高达98%，其密度仅为原未发泡金属的1/7～1/50；②孔隙相互贯通，外观像海绵，孔径大小较均匀，孔径可控制在0.1 mm至数毫米之间；③具有一定的强度和良好的加工性，还可以进行切割、弯曲、压缩和拉伸等加工，也可以进行黏结、点焊或锡焊。

2）成形粉末烧结法　将金属粉末与发泡剂制成金属粉末分散于其内的泡沫，在还原气氛中加热使颗粒扩散和结合，分解泡沫并烧结金属粉末而得到多孔性金属体，金属粉末可用Mo及其合金、W及其合金或其混合物等。

3）浆料发泡法　将金属细粉和发泡剂与有机物一起制成混合料浆后，加热、发泡得到固态多孔性体。该法被用来制备Be、Ni、Fe、Cu、Al及不锈钢和青铜多孔性材料。

4）混合烧结法　将金属粉末混合到发泡树脂中，形成发泡柱。经焙烧热分解除去树脂，然后烧结除去氧化物，即得到多孔性泡沫金属。或将金属粉末掺入多孔性树脂中一起烧结，也可将金属粉末和造孔剂混合均匀后烧结或熔化，最大孔隙度可达到98%。

（2）铸造法

1）金属熔体发泡法　在熔融金属中加发泡剂，搅拌均匀后加热使发泡剂分解产生气体，气体膨胀使金属液体发泡，冷却后即得到泡沫状固体。所用发泡剂通常为金属氢化物，如TiH_2或ZrH_2等。此法可制备多种泡沫金属，缺点是难以控制气泡大小，故难以获得均匀的多孔性材料。解决的办法：一是高速搅拌使发泡剂颗粒迅速而均匀的分散于熔融金属中，二是增大金属熔体的黏度以防止发泡过程中气体的逸出和气泡的结合长大。另一问题是加入发泡剂与形成气泡的时间间隔相对较短，使得铸造操作困难。解决办法：一是加厚铸层以保持发泡金属温度和延长流动时间，二是采用连续铸造液态材料。

2）颗粒铸造法　在预加颗粒周围铸上金属，冷却后滤出预加颗粒制得连通孔隙结构的海绵状金属。所用颗粒是可溶性耐热物质（如NaCl等），过热金属熔体或过热颗粒均有利于液态金属在孔隙中的流动。这种方法已用于Al、Mg、Zn、Pb、Sn和铸铁等。

3）蜡模铸造法（Investment casting） 在泡沫塑料的孔隙中充入液态的盐类（如 NaCl），使其固化，加热复合体使有机物气化除去，得到海绵状铸模。将熔融金属注入该模并冷却凝固，除去盐类即得到和泡沫塑料结构相同的多孔性金属。这种方法适用于熔点相对较低的金属，如 Cu、Al、Pb、Zn、Sn 及其合金。产品孔径为 100 ~ 200 μm，孔隙度约为 60% ~ 80%。

4）颗粒渗流法 该法是将熔融金属压入颗粒载体模，冷却凝固后除去复合体中原颗粒载体，从而得到多孔性金属材料。如将 NaCl 或 KCl 粒子放入坚固的容器中预热至临界温度以上，把熔融金属注入其上并加压，浸入颗粒的缝隙中，形成金属和颗粒的复合体。除去颗粒（多用水浸），即得多孔注金属。由于金属熔体和颗粒的热交换，压入颗粒层时有可能引起凝固，使操作无注进行。为防止此现象发生，必须对颗粒层进行预加热。该法所得到的产品的孔隙度在 50% ~ 70%以上，孔隙结构与所用颗粒形状无关。

5）精密铸造法 以三维网状结构的聚氨酯等有机泡沫作模型，将熔融金属（如熔融铝）注入模型孔隙内，冷却凝固后，加热或用溶剂法去除有机物即得到多孔性金属。

6）气泡法 将惰性气体从熔融金属底部吹入，在金属液中形成大量气孔后冷却凝固。可在基体金属中分散以固体稳定剂微粒。将复合物加热到基体金属熔点以上后，在底部充气，这些气泡漂浮到复合熔体上表面时生成闭孔泡沫。冷却后即形成闭孔占多数的多孔性材料，稳定剂粒子弥散于基体金属内部。稳定剂粒子可为氧化铝、碳化硅和氮化硅等，其尺寸大小和所占体积分数均应适中。若其尺寸过小则混合困难，过大则难于定置。其体积含量过低则泡沫稳定性差，而过高则粘度太大。基体金属可为 Al、Zn、Pb、Ni、Mg、Cu、钢及其合金，成泡气体可为空气、CO_2、水蒸气和惰性气体等。通过调节气体流速可控制所得泡沫孔隙尺寸。还有人将液态金属和纯净气体混流，并连续快速加压混合物，然后凝固，得到高孔隙度的泡沫铝。

2.4 沉积法制备金属多孔材料

沉积法制备多孔性金属材料主要采用以下工艺。

（1）溅射法

在惰性气体一定分压下，采用阴极溅射的方法在基体材料上沉积夹杂惰性气体原子的金属，加热至金属熔点以上充分保温，使气体膨胀而形成孔隙，冷却后即得到闭孔结构的多孔性金属材料。该法所得产品的孔隙度可通过控制沉积室中惰性气体的分压来控制，范围可从百分之几到 80%。

（2）真空蒸镀

该法是用电子束、电阻等方式加热，蒸发欲蒸镀的物质，并使其沉积在基材上。真空镀法的镀层一般很薄。特别是用合成树脂作基材，在真空中熔化、蒸镀金属过程中，其热辐射加热了基材，因此只能镀 0.1 ~ 1.0 μm 的薄膜。向真空镀室的冷却套筒通入 -30℃的冷却介质，使真空镀室中的气氛温度降低，和冷却导辊直接冷却，可使通过真空镀室的网带或多孔性材料带等有机基体的温度降低在大约 50℃以下。因此，不论何种基材，何种蒸镀金属，都能蒸镀成厚膜，多孔性金属的孔隙也不易变形。蒸镀后在氢气气氛中去除多孔性基材，烧结，制成所需的多孔性金属材料。基体可为聚酯、聚丙烯、聚氨基甲酸已酯等合成树脂，以及天然纤维、纤维素等组成的有机材料，也可为玻璃、陶瓷、碳、矿物等组成的无机材料。可镀的金属和合金有 Cu、Ni、Zn、Sn、Pd、Co、Al、Mo、Ti、Fe、SUS304、SUS430、30Cr、等。在真空蒸镀后，可镀 Cu - Ni、Cu - Sn、Fe - Zn、Mo - Pb、Ti - Pd 等复合镀层。在氢气气氛中进行脱除基材和烧结处理，同时提高强度和延性。烧结温度为 300 ~ 1 200℃，根据用途，也可省去这项操作。

（3）反应沉积

将开孔泡沫结构体置于含有金属混合物气体的容器中，加热至金属混合物分解的温度，金属元素将从其化合物中分解出来沉积到泡沫基体上形成镀金属的泡沫结构，然后烧结成开孔金属网络即得泡沫金属。如制取泡沫镍时的金属化合物可为羰基镍，所得产品由具有均一横截面的中空镍丝构成。

（4）蒸发沉积

在压力为 1 ~ 10 Pa 惰性气氛中，缓慢蒸发金属材料。蒸发出来的金属原子在前进过程中与惰性气体原子发生一系列碰撞和散射，动能迅速减小，从而部分凝结形成"金属烟"。金属烟在自身重力作用和惰性气流携带下沉积，并在下行过程中继续降温，最后达到基底。因其温度降低，原子难以迁移或扩散，故金属烟微粒只能疏松的堆砌起来，形成高孔隙度泡沫结构。

（5）电沉积

目前国内外普遍采用该法进行大规模制备高孔隙度金属，其产品不但孔隙度高，而且孔隙结构分布均匀，孔隙相互连通。该法以孔隙度开口高为基体，一般采用三维网状的有机泡沫，常用的有聚氨基甲酸乙酯（包括聚醚氨基甲酸乙酯泡沫和聚酯氨基甲酸乙酯泡沫）、聚酯、烯聚合物（如聚丙烯或聚乙烯）、乙烯基和苯乙烯聚合物及聚酰胺等，也可采用纤维毡等。主要过程分为基材预处理，导电化处理，电镀和还原烧结 4 步。首先应将基体材料进行碱（或酸）溶液处理，以除去油，使面粗化和消除闭孔，然后清洗干净。导电化处理可用蒸镀（如真空蒸镀）、离子镀（如电弧离子镀）、溅射（如磁控溅射）、化学镀（如镀 Cu、Ni、Co、Pd、Sn 等）、涂覆导电胶（如石墨胶体，炭黑胶体）、涂覆导电树脂（聚吡咯、聚噻吩等）和涂覆金属粉末（如铜粉，银粉）等。其中最常用的方法是化学镀和涂覆导电胶。另外，还可由化学氧化聚合，在多孔性基体孔隙表面形成导电性高分子层，或由化学氧化聚合形成导电性高分子层后，再在此导电性高分子层上用电解聚合方法形成导电性高分子层，然后再电镀。作为化学氧化聚合单体，有吡咯、吩噻、呋喃等杂五环化合物和它们的衍生物。

导电化处理可用上述单体法，也可用聚合物法。前一种方法是把有机高分子物质浸在合成导电聚合物的单体溶液或蒸气中，经催化剂催化聚合形成导电聚合物。后一种方法是预先把导电聚合物合成悬浊液，把有机高分子物质浸在液体中进行导电化处理。对导电聚合物的要求是能在加热后去除，无特别限制，常用有聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚呋喃和它们的烷基、烷氧基、苯基衍生物等。

电镀过程可按常规成熟的电镀工艺。对不导电的发泡体经表面导电处理后进行电镀，所用电流密度是一般板材和丝材等电镀的 1/10 ~ 1/100。

利用电沉积法改变不同镀液组成可制成很多高孔隙度金属材料。如镀镍、铬、铜、锡、铅、铁、金、银、铂、铑、铝、镉、钴、汞、钒、铊、镓等，也可电镀合金，如黄铜、青铜、钴 - 镍合金、铜 - 锌合金和其他合金。一些不适宜用水溶液电解的金属，可用特殊镀液，如铝和锗最通常使用的方法是有机镀液电镀或溶盐电镀。

还原烧结过程有两种方式，既可将电镀好的多孔性复合体直接在还原气氛中热解有机基体并烧结金属结构而得到多孔性金属材料，也可将电镀好的多孔性复合体先在空气中烧除有机基体，再将所得有氧化层的多孔性金属体置于还原性气氛中烧结，这时翘曲将会减小。为了提高电沉积法所制多孔性金属材料的整体孔隙结构均匀度，可将镀过的泡沫材料几层叠加到所需厚度，再电镀制得多孔性金属。

2.5 多孔性金属材料的其他制备方法

(1) 自蔓延高温合成 (SHS)

该法又称燃烧合成法，是近20年来发展非常迅速的材料制备技术，可用来制备金属间化合物和复合材料等产品。由于SHS过程中产生高的反应速率，以及高的反应温度梯度，致使生成物的晶体结构具有高密度的缺陷，生成多孔性骨架结构，使生成物具有很大的表面积。该法弥补了多孔性材料体其他制造方法（如粉末冶金法和渗硫铸造法等）生产周期长、能耗大、工艺复杂等缺点，可降低制备成本。

(2) 固-气低共熔凝固法 (GASAR)

该法是最近几年发展的一项制备多孔性金属的新工艺，按其原理也可归于铸造法。在液体金属中通入氢气，通过低共熔点冷却，冻结时气态氢析出，在低共熔点的位置取决于系统的压力。所制得材料的孔隙度可通过调节铸造腔中的氢气压力来控制。温度对氢在液体金属中的溶解度影响很大，冷却过程开始前必须调整熔化温度与氢压，以匹配低共熔点的氢在熔体中的溶解量。若温度和压力不协调，冷却将不通过低共熔点，从而导致具有不均匀细结构的副共熔相产生。孔径可通过调节冷却速率来控制，增大冷却速率减小氢扩散的距离，形成较小的孔径。GASAR技术已用来生产许多多孔性金属，如Ni、Cu、Mg、Al、Mo、Be、Co、Cr、W、青铜、钢、不锈钢等，孔径为5 μm~10 mm，孔隙度在5%~75%之间。孔隙度取决于氢在熔体中的溶解度，孔径则取决于氢在材料中的扩散系数。GASAR法最使人们感兴趣的方面是，它可将致密层与多孔性材料交互叠加的部件实现一体化制造。利用这项技术，勿需黏结就能生产出带蜂窝状或泡沫状芯材的金属夹合材料，这种材料可增加冲击过程中的能量吸收能力，是运载工具的理想结构部件。

(3) 腐蚀铸造法

先制得一固溶体预合金坯，然后用此合金做阳极，调整电化学势，使电化学活性较高的金属溶解而得到多孔性金属。该过程一般是在金属材料表面进行，难以制备大块材料。

(4) 氧化物烧结还原

在氧化气氛中加热金属氧化物，获取可透气的多孔性可还原金属氧化物烧结体，再于还原气氛中，在低于合金或金属熔化温度的温度下还原上述烧结体。金属氧化物可由Ni、Mo、Fe、Cu、Co、或W等形成。这种方法所需温度高，适用性很小。

此外，Schaefer介绍了微重力条件下制作孔隙度达80%的多孔性金属或合金的方法，Otsuka等利用化学爆炸法制备了闭孔泡沫铝，Fujita等将TiO_2卤化成$TiCl_4$蒸馏还原制得海绵钛，Dubikovskaya等在聚合物细纤维上涂覆金属水合盐，经反应烧结制成孔隙度达98%的金属纤维材料。

多孔性金属复合材料的制备，是以上述各种方法为基础，进行再加工或复合加工。如对多孔性金属体进行其他金属、合金或非金属的再沉积、填充（如熔铸），或将已有的多孔性金属与其他零件焊接（金属件）、黏结（非金属件），或将金属粉末、金属纤维等与其它物质混合制备多孔性体（如金属纤维与碳纤维交织烧结成复合多孔性电极材料），又如用Ni粉和Ni纤维加入挥发性造孔剂 $(NH_4)_2CO_3$ 混合后，经烧结以制成具有较高孔隙度的粉末-纤维复合材料，等等。

多孔性金属的生产方法很多，但总的看来这些技术均朝着高孔隙度、结构均匀、力学性能优良的方向发展，从而扩展其应用范围。除了作隔热材料等少数用途在追求高孔隙度的同时还需要闭口孔隙外，绝大多数应用均是在保证基本强度适用的基础上追求高孔隙度、高比表面积和高连通孔隙度，以使产品的使用性能达到最佳状态，从而促进了三维网状结构的多孔性金属材料的大规模生产。目前，三维网状结构的高孔隙度金属的应用差不多覆盖了原多孔性金属的所有应用领域并有所拓宽，如用于各种过滤器，流体混合器，催化剂及其载体，镍镉、镍氢、锂、燃烧电池等各种电池，消音材料，电磁屏蔽材料，复合金属材料及宇航工业中的某些结构材料等。上述高孔隙度材料主要由金属沉积法（如电沉积法）制备，也可由特殊的粉末冶金法等技术制得。其实，采用一定手段，各种制备多孔性金属的方法，也都可以制备出高孔隙度金属材料。高孔隙度金属材料是一种前景极好的优秀工程材料，对其研究值得进一步重视。

2.6 多孔性金属材料的辅助加工和再生处理

为了提高多孔性制品的精度、力学性能和耐蚀性，可在烧结后进行辅助加工和化学热处理，如切削加工、轧制、复压、硫化、磷化及渗金属等。

(1) 多孔性材料的辅助加工

1) 切削加工　为了防止表面孔隙堵塞而降低流体透过性，多孔性零件一般应尽量避免切削加工。必要的加工应仔细进行，加工表面应清洗以排除切削时的润滑液，将脏污的孔隙重新打开。对过滤元件的工作表面应严禁切削加工，但元件的装配面可以切削、倒角和剪切等。其制造精度要求一般是，长度为±1%，直径和宽度为±0.5%。应选择锋利的刀具，高切削速度和小走刀量与进刀量。钨、钼等难熔金属多孔性元件在切削加工前应浸渗以铜、银等低熔点金属，加工后再用酸洗或真空加热除去低熔点金属。

2) 轧制和复压　大多数多孔性制品具有良好的塑性，可以进行轧制、复压及弯曲卷管，必要时可进行中间退火。厚1 mm的粉末轧制多孔性钛薄板可以在室温弯曲卷管，制成ϕ50~120 mm的多孔性管材，也可以在200℃进行温卷。

3) 焊接　多孔性材料之间或多孔性材料和致密零件之间的焊接要比致密件之间的焊接复杂得多。连接过滤金属时由于焊接热量减少和焊接时要使用特种气体，使得焊缝较宽且有大量的焊接气体被封闭在孔隙中。好的焊接方法可以释放热量，以防止泄漏和大孔的产生。焊接吹洗气体和焊接材料对于防止污染和获得好的耐腐蚀性能非常重要。惰性气体保护钨极焊接、电子束、激光焊接等这些焊接方法的焊缝比较窄与比较深。焊接后的热处理如退火可以消除应力，提高元件的力学性能。为了维持孔隙度和透气，必须在低于烧结温度10~65℃之间对多孔性烧结件进行热处理加工。烧结焊是另一种热加工方法，可以在两个元件之间形成均匀的冶金扩散结合。组装体和多孔性体通常是同一种材料，将多孔性零件和组装体焊接为一个整体，从而比单独一个多孔性件更易于适应使用要求。烧结焊只是点接触，形成的扩散层比焊接和铜焊要浅。然而烧结焊要比单元件组装界面要牢靠得多。在烧结时完成烧结焊，这时要考虑到收缩量。烧结多孔性件必须具有充分高的强度，以免在组装过程出现裂纹。零件压配合的过盈量，零件外径小于25.44 mm时，其配合过盈量要在0.025到0.01 mm之间。组装体表面的粗糙度至少为0.4 μm。在组装体装配界面处不能有大于多孔性材料孔径尺寸的缝隙存在。在烧结焊后要检查组装体的整体性。

4) 热处理　热处理可去除氧、在二次加工中引入的杂质，并钝化金属表面。考虑到腐蚀性和美观的原因，可在还原气氛下对元件进行热处理，以去除元件表面由于切割、焊接所形成的氧化颜色。热处理可以把先前加工过程或不正确加工过程侵入孔隙中的无机物杂质从孔隙中蒸发或去除掉。在还原气氛中热处理也可使冷却时元件表面重新形成一层氧化层，这层氧化层使金属表面钝化，增加元件的耐腐蚀性。

化学热处理的目的在于通过改变表面层及内部孔隙表面

层的化学成分和结构，提高制品的力学性能与物理－化学性能，延长使用寿命。如在多孔性烧结金属表面涂一层硅以改变其表面的特性，硅处理过的孔的表面由原来的亲水性表面变成了疏水性表面，其透气性能不变。化学热处理的种类依据材质而异。如青铜过滤器进行水蒸气处理可防锈，即在540℃时通入水蒸气处理2 h；也可在空气中于500℃氧化20～30 min。钢的化学热处理的各种方法如渗碳、渗氮、氰化及渗金属法原则上均适用于多孔性铁制品。发蓝处理可提高耐蚀性；渗铝可提高在空气、SO_2及其他介质中的热稳定性；渗铬使制品具有良好的耐蚀性和强度、硬度、冲击韧性和伸长率；渗硅可提高耐酸性能。多孔性镍的磷化处理可提高表面硬度。多孔性钛的氮化可提高耐蚀性等等。

(2) 多孔性金属过滤器的再生

烧结过滤器在使用中不可避免地由于杂质微粒阻塞孔隙会使透过性降低，进行适当再生处理后可延长使用期限。多孔性金属材料的再生是多孔性材料应用研究的重要内容。不同的工况有不同的再生方式，通常的再生方法有高压反冲洗、超声波再生、焚烧及化学处理等等。对于过滤管，液体流动方向最好是由外向内，这样不仅可使过滤器承受较大的压差，而且便于清洗和再生。

3 多孔性金属材料的性能与表征

3.1 孔隙的表征

(1) 多孔性金属的孔隙结构

孔隙的结构特征对多孔性金属的应用起关键作用。孔隙的形状千姿百态，以三维立体的形式相互贯通，孔隙的结构模型见图7.4-4。

(2) 孔隙度和密度

多孔性金属材料的孔隙可分为闭孔、半通孔和开孔3种(图7.4-5)。孔隙度较高时，开孔较多；当孔隙度减低到约20%时，闭孔开始增多；孔隙度降至约8%时，孔隙基本上是封闭的。对于过滤元件，贯通的开孔才是有用的；发汗冷却材料和含油轴承只有开孔是有意义的；对于隔热元件来说，全部闭孔都是有用的。通常将开孔体积对表观体积之百分比称为开孔孔隙度；闭孔孔体积对表观体积之百分比称为闭孔孔隙度；两者之和称总孔隙度。在未预先说明的情况下，孔隙度一般指开孔孔隙度。多孔性材料的密度一般是指全部孔隙在内的表观密度。

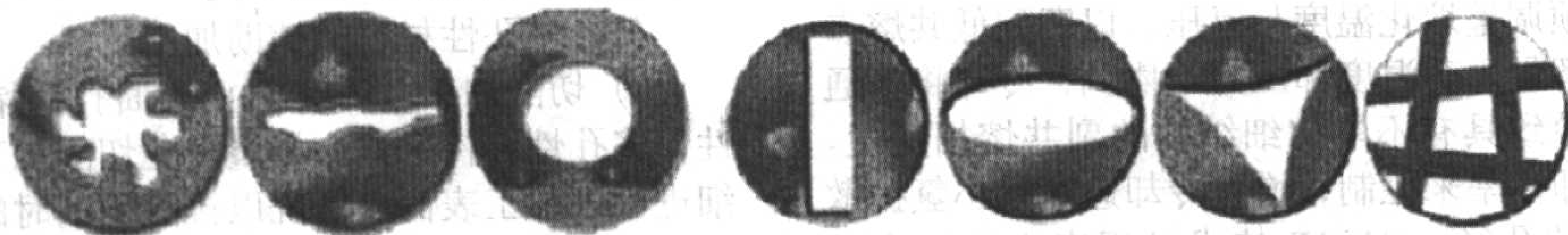


图7.4-4 孔隙形状模型



图7.4-5 孔隙分类

多孔性材料的密度和孔隙度常采用真空浸渍法来测定，也可以用漂浮法和汞压入法测定，漂浮法和汞压入法比真空浸渍法测定的精度高，但真空浸渍法比漂浮法操作和计算简便，汞压入法操作时不易控制准确兼与汞的操作相关。因此，漂浮法和汞压入法并不常用。

多孔性金属材料的密度可按GB/T 5163—1985《可渗性烧结金属材料——密度的测定方法》测定，开孔孔隙度可按GB/T 5164—1985《可渗性烧结金属材料——开孔孔隙率的测定方法》测定。

(3) 孔径及孔径分布

多孔性材料的孔隙特性主要是由多孔性材料的孔隙结构决定的，研究孔隙结构必然要了解和掌握其孔径及孔径分布。多孔性材料的材质和种类繁多，其孔径及孔径分布也比较复杂，孔径的大小及分布也相当宽，应用方面又各不相同，因此目前还难以确定哪一种方法表征孔径及孔径分布更好，往往是将多种方法综合起来进行分析研究。

测定孔径及孔径分布的主要方法有：汞压入法、冒泡法、渗透法、悬浊液过滤法、吸附法、逆扩散法、X－射线小角度衍射法、电子显微镜直接透射法等等。常用的是汞压入法。该法根据毛细现象。如果液体不润湿多孔性材料，则表面张力将阻止液体进入孔隙。然而，当对液体施加一定压力后，外力就可克服表面张力使液体进入孔隙。通过测量孔隙吸收的液体体积与外加力的关系便可测定多孔性材料的孔隙度与孔径分布。由于汞对大多数材料不润湿，故选择汞作为浸入的液体介质。汞压入法测量的孔径范围为0.003～500 μm。汞压入法应用的基本方程式为：

$$P = -4\gamma\cos\theta/D \tag{7.4-1}$$

式中，P为使汞进入所需施加的压力，Pa；γ为汞的表面张力，N/m；θ为汞与多孔性材料间的接触角，(°)；D为空隙直径，m。

3.2 过滤性能

(1) 过滤精度

过滤精度又称净化精度，可用过滤时透过多孔性体的最大固体微粒的尺寸表示；也可用过滤材料能够截住流体中固体粒子的最小尺寸（也称截流值）表示。能截留的粒子尺寸越小，过滤精度越高。过滤精度主要取决于过滤元件的孔径大小。一般用模拟使用情况来测定过滤材料的最大孔径来表示，可分为直接法和间接法两类测试方法。直接法大多用显微镜或X光小角度散射测量试样表面孔隙的大小或金属网孔型的孔径；间接法是利用一些与孔径有关的物理现象，通过测出各有关特理参量，并在孔隙为均匀直通圆孔的假设条件下计算出的等效孔径，主要用于有一定厚度或孔隙深度的多孔性材料，常用方法有：气泡法、中流量孔径法、过滤法，汞压入法、透过法、离心力法、气体吸附法等。这些都有不同的适应性和测量范围。

1) 气泡法　气泡法测定多孔性材料最大孔径的基本原理是：用具有良好浸润性的液体浸润试样，然后以加压气体将试样微孔中的液体吹出（图7.4-6)。通常，气泡首先应在最大孔径处出现，测定出现第一个气泡的压力差就可以计算出和最大孔径对应的等效毛细管直径，其计算公式（参数见图7.4-7）为：

$$r = 2\sigma\cos\theta/\Delta P \tag{7.4-2}$$

式中，σ为液体的表面张力，N/m；ΔP为使液体进入孔中所需施加的压力，Pa；θ为液体与多孔性材料间的接触角，(°)。

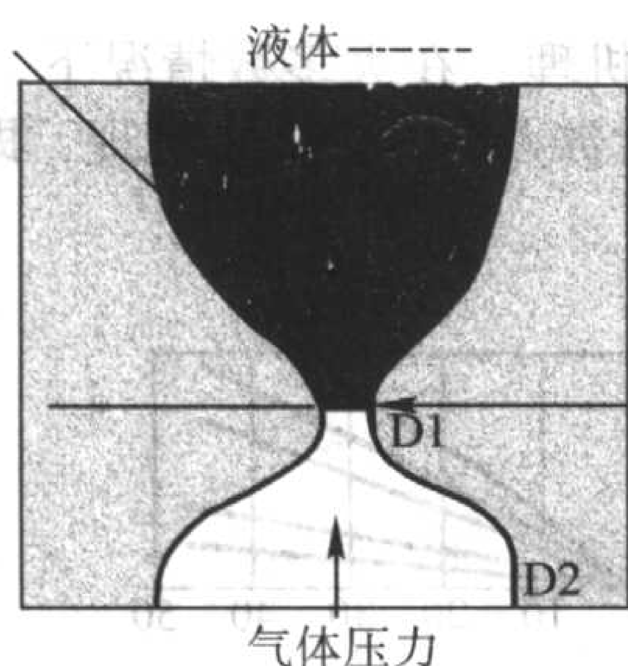


图 7.4-6 气泡法测定多孔性材料孔径原理

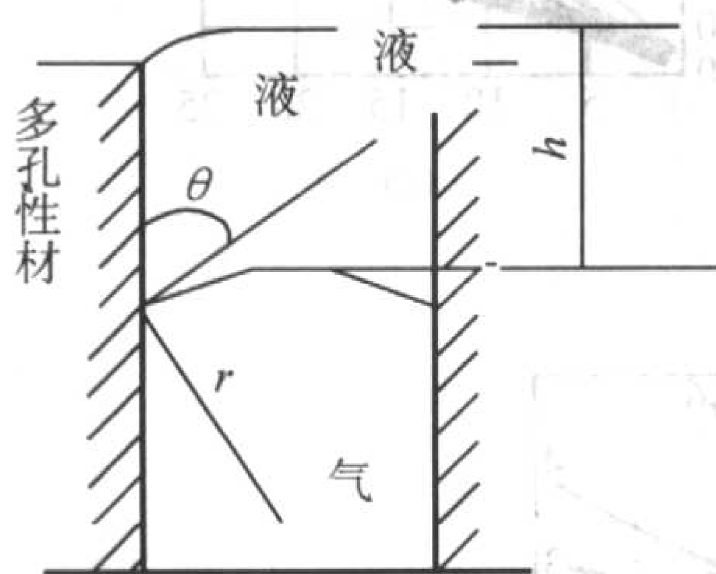


图 7.4-7 气泡法测定多孔性材料孔径参数示意图

这一方法广泛应用于多孔性材料质量控制检测中，其最大优点是仪器设备简单，操作容易，已被广泛采用。本方法可参照 GB/T 5249—1985。

生产中通常采用气泡法检测的第一气泡点压力来检查过滤元件的完整性（ISO 18853）。为消除随机取样可能存在的缺陷，如空洞、裂纹等对最大孔径测试结果的影响，研究人员提出用第三气泡冒出时的压力值求得的孔径作为最大孔径的量度，称为当量孔径。在前述气泡法的基础上，测定若干组透过试样的气体流量与压差的数据，再计算出多孔性材料的典型孔径及平均孔径。由于普通气泡法测量中，大孔对流量的影响比较大，致使小孔的测量精度不高，甚至有一部分小孔被忽略。为避免这些不利因素，提出用中流量孔径来表示多孔性材料的特性。

2）中流量孔径法　中流量孔径法比普通气泡法更为接近多孔性材料的实际性能，它是一种在无堵塞的条件下，按流体流量和压差的关系，确定平均孔径的试验方法。其测试方法较常用的有中流量压差法及干－湿试样压差－流量曲线对比法。

干－湿试样压差－流量曲线对比法是先用干试样测出压差－流量曲线，再用预先在已知表面张力液体中浸润过的湿样品测量出压差－流量曲线，找出湿样的流量恰好等于干样流量一半时的压差值，在此压差下求出孔径，或者找出在50%“干”曲线的半高度与“湿”曲线的交点所对应的孔径即为中流量孔径。中流量压差法是目前较常用而又准确方便的方法。

中流量压差法定义为：在压力梯度的作用下，气体通过已经浸满液体的多孔性试样（简称湿试样），从试样表面出现第一气泡开始，气体流量随着压差提高而加速增大，当压差达到某个数值时，通过湿试样的流量和同样面积的干试样的流量之比等于 1/2 时，这个压差称为中流量压差，由它计算出来的等效毛细管直径称为中流量孔径，又称为平均孔径，计算公式为：

$$D_b = 4\sigma\cos\theta/\Delta P_b \tag{7.4-3}$$

式中，D_b 为气泡试验的中流量孔径，m；σ 为试验液体的表面张力，N/m；ΔP_b 为在动态平衡的状况下试样的压差，Pa；θ 为液体对材料表面的浸润角，一般选用 $\cos\theta=1$ 的液体中流量孔径试验，是一种评价过滤器性能的比较简便而可靠的方法。

3）透过法　该法是采用有效平均孔径来表示多孔性材料的过滤精度。其原理是在层流条件下，气体通过多孔性材料时，将孔道当作圆的正直毛细管，根据哈根－泊稷叶定律，推导出有效平均孔径：

$$d_c = 32\eta a2LQ/\varepsilon A\Delta P \tag{7.4-4}$$

式中，d_c 为有均平均孔径，mm；ΔP 为毛细管两端流体的压差，Pa；Q 为通过介质的流量，m^3；L 为多孔性体厚度，mm；ε 为孔隙度，%；A 为截面积，m^2；a 为弯曲系数；η 为流体黏性系数。

在已知多孔性介质的结构参数 ε、L、a 后，在压差不超过 0.005 MPa 时，测得通过多孔性过滤介质的压力降 ΔP 与流体流量 Q，代入上式，可求得平均孔径。

这种方法实验装置比较简单，克服了气泡法的偶然性和悬浊液过滤法的破坏性，所得的数气据比较接近实际结果，但只是一种等效平均孔径。

4）悬浊液过滤法　悬浊液过滤法是，采用模拟过滤过程，对过滤前后悬浊液中颗料的粒度通过比率及粒度分布变化规律进行定量分析，得出的表征孔径及孔径分布的方法，比较接近实际情况。

具体方法为：用指定的粉末或颗粒（AC 粉尘、MTD 粉尘和玻璃珠等），其粒度范围在 0.4～80 μm，悬浮在液体中通过微孔试样过滤，用专门的颗粒计数装置检验过滤后的颗粒尺寸分布，确定其过滤精度。此法比较直观，近似于过滤器的工作状态，一般需采用显微镜、X 射线小角度散射测量法或粒度自动计数装置等一些专门的仪器。

此法主要用于对过滤材料的性能评定。检测所采用的标准有 ISO 16889（代替 ISO 4572）和 GB/T 18853。目前已形成国际标准的有多次通过法，其方法如下：通过试验过滤器的污物在密闭的回路中不受限制地不变化地进行再循环，这样，污物就多次作用在试验过滤器上，直至通过试验过滤器的压降增加到给定值为止。通过颗粒计数器对上下游同种颗粒数进行监测统计，计算其 β 值：

β＝上游给定颗粒尺寸的颗粒数/下游相同颗粒尺寸的颗粒数

β 称为过滤比，即过滤器上游液体单位体积中大于或等于某一给定尺寸的污染物颗粒数与下游液体单位体积中大于或等于同一给定尺寸的污染物颗粒数之比。

过滤效率主要取决于过滤元件的最大孔径与孔径分布以及被过滤的固体颗粒的粒度分布等因素。同一性能的过滤元件，过滤性质不同的物料，过滤效率完全不同。国内对于过滤元件的过滤性能评定暂无统一的标准。现阶段评定过滤精度主要倾向于以下提法：

初效过滤精度：以 $\beta\geq2$ 评定的过滤精度；过滤效率≥50%

中效过滤精度：以 $\beta\geq10$ 评定的过滤精度；过滤效率≥90%

亚高效过滤精度：以 $\beta\geq100$ 评定的过滤精度；过滤效率≥99%

高效过滤精度：以 $\beta\geq200$ 评定的过滤精度；过滤效率≥99.5%

超高效过滤精度：以 $\beta\geq1\,000$ 评定的过滤精度；过滤效率≥99.9%

由于多孔性材料的材质和种类繁多，用途不同，使用方法、结构和环境不同，评定多孔性金属过滤器的性能好坏需要根据实际情况，选择多种性能综合考滤。除过滤效率和过滤精度外，透过性能也是评定多孔性金属过滤器的性能好坏的重要参数，另外再生性能、纳垢容量、力学性能及物理－化学性能在不同用途中也需要考虑。

（2）透过性能

多孔性金属材料的透过性能是在单位时间、单位压差下流体透过的流量指标，是设计时需要的关键性能之一。图7.4-8是几种典型金属多孔性材料的透过性能。

1）流体透过机理　在大多数情况下，流体通过多孔性金属的流动，通常涉及到3个主要机理，即黏性流动、惯性流动和滑移流动。

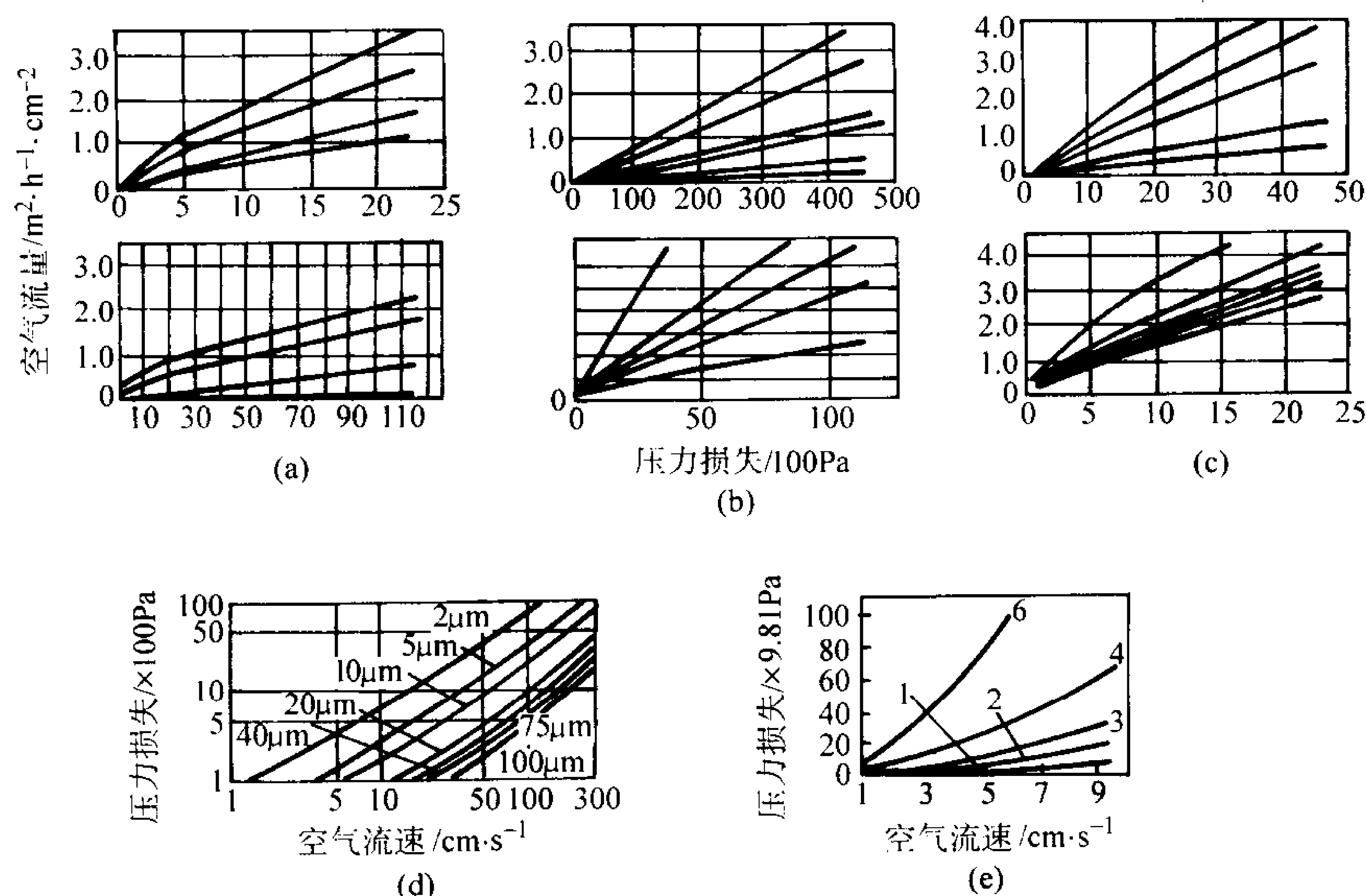


图7.4-8　多孔性金属材料的透过性能

① 黏性流动　假设多孔性金属材料的孔贯通连续，孔径比试验流体的平均分子自由程大很多。达西提出了流体通过多孔性材料流动的经验公式。以水作为流体，假设损失全部是由于黏性切变引起的，则试验的单位面积厚度上的压力降和单位面积上的流速及黏度之间的关系可以表达为：

$$\Delta P/e = Q\eta/A\psi_v \qquad (7.4-5)$$

式中，ψ_v 为黏度渗透系数；η 为流体黏性系数；ΔP 为压力降，Pa；e 为材料厚度，mm；Q/A 为流速，m/h。

② 惯性流动　惯性流动与流体通过曲折孔流动时方向的变化而引起的能量损失及由于孔中局部紊流引起的能量损失有关。结合达西的黏性损失方程，Forcheimar 提出如下方程（一般没有滑移流动）：

$$\Delta P/e = Q\eta/A\psi_v + Q^2\rho/A^2\psi_i \qquad (7.4-6)$$

式中，ψ_i 为惯性渗透系数；η 为流体黏性系数；ΔP 为前后压力的算术平均数，Pa；e 为材料黏度，mm；Q/A 为流速，m/h；ρ 为密度，g/cm^3。

在黏性流体低速率（Q/A）流动的情况下，惯性项与黏性项相比通常是不重要的，可以忽略。

③滑移流动　在孔径极小和气体在低压或高温情况下，当气体分子平均自由程与多孔性金属材料的孔径同数量级时，发生滑移流动，当滑移流动存在时，多孔性金属材料呈现出比滑移流动不存在时更大的可渗透性。其方程式可以写成下列形式：

$$\Delta P/e = Q\eta/A\psi_s \qquad (7.4-7)$$

式中，ψ_s 为滑移渗透系数；η 为流体黏性系数；ΔP 为前后压力的算术平均数，Pa；e 为材料厚度，mm；Q/A 为流速，m/h。

在测试多孔材料的渗透性时，通常采用在层流状态下的黏性和惯性渗透系数来表示，但在实际工程应用中，一般用平均透气系数（透气度）来表示。

2）透过性的测定　透过性能是反应流体透过多孔性材料能力的一个重要指标，是判定多孔性材料特性的有效方法。其原理是让已知黏度和密度的试验流体通过试样，并测量压降、体积流动速率来确定黏性和惯性透过系数。黏性和惯性透过系数是试验流体的压降、体积流动速率、黏度和密度与这种试验流体透过的多孔性金属试样的几何尺寸之间的相互关系的系数。

在国标 GB/T 5250—1993 标准中定义的流量透过性是指黏性透过系数（ψ_v）和惯性透过系数（ψ_i），认为这两个系数能够表示流体特性、试验压降、流速与多孔性材料之间的关系，也就是说测出 ψ_v 和 ψ_i（一般为 μm 量级）就可以得到流速－压力曲线。

当有层流体通过多孔性材料时，在单位面积上的体积流量与其压降成正比，其比例常数称为透气度或者透气率，让气体（常用为空气）通过试样，并测定其压降和体积流量。透气度是由压力降、体积、流量以及流体透过多孔性试样的几何尺寸等参数确定。计算公式为：

$$K_{气} = Q/(\Delta PA) \qquad (7.4-8)$$

式中，$K_{气}$ 为透气度，m^3/h·kPa·m^2；Q 为体积流量，m^3/h；ΔP 为压力降，Pa；A 为过滤面积，m^2。

可根据试样的形状和尺寸选择夹具。夹具有板状试样夹具和管（筒）状试样试验夹具两种。为了克服多孔性金属表面缺陷及不平整性，密封环应有足够的柔韧性。用夹具夹着试样轴向的两个端面，使试验流体由管内向管外通过管壁透过，流量计安放在前流体入口位置。为了克服多孔性金属试样端面不规则性，确保无漏密封，应该使用柔韧的密封环，同时夹紧试样。试样要求：板状试样直径通常应大于粉末颗粒直径的100倍，厚度应大于粉末颗粒直径的10倍；管状试样的长度直径比不大于3。必要时应清洗试样，去除油脂和外来异物且进行干燥。推荐用四氯化碳作清洗液，用超声波清洗器清洗。测量试样的几何尺寸并记录透过多孔性材料的气体流量和压力降值，根据过滤面积计算多孔性材料的透气度。

透气度的检测标准可参照 GB/T 52520—1985 可渗透烧结金属材料为流——体透过性的国家标准，该标准与国际标准 ISO 4022 等效。

4　多孔性金属材料的应用

4.1　过滤与分离

利用多孔性金属的孔道对流体中固体颗粒的阻碍作用和捕集作用，可将气体或液体进行过滤与分离，从而达到对流体的净化或分离作用。以青铜、不锈钢、镍过滤器净化空气，已被广泛地应用于各种厌氧细菌的生产，诸如制药行业中的四环素、红霉素的生产，食品行业的味精生产和制革行业酵母菌的培养和生产，几乎取代了原用的活性炭加脱脂棉的空气过滤器。大输液制取中的脱碳，采用了多孔性不锈钢或钛，使过滤效率提高数倍，维护费用降低，已取代了原用的砂滤棒。在冶金工业的湿法冶金钽粉生产中，熔融金属纳的过滤采用镍过滤器。熔融铝、镁、铜的过滤采用氮化硼、氧化铝多孔性材料。锌冶炼中硫酸锌溶液的过滤采用多孔性钛。钢铁厂中高炉煤气的净化采用了不锈钢过滤器。

在原子能工业中，UF_6 提炼及氧铀基硝酸盐脱硝中流化床尾气过滤用镍、蒙及尔、不锈钢过滤器，使放射性粉尘得以回收并使其排放剂量符合国家标准允许值。低碳钢、渗铬多孔性铁、不锈钢以及钽过滤器，用于原子能电站中 CO_2 冷却气体的过滤和反应堆中液态金属载体用钠和钾合金的过滤，铅和铋及中子发射装置用靶材熔融汞等的过滤，还用于反应堆净化液中细小放射性污染物的去除。强腐蚀性介质和高温气体的过滤，使用了碳化钛、碳化钨及其它金属的碳化物和硼化物、硒化物和钛、钒、钨、钼、钽、金及铬等金属氮化物制取的过滤器。

在宇航工业中，多孔性不锈钢用于航空器及制导舵螺中液压油的净化，和在自动燃料管路中净化气体以及在碳氢化合工艺中回收催化剂。宇航器中宇航员用废水净化装置利用多孔性不锈钢为支撑体，采用反渗透膜完成水和污染物的分子态分离。

20 世纪 80 年代以后，随着石化、纺织、造纸等行业的发展，对耐高温、高压和耐腐蚀多孔性材料的需求愈来愈大，促进了多孔性材料的规模生产。在纺织行业，粉末烧结不锈钢管用于喷丝头的前置过滤和分散及纺织厂热洗水中去除染料颗粒，多层不锈钢网用于合成纤维中聚脂切片生产中前置熔体过滤，不锈钢纤维毡烛芯用于聚脂熔体的过滤。

在造纸行业，316L、317LN 镍及镍合金、钛多孔性材料用于纸浆漂洗和污水处理。

在石化行业，石油钻井中用低碳钢和不锈钢多孔性材料排除泥沙；石油提炼中油蜡分离是用铁过滤器；天然气过滤用低碳渗铬钢过滤器和多层金属网；聚丙烯生产中的液体过滤、聚酯薄膜等高分子聚合物的过滤用不锈钢粉末或纤维多孔性材料；邻苯二甲酐、已内酰胺生产中催化剂粉尘收集和液氨、氨气过滤等，均用粉末烧结不锈钢过滤器；液体硫磺及 J 酸制取工艺的过滤用钛过滤器。

在化工行业，硝酸、96% 硫酸、醋酸、硼酸、亚硝酸、草酸、碱、硫化氢、乙炔、蒸气、海水、熔融钠、氢氧化钠、气态氟化氢等，均用不锈钢、钛等耐蚀多孔性金属材料进行过滤，以达到净化或回收的目的。

利用孔径的大小及表面张力作用，可获得对介质分离的效果。多孔性镍过滤膜具有 0.01～0.02 μm 孔径，可将 U235 与 U238 同位素进行气体扩散分离。多孔性青铜可将不相溶混的油水混合液分离出水，及从冷冻剂中分离水。

总之，只要涉及固/液、液/液、气/液的过滤与分离的场合，基本上均可采用金属多孔性材料。

4.2　电极材料

多孔性金属材料的另一类用途是作为电极材料，各种蓄电池、燃料电池、空气电池中都用多孔性镍作为电极。要求孔隙度尽可能高，而且电极板在浸渍活性物质（硝酸根离子）期间能抗腐蚀。通常使用粉末烧结镍片电报，近年来用镍纤维毡作镍氢电池电极。飞机中伺服控制机构集成反馈电容器，需要高度可靠的电容量值，常用多孔钽电极作电容器电极。

4.3　流体分布与控制

多孔性金属作为一种流体分布装置也得到了广泛应用。如用多孔性不锈钢对火箭鼻锥体偏航指示仪外壳的冷却气体或液体进行控制；多孔性粉末冶金材料在磁带处理设备漂浮塑性膜气浮辊筒中得到了大量的应用，这些气浮辊筒必须在高速条件下工作，以精确地制导磁带而不接触润滑的膜：ϕ90 mm × 800 mm 的薄壁管用于合成纤维喷丝时的布气元件。一些布气元件被用液体中分布人气体，如用多孔性钛管给啤酒充气，用不锈钢或钛发泡板在医用氧合器中将氧气均匀充入血液中等等。

在石油化工、冶金等工业中，广泛采用流态化床技术。该技术需要配置各种气体分布板，以便气体均匀地进入床体完成各种反应。已广泛采用的流态分布板有青铜、镍、蒙乃尔合金、不锈钢等粉末烧结多孔性板。为提高分布板的强度，粉末中可用同种金属丝网补强。

多孔性金属材料还用于流体控制。如用于气体或液体的计量器，以延迟在液态、气态或真空系统中的信号传递。最近在自动化系统中大量应用作为信号的控制延时器。在气化物和分布器之间的真空管路阀门和穿过引擎的真空系统软管中使用粉末冶金限制器作为主要的延时器。军用弹药延时器可以做到从发射点起移动 100 m 而不打开保险，在攻击近目标时可以做到保护自已。

4.4　其他用途

多孔性钛对人体无害且有较好的相容性而被大量用于医疗卫生行业。多孔性钛髋关节用于矫形术，多孔性钛种植牙根用于牙缺损的修复，均由于骨细胞长入植入体表面的孔隙中，大大提高了植入体与骨界面的结合强度，因而避免脆断。钨铬镍合金多孔性复合材料用于多孔性复合心瓣体。另外还有用于热交换的发汗材料与热管管芯等等。

近年来还开发了一些新的用途，如用多孔性金属材料作为灯芯材料，用多孔性青铜作铸模中的排气塞，可提高铸锭质量。用多孔性钛作为海水钓鱼鱼饵，等等。日本人用多孔性铁作为去臭材料，去臭能力比活性炭高 10～20 倍。泡沫材料还可作为建筑物、高速列车电机室、无线电录音室等的吸音材料、装饰材料。

编写：汤慧萍（西北有色金属研究院）
廖际常（西北有色金属研究院）

第 5 章　粉末冶金电触头材料

1　电触头及电触头材料的基本概念

1.1　电触头和电触头材料

电触头是各种电力设备、自动化仪表和控制装置中使用的一种关键金属元件。通过电触头的接通和分断，达到保护电器、传递、承受和控制电流的目的。尺寸较小的电触头，也称为电接点。在真空电器件及电加工中，电触头也被称为电极。

电触头可由单体金属、合金或金属复合材料制成。在实际使用中，由于合金和金属复合材料，特别是金属复合材料，可以提供更为优异的适合使用的性能，因此，发展了一系列合金的和金属复合材料作为制取电触头的专门材料。

电触头材料可以由熔炼加工方法或者粉末冶金方法制取。对于单体金属和合金材料主要是通过熔炼加工方法制取，如银、铜及贵金属等的金属和合金。而某些特殊的金属和合金，特别是大量的金属复合材料，则往往需要采用粉末冶金的方法制取，如纯钨、钨合金、钨与银、铜组成的复合材料，多数的银基复合材料以及含有石墨的复合材料等。粉末冶金除了可以制取用熔炼方法非常困难甚至无法制取的电触头外，同时，它还有工艺比较简单、能耗较低、生产率和成品率较高以及可以直接制得最终形状的电触头等优点。因此，粉末冶金工艺对于电触头和电触头材料的制取来说具有非常重要的意义。

1.2　电触头材料的基本性能

根据电触头的使用目的，电触头材料一般需要考虑以下的一些性能。

（1）导电导热性

作为电触头材料，一般希望它具有尽可能高的导电导热性能，特别是通过大容量电流情况下。因为好的导电性可以降低电触头接通电流时的阻抗发热及电损耗；而好的导热性则可以防止电触头接通电流时产生过高的温升。

（2）抗电弧烧损性

人们通常希望电触头材料具有好的抗电弧烧损性，因为它是影响电触头使用性能及使用寿命的重要特性。每一次电触头的分断或接通，都将会在两个电触头间产生电弧，从而引起电触头的烧损。特别是对于大电容量的电器的电触头，每当分断或接通电路时，都要承受极大能量的电弧的烧蚀作用。

（3）耐电压强度

这是指在一定间距的两个电触头之间发生击穿时的电压值，它也叫电触头材料的电绝缘强度。一般希望电触头材料的耐电压强度要高，特别是对于使用在高电压条件下的电触头。

（4）熔焊性

这是指两个电触头在接通电路时，两个电触头由于接触而发生的焊接现象，以及分断它们所需克服熔焊力的大小。所以，当然希望电触头材料的熔焊性愈低愈好，亦即电触头材料抗熔焊性愈高愈好。

（5）抗拉强度和硬度

电触头材料的抗拉强度和硬度不仅直接影响电触头的抗机械磨损性，而且成为影响电触头使用寿命的因素。同时，它们亦将影响上述的抗电弧烧蚀性、耐电压强度和抗熔焊等性能。因此，一般要求电触头材料应有一定的抗拉强度和硬度。

（6）抗氧化和耐化学介质腐蚀性

电触头在使用过程中，它的表面将会氧化生成氧化膜或与周围的介质发生化学反应产生表面腐蚀。这将引起电触头表面接触电阻的增大和表面的破坏，从而造成电触头使用性能的变坏。因此，一般电触头材料都要求具有良好的抗氧化性和化学稳定性。

（7）加工性能

这是电触头材料重要的工艺性能。虽然，有些电触头可以用粉末冶金方法直接制得最终产品；但是，仍有很多电触头是需要通过各种加工手段来制取的。因此，还是希望电触头材料具有较好的加工性能。

根据这些对电触头材料提出的性能要求，单体金属往往不能全面满足。如金属银虽然导电导热性好，抗氧化和化学性稳定，但抗电弧烧损、抗熔焊等性能则较差；金属钨虽然抗电弧烧损、耐电压强度等性能好，但导电导热性较低、抗氧化也不甚理想。因此，采用合金，特别是金属复合材料以满足电触头材料比较全面的性能要求实属必要。

当然，由于电触头使用场合和条件的不同，有时会主要关注上述性能中的某几项，而对其余性能要求不高甚至可以忽略，也就是说，可根据实际需要来选用合适的电触头材料。例如弱电用的电触头，由于通过的电流很小，使用的电压也很低，因此对耐电压强度、抗电弧烧损等可以不予考虑，对导电导热性要求也不高。但是，它们要求频繁操作条件下十分可靠，要求接触电阻非常稳定。所以，材料必须具有极好抗氧化和化学稳定性，从而选用了贵金属及其合金的电触头。再如，高电压大电流条件使用的电触头，最突出的要求是高的耐电压强度和好的抗电弧烧蚀性，同时，也希望较好的导电导热性；而对抗熔焊、抗氧化等则可采取一定措施适当解决，因此选用了钨铜复合材料。

1.3　电触头材料的分类

电触头材料通常可以按材料的类型、材料所用的主要基体成分和电触头的使用条件来选行分类。

（1）按电触头材料的类型分类

1）单体金属　常用的单体金属的电触头材料有纯银、纯铜、纯钨等。

2）合金材料　常用的电触头的合金材料有银合金、铜合金、贵金属合金等。通过组成合金的方式，这些材料可以改善单体金属在使用上的缺点，较好地满足电触头对多种性能的综合要求，或者提高相应电器的使用性能。

3）金属复合材料　金属复合材料可以通过将性能相差十分悬殊的单体金属与金属或金属与金属化合物组成复合型的电触头材料，从而更好地满足电触头多项性能的要求，甚至特殊性能的要求。同时，金属复合材料还可以通过不同组成的复合及组成比例的调整来适应不同使用条件的电触头的要求。常用的金属复合材料有银－氧化物、钨－铜、碳化钨－银、铜－石墨等。

（2）按电触头材料的主要基体成分分类

1）贵金属系电触头材料　以铂族元素（钌、铑、钯、锇、铱、铂）以及金、银等金属所组成的合金，它们的抗氧化性及化学稳定性极好，因此，在空气中极其稳定，能始终保持电触头的接触电阻不变。但是，它们资源稀少，价格昂贵，只能以很小的尺寸用于要求十分可靠的弱电电器中。它们绝大部分采用熔炼加工方法，所以，本章不予专门叙述（详见第 3 卷贵金属及其合金篇）。

2）银系电触头材料　包括以银为基体的合金和复合材料。由于银的高导电导热性和易加工性，所以银系电触头的突出特性是导电导热性好和易于制取，因此，它们是重要的电触头材料并获得广泛的应用。银系电触头材料中，银合金的品种相对较少，而且均为熔炼法制取；而银基复合材料则品种较多，并大部分用粉末冶金方法制取，本章将详细予以介绍。

3）铜系电触头材料　铜也是高导电导热的金属，而且资源相对比较丰富，价格相对低廉，所以铜合金及复合材料也是重要的电触头材料。其中，铜基合金主要用作真空触头材料，一般均为熔炼方法制取，本篇将不予论述；而由铜与其它金属或金属化合物组成的采用粉末冶金方法制取的复合材料则将在本篇的有关章节中予以介绍。

4）钨系电触头材料　钨是金属中熔点最高的元素，而且硬度高、强度大。作为电触头材料，其突出的特点是耐电压强度高、抗电弧烧蚀性好，是高电压、大容量电器适用的电触头材料。但由于其导电性较差，因此常常配以高导电性的银或铜组成相应的复合材料以提高其导电性。所有钨系电触头材料均用粉末冶金方法制取。

5）钼系电触头材料　钼也是一个熔点较高的金属，其大部分性能与钨相近，但其密度仅为钨的二分之一。因此，钼系电触头材料作为钨基电触头材料的替代物，使用在性能要求相对较低的电器中而具有重量较轻、成本较低的优点。但是，由于钼的性能较钨有一定的差距，所以，钼系材料只能有较少的品种和较小的应用。因此，本文将其归在钨基电触头材料中。

6）石墨系电触头材料　石墨突出的特点是具有较好的润滑性和抗熔焊性。因此，它不仅成为滑动型电触头材料的重要组成，而且也用来加入到其它系列的电触头材料中以降低和避免熔焊的发生。由于石墨与作为电触头材料的其它金属在性能上的巨大差异，石墨系电触头材料将在滑动型电触头材料章节中简单加以介绍。

（3）按电触头材料的使用情况及条件分类

1）弱电用电触头材料　电触头使用在通过的电流为毫安级、使用的电压也很低的情况下。它们主要使用在仪器仪表及一些控制装置中。其特点是尺寸小，操作频繁，要求十分可靠，电触头表面的接触电阻小而且非常稳定。这些电触头主要由熔炼加工制得的贵金属及其合金制成。这些金属合金有极好的抗氧化及化学稳定性，可以保证长期频繁操作不会氧化或腐蚀而引起电触头表面接触电阻升高。但对某些接触压力较大的弱电器件，如某些振动器、信号继电器等，也采用粉末冶金制取的纯钨或钨铼合金等。

2）低压电触头材料　这是指使用在从几伏到几百伏电压的电器中的电触头材料。它们的共同特点是使用的电压仍然不高，接通分断的操作也很频繁，并要求使用寿命较长。同时，它们的使用是量大面广，使用的条件变化多，如电流即可从几安到几百安，甚至上千安范围内变化。因此，也就要求有多种系列和组成变化的电触头材料。目前，它们主要是应用银基的电触头材料，如银镍、银氧化物、银石墨等，但也少量使用铜基或钨基的电触头材料。

3）中压电触头材料　这是指使用在几千伏到几万伏电压的电器的电触头材料。这些电器主要用于城乡电网，电气化铁路及大型工业企业的电源控制等。它们要求承受的电压较高，传递的电流也较大，因此，对电触头材料的耐电压强度和抗电弧烧蚀等性能要求比较高。目前，它们主要应用的是以高熔点金属和高熔点金属化合物与银、铜所组成的金属复合材料，如钨－铜、钨－银、钼－铜、碳化钨－铜等。

4）高压电触头材料　这是指使用在电压超过10万伏的电器中的电触头材料，目前，最高使用电压甚至已接近和达到100万伏。这时，电触头使用操作在很高的电压下，通过的电流也很大，但这种电器开断操作的次数不多。这就要求电触头材料具有很高的耐电压强度和抗电弧烧蚀能力。它们主要使用的电触头材料是钨铜复合材料，少数也曾用钨－镍－铜材料。

5）真空电触头材料　这是按其特殊的使用条件，即在真空介质中使用的电触头材料。它是上世纪80年代后随真空电器的崛起而发展起来的。由于真空电器的优越性能，目前，真空电器已在中、低压电器，特别是中压电器中占有非常大的份额，并正在向高压电器领域发展。真空电触头材料目前主要应用有真空熔炼的铜合金，以铬为重要组成的铬铜系复合材料以及符合真空使用要求的钨基材料。

6）滑动型电触头材料　这是又一种在特殊条件下使用的电触头材料。前面所提到的电触头都是通过静止对接状态来传递电流，而滑动型电触头则是通过运动情况下的滑动接触来传递电流。这种滑动电触头材料也叫电刷材料。滑动电触头材料最突出的要求是很好的润滑性和耐磨性，以保证滑动时的紧密接触和一定的使用寿命。目前，绝大多数的滑动电触头材料都是由石墨或含有石墨的金属－石墨材料组成。

从电触头材料作为粉末冶金材料的应用出发，结合上述的分类考虑，本文将分别讨论银基电触头材料、钨基电触头材料（包括钼基电触头材料）、真空用电触头材料及滑动型电触头材料等几部分。

2　常用电触头材料组成元素的基本性能数据

表7.5-1列出了除贵金属外其余常用电触头材料组成元素的基本性能数据。当然，这些物理性能数值可能受其所处的状态、结构、晶粒大小及温度范围而有所变化。其中，石墨则更由于制造方法、状态等而有相当大的差异。

表7.5-1　常用电触头材料组成元素的基本性能数据

项目	Ag	Cu	W	Mo	Ni	Cr	Fe	C（石墨）
原子序数	47	29	74	42	28	24	26	6
原子量	107.9	63.55	183.8	95.95	58.7	52.0	55.85	12.0
密度 $/g\cdot cm^{-3}$	10.5	8.96	19.3	10.2	8.90	7.19	7.86	2.27
熔点/℃	960	1 083	3 415	2 625	1 455	1 860	1 530	—
沸点/℃	2 177	2 582	5 555	4 610	2 840	2 640	3 070	3 850 升华
熔化热 $/kJ\cdot mol^{-1}$	11.30	13.04	35.20	27.59	17.60	14.63	15.34	—
汽化热 $/kJ\cdot mol^{-1}$	255.0	304.3	798.4	593.6	371.6	348.6	350.7	—
比热容 (15～100℃) $/J\cdot(kg\cdot K)^{-1}$	234.46	389.37	142.35	301.44	456.36	460.55	473.11	—
热导率 $/W\cdot(m\cdot K)^{-1}$	418.26	414.07	167.47	146.54	58.61	66.98	75.36	23.86
电阻率 $/\mu\Omega\cdot cm$	1.63	1.69	5.5	5.2	6.9	13.2	8.6	10～41
线胀系数/ $10^{-6}K^{-1}$	19.2	16.8	4.5	5.0	12.7	8.4	11.7	1.1～2.4（平行挤压方向） 2.7～3.8（垂直挤压方向）

3 粉末冶金银基电触头材料

3.1 银基电触头材料的特性与分类

银是导电导热性能最好的金属，因此很早便被作电触头使用。但是，银的熔点低，硬度小，纯银作为电触头使用时，它的电烧损严重，容易变形，而且极易引起电触头间的粘结与熔焊。因此，纯银触头逐渐被银基合金和银基复合材料所代替。目前，纯银的电触头仅在一些电容量很小的电器中得到部分应用。

在银基合金中，钱币合金（银90%，铜10%）是它的典型代表。它在保持高导电性的情况下明显提高了合金硬度，从而成为首先广泛用于取代纯银的银基电触头材料。

但是，在进一步发展银基电触头材料时发现，银基的复合材料在提高纯银的硬度和强度的同时，可以获得比银基合金更好的导电性能。因为固溶的合金元素会严重地降低银的导电率，而银基复合材料的导电率则是取决于材料中银的体积百分数。例如，虽然 Ag－15CdO 复合材料中银的体积百分数小于 Ag－15Cd 合金中的体积百分数，但是前者的导电率（65%1ACS）却几乎是后者（35%1ACS）的1倍。

银基复合材料是将第二相以弥散质点的形式分布于银的基体中。这种弥散分布的第二相质点的银基复合材料可以从两方面来改善材料的性能：第一，它以弥散强化的方式来提高材料的硬度和强度，从而改善电触头的抗电蚀性和抗变形性；第二，由于弥散质点的存在，使两个电触头在接触时降低了银和银的接触面积，从而大大降低了电触头黏结和熔焊的倾向。而且，即使触头发生熔焊，第二相质点的存在，特别是脆性的氧化物相等第二相，将成为触头结合的薄弱环节和脆性连结点，降低熔焊的结合强度，只要稍加外力，熔焊便很容易打开。

银基复合材料的电触头基本上可分为3类：

1）以纯金属作为弥散第二相质点的银基复合材料　这里有银－镍、银－铁、银钨、银－钼等。其中，银－镍是银基电触头材料的重要品种。作为银基电触头材料的银－钨、银－钼一般是指其所含的钨、钼（质量分数）< 50%的品种。它区别于后面专门论述的钨（钼）基电触头材料中的钨－银、钼－银材料，这时它们所含的钨、钼（质量分数）应 > 50%。前者由于钨、钼含量低，它们是以弥散质点的方式存在于银的基体中；而后者钨、钼含量高，它们本身已能连结形成多孔性体的骨架，这时，银变成存在于钨、钼骨架中孔隙的充填物。

2）以氧化物作为第二相弥散质点的银基复合材料　这些氧化物有 CdO、SnO_2、ZnO 等。它们一般为脆性的和中等熔点温度的物质，将它们添加到银基体中，可以明显提高银基电触头材料的强度和硬度，提高其抗熔焊性能。其中，Ag－CdO 系是银基电触头材料中综合性能最好，应用最为广泛的品种。

3）以石墨作为弥散第二相质点的银基复合材料　这里，添加石墨除提高银基材料的强度与硬度外，还有更重要的两个作用。其一是作为润滑剂以降低材料的摩擦系数并作为滑动电触头使用；其二是添加石墨的银基材料具有极好的抗熔焊性能，它往往与银－镍等其他银基电触头配对使用来提高抗熔焊性。

3.2 银－镍、银－铁电触头材料

表7.5-2给出了银－镍、银－铁电触头材料的牌号、组成及其主要性能。

镍和铁为最常用的具有中等熔点的金属，但相对于银，它们的熔点又明显较高，而且不象铜那样固溶于银，而是以第二相质点与银组成复合材料，所以它们对银的强化作用比铜大。其中，镍的抗氧化性也很好，银－镍的组合可以保证材料具有很好的抗氧化性。因此，银－镍材料是用途很广的电触头材料。它根据不同的使用要求发展了不同组成的一系列牌号，其含镍量在5%～80%范围内变化。但是，银－镍电触头主要应用的是含镍≤40%的品种，其中又以 Ag－15Ni（国内为10%Ni）及 Ag－40Ni 两种最为重要。而含镍 > 50%的银－镍材料国外虽也有报导，但只有少数企业进行生产和在有限情况下得到应用。

表7.5-2　银－镍、银－铁电触头材料的牌号和性能

牌号及组成（质量分数）/%	制取方法①	密度/g·cm⁻³ 计算	密度/g·cm⁻³ 实例	电导率/%1ACS	硬度	抗拉强度/MPa
银－镍材料 95Ag－5Ni	压－烧－复	10.41	9.80～10.41	80～95	32HRF② 84HRF③	165
90Ag－10Ni	压－烧－复	10.31	9.70～10.31	75～90	35HRF② 89HRF③	172
85Ag－15Ni	压－烧－复	10.22	9.50～10.02	66～80	40HRF② 93HRF③	186
80Ag－20Ni	压－烧－复	10.13	9.30～9.50	63～75	52～59HRF② 80HRF③	
75Ag－25Ni	压－烧－复	10.05	9.20	59	61HRF②	—
70Ag－30Ni	压－烧－复	9.96	9.40～9.53	53～56	42HRF② 87HRF③	—
65Ag－35Ni	压－烧－复	9.88	9.00	49	26HR30T②	
60Ag－40Ni	压－烧－复	9.80	8.90～9.60	44～47	40HR30T②	241
	压－烧－挤	9.80	9.60	60	46HR30T②	
55Ag－45Ni	压—烧—复	9.71	8.80	41	25HR30T②	
60Ag－50Ni	压－烧－复	9.63	9.00	38	50HR30T②	
40Ag－60Ni	压－烧－复	9.48	8.80	32	35HR30T②	
	压－烧－挤	9.48	9.30	40	68HR30T②	
30Ag－70Ni	压－烧－复	9.32	8.50	27	40HR30T②	
银－铁材料 93Ag－7Fe	压－烧－复	10.26	10.00～10.20	85～93	60～75HRB	—
90Ag－10Fe	压－烧－复	10.16	9.60～10.15	87～92	48HRF②	214

① 压－烧－复即压制－烧结－复压；
压－烧－挤即压制－烧结－挤压。
② 退火态。
③ 冷加工态。

当银－镍材料含镍量≤15时，银－镍材料的导电率与纯银相比仅有较小的变化，而材料的抗机械变形能力和抗熔焊性都较纯银有很大的提高。因此，含15%Ni的 Ag－Ni 电触头可以经受比纯银高得多的工作电流而不会熔焊和变形。同时，一般电触头材料在多次操作后，其接触电阻要比开始时有明显提高，纯银电触头也是这样。而 Ag－Ni15 在多次开关操作后仍能保持很小的接触电阻，与开始相比仅有很小的变化。也就是说，Ag－Ni15 电触头可以保持几乎恒定的接触电阻，这对电触头材料来讲是非常重要的。Ag－Ni15 材料具有很好的加工变形性，它可以很容易加工制成各种形状的电触头，甚至很薄的带材。由于 Ag－Ni15 的理想导电性能、力学强度和可加工性，被广泛用作电动机起动器、各种型式

的继电器和开关的电触头。

Ag－Ni15 材料另一个很重要的优点是它的低的起弧可燃性。相对于其他电触头材料，它产生的电弧最小。通过对将近 40 种电触头材料的试验发现，Ag－Ni15 具有最低的电弧能，即它能以最小可能的电弧来切断电流，从而使 Ag－Ni15 电触头特别适用于飞机及航天器中的电器系统的继电器和开关中。

Ag－Ni40 也是银－镍系中使用较多的电触头材料，它也是银－镍系中硬度较高的材料。虽然如此，它仍具有足够的塑性进行常规的压力加工制成所需各种形状的电触头。由于硬度高，所以它可用于操作压力较大的电器中，也被用于重负荷的滑动接触中，并在滑动接触时只有很小的磨损。

银－铁材料由于铁的不耐氧化，因此在使用上受到较大限制而没有得到广泛应用。但是，银－铁材料的抗熔焊性和抗磨损性比银－镍材料好，而且铁比镍价格低，因此，它在一些使用要求不高的电器中用来代替银－镍电触头使用。如在一些小容量的接触器、恒温控制器和墙用开关等电器设备中。

银－镍、银－铁一般都采用压制－烧结－复压最常规的粉末冶金工艺制取。某些银－镍材料为了获得更好的使用性能则采用了压制－烧结－挤压的生产工艺。

3.3 银－钨、银－钼电触头材料

表 7.5-3 为银－钨、银－钼电触头材料的牌号、组成、性能及其应用。

正如前面提到的，这里仅列出含钨、钼＜50%的品种。这些银－钨、银－钼材料也都是采用压制－烧结－复压的工艺制取。由于这些材料具有较高的银含量，所以它们仍具有较好的塑性而可通过加工手段制成各种形状的电触头。高的银含量，使它们具有较高的导电导热性，而它们所含的钨、钼，则为材料提供抗机械磨损和抗电弧烧蚀性能。但是，由于它们所含的钨、钼量尚不足以形成高熔点金属的骨架，因此，它们的抗电弧烧蚀及抗机械磨损性是远远比不上作为钨基电触头材料的钨－银、钼－银材料（见后）。根据这些银－钨和银－钼材料的性能，它们多用于低压的，具有轻的或中等载荷的电器设备中，如轻载荷的接触器、自动电流保护器、自动电流断路器、空调控制器及起动开关等。

表 7.5-3 银－钨、银－钼电触头材料的牌号、组成、性能及其应用

牌号及组成（质量分数）/%	密度/g·cm^{-3}		电导率/%IACS	硬度	应用举例
	计算	实例			
银－钨材料 90Ag－10W	11.00	10.30～11.00	90～95	20～33HRB	控制器、自动电流保护器、墙上开关
85Ag－15W	11.27	10.60～11.30	85～90	25～38HRB	断路器的载流触头低负荷接触器
80Ag－20W	11.55	10.90～11.50	80～85	30～43HRB	
70Ag－30W	12.16	12.00	72～80	40～47HRB	
65Ag－35W	12.48	12.10	68	80HV	
60Ag－40W	12.84	12.10～12.64	60～65	50～60HRB	
银－钼材料 90Ag－10Mo	10.47	10.38	65～68	35～40HRB	空调控制器
80Ag－20Mo	10.44	10.36	59～62	38～42HRB	低及中等负荷应用自动电流断路器
75Ag－25Mo	10.42	10.33	58～61	44～47HRB	
70Ag－30Mo	10.41	10.31	56～60	46～48HRB	

续表 7.5-3

牌号及组成（质量分数）/%	密度/g·cm^{-3}		电导率/%IACS	硬度	应用举例
	计算	实例			
65Ag－35Mo	10.39	10.30	55～64	49～55HRB	自动电流保护器起动开关
60Ag－40Mo	10.38	10.28	55～62	55～62HRB	

3.4 银－氧化物电触头材料

表 7.5-4 列出了常用的银－氧化物电触头材料的牌号、组成及其性能。

表 7.5-4 银－氧化物电触头材料的牌号、组成及其性能

牌号及组成（质量分数）/%	制取方法[①]	密度/g·cm^{-3}		电导率/%IACS	硬度[②]	抗拉强度[②]/MPa
		计算	实例			
银－氧化镉 97.5Ag－2.5CdO	压－烧－复	10.42	10.21	85	22HRF	110
	压－烧－挤	10.42	10.42	95	37HRF	131
95Ag－5CdO	压－烧－复	10.35	9.50～10.14	80～90	32HRF	110
	压－烧－挤	10.35	10.35	92	40HRF	131
	内氧化	10.35	10.35	80	40HRF	186
	预氧－压－烧－挤	10.35	10.35	85	70HRF	207
90Ag－10CdO	压－烧－复	10.21	9.30～9.80	72～85	42HRF	103
	压－烧－挤	10.21	10.21	84～87	46HRF	172
	内氧化	10.21	10.21	75	45HRF	186
	预氧－压－烧－挤	10.21	10.21	82	71HRF	269
88Ag－12CdO	压－烧－挤	10.2	10.2	81	90HRF	—
86.7Ag－13.3CdO	内氧化	10.11	10.11	68	48HRF	200
86.5Ag－13.5CdO	预氧－压－烧－挤	10.11	10.11	75	70HRF	276
85Ag－15CdO	压－烧－复	10.06	8.6～9.58	55～75	35HRF	83
	压－烧－挤	10.06	9.90～10.06	65～75	57HRF	193
	内氧化	10.06	10.06	65	50HRF	207
	预氧－压－烧－挤	10.06	10.06	72	70HRF	276
83Ag－17CdO	内氧化	10.01	10.01	62	52HRF	214
	预氧－压－烧－挤	10.01	10.01	70	70HRF	276
80Ag－20CdO	预氧－压－烧－挤	9.93	9.93	68	70HRF	276
银－氧化锡 92Ag－8SnO_2	压－烧－挤	10.08	10.00	88	58HV	205～230

续表 7.5-4

牌号及组成（质量分数）/%	制取方法①	密度/$g\cdot cm^{-3}$		电导率/%IACS	硬度②	抗拉强度②/MPa
		计算	实例			
$90Ag-10SnO_2$	压－烧－挤	9.98	9.97	82	64HV	215
$88Ag-12SnO_2$	压－烧－挤	9.70	9.68	72	72HV	—
银－氧化锌 92Ag－8ZnO	压－烧－挤	9.81	9.80	77	60～65HV	

① 压－烧－复为压制－烧结－复压。
压－烧－挤为压制－烧结－挤压。
预氧－压－烧－挤为预氧化－压制－烧结－挤压。
② 均为退火态材料。

（1）银－氧化镉（Ag－CdO）电触头材料

Ag－CdO 不仅是银－氧化物系中最重要的电触头材料，也是银基电触头材料中最重要的的品种。当在银基体中添加≤15%的氧化镉时，Ag－CdO 材料具有作为电触头最优异的综合性能：显著提高银基材料的强度和硬度；良好的抗熔焊性和灭弧性能；抗电弧烧蚀和保持低且稳定的接触电阻；良好的加工塑性。如 Ag－CdO15 材料可以轻易压缩变形达70%或更高，从而容易制成各种形状的电触头。因此，它们被各种类型的低压电器所广泛应用，并使低压电器的使用性能达到一个新的水平。

Ag－CdO 材料所以具有以上的优异性能是由于它们在电弧作用的温度下，在低于银熔点的 800～1 000℃时，所含的 CdO 即开始挥发分解，大量吸收电弧所产生的热量，从而大大减少电触头的烧损，同时有利于灭弧和防止熔焊。当 Ag－CdO 电触头在反复操作使用后，其表面由于 CdO 的排出而留下孔隙并形成富银层，电触头表面的 CdO 含量将下降到2%～3%。随着表面 CdO 含量下降，电触头表面的耐电蚀性降低，富银层被烧蚀，这时又暴露出新的高含量 CdO 的 Ag－CdO 表面，重新获得良好的电触头性能。

常用的 Ag－CdO 材料的 CdO 含量为 10%～15%（质量分数）。CdO 含量过低达不到 CdO 所产生的优异性能；而 CdO 含量过高，则将引起材料较严重的脆性，其他性能如导电导热性等亦相应降低，从而将影响它的使用。

Ag－CdO 材料几乎适用于所有的低压电器，如断路器，继电器，接触器、速度、压力、温度控制器，调节器，起动器，特别是航空航天和车用的各种电器。

Ag－CdO 材料的制取可以采取多种多样的方法。由于制取方法的不同，其性能表现出明显的差异。为此，有必要将 Ag－CdO 材料的制取方法分别加以介绍。

1）压制－烧结－复压法 这是粉末冶金最基本的方法，适用于制取所有的粉末冶金制品，也用于 Ag－CdO 材料。但是，这样制得的 Ag－CdO 材料密度较低，材料内部质点的结合是脆弱的。而且，如果用机械混合来配制 Ag 和 CdO 的混合粉时，很难获得细的均匀的 CdO 的弥散质点。为了细化和均匀地弥散 CdO 质点，往往采取化学共沉淀或包覆粉的方法来代替机械混合，以改进 Ag－CdO 材料的性能。

2）压制－烧结－挤压法 为了获得全密度和质点间强结合的 Ag－CdO 材料从而提高其性能，首先用压制、烧结制成较大的 Ag－CdO 锭坯，然后用较大的压缩比将其挤压或轧制成丝、棒或板条，最后经切割或精整成所需形状的电触头。

3）内氧化法 这是为生产银－氧化物类材料而开发的特殊方法。首先，按所需要的组成通过熔炼铸成相应比例的 Ag－Cd 合金锭，将合金锭轧制或用其他手段加工成板条或其它形状的产品，将这种产品在空气、富氧或加压氧的气氛中加热到 800～900℃。这时，氧扩散到合金中与镉形成氧化镉质点并均匀地弥散包围在银的基体中。由于它在银的基体中产生细的均匀弥散的氧化镉质点，从而大大提高 Ag－CdO 材料的使用性能。

内氧化时 CdO 质点的大小及弥散的均匀性取决于氧化时的温度和氧的分压。温度愈低，Ag－Cd 合金中 Cd 的粗化聚集程度愈小则 CdO 质点愈细，弥散愈均匀；氧的分压愈高，氧在合金中的扩散愈快，Cd 的聚集粗化程度愈小，CdO 的质点也愈细。

Ag－Cd 合金内氧化时，氧原子由表面向中心扩散迁移的同时，合金中的镉原子与之相对应从中心向表面扩散移动。因此，往往当内氧化完成时，Ag－CdO 材料的中心部分将出现贫镉区，而这将影响 Ag－CdO 电触头的使用特性和寿命。为了改进这一现象，设法实现内氧化过程的单向进行，一是将 Ag－Cd 合金的一面紧贴放在作为载体的陶瓷片上阻断氧的进入；或者将两层银镉合金重叠放置并在四周将之焊合，内氧化结束后再重新打开。这样就可以使贫镉区处于电触头的另一边。

由于内氧化是在固体中的扩散过程，所以操作很费时间。采取富氧或加压氧可以加速内氧化的过程。但是对于厚度较大的大尺寸电触头，完成内氧化过程仍是很困难的。

4）预氧化－压制－烧结－挤压法 为了克服内氧化法的缺点和困难，而又保持内氧化的优点，同时发挥挤压操作的好处，本法将内氧化和粉末冶金进行了最佳的配合。将熔融的银镉合金通过水雾化制成较细的合金粉或碎片，然后将其内氧化成 Ag－CdO 的细粉或碎片，称之为预氧化。将预氧化的粉末或碎片用压制－烧结－挤压方法制成 Ag－CdO 电触头材料。这样，就获得性能最好的 Ag－CdO 材料。表7.5-5 比较了不同方法制得的 Ag－CdO 材料性能。

表 7.5-5 不同方法制取的 Ag－CdO 材料的性能比较

性 能	压制－烧结－复压	压制－烧结－挤压	内氧化	预氧化－压制－烧结－挤压
高的材料性能力学强度	3	2	2	1
抗退火软化	3	2	2	1
导电导热性	2	1	1	1
材料的韧性	2	2	2	1
CdO 分布均匀性	1	1	3	1
抗电弧使用性能烧蚀性	3	2	1	1
抗熔焊性	1	1	2	2
低接触电阻	1	1	1	1
灭弧性能	3	2	1	1
抗化学腐蚀	1	1	1	1

注：1. 在大多数条件优选得出。
2. 表明在大多数条件下比3优而不如1。
3. 该材料可接受，但在典型操作条件下不如1和2。

（2）$Ag-SnO_2$ 电触头材料

Ag－CdO 材料虽然由于它优异的综合性能而得到广泛的应用，但是，人们却由于担心镉的毒性而开发了其他银－氧化物材料，$Ag-SnO_2$ 就是其中重要的一类。

$Ag-SnO_2$ 材料与 Ag－CdO 一样也可以用粉末冶金或内氧化的方法进行生产。但是当内氧化含 Sn 量＞4%的 $Ag-SnO_2$ 材料时，必须添加少量的第三元素铟（In），而铟是十分稀缺的稀散金属。另外，内氧化的 $Ag-SnO_2$ 脆性很高。所以，$Ag-SnO_2$ 材料通常还是采用压制－烧结－复压或者挤压的方法制造。挤压的 $Ag-SnO_2$ 产品可以允许有不超过30%的压缩变形，但仍比挤压的 Ag－CdO 脆。另外，$Ag-SnO_2$ 电触头在电弧作用下的温升比 Ag－CdO 高。

$Ag-SnO_2$ 材料可以部分代替 Ag－CdO 而用于光电开关，电动机起动器，以及小于 10 A 的低压继电器和小于 100 A 的低压断路器等。

(3) Ag - ZnO 电触头材料

它也是为了防止 Ag - CdO 材料的毒性作为替代品而开发的电触头材料。但是，采用内氧化法制得的材料具有明显脆性而不能进一步加工。所以实际上都采用压制—烧结—复压或挤压的方法制造。为了使 Ag - ZnO 材料达到较好的性能，采用化学共沉淀法制取混合粉，这比机械混合法制得的材料具有更高的密度、硬度和导电性能。如果添加少量的氧化镍，则可进一步细化晶粒，提高材料的抗电蚀性和耐磨性。

Ag - ZnO 材料主要用于电流小于 200 A 的一些低压断路器中，如壳式断路器、框架式断路器和漏电断路器等。

银 - 氧化物电触头在使用时，由于其良好的抗熔焊性而不能与触头座直接焊接或钎焊。为此，必须在电触头的焊接面一侧先覆上细银层，然后再用相应的钎焊合金的膏、丝或箔将电触头钎焊在触头座上。

3.5 银 - 石墨电触头材料

表 7.5-6 为银 - 石墨二元系及含有石墨的银基三元系电触头材料的牌号和性能。

表 7.5-6 银 - 石墨电触头材料的牌号和性能

牌号及组成（质量分数）/%	制取方法	密度/g·cm^{-3}		电导率 /%IACS	硬度
		计算	实例		
银 - 石墨二元素 99.5Ag - 0.5C	压制 - 烧结 - 复压	10.31	9.60 ~ 10.30	92 ~ 102	26 ~ 44HRF① 70 ~ 73HRF②
99Ag - 1.0C	压制 - 烧结 - 复压	10.13	9.40 ~ 10.12	87 ~ 99	24 ~ 36HRF① 68 ~ 69HRF②
98.5Ag - 1.5C	压制 - 烧结 - 复压	9.96	10.04	97	33HRF① 66HRF②
98Ag - 2.0C	压制 - 烧结 - 复压	9.79	9.15 ~ 9.57	82 ~ 90	22HRF① 65HRF②
97Ag - 3.0C	压制 - 烧结 - 复压	9.46	8.80	55 ~ 62	20HRF① 69HRF②
	压制 - 烧结 - 挤压	9.46	8.90	86	42HV
96Ag - 4.0C	压制 - 烧结 - 挤压	9.15	8.80	79	41HV
95Ag - 5.0C	压制 - 烧结 - 复压	8.88	8.30 ~ 8.68	55 ~ 62	25HRF②
	压制 - 烧结 - 挤压	8.88	8.84	75	40HRF②
93Ag - 7.0C	压制 - 烧结 - 复压	8.37	7.80	50 ~ 57	15HRF① 45HRF②
90Ag - 10.0C	压制 - 烧结 - 复压	7.69	6.30 ~ 7.20	43 ~ 53	13HRF① 30HRF②
银 - 石墨三元系 85Ag - 12WC - 3C	压制 - 烧结 - 复压	9.76	9.3	57	60HB
48Ag - 51.75W - 0.25C	压制 - 烧结 - 复压	13.58	13.38	65	55HRB
46Ag - 53W - 1C	压制 - 烧结 - 复压	13.20	12.58	55	85HRB
45Ag - 50W - 5C	压制 - 烧结 - 复压	11.00	10.60	37 ~ 43	45 ~ 55HRB
88Ag - 10Ni - 2C	压制 - 烧结 - 复压	9.63	9.37	70	26HRF① 64HRF②
87Ag - 10Ni - 3C	压制 - 烧结 - 复压	9.31	9.18	57 ~ 62	—

① 退火态；② 加工态。

石墨在银基材料中除了作为润滑剂降低摩擦力而用作滑动电触头外（见后），作为对接的电触头，银 - 石墨材料的最大特点是具有极好的抗熔焊性。它们经常用作断路器的静触头与 Ag - Ni 或 Ag - W 材料配对使用。这样电器就可以承受很大的极限通断电流而不会发生电触头之间的熔焊。这时，当电触头开断时，它所含有的石墨会在电弧温度的作用下与空气中的氧反应生成具有还原性的一氧化碳，因而在很大程度上防止电触头的进一步氧化和保护与它配对的电触头不再氧化。这样，不仅能够很好地抗熔焊，并使得电触头在下次接通时仍能保持低的稳定的接触电阻，降低接通时的温升。

作为改善抗熔焊作用的银 - 石墨材料均为低石墨含量，如表 7.5-6 所示。其中，使用最广泛的是 95Ag - 5.0C 材料。95Ag - 5.0C 材料具有中等塑性，可以轧制成板材后冲压成各种形状的电触头；也可以挤压成棒、丝或其他型材，然后切断成所需的电触头。挤压的银 - 石墨材料密度高，所含的石墨具有垂直纤维状的结构，因此使用性能好，电寿命长。95Ag - 5.0C 材料也常常采用压制 - 烧结 - 复压精整的方法逐个直接制成所需形状的电触头。

银 - 石墨材料虽然导电和导热性好、接触电阻低、抗熔焊性好，但是，二元系的银 - 石墨材料硬度低、强度小、机械磨损和电弧烧损严重。为了使材料能够兼顾两方面的性能，开发了添加石墨的三元银基电触头材料（见表 7.5-6）。它们既具有较好的抗熔焊性，又有较高的硬度和强度，明显提高了电触头的抗机械磨损和电磨损。

所有含石墨的银基材料由于抗熔焊能力好，因此在作为电触头使用时无法直接焊接到触头座上，一般均需在需焊接的一侧首先复上银层然后再钎焊到触头座上。对于银 - 石墨二元系材料则可以用将其表面所含的石墨烧去的办法。

3.6 银基电触头材料使用中的几个问题

(1) 节银问题

银也是资源相当稀缺的贵重金属，而电触头材料又是使用银最多的工业之一。因此，如何尽可能地节约用银是银基电触头材料使用者必须认真考虑的重要问题。

怎样才能节银呢?

① 尽可能提高银基电触头材料的性能，通过减小电触头的尺寸降低电触头用银量。

② 延长银基电触头的使用寿命，减少银基电触头的消耗。

③ 在不明显影响使用性能情况下，尽量选用含银量较低（指体积含量）、甚至非银基电触头材料，减少或节约所需的银。

④ 通过采用复合结构的电触头，如将 Ag－CdO 与 Cu，Ag－Ni 与 Cu 制成双金属复合型的铆钉型的电触头，从而减少含银电触头的实际使用量。

⑤ 通过采用非对称配对的银基电触头也可以达到节银的效果。

⑥ 回收废银基电触头中的银及其他有用成分。

（2）Ag－Cdo 材料中镉的毒性问题

由于金属镉毒性严重，人们对于使用 Ag－CdO 时可能产生的毒性也十分重视。为此，大力开展了替代 Ag－CdO 材料的研究。其中 Ag－SnO_2 和 Ag－ZnO 作为 Ag－CdO 材料的替代物已经得到了某些应用。但是，这些材料既存在比较严重的脆性，也达不到 Ag－CdO 材料作为电触头所具有的优异性能，根本不能完全替代 Ag－CdO。目前，有些观点认为，CdO 的毒性与 Cd 的毒性相比有很大的差异，可以放宽对 Ag－CdO 材料使用的限制。但是严格地说，Ag－CdO 材料生产过程中仍会遇到金属镉的问题，因此，对使用 Ag－CdO 材料还是应持慎重态度。

（3）银基电触头的非对称配对及物质的定向转移

银基电触头的非对称配对是银基电触头应用中比较常见的现象。它们经常用不同的银基材料配对，还可以由银基材料和非银基材料配对。这些配对的例子有：Ag－Ni30/Ag－C5、Ag－Ni30/Ag－WC12－C3、Ag－Ni30/Ag－WC12－Ni1－C3、Ag－ZnO12/Ag－C5、Ag－W60/Ag－C5、Ag－ZnO10/Cu－C3、Ag－ZnO10/WC－Cu、Ag－W50/Ag－WC12－C3、Ag－W75/Cu－C3 等。银基电触头的非对称配对使用首先是可以提高电触头的使用性能，如承受较大的极限通断电流能力；降低接通时的接触电阻，减小温升；提高电触头对的抗熔焊能力等。其次，合理的非对称配对也可以达到节银的效果。如某断路器以 Ag－W50/Ag－WC12－C3 配对作主触头代替原有的 Ag－W40 自配对。当用 Ag－W75/Cu－C3 配对作为弧触头代替原来的 Ag－W70 自配对时，每台可节银约 24%。

非对称配对电触头在经过一段时间操作后，发现存在明显的物质定向转移现象，即其中一个电触头质量减小，而另一个电触头质量却呈增大。据有的研究者对各种银－氧化物电触头自配对和该银－氧化物与纯银组成非对称配对的对比试验表明：非对称配对电触头的抗电磨损和抗熔焊性明显提高，接触电阻明显降低；同时，非对称配对中的纯银电触头质量有所增加，即银－氧化物电触头中的银定向向纯银电触头转移。但是，有关非对称电触头物质定向转移的研究工作及机理研究尚不够深入，有待进一步的努力。

4　粉末冶金钨（钼）基电触头材料

4.1　钨（钼）基电触头材料的特性

钨（钼）基电触头材料系指纯钨（钼）及以钨（钼）和碳化钨为基体的所有材料。其中，钨（钼）按其质量分数要大于 50%，碳化钨则按质量分数要大于 35% 的材料，因为这是形成钨、钼或碳化钨多孔性骨架的最低限度。钨（钼）基电触头材料既是电触头材料的重要品种，也是只能采用粉末冶金方法制取的电触头材料。

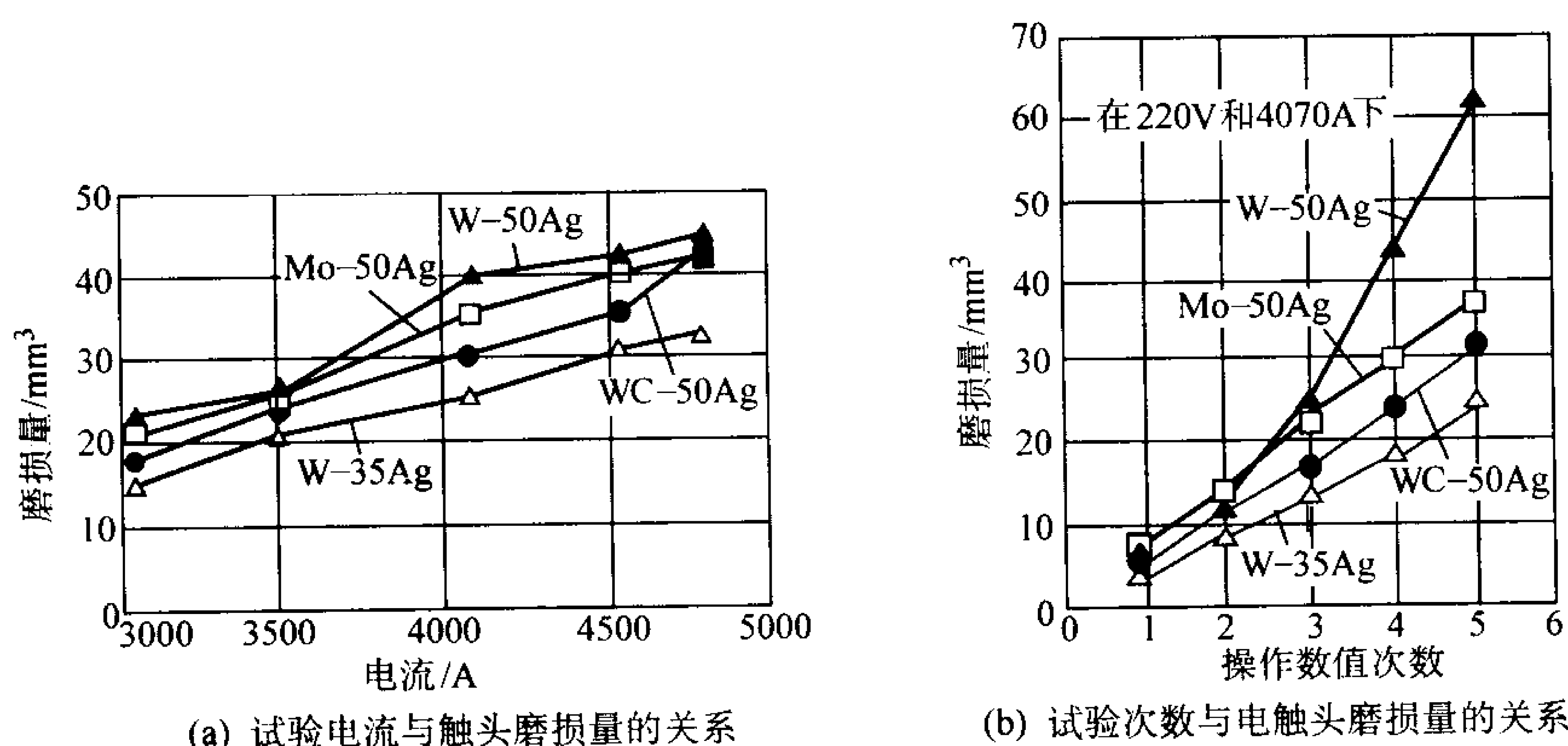
钨是所有金属中熔点最高的元素，同时具有很高的硬度和强度。因此，作为电触头材料时，它有很好的抗机械磨损和抗电弧烧蚀性。此外，在金属中，它也是除了银、铜、金、铝等元素外，仍具有相对较高导电导热性的金属，因而成为电触头优选的基本材料。

当钨与高导性的银、铜组成钨－银、钨－铜等复合材料时，其导电导热性能又得到很大提高。钨与银、铜既不互溶，也不形成金属化合物，而形成物理性质差异极大的两种金属的复合物。它们的性能随材料中两种金属体积组成的改变而相应变化。因此，它们所组成的系列材料也可适应不同使用条件的电触头的需要。

钼的大多数物理、化学性质与钨相似，虽然钼的熔点、硬度等较钨为低，但它仍是属于高熔点的金属。钼较钨优越的是其密度几乎仅为钨的一半，可使电触头单体的质量大为降低。作为电触头材料，钼的抗机械磨损和抗电弧烧蚀性不如钨，其抗氧化和抗腐蚀性也比钨差，因此，相同体积含量的钼－银材料比钨－银材料电磨损量大（见图 7.2-1 中 Mo－Ag50 与 W－Ag35）。所以钼的应用远不如钨。

碳化钨是钨的重要化合物，它也有很高的熔点和硬度，因此，它与银、铜组成的复合材料碳化钨－银，碳化钨－铜具有与钨－银、钨－铜相似的性能。两者比较，前者抗氧化和抗熔焊性好，接触电阻比较稳定；而后者则导电导热性高，抗电弧烧蚀性好。因此，可以根据电器的不同使用条件选用相应的电触头材料。对于某些特殊的应用，为了获得两者的综合性能，可以采用钨与碳化钨混合物与银、铜组成的复合材料。

钨（钼）基电触头材料的一个主要缺点是抗氧化性差。钨基电触头在使用过程中由于表面氧化会形成钨的氧化物或钨酸盐的表面膜，从而升高电触头的接触电阻。钼基电触头表面氧化时，也可形成氧化膜，而且还能因氧化钼挥发而造成材料的烧蚀增加。采用碳化钨代替钨虽然可以适当减轻钨的氧化，但又带来其他性能的不足。图 7.5-1 为不同组成的 W－Ag、Mo－Ag以及 WC－Ag 材料在相同试验条件下电磨损量的比较。



(a) 试验电流与触头磨损量的关系　　(b) 试验次数与电触头磨损量的关系

图 7.5-1　不同组成 W－Ag、Mo－Ag 及 WC－Ag 在相同试验条件下的电磨损量

4.2　钨（钼）基电触头材料的牌号及性能

表 7.5-7 列出了钨（钼）基电触头材料的牌号、成分及其主要性能。正如前面指出的那样，表中所列均为钨、钼及碳化钨含量高的相应材料。

表中各牌号的成分均为名义组成，而实际产品则可以允许对名义组成有一定的波动，一般为 ±2%。因此，实际产品的性能除了受制取工艺等因素影响外，也可以因成分上的波动在一定范围内发生变化。

表 7.5-7　钨（钼）基电触头材料牌号成分及其主要性能

牌号	成分/%		密度/$g \cdot cm^{-3}$		电导率 /%IACS	硬度	抗拉强度 /MPa
			计算值	实例			
纯钨	≥99.9W		19.3	19.1~19.3	33	70HRA	900~1 100
钨-银	W	Ag					
65W-35Ag	65	35	14.92	14.2~14.7	45~53	80~93HRB	—
70W-30Ag	70	30	15.42	15.0~15.2	40~50	85~93HRB	—
75W-25Ag	75	25	15.96	15.25~15.40	40~50	85~95HRB	—
80W-20Ag	80	20	16.53	16.18	35~40	91~100HRB	—
85W-15Ag	85	15	17.14	16.60~17.05	32~41	90~100HRB	448
90W-10Ag	90	10	17.81	17.25	25~35	90~105HRB	379
72.5W-27.5Ag	72.5	27.5	15.69	15.56	49	90HRB	483
钨-铜	W	Cu					
50W-50Cu	50	50	12.30	11.90~11.96	45~53	60~81HRB	—
56W-44Cu	56	44	12.87	12.76	55	79HRB	434
60W-40Cu	60	40	13.29	12.80~12.95	42~57	75~86HRB	—
65W-35Cu	65	35	13.85	13.35	54	83~93HRB	—
70W-30Cu	70	30	14.45	13.85~14.18	36~51	86~96HRB	—
75W-25Cu	75	25	15.11	14.50	33~48	90~100HRB	—
80W-20Cu	80	20	15.84	15.20	30~40	95~105HRB	758
85W-15Cu	85	15	16.45	16.00	20	190HV（退火态）	
90W-10Cu	90	10	17.31	16.8~17.2	20~24	30HRC	765
钼-银	Mo	Ag					
50Mo-50Ag	50	50	10.35	10.10~10.24	45~52	70~80HRB	—
55Mo-45Ag	55	45	10.33	10.10~10.32	44~58	75~82HRB	—
60Mo-40Ag	60	40	10.32	10.10~10.22	42~49	80~90HRB	—
65Mo-35Ag	65	35	10.30	10.00~10.08	40~45	82~92HRB	—
70Mo-30Ag	70	30	10.29	10.00~10.31	35~45	85~95HRB	414
75Mo-25Ag	75	25	10.27	10.27	31~34	93~97HRB	414
80Mo-20Ag	80	20	10.26	10.23~10.26	28~32	96~98HRB	407
85Mo-15Ag	85	15	10.24	10.18	28~31	97~102HRB	—
90Mo-10Ag	90	10	10.23	10.13	27~30	97~102HRB	—
钼-铜	Mo	Cu					
50Mo-50Cu	50	50	9.52	9.20~9.43	28~32	130~170HV	—
60Mo-40Cu	60	40	9.65	9.31~9.56	26~30	140~180HV	—
70Mo-30Cu	70	30	9.78	9.40~9.66	26	150~190HV	—
75Mo-25Cu	75	25	9.85	9.53~9.75	18	180HV	—
碳化钨-银	WC	Ag					
40WC-60Ag	40	60	12.09	11.40~11.92	46~55	60~70HRB	—
50WC-50Ag	50	50	12.56	12.12~12.50	43~52	75~85HRB	276
60WC-40Ag	60	40	13.07	12.70~12.92	40~47	90~100HRB	379
65WC-35Ag	65	35	13.35	12.90~13.18	30~37	95~105HRB	—
80WC-20Ag	80	20	14.25	13.2	19	400HV	—
碳化钨-铜							
50WC-44Cu	50	50	11.39	11.00~11.27	42~47	90~100HRF	—
56WC-44Cu	56	44	11.77	11.64	43	99HRF	—
70WC-30Cu	70	30	12.78	12.65	30	38HRC	—
钨基高密度合金 W-Ni-Cu	W86Ni10 Cu4		16.66	16.25~16.40	12.6	275~295kgf/m²	—
W-Ni-Fe-Mo	W85 Ni5 Fe2 Mo8		16.65	16.60	10.7	3700HV	—

（1）钨（钼）基电触头材料的密度

材料的密度主要取决于材料的组成，但对于相同牌号的产品，其密度主要取决于产品的致密程度。如钼－银、钼－铜材料，因为两组成元素密度相差不大，产品实际密度与计算密度之比即近似等于产品的相对密度。但对于钨－银、钨－铜材料，由于钨与银、铜的密度相差悬殊，当材料中钨含量为正偏差时，虽然其相对密度低于100%，而产品的实际密度都可能高于计算值。

（2）钨（钼）基电触头材料的电导率

它明显随材料中所含高导电组分银、铜含量的增大而增大，但对于同样牌号产品，致密程度愈高，其电导率也高。对电导率影响更大的是这些材料在制取过程中是否添加作为烧结活化剂的镍（或其他元素）及添加量的多少，它们将引起材料电导率的明显降低。

（3）钨（钼）基电触头材料的硬度

首先，它取决于材料中所含硬质相 W、Mo、WC 的多寡。对于同一牌号，致密程度和成分的偏差将产生一定影响；而是否添加镍及添加多少将引起硬度的明显升高。最后，材料的硬度与所处的状态有关：经过冷加工处理，如复压的材料硬度明显增高；而经退火处理的材料硬度则明显下降。

4.3 钨（钼）基电触头材料的制取

钨（钼）基电触头材料根据其制取工艺的差异，可分为3类。

（1）纯钨

纯钨主要用于小型电器的电触头，通常也称钨接点。它是用钨粉经压制、烧结然后锻造或轧制成棒状或块状再切割制成。纯钨接点受其晶粒大小、晶粒结构和纤维状结构程度的大小而对使用性能产生影响。因此，它的性能受制取工艺中钨粉粒度、烧结方法与制度，特别是锻造加工和退火工艺所控制。除纯钨外，添加铼或钼的钨铼合金或钨钼合金制作的电触头，其制取方法与纯钨接点相同。

（2）钨（钼）－银（铜）类复合材料

这是钨（钼）基电触头材料中最大的一族。它们的制取工艺基本相同，因此，可以用钨－铜为例来说明。目前，实际应用的制取方法主要有两种。

1）压制－烧结－复压法　这是粉末冶金传统的方法。首先，将钨粉和铜粉按所需成分的比例混合，如需添加活化剂，则也同时加入混合；混合粉经压制成形，烧结成半成品。烧结可以在低于铜熔点的温度下进行，为固相烧结；烧结也可以在高于铜熔点的温度下进行，为液相烧结。烧结需在保护性气氛下进行。但是，不论固相烧结或液相烧结，烧结制品的相对密度很低，大约为理论密度的85%～92%。因此，需要通过复压使其致密化。复压后，其相对密度可提高到96%～98%。随着钨－铜材料中含钨量增大，复压所需的压力也明显增大，复压致密化变得困难。所以，这种方法比较适合用于含钨量较低的材料或加工塑性比较好的材料。上述的含钨量低的银－钨材料及其他银基材料大都采用这个方法。对于含钨＜60%的钨－银或钨－铜材料也多采取这种方法生产。

2）熔渗法　这是为钨－铜类电触头材料的制取而开发的专门方法。它的基本工艺是将钨粉或掺入少量铜粉及添加剂混合后的钨粉压制成形，然后将压坯在保护气氛下预烧结成具有多孔性钨坯骨架；其孔隙则按该牌号所含的铜量计算应浸渗渗入的铜量来控制；将熔化的铜通过毛细作用渗入烧结完毕的钨骨架内；熔渗也需在保护气氛下进行。熔渗后即得到所需的钨－铜触头，其相对密度可直接达96%～99%。目前，大部分钨（钼）基复合材料是采用这种方法制取的。但是，熔渗的方法对于精确控制成分有一定困难，因此钨（钼）基电触头材料的成分一般允许有±2%的波动。

为了增加钨和铜这两个互不相溶金属之间的润湿性，从而提高钨－铜的烧结密度或得到良好的熔渗效果，不少生产厂家在其制取过程中加入少量的活化剂［一般为＜0.5%（质量分数）的镍粉］。因为镍既与铜形成无限固溶体，镍与钨又能形成镍－钨金属化合物。但是，正如前面提到，这种少量的镍也对材料性能带来明显影响，它提高材料的硬度和强度，降低材料的导电导热性。

（3）钨－镍－铜型高密度合金

它们是采用所谓的液相烧结法直接制得的钨基触头材料，包括钨－镍－铜、钨－镍－铁等，也包括用添加镍直接液相烧结得到的纯钨接点。这种方法的工艺简单，即按所要求成分的比例混合粉末、压制、然后在保护气氛中产生液相的温度下烧结一定时间，即可直接获得相对密度约99%的电触头制品。它的工艺虽然简单，但工艺控制则要求相当严格。首先，液相烧结会造成很大的体积收缩，线收缩可达百分之十几。因此，必须控制好成形尺寸相对于制成品的放大比例，如不足则形成废品，过大则需较大量的切削加工而造成材料浪费。其次，要严格控制烧结制度，特别是烧结温度。温度过高，将使晶粒过大，并可能由于液相过多而使产品严重变形；温度过低则烧结不完善，产品的相对密度过低及导电性、导热性、强度性能差。

4.4 钨（钼）基电触头材料的应用

纯钨及钨铼合金等主要用作小型电器中的电触头和接点，应用时允许通过的电流一般不大于5 A。它广泛用于点火器、扬声器、报警器、电话继电器、调节器等，以及在低压直流电器中作为负极与贵金属正极配对使用等。这些应用要求高可靠性和长使用寿命。纯钨由于很高的硬度、良好的抗电磨损性，可以很好地满足这些电器的使用要求。近年来，钨－镍－铁类高密度合金作为纯钨的替代品在这些电器中的应用得到了发展与推广。

纯钼作为电触头广泛应用于水银开关中，因为它不为水银所侵蚀。

钨－银材料主要用作低压电器的电触头。钨－银材料导电性好，在空气中的氧化比钨－铜轻微，其抗电蚀作用又好于其他银基电触头，因而使用寿命长。因此，它们广泛用于低压接触器、断路器、各种自动空气开关、负荷开关、发动机起动器等。但是，钨－银材料的主要缺点是，所含的钨在空气中仍容易氧化，在表面形成氧化膜或钨酸盐，从而引起电触头接触电阻的增大和不稳定。因此，它们在某些应用上受到限制，或需采取相应措施设法改进，如与 AgC 组成非对称配对使用。

钼－银材料也主要用于低压电器中，并用于一些低、中负荷的使用条件下。如家用的电流断路器、交通信号继电器、电梯、低电弧烧蚀切断器、自动跳闸机构和空气断路器等。

碳化钨－银、碳化钨－铜材料主要用于中、低压接触器和中压断路器。它们不仅有比钨－银材料好的抗熔焊性、而且有较好的抗氧化性。它们所含的碳可以用来去除钨氧化物中的氧，使电触头的接触电阻稳定，而且使用寿命很长。所以，它们被用于频繁操作的大电流的空气断路器、接触器和自动空气开关中，如在900 V分断2 380 A的直流接触器中，其电寿命可达到5万次。

钨－铜材料则主要用于中、高压电器中，它是高压电器最重要的电触头材料。它具有最高的耐电压能力，最小的电弧烧损，良好的力学性能和机械强度。因此，它们被用于中压的接触器、断路器、负荷开关和高压的断路器，保护开关

等。钨－铜电触头虽然存在钨和铜均较容易氧化的问题，但它可以通过增大开关闭合时的冲击力来消除电触头表面的氧化膜，因此很适用于开闭次数不很频繁的断路器和负荷开关中。

钨－镍－铜系重合金的主要优点是高的力学强度、较好的抗氧化性和良好的切削加工性。它们的主要缺点是电阻率高，导电性差。钨－镍－铜合金曾用于110 kV以上的保护断路器，钨－镍－铁－钼合金则用于发动机的起动器等小型电器。

4.5 钨－铜型电触头在电弧下的烧蚀行为

当装置有电触头的电器进行开断和闭合操作时，配对的电触头间将产生电火花或电弧，特别是在电压较高，电流较大时所产生的电弧具有很高的能量，它可以使电弧周围达到很高的温度。同时，电触头的开闭操作又是一种机械力的作用，因此，此时的电触头是处于严酷的电、热、力等物理条件和高温下，以及可能发生的化学反应的综合作用之下，从而形成复杂的电弧烧蚀过程。这个过程既取决于电触头材料本身的物理、化学、力学各项性能，也受控于电器使用时的电压、电流和介质等各种作业条件。因此，电触头的烧蚀性状，往往要通过实际使用条件的考核才能得到真实的反映。

通过对单体金属以及组合材料的试验，表明：在单体金属中，钨由于它的熔点高和强度高，具有良好的抗电弧烧蚀性；银、铜虽然导电导热性好，但因其熔点低、强度差而烧蚀严重。由钨－银、钨－铜组合的复合材料，它们的电蚀烧损不仅大大低于纯银和纯铜，而且还明显低于纯钨。这是由于在电弧的高温作用下，复合材料中的银、铜熔化挥发以熔化热和蒸发热吸收了电弧所产生的大量热量，降低了电弧区周围的温度，冷却了电触头，从而大大减轻电触头的烧损，这被称为“发汗冷却机理”。

根据对众多电蚀试验结果的分析，可以将总的电蚀损失综合为下式：

$$Q = Q_g + Q_l + Q_s$$

即总的电蚀损失等于气相（Q_g）、液相（Q_l）和固相（Q_s）3种形态损失的总和。

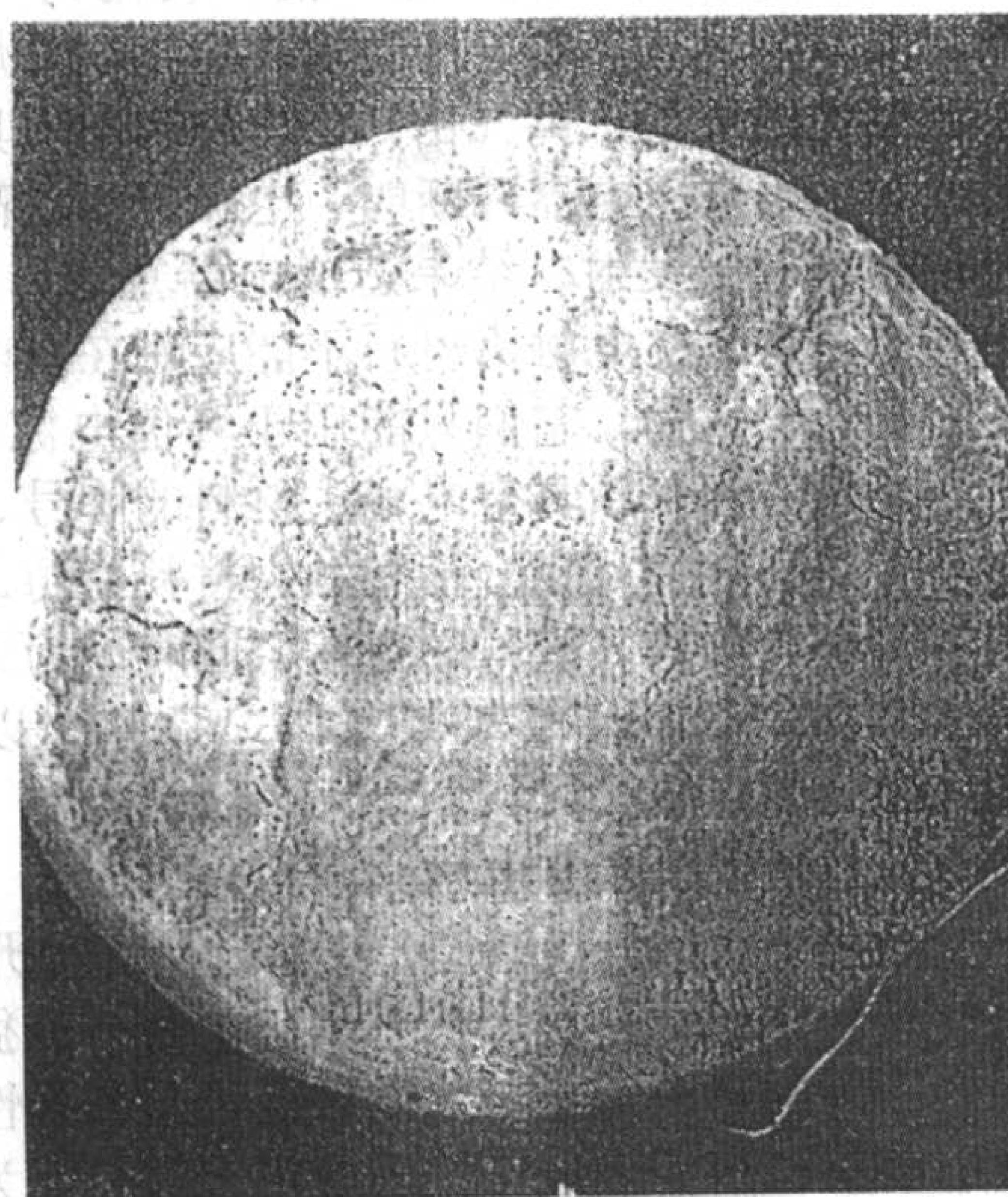
气相损失包括上述低熔点金属银、铜以及高熔点金属在电弧温度下与介质反应生成挥发性氧化物或其他物质在电弧温度下的汽化。前者的损失是有益的，相对量亦是有限的，而且还可以通过钨骨架的毛细管作用而降低。对于后者，含钼的钼－银、钼－铜材料由于钼形成挥发性氧化物而增大了气相损失，这也是含钼材料不如含钨材料的原因。

电触头的气相损失可以从电蚀后用放大镜观察到表面存在大量针状小孔而得到证实。

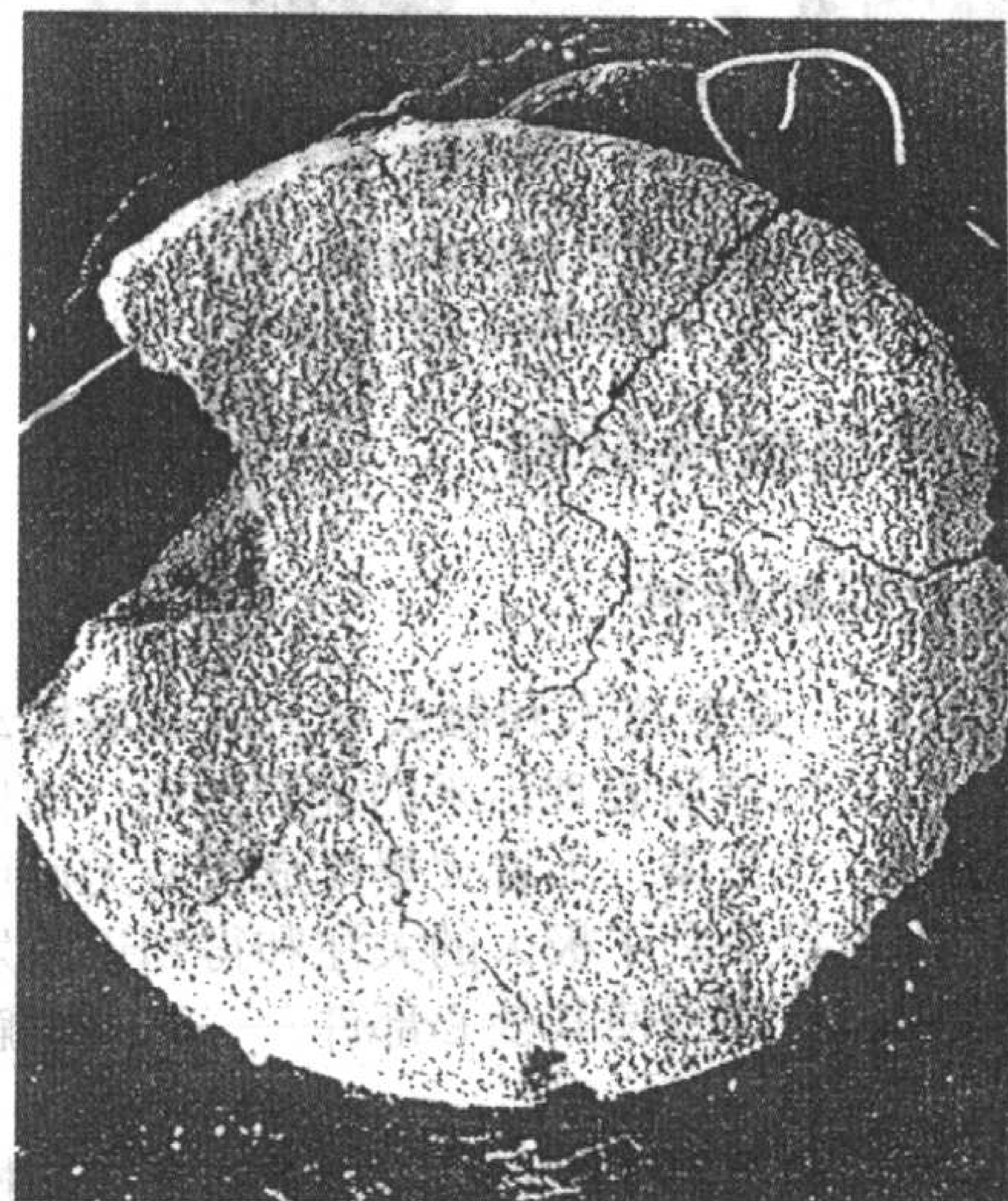
电蚀的液相损失主要表现为银、铜等低熔点金属熔化后，由于体积膨胀克服了钨骨架的毛细作用力而向外挤出。这可由有时在电蚀后电触头表面发现少量金属熔珠得到证明。为了防止大量的液相损失，应设法保持高熔点钨骨架的较强的毛细管作用，这就要求用较细的钨粉作为钨骨架的原始材料。因为细钨粉烧结的骨架具有较细的毛细管孔径，而细的毛细管才具有明显的毛细管作用。根据计算，钨粉颗粒只有小于20 μm时，才能表现出毛细管作用，颗粒愈细，毛细管作用愈强。

电蚀的固相损失则是由于电触头表面形成的脆性氧化膜或钨酸盐在机械力作用下剥落，以及在某些特殊情况下，电触头局部由于银、铜组分的消失，脆性的钨骨架产生裂纹并严重扩展，在机械力作用下形成碎片崩落。如果说前者属于正常情况，是为了保持电触头表面的接触电阻所必需的话，那么，后者则是灾难性的，因为它造成的电触头的巨大烧损会引起电触头的破坏，从而失去其功能，甚至可能引发事故，因此必须设法避免。这就要求钨骨架本身要有较高的结合强度，而且构成钨骨架的钨颗粒不能太细以免产生热震的裂纹和破坏。试验表明，只有钨粉颗粒大于5 μm时，电蚀产生裂纹的倾向才有所缓解，钨粉颗粒愈粗，钨骨架的抗热震性愈好。因此，对于高电压、大电流应用的电触头，要采用较高的钨含量，用较粗颗粒钨粉和在较高温度下烧结的钨骨架，然后通过熔渗制成钨铜电触头材料。

图7.5-2所示为不同粒度的钨粉制得的相同成分的钨－铜材料在相同电试验条件下试验后电触头表面的照片。很明显，用12 μm大小钨粉制得的钨铜电触头试验后表面十分完好，隐约可见表面密密分布着大量针孔；而用4 μm大小钨粉制得的钨铜电触头试验后，触头表面存在粗大的裂纹并已有大块的材料崩落。



(a) W-Cu20钨粉粒度12μm



(b) W-Cu20钨粉粒度4μm

图7.5-2 同样条件下电试验后电触头表面照片

4.6 关于整体电触头

电触头在使用时，需与相应的导电体相连接以导入或引出电流，导电体一般为纯铜或铜合金。为了保证这种连接的可靠性和能够直接应用连接好的电触头，提出了整体电触头的概念。这对于一些形状比较特殊和大型的电触头已经比较普遍。整体电触头目前主要考虑的是钨－铜电触头和铜或铜合金的结合。

目前，制取整体电触头的方法有3种。

(1) 熔铸法

对于用熔渗法生产的钨－铜电触头，可以在熔渗时采用过量铜并在相应的模型中进行熔渗加熔铸，即将过量铜在模型中熔铸成相应形状并与熔渗的电触头连成一体。这种方法比较简单，但如采用纯铜时，铜导电体硬度低，易变形，熔铸后应进一步进行加工硬化处理。

(2) 钎焊法

即将制成的钨－铜电触头与铜导电体，在连接界面处通过钎焊料钎接合成一体。为了保证钎焊的质量和减少钎焊对整体电触头电阻的影响，开发了一系列钎焊料。钎焊的主要缺点是，使整体电触头的电阻增高；而钎焊的优点是，可以钎焊具有一定硬度的铜合金，通过热处理就可得到具有相当强度的导电体。

(3) 特殊连接法

目前得到应用的有摩擦焊、电子束焊、扩散焊等。它们的优点是，结合质量好，又不会因加入钎焊料而使整体电触头的电阻增高。但是，这些方法一般均需采用专用设备而使整体电触头的成本提高，因此往往只用于制取特殊的和大型整体电触头。图7.5-3为典型的钨－铜与铜合金组成的整体电触头的照片。

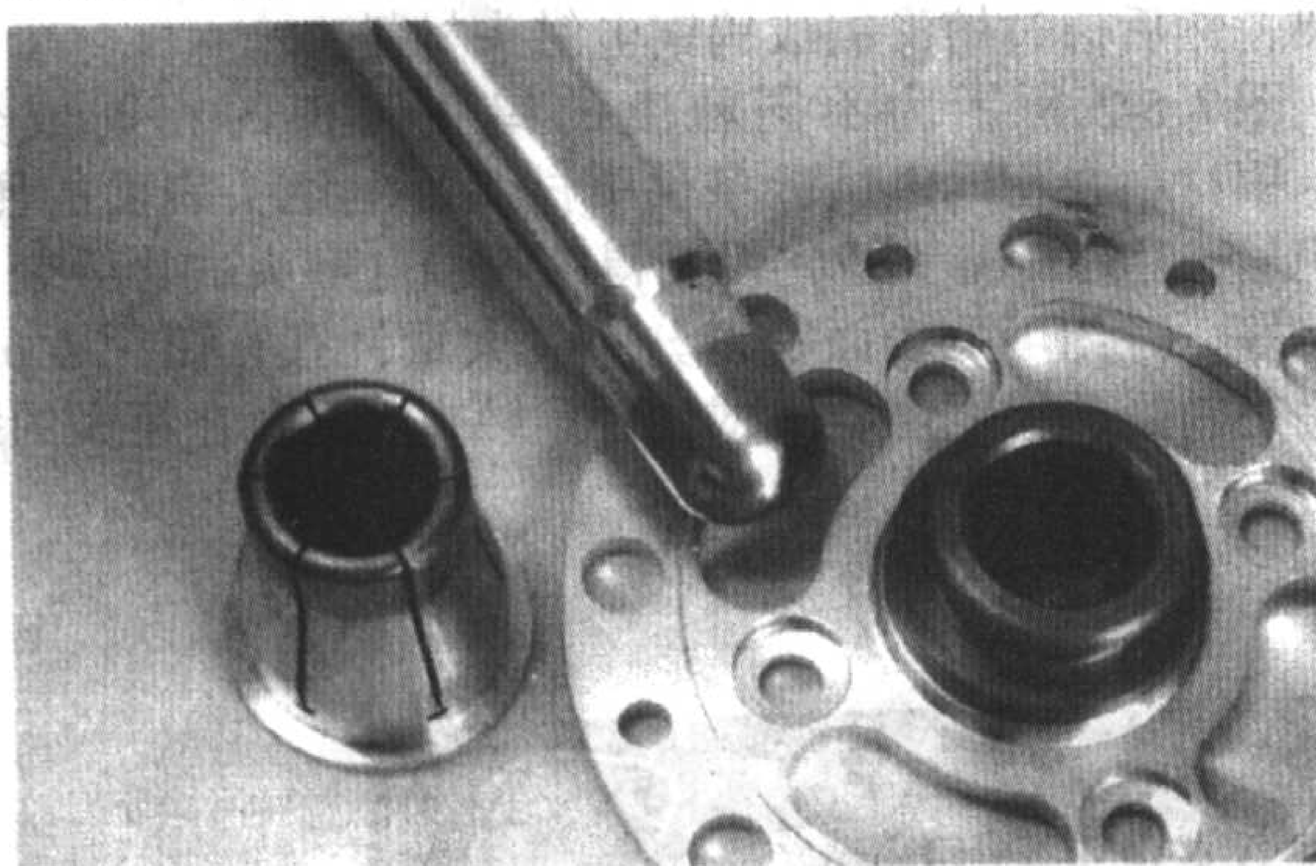


图7.5-3 钨－铜与铜合金组成的整体电触头照片
图中亮色部分为铜合金，暗色部分为钨铜电触头

5 粉末冶金真空电触头材料

5.1 真空电触头材料的特性

20世纪80年代以后，真空技术和触头材料的进展推动了真空电器的发展。真空电器所表现出来的优异性能，如体积小，性能好，寿命长，无污染，无着火爆炸危险及无使用环境限制等等，使真空电器受到了极大的关注和得到迅速发展。真空电器的高速增长，又促使其核心部件——真空电触头材料进一步发展。

真空电触头材料与传统电触头材料的区别首先是，其操作使用在真空介质中。为了维持和保证这个高真空环境，真空电触头材料除了要满足常规电触头材料的各项要求外，还须符合材料的电真空性能，即材料低的含气量和操作条件下的放气量低。因此，材料的选择要么是非常容易脱气的，要么是与气体成分具有极高的亲和力而不会产生明显放气的。银、铜、钨、钼是前者的代表，而铬是后者中的典型。

必须考虑到真空电触头的截流现象。所谓截流是指真空电器在断开的瞬间，其电流值不能回归到零值，而存在一个截断时的电流值，称为截流值。截流现象可使电器装置产生瞬时过电压。截流值过大会引起瞬时很高的过电压，这可造成电器装置的损坏。所以，除了采取一定的防护措施外，真空电触头材料的截流值希望愈低愈好。表7.5-8列出了一些金属和复合材料试验得到的截流值数据。其中值得注意的是所有低熔点金属的截流值均很低；由两个金属组成的复合材料较单体金属的截流值低，特别是含有低熔点金属的材料。另外，从截流值的观点出发，银比铜好，钼要比钨好。

再者，因为真空电触头是操作使用在高真空环境下，因此，电触头材料的氧化问题可以不予考虑。这样，真空电触头材料中的高导电组分，除十分必要必须使用银外（如必须要求很低的截流值），大多数都采用成本较低、在空气中很容易氧化的铜。

表7.5-8 金属及复合材料的截流值

金属或材料	Pb	Sb	Bi	Sn	Mo	W	Ag
截流值/A	0.3~0.5	0.5~0.6	1.0~1.2	1.0~1.3	5.7~6.7	18~21	7.0~7.5
金属或材料	Cu	Al	WCu20	WSn25		WPb18	
截流值/A	16~18	12~13	5~6	2.5		1.6	

5.2 真空电触头材料的分类

目前，国内外常用的真空电触头材料主要有3类。

(1) 铜合金系真空电触头材料

它们是以铜为主要成分加入其他元素（多为低熔点金属或半金属）的合金，如铜铋合金、铜铋银合金、铜铋铈合金、铜碲硒合金等。加入这些元素的作用是降低铜的截流值，增高合金强度，并通过晶间脆性改善抗熔焊性。这些合金的特点是导电性好，可用于通过大电流的真空电器，但是，它们的耐电压强度较低、抗电弧烧蚀性差，所以电烧损大，使用寿命短。铜合金系真空电触头材料主要采用真空冶炼的方法制取。因此，本篇不作详细介绍。

(2) 钨（钼）系真空电触头材料

它们包括钨－铜、钼－铜、碳化钨－铜、碳化钨－银等。其主要优点是耐电压强度高，抗电弧烧损性好，因此使用寿命长。但是，钨（钼）金属在真空下具有高的热电子发射能力，当真空电器开断时，电弧产生的高温可以引发触头材料的热电子发射，结果造成电器重燃，开断失败。因此，钨（钼）系真空电触头材料不能应用在高电能容量的真空开关中。一般认为，它们只能用于峰值电流≤10 kA的真空电器中。钨（钼）系真空电触头材料的牌号、组成与性能基本上与上述普通钨（钼）基电触头材料相仿，但对于组成特别要求一个含气量（氧）的指标，同时，为了与常规的材料相区别，常常在它们的牌号上加“V”字，以表明是真空用的钨（钼）基电触头材料。

(3) 铬铜系真空电触头材料

这是20世纪80年代为真空电器专门开发出的新型电触头材料。它们的开发成功对真空电器的迅猛发展起着重要作用。因为到目前为止，它们被认为是综合性能最为优异的真空电触头材料而被最广泛地应用。这是因为铬的熔点和硬度都较高，而这有利于电触头的抗机械磨损和抗电蚀烧损，而且铬在高温下与氧、碳等元素又有极强的亲和力，可以保证维持高真空的条件；再者，铬的热电子发射能力不似钨（钼）那么高，不会因热电子发射引起电器重燃，从而可以使用在大电能容量的真空开关中。

5.3　常用的粉末冶金真空电触头材料

表7.5-9列出了目前国内外常用的粉末冶金真空电触头材料的牌号、组成及其主要性能。主要包括钨（钼）系及铬铜系的真空电触头材料。比较突出的是铬铜系真空电触头材料的含氧量明显高，这一方面是因为铬脱氧困难，另一方面，高氧含量并不影响在真空下使用。

表7.5-9　常用的真空电触头材料的牌号、组成及性能

牌号	组成/%	气体 O_2 含量/10^{-6}	电导率/$MS\cdot m^{-1}$	硬度
钨－铜系 W－Cu5V	W　Cu 95　5	30～50	18	330HV±15HV
W－Cu10V	90　10	30～70	22	315HV±15HV
W－Cu15V	85　15	30～70	24	300HV±15HV
W－Cu20V	80　20	<75	16～25	220～260HV
W－Cu35V	65　35	<75	23～28	150～180HV
W－Cu35SbV	65　35	<120	10～16	200～240HV
W－Cu－Al－TeV	74　25 Al0.5 Te0.5	<120	24	—
钼－铜系 Mo－Cu25V	Mo　Cu 75　25	<75	18	180HV
Mo－Cu30V	70　30	—	27	150～190HV
Mo－Cu40V	60　40	<75	30	140～180HV
Mo－Cu50V	50　50	—	26～32	130～170HV
碳化钨系 WC－Ag	WC 60　40（Ag）	<100	23～26	180～1 220HV
WC－Cu	60　40（Cu）	<100	22～24	200～260HB
铬铜系 Cu－Cu25	Cr　Cu　Fe 25　75	<500	25	110HV
Cu－Cr30	30　70	<500	23	110HV
Cu－Cr40	40　60	<500	20	110～130HV
Cu－Cr50	50　50	<500	18	100HB
CuCr50Fe3	50　47　3	<800	12	100HB
CuCr50Fe5	50　45　5	<800	10	120HB
Cr40Cu 50Fe10	40　50　10	<800	10	150HV

5.4　钨（钼）系真空电触头材料

关于钨（钼）系电触头材料的大部分内容已在上面钨（钼）基电触头材料的有关部分述及，这里仅就涉及真空电触头的特殊情况以及一些新的发展加以叙述。

钨（钼）系真空电触头材料从表7.5-9中可以明显看出，绝大部分是含铜的复合材料，极少数含银复合材料是由于其很低的截流值而用于一些特殊的情况。

钨－铜系真空电触头材料与常规的钨－铜材料稍为不同的是，更多地使用铜含量低的钨－铜材料，如W－Cu5、W－Cu10及W－Cu15等。为了更好地制取这些材料，使其具有低的含氧量，并结合粉末冶金技术新的发展，提出了一些新的制取方法。

（1）高温烧结钨骨架法

即将中等粒度的钨粉在氢气中，于1 900～2 200℃的高温下烧结钨骨架，然后进行铜的熔渗。它既可获得相对含量较高的钨骨架，降低所熔渗的铜含量；同时又使钨骨架具有低的含氧量。据测定，高温烧结法制得的钨－铜材料的含氧量可以低达（10～30）$\times 10^{-6}$（质量分数）；而一般于中等温度下烧结熔渗的钨－铜材料的含氧量为（80～100）$\times 10^{-6}$（质量分数）甚至更高。所以，高温烧结骨架法制取的钨－铜材料更适于作为真空用的电触头。

（2）超细钨－铜混合粉直接烧结法

随着超细粉末及纳米粉末制取技术的发展，开发了将钨铜混合粉末通过机械合金化、混合物共还原、雾化法等制成超细或纳米级的钨－铜混合粉；然后用常规的模压成形或注射成形技术制成坯料；最后直接烧结制成真空用钨－铜材料。这种方法的优点是，可以降低烧结温度，省去熔渗工艺，直接制成所需的钨－铜电触头，并使材料具有极其均匀的组织和成分。表7.5-10为超细混合粉直接烧结制成的真空用钨－铜材料的性能。

表7.5-10　超细混合粉直接烧结制成的真空用钨－铜材料的性能

材料牌号	成分/%	电导率/%IACS	热导率/$W\cdot(m\cdot K)^{-1}$	硬度HV
WCu5	95W－5Cu	32	171	375
WCu10	90W－10Cu	38	188	352
WCu15	85W－15Cu	41	197	333
WCu20	80W－20Cu	46	210	281
WCu25	75W－25Cu	50	225	275

（3）钨－铜材料的真空熔渗和真空脱气

对于用常规熔渗法制取的钨－铜材料，为了使含气量降低，可以将熔渗工艺改为真空熔渗或将普通熔渗好的钨－铜材料增加高温真空脱气工艺，即可得到真空用的钨－铜材料。

钨－铜系真空材料主要用于中、低电压的真空开关，也用作真空触发管、真空闸流管等真空器件的电极和热沉。其中，铜含量低的钨铜电触头主要用于中压的真空负荷开关，应用最多的是W－Cu10材料。铜含量高的钨－铜材料，包括WC－Cu则主要用于低压真空断路器和大电流真空接触器。为了降低材料的截流值，采取了添加Sb、Te等低熔点元素，如W－Cu35－Sb、W－CuAlTe等，但这将引起导电性的降低和含氧量的升高。对于要求特殊低截流值的电器则只能选用含银的钨基材料，如WC－Ag材料的截流值可低于1A。Mo－Cu材料的应用基本与W－Cu相似，但应用量较小。

5.5　铬铜系真空电触头材料

（1）铬铜系真空电触头材料的性能

铬铜系材料作为具有最优异综合性能的真空电触头材料，是真空电器中使用量最大的电触头材料。图7.5-4为Cr－Cu材料与最早用作真空电触头的Cu－Bi合金的耐电压强度和截流值的比较。铬铜材料的优异性能源于铬、铜各自本身的性能及铬、铜两者的结合，图7.5-5为铬铜二元系的相图。从相图可见，铬和铜在高温下的液相形成完全溶解的合金，但在固态时，铬在铜中仅有极小的固溶度：在接近铜的熔点，铬的溶解度仅为0.6%（质量分数）；降温到600℃以下时，其溶解度更降低至0.05%（质量分数）以下；而铜在铬中的固溶度则更低。

金属铜和金属铬在1 000℃以上高温下，蒸气压相近。因此，在电弧产生的高温下，它将以合金组成相似的组成挥发，使电触头表面保持相当平滑并和原始组成相近的合金成分，保证了电触头在同样情况下反复操作。

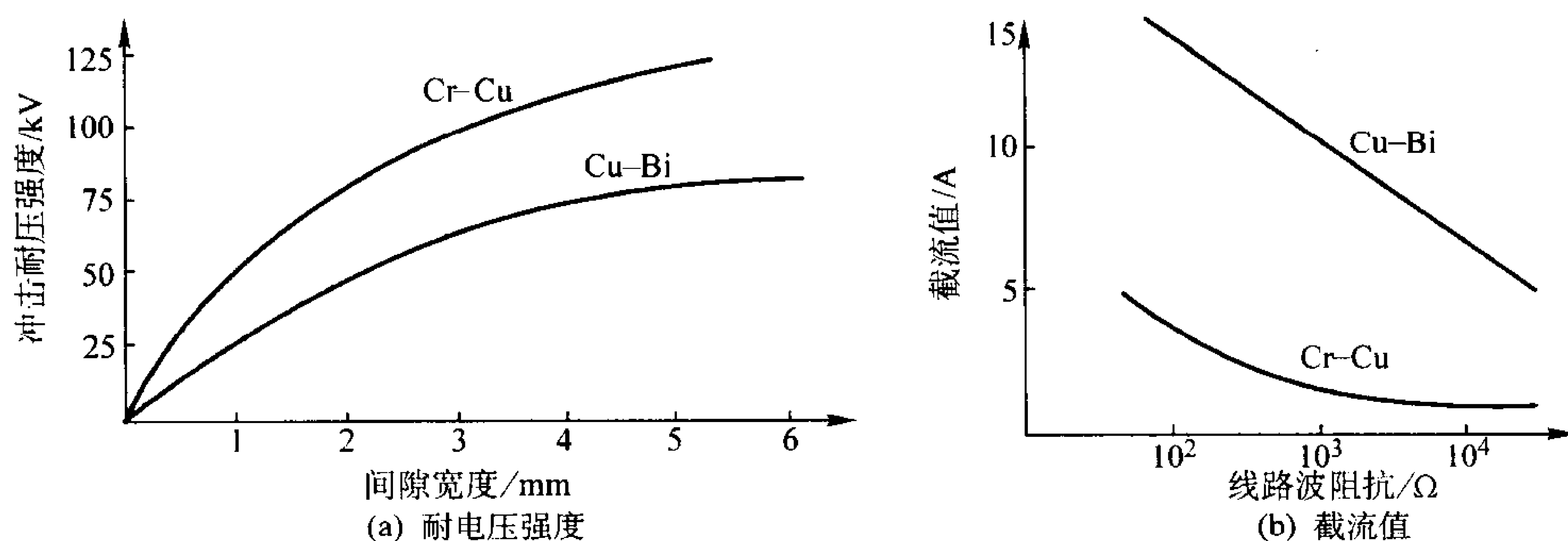


图 7.5-4 Cr－Cu 与 Cu－Bi 合金电性能比较

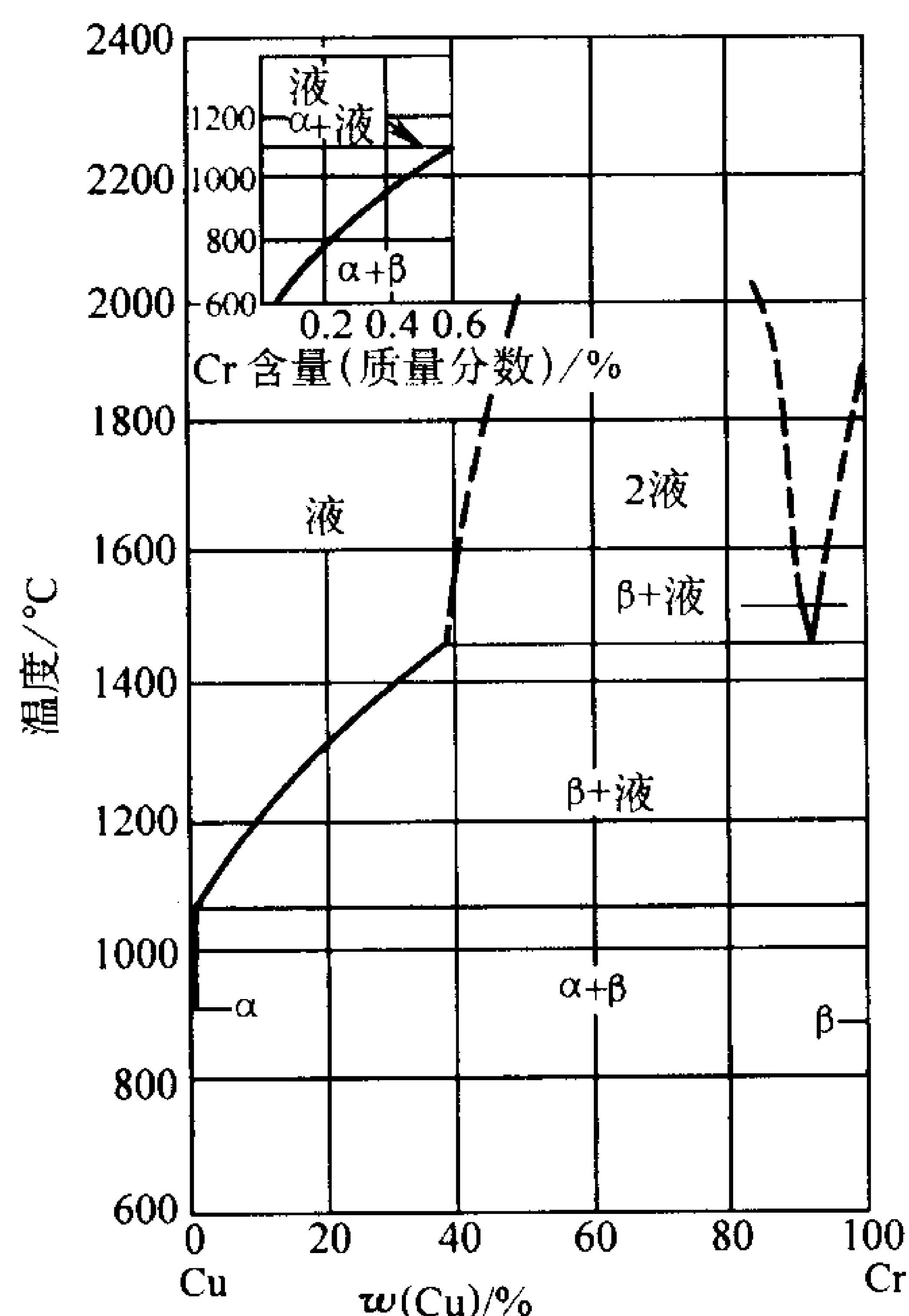


图 7.5-5 Cr－Cu 系相图

对于铬铜系材料的组成与其使用性能关系的研究表明(见图 7.5-6)：在一个相当宽的范围内，其耐电压强度和截流值的变化不大；电导率随 Cu 含量增高而明显增大；硬度则随 Cu 含量的增加而降低。

(2) 铬铜系真空电触头材料的制取工艺

铬铜电触头材料的制取方法大体上有 3 种。当然，每一种还可以有不同的处理方式。

1) 烧结熔渗法　这是最早制取铬铜合金的方法，目前仍在大量使用。它是以松装的铬粉或稍加压制的铬粉经过真空烧结后再用熔融铜进行熔渗；也可以在烧结前的铬粉中预混合部分铜粉，用压制－烧结－熔渗方法制取。这种方法比较适宜于制取含铬量较高的铬铜材料［如 Cr≥40%（质量分数)]，而不太适宜制取含铬量低的铬铜材料［如 Cr≤30%(质量分数)]。此外，铬粉表面的氧化膜将对熔渗带来困难，并造成夹渣、残孔等缺陷。再者，铬的高化学活性会对熔渗用的模具、支架等材料造成侵蚀，甚至引起熔渗产品变形。

2) 混粉烧结法　它是将铬粉和铜粉按所需要的组分充分混合后，压制成形，烧结，然后将烧结体进一步加工致密化得到最后的产品。烧结可以采用在低于铜的熔点的温度下的固相烧结，也可采用在高于铜的熔点的温度下的液相烧结，但两者得到的烧结体的相对密度都很低，必须进行后续加工，常用的加工方法有机械复压、热压、挤压和等静压等。加工后的产品，其相对密度才能达到＞97%。

这种方法可用于制取任何比例组成的铬铜真空触头材料，并部分避免熔渗法带来的缺点。但是，该法生产的铬铜材料的含氧量一般较熔渗法略高。

3) 熔炼法　这是在铬铜材料发展后期开发的制取方法。从相图可知，铬铜二元系的任何组成在高温液相时均能充分互溶，因此只要采取足够高的熔炼温度，即能得到高温时组成均匀的铬铜合金。而当冷却固凝后，得到的最终产品仍然具有两相组织结构。熔炼法生产的铬铜合金的最大优点是，可以得到细晶粒 Cr 的组织，如果采取相应的措施，还可以提高材料的均匀性和降低气孔等缺陷，从而得到高性能的铬铜材料。

因为铬和铜在高于熔点的温度下蒸气压都很高，为了避免材料过大的挥发损失，铬铜合金是在低压惰性气体保护下进行熔炼的。

(3) 铬铜铁三元真空电触头材料

在铬铜材料基础上加入各种元素的三元系材料国内外曾进行过不少的研究工作。其中取得较好效果的是铬铜铁材料。表 7.5-11 为加入不同铁含量，用混粉－压制－烧结后，经热等静压制成的铬铜铁材料的物理性能及电性能的测量结果。

从表中可知，即使只加入少量铁，也能使材料的物理和电性能产生较大的变化。随着铁加入量的增加，材料的硬度和强度明显提高，而导电导热性能明显下降。在电性能上，短路开断电流值变化不大，而击穿电压（耐电压强度）却显著提高，同时，其平均截流值有所降低。这些都是因为加入铁后引起材料产生的相应变化。根据显微组织和成分测定，铁主要是固溶入 Cr 相中，提高了材料的强度和硬度；还有少量的铁固溶到 α－Cu 相中，但即使这样少量的铁也造成了材料导电导热性的明显降低。

(4) 铬铜系电触头材料的热处理

Cr－Cu 系材料与 W－Cu 系材料在金属学上的区别是：W－Cu 系是完全互不溶系，即使在高于铜熔点的温度下出现液相也是互不相溶的；而 Cr－Cu 系则是部分固溶的（虽然其固溶度很小)，而当出现液相时，Cr 在 Cu 中的溶解度迅速增大。如在 400℃以下时，Cr 在 Cu 中的溶解度低于 0.03%（质量分数)，至 1 076℃固液线时，其溶解度已达 1.28%（质量分数)，到更高温度的液相时，溶解度更大甚至最后形成单一液相。因此，经过高温烧结或熔渗的 Cr－Cu 或 Cr－Cu－Fe 材料，溶解在 Cu 相中的 Cr 和 Fe 在冷却到室温时，虽有部分析出，但仍处于过饱和状态。而过量 Cr 和 Fe 在 Cu 相中的存在必然大大降低 Cr－Cu 系电触头材料的导电导热性能。采取适当的热处理，使 Cu 相中过饱和溶解的 Cr、Fe 析出，使之尽可能接近平衡状态，即可大大提高Cr－Cu系材料的导电导热性能。

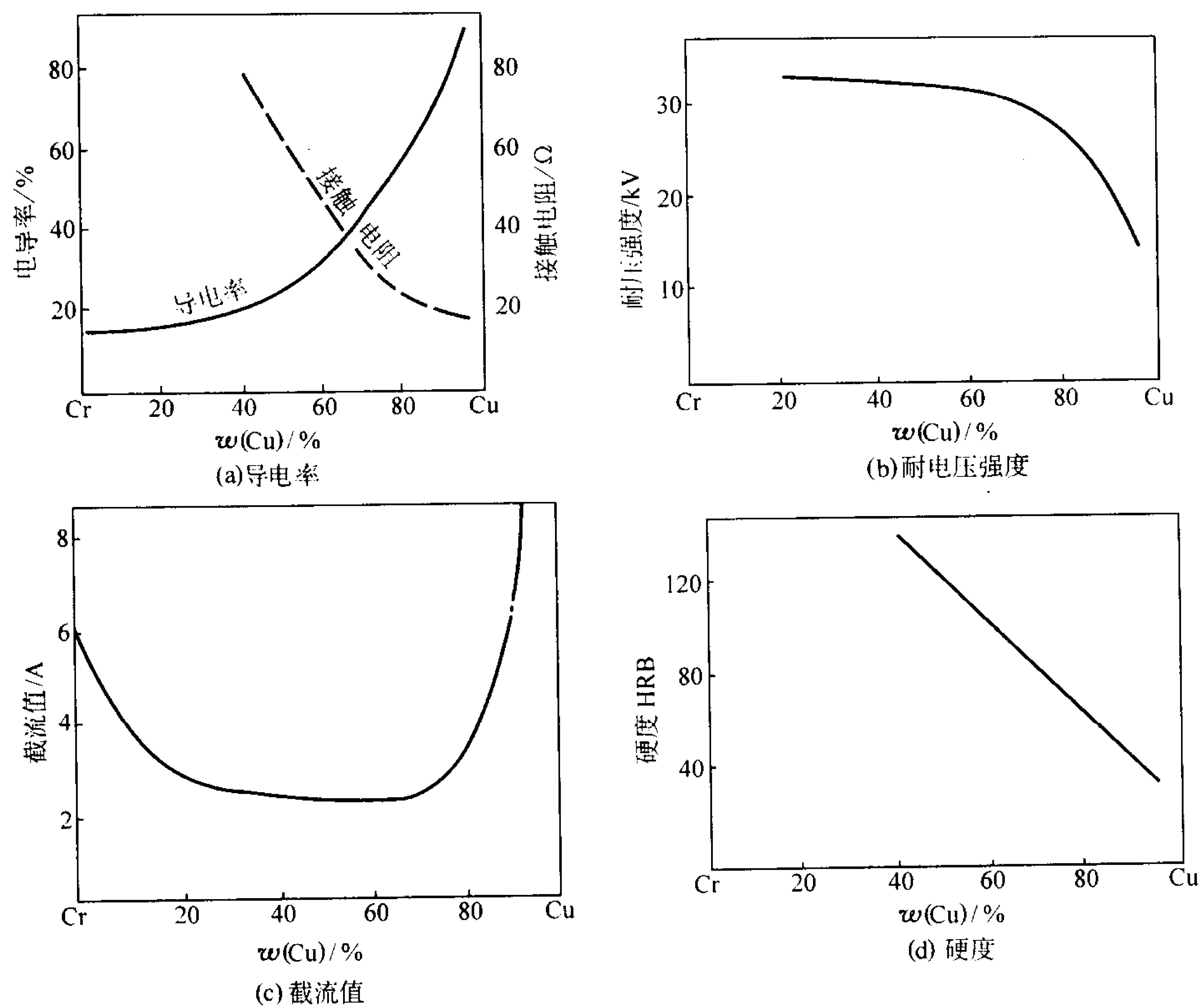


图 7.5-6 Cr－Cu 合金组成与性能的关系

表 7.5-11 铬铜及铬铜铁材料的比较

材料牌号		Cr－Cu50	Cr－Cu－Fe3	Cr－Cu－Fe5	Cr－Cu－Fe7	Cr－Cu－Fe9
成分/%	Cr	50	48.5	47.5	46.5	45.5
	Cu	50	48.5	47.5	46.5	45.5
	Fe	—	3	5	7	9
密度/g·cm⁻³		7.940	7.934	7.936	7.936	7.932
硬度 HB		105.3	146	156.3	167.3	179.8
抗拉强度/MPa		303	317	340	365	381
电阻率/μΩ·cm		6.54	8.45	9.17	9.87	11.2
热导率/W·(m·K)⁻¹		105.7	76.3	66.5	63.8	50.8
(0.75 mm 间距)击穿电压/kV		38.1	45.5	53.9	63.5	未做试验
短路开断电流/kA		22.4	22.8	23.4	22.3	
平均截流值/A		4.92	4.74	4.58	3.84	
接触电阻/μΩ		9	9.5	14	16	

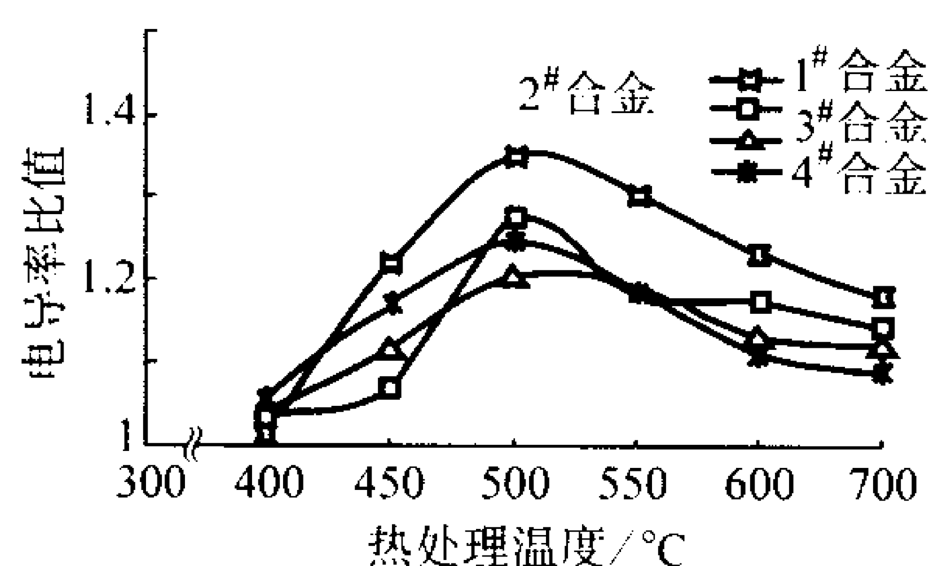
研究过不同组分的 Cr－Cu 材料及添加相同量 Fe 的 Cr－Cu－Fe 材料的热处理制度对其电导率的影响。证明经过500℃、保温 4 h 的处理获得的效果最好。Cr－Cu 材料的电导率可以提高 20%～30%；含 Fe3%～4%的 Cr－Cu－Fe 材料的电导率可以提高 40%～50%（均按处理前原有材料的电导率为100%）。表 7.5-12 为所试验材料的组成以及热处理前后材料的 Cu 相中 Cr 含量的变化，表明热处理后，Cu 相中的 Cr 均有明显降低。而 Cr－Cu－Fe 合金的 Cu 相中除了 Cr 降低外，Fe 亦有相应降低，因此，热处理对于 Cr－Cu－Fe材料的效果更为显著。

表 7.5-12 热处理的铬铜系合金成分及热处理前后 Cu 相中 Cr 含量的变化

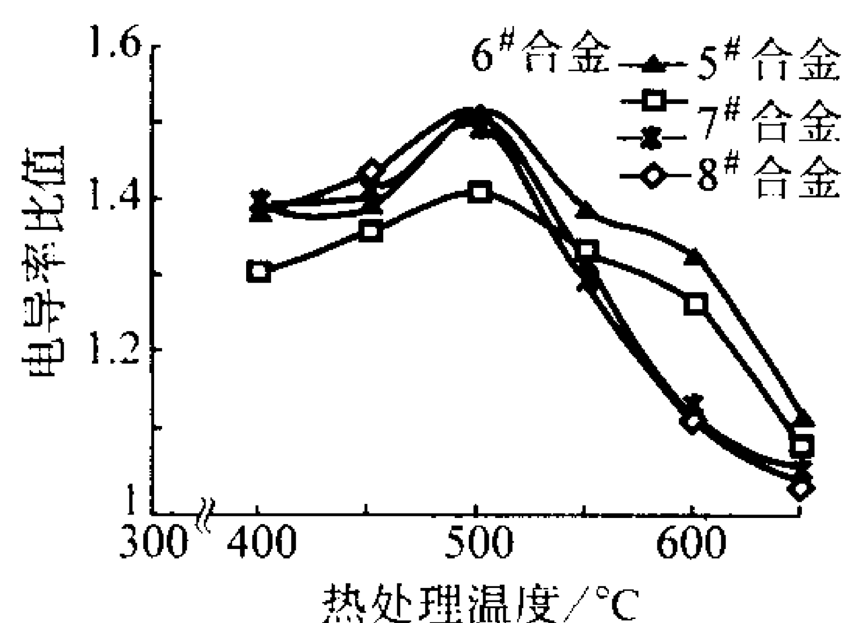
合金编号		1	2	3	4	5	6	7	8
合金组成/%	Cu	75.0	70.0	60.0	50.0	71.0	66.0	56.0	48.5
	Cr	25.0	30.0	40.0	50.0	25.0	30.0	40.0	48.5
	Fe	—	—	—	—	4.0	4.0	4.0	3.0
Cu 相中 Cr 含量/%	处理前	0.18	0.24	0.36	0.42	0.37	0.45	0.64	0.76
	处理后	0.11	0.15	0.24	0.30	0.23	0.30	0.42	0.56

图 7.5-7 及图 7.5-8 分别为热处理温度和保温时间与材料电导率的关系。从热处理温度图上可见，在 400℃以下，Cr－Cu 合金的电导率变化极小，说明 Cr 的析出过程没有明显开始；而当温度超过 500℃后，电导率又有所下降，这时 Cr 又有重新固溶的表现。对于 Cr－Cu－Fe 合金，400℃处理时，即有明显的析出现象，而到高于 500℃时，电导率又急剧下降，说明又出现明显的固溶作用。

Cr－Cu 系真空电触头材料主要用于城乡配电网络，电力机车的配电系统及大型机电设备的保护开关等中压电气设备中。其中，Cr－Cu－Fe 材料由于其高的耐电压强度，更适合于电压等级较高的场合，并且有可能进一步发展应用于高压电器中。

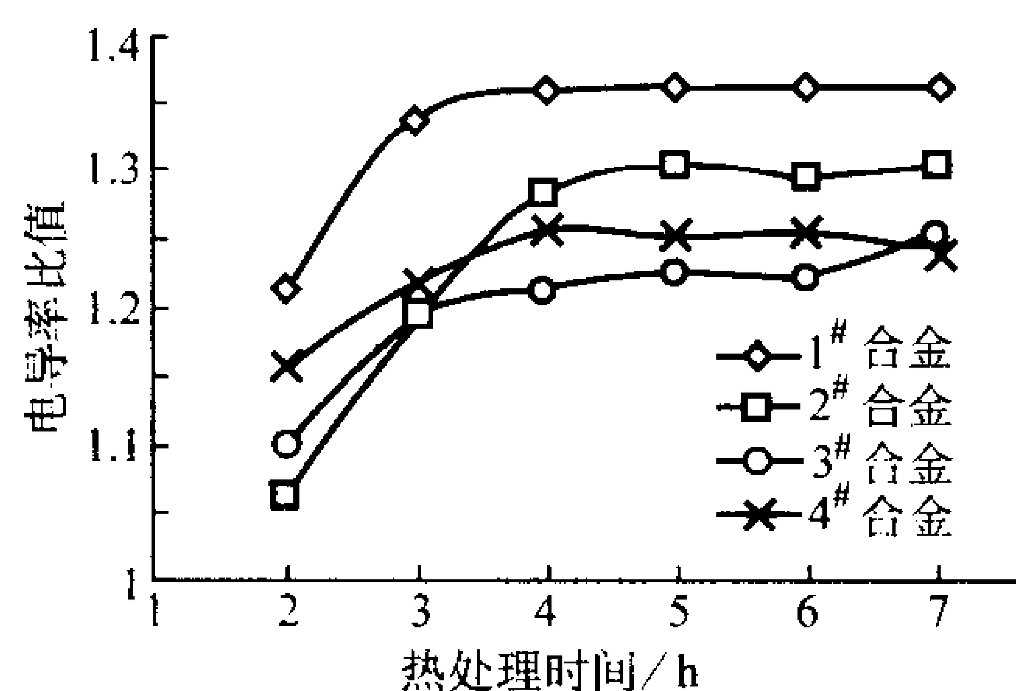


(a) Cr-Cu 系

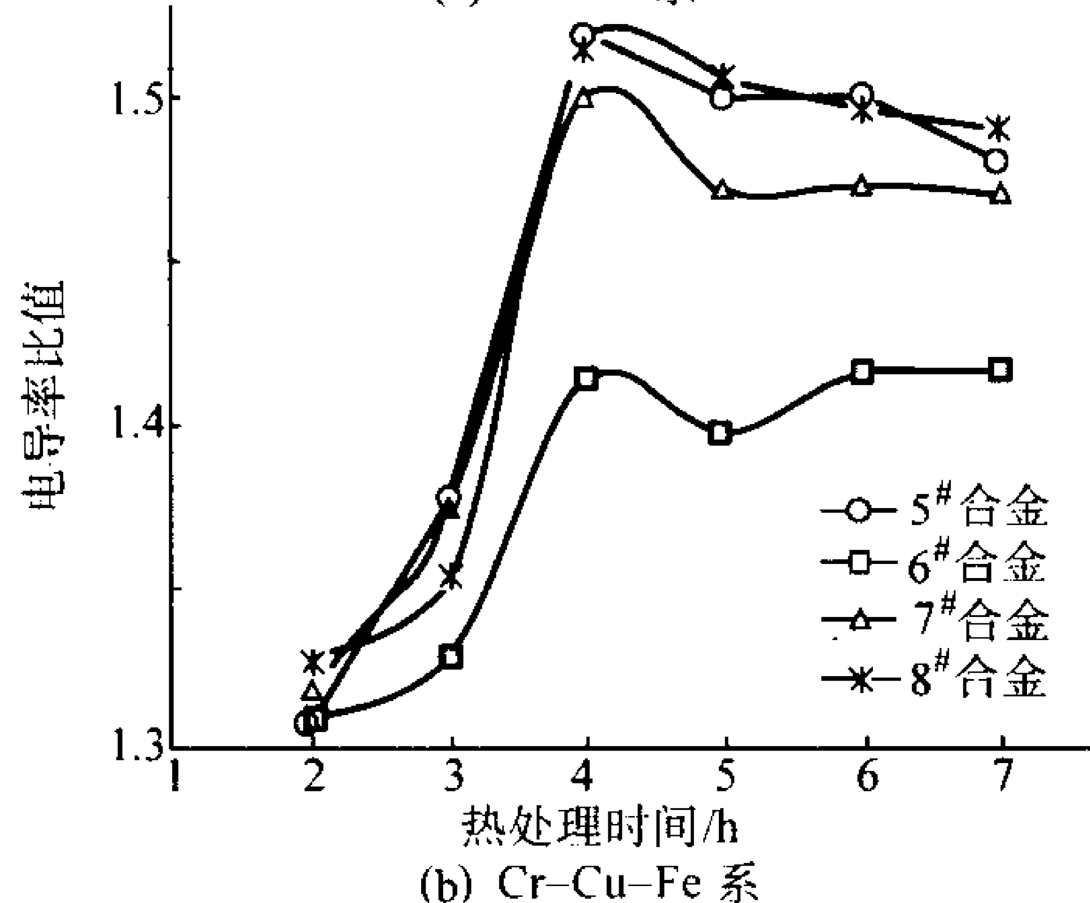


(b) Cr-Cu-Fe 系

图 7.2-7 热处理温度对电导率的影响
（以处理前电导率为 1，保温时间 4 h）



(a) Cr-Cu 系



(b) Cr-Cu-Fe 系

图 7.5-8 热处理时间对电导率的影响（以处理前电导率为 1，保温温度 500℃）

6 粉末冶金滑动电触头材料

6.1 滑动电触头材料的特性

滑动电触头是指通过滑动接触来接通和传递电流，通过脱离接触而分断电流的电接触元件。即它可以在运动状态下实现电流的接通、传递和分断，可以实现从静止的物体到运动的物体或从运动的物体到静止的物体的相向传递和达到电流方向的转换。滑动电触头通常也称之为电刷。它们主要用作各种电机，如发电机的集电环、换向器，电动机的励磁机等的电刷，以及电力机车、轨道交通导电的滑块和滑板等。

滑动电触头材料根据其使用的特点，除了需要具有常用的接通－分断型的电触头材料同样的性能，如高的导电性，低的电阻率，好的抗电弧烧蚀性、高的化学稳定性，好的加工性等以外，它还需要具有良好的润滑性和摩擦系数小，这样才能够保证在运动状态下，电刷能与导电体紧密接触，不产生电火花。此外还要求有一定的耐磨性，以保证有较长的使用寿命。

在实际应用下，滑动电触头需要考虑两个比较重要的电性能指标：①电流密度。这是指单位面积电触头能够承受的最大电流值（A/m^2），它主要取决于电刷材料的导电性，也与材料的强度、抗电侵蚀性，抗氧化性等性能有关。当通过的电流密度超过允许值时，即可能引起电刷过高的发热而无法正常运行。②接触电压降。即电刷对或电刷与导电体接触时的电压降。每一种材料都有一个极限值，它与使用条件有关。当通过的是大电流时，如果接触电压降过大则将造成巨大的电损耗，并造成接触处过热；当通过小电流时，如果接触电压降过小，可能会出现电火花。因此要根据实际应用的条件，选择符合电流密度和接触电压降要求的电刷材料。

根据上述滑动电触头的使用要求，在常用的基本材料中，石墨类材料能够比较好地满足上述各种性能的要求。石墨材料导电性好，摩擦系数小，润滑性好；石墨材料能耐高温，对各种化学介质稳定；石墨材料具有一定的强度和较好的耐磨性；石墨材料也容易获得，价格较低，也可以加工，等等。所以石墨类材料成为滑动电触头应用的主要材料。

但是，石墨材料也存在一些缺点。与金属银、铜相比，导电性相差很大；它不耐氧化，强度较低，容易磨损；可承受的电流密度较小等。通过将石墨与金属组成金属石墨材料，可以使材料的这些缺点得到很大改善，从而满足滑动电触头需要的某些相关性能。能与之组成的金属主要是银和铜。其中，有些银－石墨材料在前面的银基材料中已经述及（主要为低石墨含量）。但是，总的来说，银－石墨材料作为滑动电触头应用的数量相对较少，而铜－石墨材料在滑动电触头中却占有相当重要的地位。在铜－石墨材料中，铜含量愈高，电阻率愈低，强度愈高，所能承受的电流密度也愈大。如石墨电刷可承受的电流密度最大为 100 kA/m^2 左右，而铜－石墨材料的电流密度可提高一倍以上（195～235 kA/m^2）。如果在铜中再加入适量的锡、锌、铅等合金元素，还可以进一步提高铜－石墨材料的强度和耐磨性。

6.2 滑动电触头（电刷）材料的分类、性能和应用

滑动电触头（电刷）材料主要根据其电阻系数值进行分类，并应用于不同场合。表 7.2-13 给出了各种石墨类材料的电阻系数值及其使用范围。

一般来说，对于较高电压、较小电流、高速运动和换向困难的电刷应该采用各种类型的石墨和电化石墨材料。它们的电阻值较大，允许的电流密度值较低而接触电压降较高。而金属－石墨材料则适于用作低电压、大电流，运动速度较低的电刷。这时，要求电刷材料的电阻值要低，允许的电流密度要高和接触电压降较低。

表 7.5-14 给出了常用的金属－石墨电刷材料的牌号、成分和性能。作为滑动电触头，银石墨材料主要用于高技术设备的低压电源装置中，如计算机的外围设备，航空航天用的设备和伺服电机，转速表的传感器等。在银石墨材料中，还可以加入一定数量的 MoS_2，以改进其润滑性能和其他使用性能，如 85Ag－3C－12MoS_2、75Ag－20C－5MoS_2 等。铜－石墨材料则按铜含量的高低分别用于大电流直流发电机、汽车、拖拉机等的发电机和起动机的电机、小型直流电机以及异步电动机的励磁器等。3%～5%C 的铜－石墨材料在通断型电触头中用作银基电触头的非对称配对触头。

表 7.5-13 各种电刷的类别、电阻值及应用

电刷材料	电阻系数值 /Ω·m·cm⁻¹	主要应用
树脂石墨、炭黑基和木炭基电化石墨电刷	>50	换向困难的电机
炭黑基及木炭基电化石墨电刷	30~50	换向困难的电机
焦炭基电化石墨电刷	20~30	一般的直流电机
石墨电刷，焦炭基和石墨基电化石墨电刷	10~20	一般的直流电机
含 Cu25%~50% 的金属石墨电刷	<10	电压较低的电机
含 Cu60%~75% 的金属石墨电刷	0.5~1	低压电机
含 Cu 高的金属石墨电刷	0.1~0.5	低压大电流电机

表 7.5-14 常用金属—石墨电刷材料的牌号成分和性能

牌号成分	密度 /g·cm⁻³	比电阻 /Ω·m	最大电流密度 /kA·m⁻²	使用电压/V	肖氏硬度
铜-石墨 21Cu-79C	2.2	0.024	125	<72	28
35Cu-65C	2.5	0.016	125	<72	28
50Cu-50C	2.75	0.006	130	<36	28
65Cu-35C	3.5	0.001 6	190	<18	20
75Cu-25C	4.0	0.000 8	235	<15	18
94Cu-6C	6.0	0.000 3	235	<6	6
97Cu-3C	6.5	0.000 1	235	<6	5
银-石墨 40Ag-60C	2.7	0.008	150	<36	30
65Ag-35C	3.8	0.001	190	<18	20
80Ag-20C	4.6	0.000 8	235	<9	23
93Ag-7C	7.0	0.000 1	270	<6	10

6.3 滑动电触头材料的制取

（1）石墨材料

由于碳-石墨材料已经在各个工业部门，包括许多高技术领域均有广泛的大量的应用，而不同的用途又要求性状各异的碳-石墨材料。所以，碳-石墨材料的生产已形成相当规模的独立工业体系，可以生产提供上百种从普通的到特殊的各种类型和牌号的碳-石墨材料，以适应各种不同用途的需要。因此，本篇只就与电刷有关的常规的石墨材料的生产方法加以简单介绍。

石墨材料的生产技术有些近似于粉末冶金工艺，同时又有其本身的特殊性。它是将粉粒状的木炭、焦炭、炭黑或天然石墨等碳质原料加入焦油、沥青、树脂、糖蜜等粘结剂，混合均匀后压制成形，然后在惰性气氛中高温焙烧，所得到的坯料进行高温石墨化处理，得到的材料还可以在高温下浸渍树脂、沥青等物质封闭其存在的孔隙，以得到最后的产品。

为了制取具有不同电阻率、摩擦系数等性能而用于不同用途的滑动电触头的石墨材料，可以通过调整制取过程中的以下因素来实现。

1）采用不同的原始碳质材料，如木炭、焦炭、炭黑、天然石墨等和不同的粘结剂，如树脂、焦油、沥青等，可以得到不同类型不同性状的石墨材料。

2）通过控制石墨化处理的条件而获得不同的石墨化程度，就可以得到从一般的碳质材料到接近完全石墨化的不同性质的碳-石墨材料。

3）通过控制最终碳-石墨材料的致密程度和孔隙度，以及是否进行浸渗处理和采用什么材料进行浸渗处理，来获得不同性能的碳-石墨材料。

（2）金属-石墨材料

金属石墨材料的制取更接近和类似于粉末冶金工艺。

1）当制取金属含量>80%的高金属含量的金属石墨材料时，采用的完全是粉末冶金方法。它是将相应组成比例的金属粉末和石墨粉进行混合，然后模压成形，烧结坯料，最后通过复压、精整获得所需形状的电刷。也可以用冷等静压压制成大型坯料，经烧结后挤压成各种型材，再切削加工成电刷。

2）金属含量为60%~80%的金属-石墨材料。这时，通常不是混入纯石墨粉，而是将金属粉末和通过加热热解成石墨的煤或石油产品或其他有机物质相混合，然后压制、焙烧而得到金属-石墨材料。这种材料的机械强度通常主要来自这些有机的粘结剂。

3）金属含量更小的金属石墨材料，如金属含量为20%~50%时，则可采用类似于制取钨基电触头材料的熔渗工艺，即先制成具有一定孔隙度的石墨烧结体，然后将熔融的金属液体熔渗到有孔隙的石墨基体里而得到低金属含量的金属-石墨材料。但是由于石墨的密度远低于金属，而且石墨与金属之间的润湿性很差，因此必须采取相应的特殊措施，如加压熔渗，加入改善润湿性的物质等，才能使熔渗过程顺利进行。

编写：吕大铭（钢铁研究总院）

第 6 章　粉末冶金磁性材料

粉末冶金工艺具有很多优点，例如：可以经济地直接制成接近最终形状或最终形状的零部件、可以制作形状复杂的元件，以及制作利用熔炼、变形工艺不能制造的材料等。所以近些年来粉末冶金磁性材料飞速发展，尤其是最近蓬勃发展的高性能金属间化合物型的稀土系永磁体，只有采用粉末冶金工艺才能发挥其优异的硬磁特性。目前，粉末冶金磁性材料不仅限于软磁材料，而且在永磁材料中已经占据了重要地位。现在市场上出售的粉末冶金磁性材料或产品中有稀土系烧结永磁体，稀土系黏结永磁体，烧结型软磁材料或零部件，以及复合型软磁材料或零部件等，它们已成为汽车工业和信息产业等领域的不可缺少的重要产品。

1　永磁材料

先外加磁化磁场进行磁化，然后去掉磁化磁场，仍能保持相当强的磁感应强度的一类材料。由这种材料制成的一定形状的永磁体或磁体，总是在开路状态下应用，在磁路的气隙内提供可利用的气隙磁场。

永磁体的特征是具有高的矫顽力和剩磁。通常，用永磁材料的退磁曲线（磁滞回线的第二象限部分）描述永磁体的特性。图 7.6-1 示出几种磁体的退磁曲线。横坐标为磁场 H，纵坐标为磁感（磁感应强度或磁通密度）B，或磁化强度 J（或 M 或 I）。实线表示的 $B-H$ 曲线称为磁感－磁场退磁曲线或磁感退磁曲线，虚线表示的 $J-H$ 曲线称为磁化强度－磁场退磁曲线或内禀退磁曲线或磁化强度退磁曲线。图中的特征点 B_r 为剩余磁感应强度、J_r 为剩余磁化强度、${}_BH_C$（或 H_C）为磁感矫顽力、${}_IH_C$（或${}_JH_C$）为内禀矫顽力、H_K（或 μ_0H_K）为有效性能极限场（等于 J_r 下降 10% 的退磁场，用于评价 $J-H$ 曲线的方形度）。图 7.6-2 示出永磁体的 $B-H$ 退磁曲线和相应的磁能积 BH 曲线。$B-H$ 退磁曲线上的每点的 B 与 H 的乘积曲线示于该图的右侧，P 点的 H_W 与 B_W 的乘积得到的最大值 $(BH)_{max}$ 称为最大磁能积或简称磁能积。对于永磁体，$(BH)_{max}$、B_r、${}_BH_C$、和${}_IH_C$ 值愈高愈好。永磁体的高性能化导致应用器件的小型化和高性能化。从图 7.6-3 可以看出，近些年来稀土系永磁体的高性能化发展极为迅速。

图 7.6-1　几种永磁体的退磁曲线
—$B-H$ 退磁曲线；— — —$J-H$ 退磁曲线；
R_2—烧结 $SmCo_5$ 磁体；R_3—烧结 Sm_2Co_{17} 磁体；
R_5—黏结 $SmCo_5$ 磁体；R_6—黏结 Sm_2Co_{17} 磁体；

图 7.6-2　永磁体的 $B-H$ 退磁曲线和相应的磁能积（BH）曲线

1.1　Sm－Co 系永磁体

20 世纪 60 年代发现，稀土元素（R）和 Co 形成的金属间化合物中 RCo_5 和 R_2Co_{17} 化合物在 R 为 Sm 等元素时具有高的居里温度（T_c）、单轴磁晶各向异性常数（K_1）、各向异性磁场（H_A）和饱和磁化强度（J_S），因此这些化合物具备发展成实用永磁体的条件。图 7.6-4 示出 RCo_5 和 R_2Co_{17} 化合物的晶体结构。表 7.6-1 示出 RCO_5 和 R_2CO_{17} 化合物的饱和磁化强度（M_S）、居里温度和单轴磁晶各向异性常数。可以看出，$SmCo_5$ 和 Sm_2Co_{17} 化合物具有高的 M_S、T_C 和 K_1，具备成为高性能实用永磁体的条件。图 7.6-5 示出 Sm－Co 系状态图。

图 7.6-3　永磁材料的发展情况

（1）$SmCo_5$ 烧结磁体

$SmCo_5$ 烧结磁体的制造方法示于图 7.6-6。首先，通过熔炼法或还原扩散（RD）法得到粗粉，然后在保护性气氛中（N_2 气、Ar 气等）进行微粉碎（用气流磨等）。2～5 μm

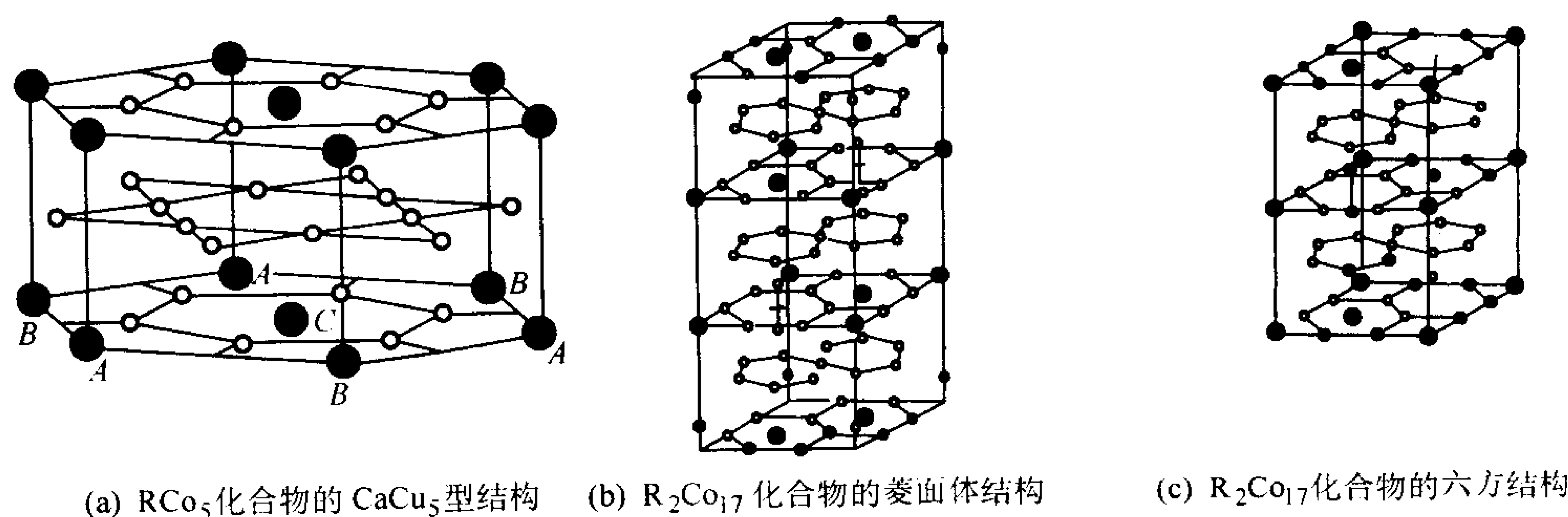


图 7.6-4　RCo_5 和 R_2Co_{17} 化合物的晶体结构

表 7.6-1　RCo_5 和 R_2Co_{17} 化合物的磁化强度 M_s、居里温度 T_c 和单轴磁晶各向异性常数 K_1

R	RCo_5			R_2Co_{17}		
	M_s/T	T_C/℃	K_1/MJ·m^{-3}	M_s/T	T_c/℃	K_1/MJ·m^{-3}
La	0.909	567	5.9			
Ce	0.870	464	5.3	1.16	810	−0.6
Pr	1.203	639	8.1	1.38	898	−0.6
Nd	1.228	637	0.7	1.39	877	−1.1
Sm	1.07	747	17.2	1.20	917	3.3
Gd	0.363	741	4.6	0.75	936	−0.5
Tb	0.236	707	非共线自旋结构	0.65	907	−3.3
Dy	0.437	687	非共线自旋结构	0.68	879	−2.6
Ho	0.606	760	3.6	0.83	900	−1.0
Er	0.727	780	3.8	0.91	913	0.72
Tm	0.750	747		1.15	909	0.43
Yb					911	1.04
Lu					923	−0.2
Y	1.061	714	5.2		894	−0.34

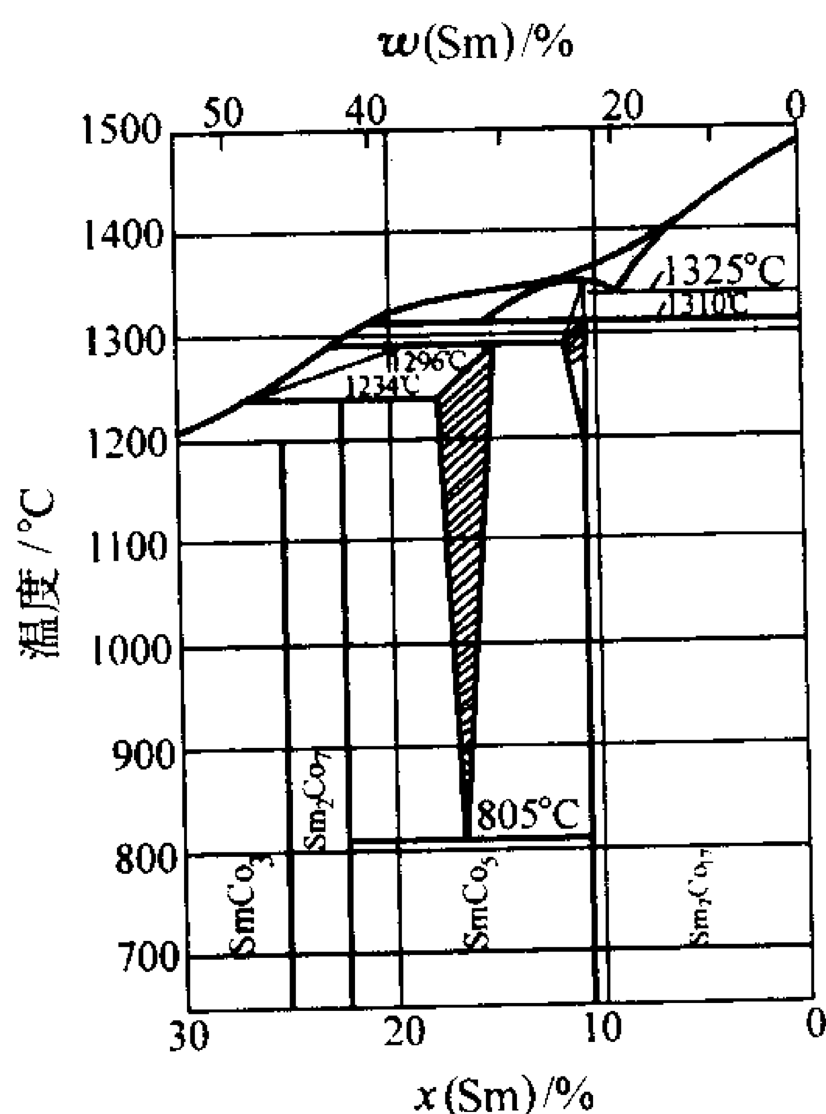


图 7.6-5　Sm－Co 系平衡相图

的微粉（单畴微粒）在磁场中压制，得到微粒的易磁化方向沿磁场方向取向的成形体。为了高密度，可以采用等静压。成形体一般于约 1 200℃烧结后慢冷到≈900℃，然后快冷。低于 900℃的快冷可避免出现 Sm_2Co_7 相等。如图 7.6-5 所示，于 805℃发生 $SmCo_5 \rightarrow Sm_2Co_{17} + Sm_2Co_7$ 的共析分解，Sm_2Co_7 相等的出现可以成为反磁化畴的成核点，从而导致磁性的下降。$SmCo_5$ 烧结磁体用的组成应是比化学计量成分的 Sm［16.7%（原子）］稍多一些的组成。这样，在烧结时出现液相而致密化以及晶粒表面洁净等，磁体的剩磁和矫顽力提高。

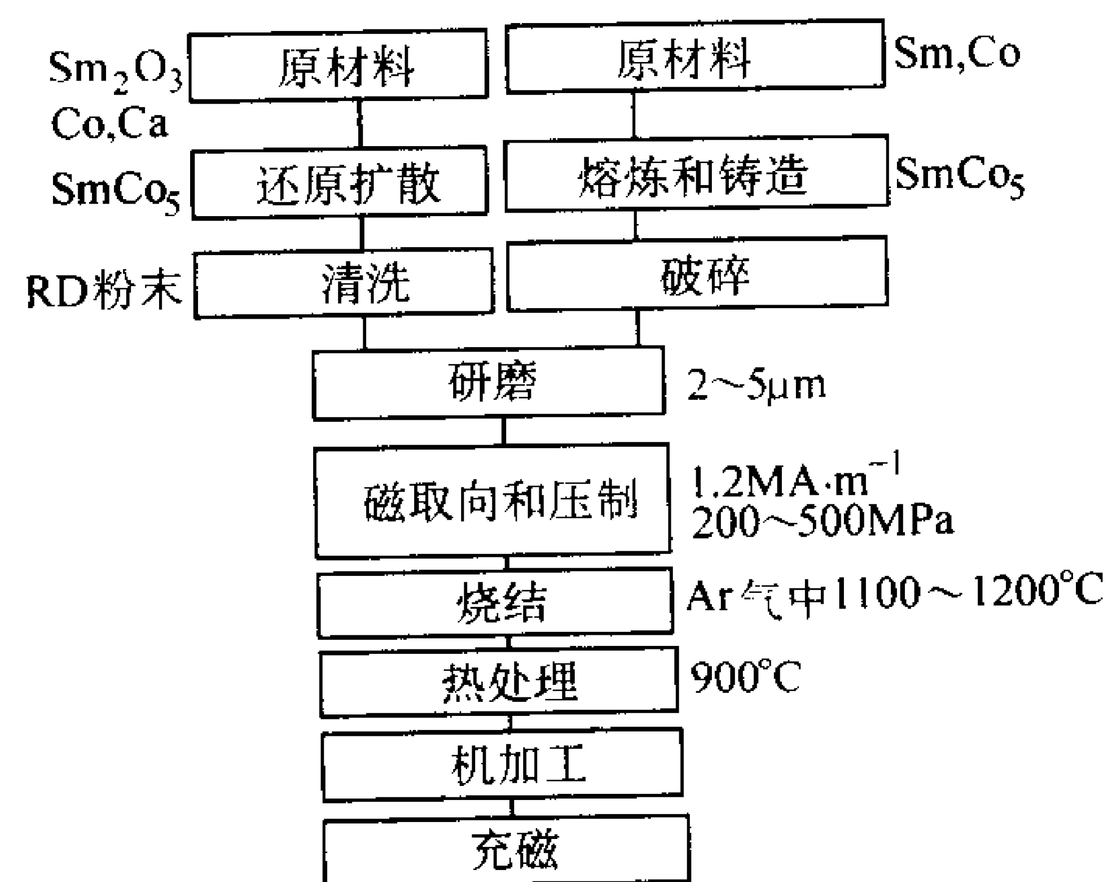


图 7.6-6　$SmCo_5$ 烧结磁体的制造工艺流程

$SmCo_5$ 磁体亦称 1－5 型 Sm－Co 磁体。表 7.6-2 示出 $SmCo_5$ 系烧结磁体的特性。表中的 α_{Br} 为 B_r 的温度系数，$\beta_{_IH_C}$ 的温度系数，纵向磁场表示压制成形时压制方向与外加磁场方向平行。该类磁体具有高的矫顽力、较好的耐热性（B_r、$_IH_C$ 的温度系数较低）。图 7.6-7 示出高矫顽力 $SmCo_5$ 系烧结磁体 VACOMAX 145S［$B_r \geqslant 0.85$ T、$_IH_C \geqslant 2\,000$ kA/m、$_BH_C \geqslant 600$ kA/m、$(BH)_{max} \geqslant 140$ kJ/m^3］的在不同温度下的 $B-H$ 和 $J-H$ 退磁曲线。该牌号的磁体可以在较高的温度下工作。

此外，降低氧含量、采用强的取向磁场以及等静压技术，可以提高 $SmCo_5$ 烧结磁体的磁特性，例如该类磁体实验室水平的 $(BH)_{max}$ 可达≈228 kJ/m^3。由于 $PrCo_5$ 化合物的饱和磁化强度比 $SmCo_5$ 化合物的高，所以用 Pr 替换部分 Sm 的 1－5 型 RCo_5 磁体可以显示出更高的 $(BH)_{max}$ 值。

（2）$SmCo_5$ 黏结磁体

表 7.6-2　$SmCo_5$ 系烧结磁体的特性

成形方式	B_r/T	$_BH_C$/kA·m^{-1}	$_IH_C$/kA·m^{-1}	$(BH)_{max}$ /kJ·m^{-3}	密度 /g·cm^{-3}	α_{Br} /10^{-2}K^{-1}	β_{IH_C} /10^{-2}K^{-1}	JIS
纵向磁场-1	0.80～0.90	597～720	≥1 190	127～159	8.25	-0.04	-0.30	MPR-135 /60V
纵向磁场-2	0.85～0.95	630～760	≥1 190	143～175	8.25	-0.04	-0.30	MPR-170 /68H

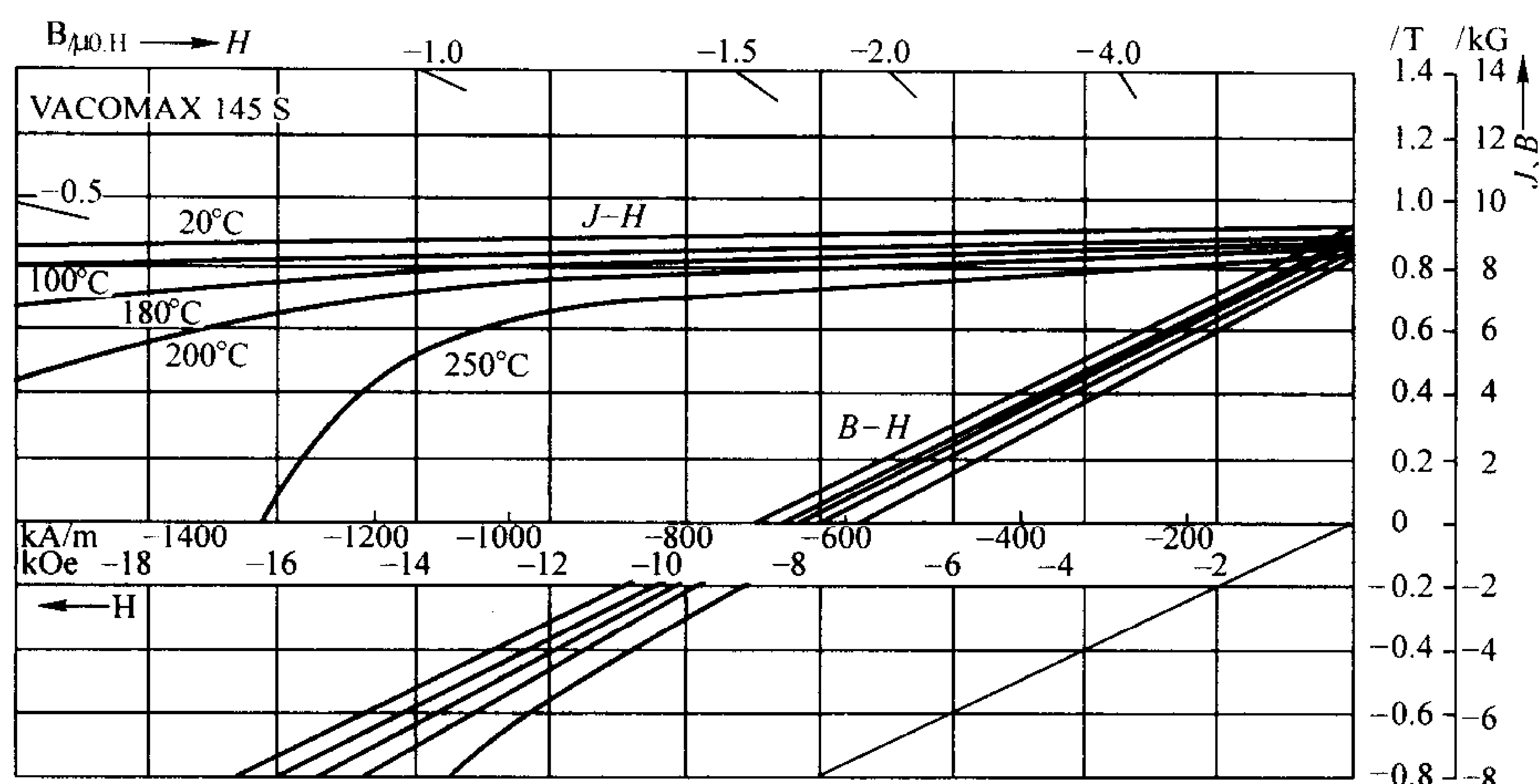


图 7.6-7　VACOMAX145S（$SmCo_5$ 系）烧结磁体在不同温度下的 $B-H$、$J-H$ 退磁曲线

$SmCo_5$ 磁体粉末与非磁性的黏结剂（例如环氧树脂等）混合，然后成形、固化，最后形成黏结磁体。由于该类磁体中含有一定量［例如≈3%（质量分数）］的非磁性材料，所以其永磁特性比相应的烧结磁体低。表 7.6-3 示出 1-5 型 Sm-Co 黏结磁体的特性。为了提高黏结磁体的耐热性，可以采用聚苯撑硫（PPS）、聚苯并噻唑（PBT）作黏结剂。黏结剂为 PPS 的 1-5 型 Sm-Co 黏结磁体的最高使用温度可达 200℃，其 $(BH)_{max}$ 值为 57.6 kJ/m^3（7.2MGOe）。

表 7.6-3　Wellmax 系列（$SmCo_5$ 磁粉+尼龙 12 黏结剂）的特性

性　　能	P6	P7	P8	P9	P10
$(BH)_{max}$/kJ·m^{-3}	44～52	52～60	60～68	68～76	76～84
B_r/T（KG）	0.52～0.57	0.57～0.60	0.60～0.62	0.62～0.65	0.65～0.68
$_BH_C$/kA·m^{-1}	312～344	336～368	360～392	360～416	408～440
$_IH_C$/kA·m^{-1}	544～640	520～680	560～720	600～760	720～800
α_{Br}①/10^{-2}K^{-1}	-0.04	-0.04	-0.04	-0.04	-0.04

① α_{BX} 为 B_r 的温度系数。

（3）Sm_2TM_{17} 烧结磁体

如表 7.6-1 所示，Sm_2Co_{17} 化合物比 $SmCo_5$ 化合物具有更高的饱和磁化强度和居里温度，所以前者有条件发展成具有更高 $(BH)_{max}$ 值、更高工作温度的高性能磁体，但其单轴磁晶各向异性常数较小，不容易得到高的矫顽力。

在 Sm_2Co_{17} 化合物的基础上，以适量的 Cu、Fe、Zr 等元素取代部分 Co 而形成 Sm_2TM_{17}（TM 为过渡金属）型（亦称 2-17 型 Sm-TM）烧结磁体。这种磁体可以具有高的矫顽力和 $(BH)_{max}$ 值。图 7.6-8 示 2-17 型 Sm-TM 磁体 $(BH)_{max}$ 值随 Fe 和 Cu 含量的变化。图中的数值为 $(BH)_{max}$ 值，单位为 MGOe（1MGOe=8 kJ/m^3）。Sm（$Co_{0.65}Fe_{0.28}Cu_{0.05}Zr_{0.02}$）$_{7.67}$ 合金经多级时效处理可以得到如下的优异永磁特性：B_r 为 1.2 T、$\mu_{0I}H_C$（μ_0 为真空磁导率）为 1.3 T（$_IH_C$=1 040 kA/m）、$(BH)_{max}$ 为 264 kJ/m^3（33MGOe）。

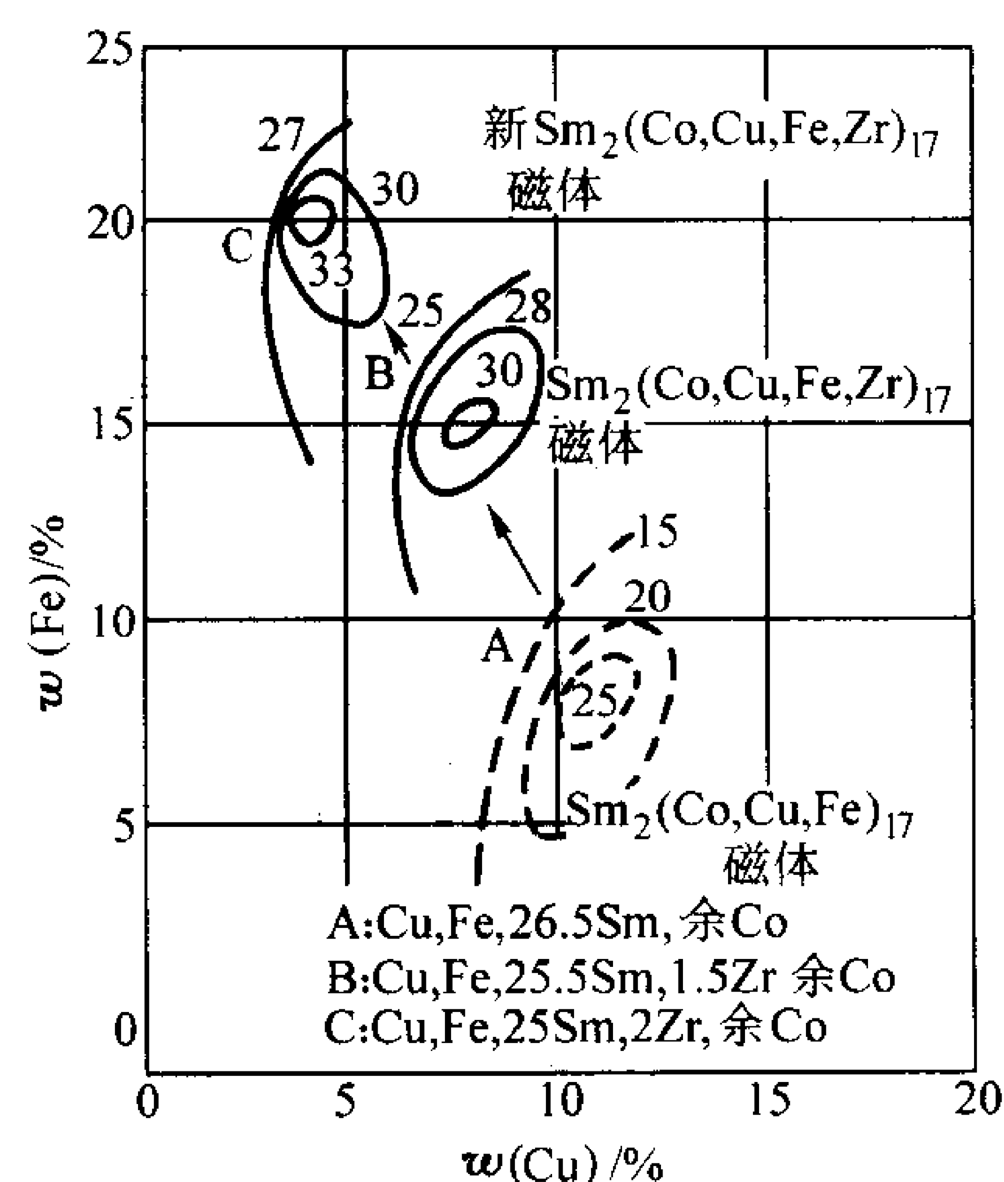


图 7.6-8　Sm_2TM_{17} 型磁体的 $(BH)_{max}$ 值随 Fe、Cu 含量的变化

Sm_2TM_{17}型烧结磁体的制造工艺基本上和 $SmCo_5$ 烧结磁体相同，但烧结后的热处理有其特点，即烧结体于 1 130 ~ 1 170℃固溶化处理后进行 750 ~ 850℃的等温时效处理，直到低于 400℃的连续冷却处理（或多级时效处理），以得到两相显微组织从而提高矫顽力，这方面和 $SmCo_5$ 烧结磁体是不同的。

图 7.6-9 示出工作温度高达 350℃的 Sm_2TM_{17} 烧结磁体 VACOMAX225HR［$B_r \geqslant 1.03$T、$_IH_C \geqslant 1\ 590$ kA/m、$_BH_C \geqslant 720$ kA/m、$(BH)_{max} \geqslant 190$ kJ/m^3］和 VACOMAX 225［$B_r \geqslant 0.97$ T、$_IH_C \geqslant 1\ 590$ kA/m、$_BH_C \geqslant 680$ kA/m、$(BH)_{max} \geqslant 170$ kJ/m^3］在不同温度下的 $B-H$ 和 $J-H$ 退磁曲线。表 7.6-4 示出 Sm_2TM_{17} 型烧结磁体的特性。在制取成形体用磁粉时采用熔体快凝薄片制取粉末的工艺可以显著提高 Sm_2TM_{17} 型烧结磁体的磁特性，如表 7.6-5 所示的 R33H 磁体即具有极其优异的磁性。

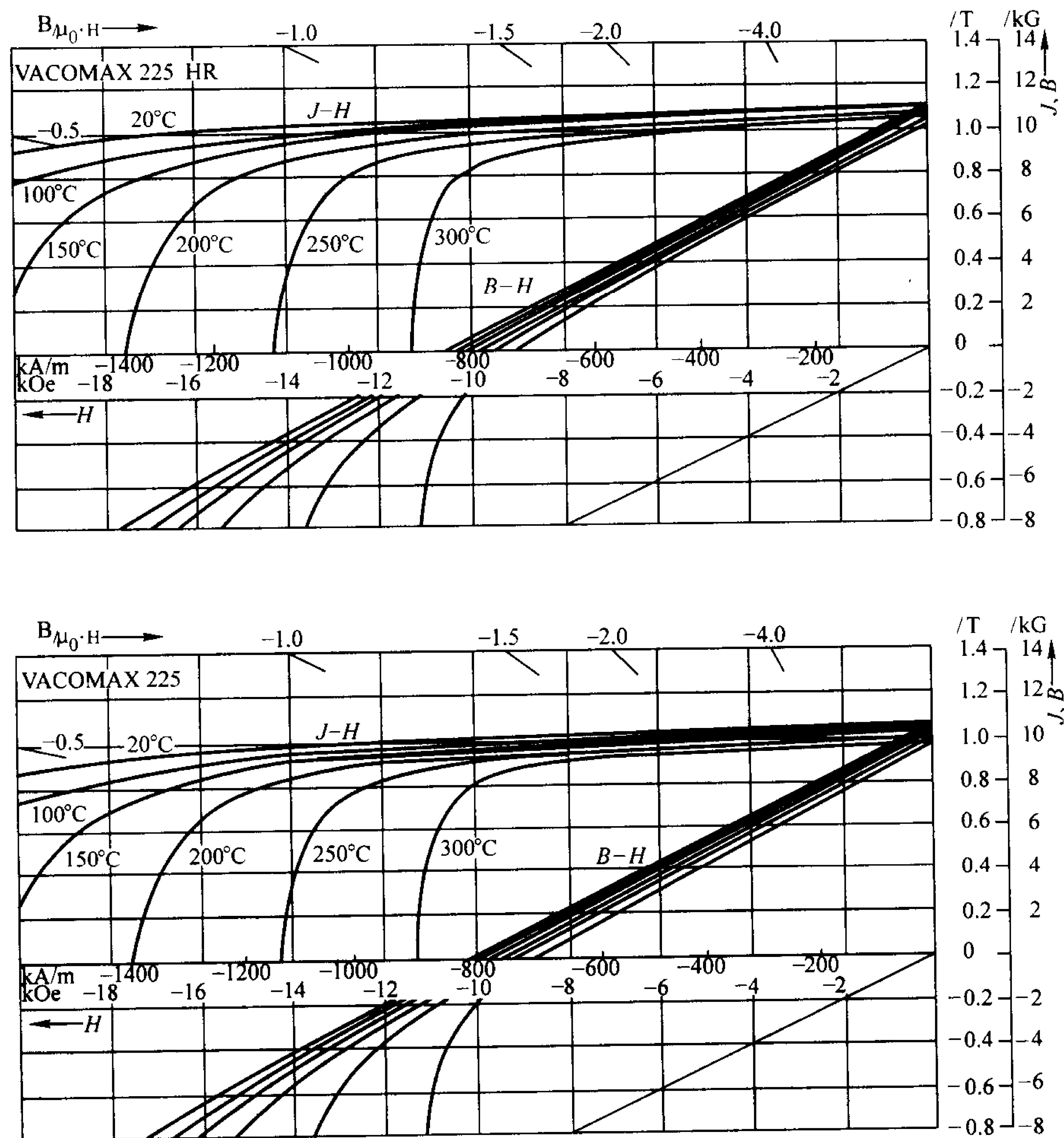


图 7.6-9　VACOMAX 225HR 和 VACOMAX 225 的 $B-H$ 和 $J-H$ 退磁曲线

表 7.6-4　Sm_2TM_{17} 系烧结磁体的特性

成形①方式	B_r/T	$_BH_C$/kA·m^{-1}	$_IH_c$/kA·m^{-1}	$(BH)_{max}$ /kJ·m^{-3}	密度 /g·cm^{-3}	α_{Br}②/10^{-2} K^{-1}	$\beta_{_IH_C}$③ /10^{-2}K^{-1}	JIS	备注
纵 - 1	0.59 ~ 0.83	318 ~ 517	342 ~ 613	68 ~ 127	8.3	-0.08 ~ -0.09	-0.10	MPR110/39 V 中含有一部分	2 - 17 型 Ce - TM 系
纵 - 2	0.95 ~ 1.05	477 ~ 716	597 ~ 875	159 ~ 199	8.3	-0.03	-0.15	MPR165/60 V	
纵 - 3	0.92 ~ 1.05	597 ~ 796	756 ~ 1 154	159 ~ 199	8.3	-0.03	-0.15	MPR165/60V	
纵 - 4	1.04 ~ 1.12	557 ~ 796	796 ~ 1 432	191 ~ 223	8.3	-0.03	-0.15	MPR200/66V	
纵 - 5	0.94 ~ 1.04	637 ~ 796	≥1 472	159 ~ 199	8.3	-0.03	-0.15	MPR165/60V	

续表 7.6-4

成形方式	B_r/T	$_BH_C$/kA·m^{-1}	$_IH_c$/kA·m^{-1}	$(BH)_{max}$ /kJ·m^{-3}	密度 /g·cm^{-3}	α_{Br}[②] /10^{-2}K^{-1}	$\beta_{_IH_C}$[③] /10^{-2}K^{-1}	JIS	备注
横－1[①]	0.62～0.86 (6.2～8.6)	318～517 (4.0～6.5)	342～605 (4.3～7.6)	76～135 (9.5～17.0)	8.3	－0.08～－0.09	－0.15	—	2－17型 Ce－TM系
横－2	1.05～1.12 (10.5～11.2)	517～796 (6.5～10.0)	557～839 (7.0～10.5)	191～239 (24～30)	8.3	－0.03	－0.15	MPR188/55H	
横－3	1.02～1.10 10.2～11.0	637～836 (8.0～10.5)	714～1 147 (9.0～14.0)	199～211 (25～29)	8.3	－0.03	－0.15	MPR188/55H	
横－4	1.12～1.20 (11.2～12.0)	637～875 (8.0～11.0)	796～1 432 (10.0～18.0)	223～263 (28～33)	8.3	－0.03	－0.15	MPR228/68H	
横－5	1.02～1.12 (10.2～11.2)	716～844 (9.0～10.6)	≥1 432 (≥18.0)	191～239 (24～30)	8.3	－0.03	－0.15	MPR188/55H	

① 纵：压制成形时压制方向平行于磁场方向。横：压制成形时压制方向垂直于磁场方向。
② α_{Br}：Br的温度系数。
③ $\beta_{_IH_C}$：$_IH_C$的温度系数。

表 7.6-5　Sm_2TM_{17}型烧结磁体的磁特性

牌号	B_r/T	$_IH_C$/kA·m^{-1}	$(BH)_{max}$/kJ·m^{-3}
R33H	1.13～1.22	796～1 592	231～271
R32H	1.11～1.20	796～1 592	223～263
R30	1.05～1.12	557～836	191～239
R28HS	1.05～1.13	1 592～2 387	207～239
R26HS	1.02～1.10	1 592～2 387	191～223
R26H	1.02～1.10	716～1 114	199～231

Sm_2TM_{17}型烧结磁体最突出的特点是居里温度高，从而使B_r的温度系数只有－0.03%/℃、$_IH_C$的温度系数也仅为$SmCo_5$磁体的1/2（－0.15%/℃），其耐热性优异。最近，航空用高性能磁体的开发颇受重视。图7.6-10示出工作温度为550℃的Sm（$Co_{0.81}Fe_{0.05}Cu_{0.11}T_{0.03}$）$_{7.6}$磁体［T＝（Zr，Nb）］在300～550℃范围的$B－H$和$J－H$退磁曲线。表7.6-6示出几种具有高的工作温度T_M的烧结Sm_2TM_{17}磁体在不同温度下的磁特性。表7.6-7示出这几种Sm_2TM_{17}磁体在不同温度范围内的$\beta_{_IH_C}$。图7.6-11示出暴露于温度后的不可逆磁通损失（δ）。其中的磁体1、2为通常的Sm_2TM_{17}磁体，A、B和C样品的T_M和化学成分如下：A为Sm（$Co_{0.73}Fe_{0.17}Cu_{0.08}T_{0.02}$）$_{7.8}$、$T_M$＝400℃；B为Sm（$Co_{0.78}Fe_{0.10}Cu_{0.09}T_{0.03}$）$_{7.7}$、$T_M$＝500℃；C为Sm（$Co_{0.81}Fe_{0.05}Cu_{0.11}T_{0.03}$）$_{7.6}$、$T_M$＝550℃；这里的T为Zr，Nb。样品的制作工艺如下：保护气氛中熔炼→粗粉碎（＜200 μm）→微粉碎（2.5～8.0 μm，单晶体粉末）→磁取向和等静压→烧结［（1 180～1 230℃）×（1～2 h）］→固溶化处理［（1 160～1 210℃）×（2～6 h）］→时效处理［（780～850℃）×（10～20 h）］→慢冷到400℃（冷速≈1.5℃/min）。

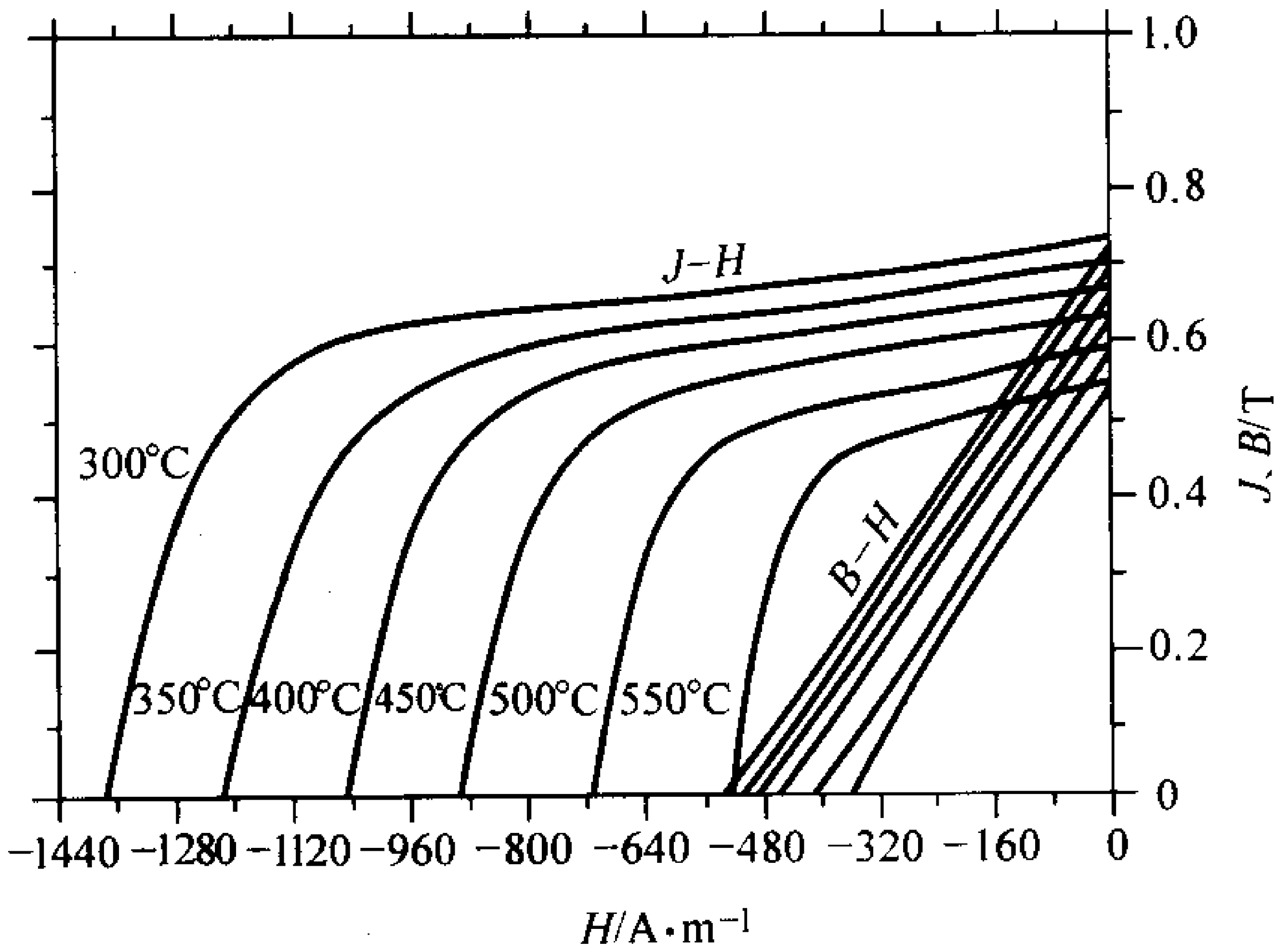


图 7.6-10　Sm（$Co_{0.81}Fe_{0.05}Cu_{0.11}T_{0.03}$）$_{7.6}$磁体（T＝Zr，Nb）的高温 B－H、J－H 退磁曲线

表 7.6-6　Sm_2（Co，Fe，Cu，T）$_{17}$型磁体在不同温度下的磁特性

样品	25℃		300℃		400℃		500℃		600℃	
	$_IH_C$ /kA·m^{-1}	$(BH)_{max}$ /kJ·m^{-3}	$_IH_C$ /kA·m^{-1}	$(BH)_{max}$ /kJ·m^{-3}	$_IH_C$ /kA·m^{-1}	$(BH)_{max}$ /kJ·m^{-3}	$_IH_C$ /kA·m^{-1}	$(BH)_{max}$ /kJ·m^{-3}	$_IH_C$ /kA·m^{-1}	$(BH)_{max}$ /kJ·m^{-3}
A	2 720	196	1 168	150	704	132	376	100	168	49
B	2 320	166	1 336	125	992	106	584	83	288	54
C	2 000	131	1 360	96	1 056	79	704	61	376	42

表 7.6-7 Sm_2TM_{17} 磁体在不同温度范围内的 $\beta_{_IH_C}$ 和 T_c

样品	T_M/℃	T_c/℃	$\beta_{_IH_C}$ (25~300℃) /$10^{-2}K^{-1}$	$\beta_{_IH_C}$ (25~400℃) /$10^{-2}K^{-1}$	$\beta_{_IH_C}$ (25~500℃) /$10^{-2}K^{-1}$
A	400	850	-0.207	-0.198	-0.181
B	500	850~925①	-0.154	-0.153	-0.157
C	550	850~925①	-0.116	-0.128	-0.136

① T_c 实测曲线上出现两个峰。

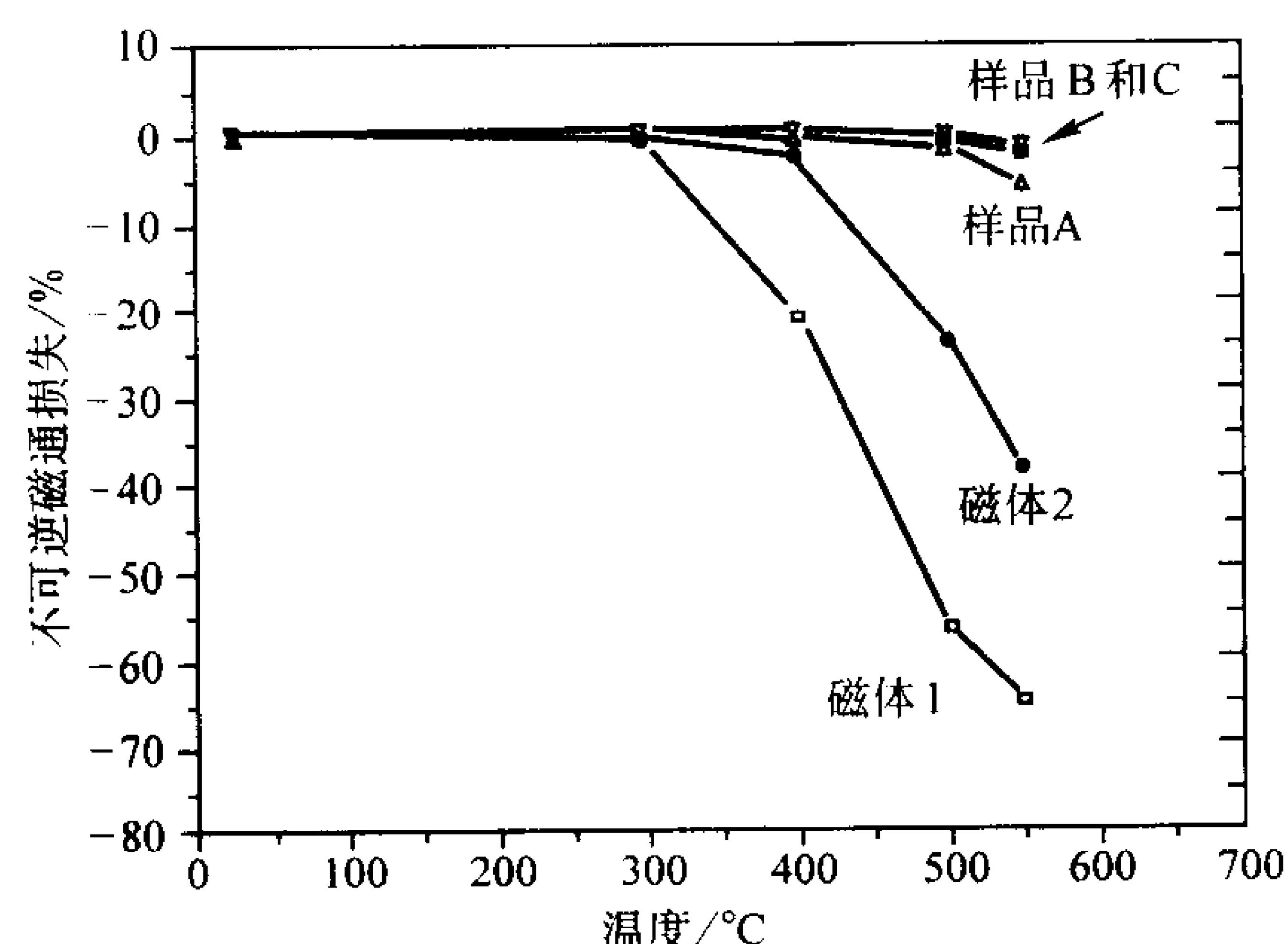


图 7.6-11 Sm_2TM_{17} 烧结磁体暴露于温度后的不可逆磁通损失 δ

注：磁体1、磁体2为常规的2-17型Sm-Co磁体，其 T_M 分别为250℃和330℃。

(4) Sm_2TM_{17} 黏结磁体

图7.6-12示 Sm_2TM_{17} 黏结磁体的常用制造工艺，表7.6-8列出其压缩成形黏结磁体和注射成形黏结磁体的特性。图7.6-13示出 Sm_2TM_{17} 黏结磁体的高温试验结果。可以看出该系黏结磁体在200℃的温度下仍可使用。

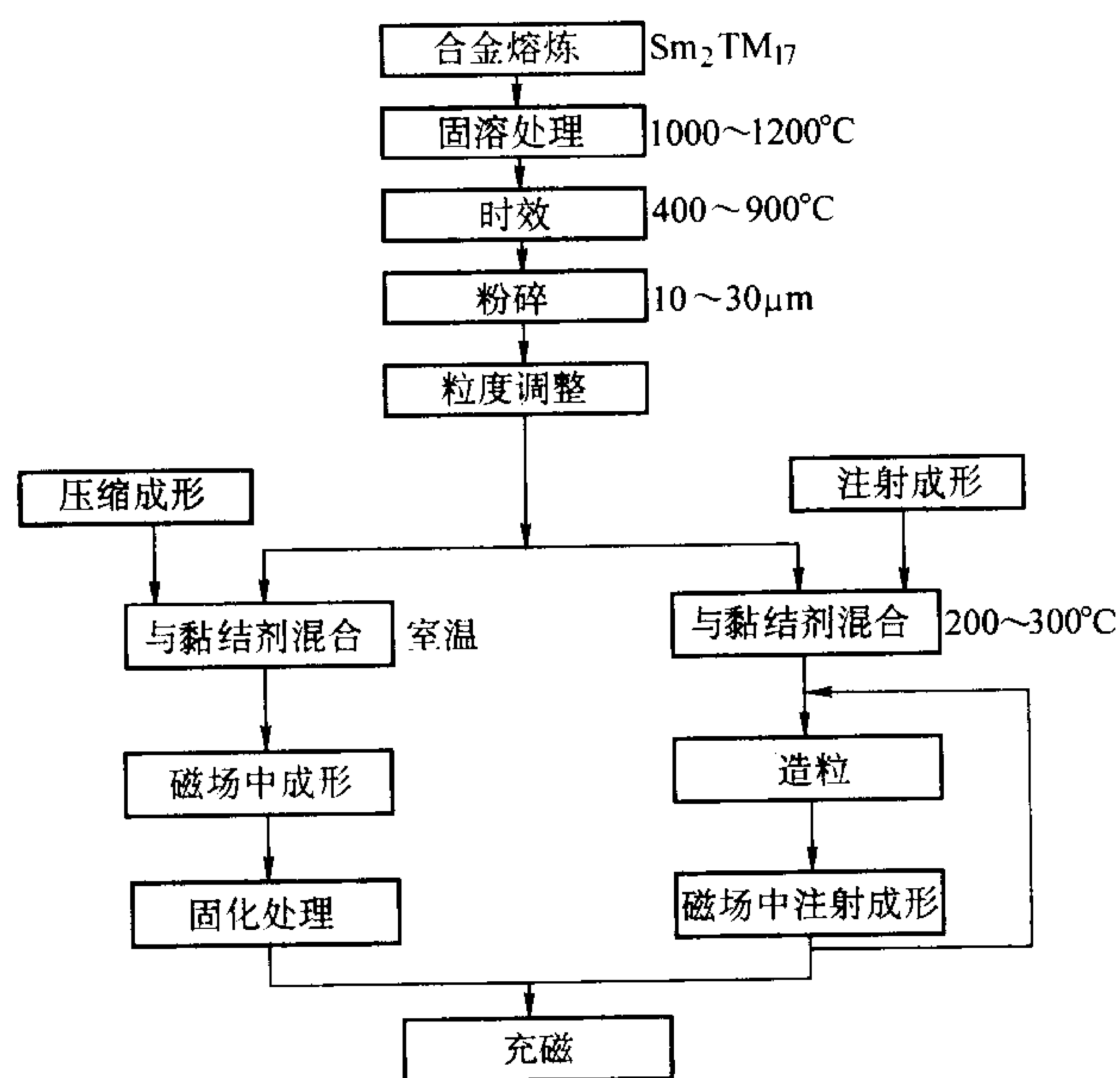


图 7.6-12 Sm_2TM_{17} 黏结磁体的制造工艺

表 7.6-8 Sm_2TM_{17} 黏结磁体的特性

性能	压缩成形		注射成形
	SAM-15	SAM-17	SAMLET-10A
B_r/T	0.79	0.87	0.64~0.68
$_BH_C$/kA·m^{-1}	496	528	416~496
$_IH_C$/kA·m^{-1}	800	800	720~960
$(BH)_{max}$/kJ·m^{-3}	120	136	68~84
α_{Br}/$10^{-2}K^{-1}$	-0.035	≈-0.04	-0.035
$\beta_{_IH_C}$/$10^{-2}K^{-1}$	-0.216	≈-0.2	-0.160
密度/g·cm^{-3}	7.0	7.0	5.7~6.1

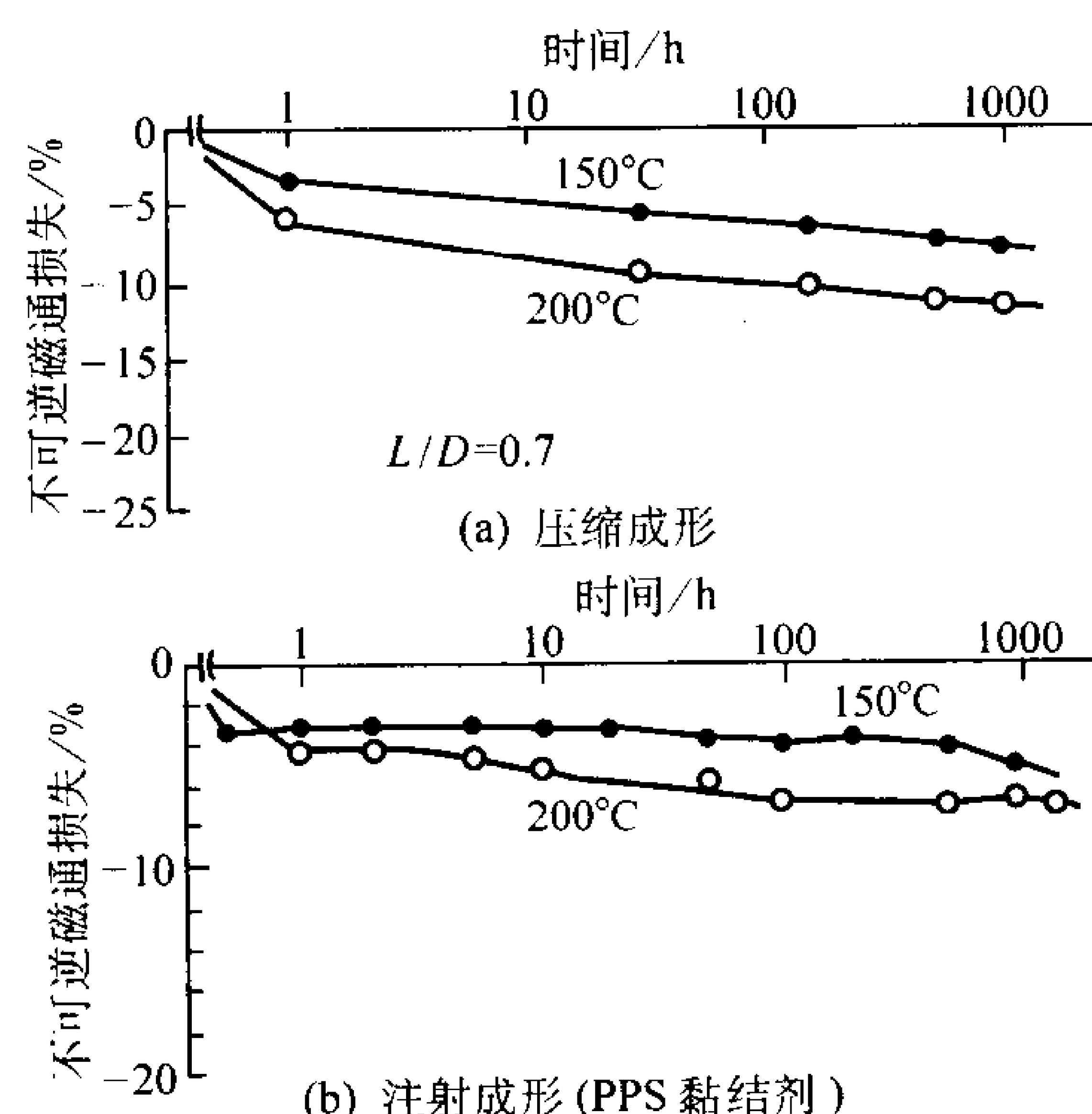


图 7.6-13 Sm_2TM_{17} 黏结磁体的高温试验结果

为了提高磁特性，可以适当增加TM中的Fe含量，降低Cu含量。例如，利用 $Sm(Co_{0.599}Cu_{0.065}Fe_{0.320}Zr_{0.016})_{8.35}$ 制作的黏结磁体，其 $(BH)_{max}$ 可达164 kJ/m³ (20.5MGOe)。

为了节约较昂贵的Sm，也可以用较丰富的Pr、Nd、Ce等元素替换部分Sm来制造该系黏结磁体用的磁体合金。

1.2 R-Fe-B 系磁体

R-Fe-B系磁体是在 $R_2Fe_{14}B$ 型 (2-14-1型) 金属间化合物的基础上发展起来的一类高性能稀土磁体，其中 $Nd_2Fe_{14}B$ 型磁体性能最高，应用最广。

图7.6-14示出 $Nd_2Fe_{14}B$ 化合物的晶体结构 (四方晶结构)。表7.6-9列出 $R_2Fe_{14}B$ 化合物的基本物理性质。图7.6-15和图7.6-16分别示出稀土-过渡金属 (R-TM) 化合物的饱和磁化强度和居里温度。从这些数据可以看出，一些化合物，例如 $Nd_2Fe_{14}B$、$Pr_2Fe_{14}B$ 等具有很高的饱和磁化强度、较高的单轴磁晶各向异性常数 (较高的各向异性场) 和较高的居里温度，因而有条件发展成高性能2-14-1型R-Fe-B系实用磁体。尤其是2-14-1型Nd-Fe-B系磁体，其 $(BH)_{max}$ 的理论值为512 kJ/m³ (64 MGOe)。通常所说的Nd-Fe-B磁体便是这种类型。

(1) Nd-Fe-B系烧结磁体

Nd-Fe-B系烧结磁体的制造工艺大致和Sm-Co系烧结磁体相同。工序为：熔炼 (形成 $Nd_2Fe_{14}B$ 型合金) →铸锭 (或铸片) →破碎 (或用RD法直接得到粗粉) →微粉碎 (3~5 μm) →磁场中成形→烧结 (1 050~1 100℃) →时效处理 (900~500℃) →机加工→表面处理→充磁。由于该类材料极易氧化，所以从熔炼到制成磁体的过程中都需要在保护

性气氛中进行。有些磁体最后还要进行表面处理（如涂层等）。

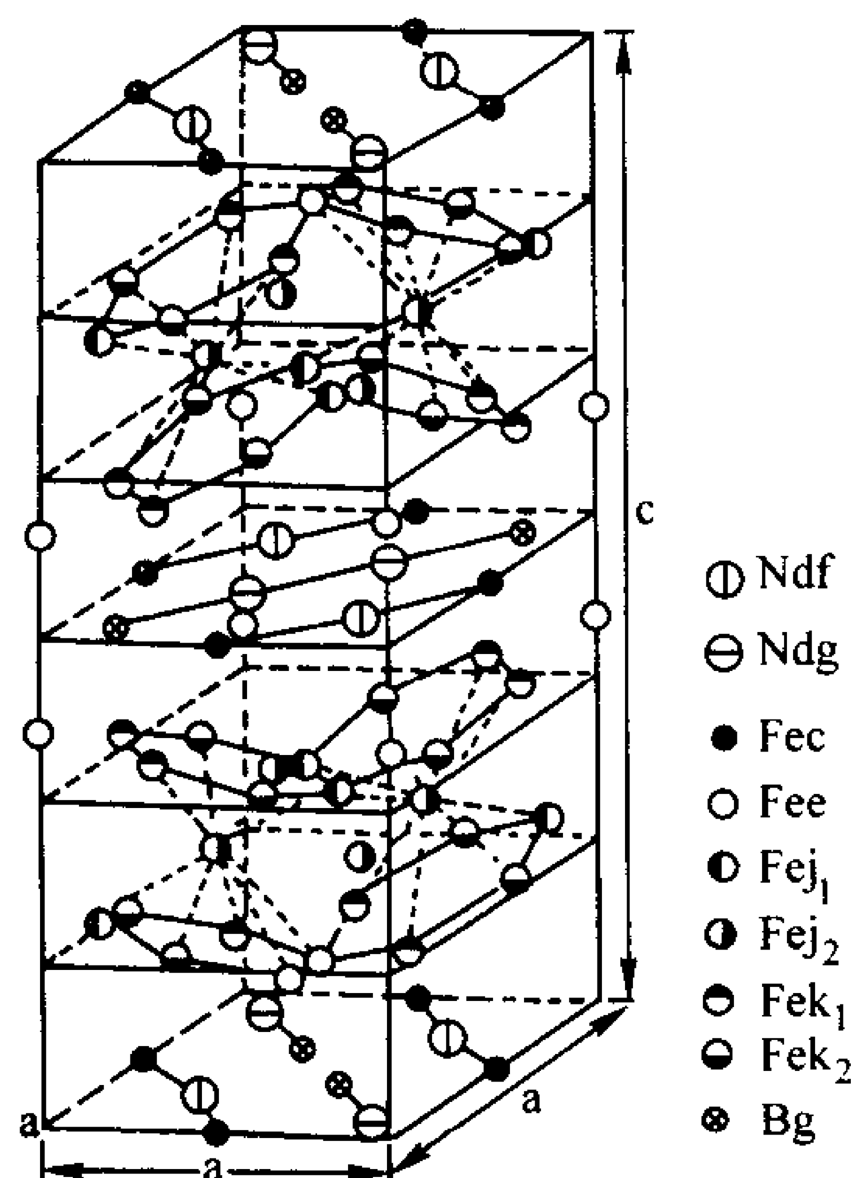


图 7.6-14　$Nd_2Fe_{14}B$ 化合物的晶体结构

表 7.6-9　$R_2Fe_{14}B$ 化合物的基本物理性质

R	点阵常数/nm		J_S /T	K_1 /MJ·m⁻³	$\mu_o H_A$ /T	T_c /℃
	a	c				
Y	0.876	1.200	1.41	1.1	2.0	298
La	0.882 2	1.233 8	1.271	—	—	257
Ce	0.875 0	1.210	1.17	1.44	3.0	149
Pr	0.881	1227	1.56	5.5	8.7	296
Nd	0.881	1.221	1.60	4.5	6.7	313
Sm	0.882	1.194	1.52	－12	面	347
Gd	0.874	1.194	0.893	0.9	2.5	386
Tb	0.877	1.205	0.664	5.9	22.00	347
Dy	0.876	1.199	0.712	4.0	15.0	325
Ho	0.875	1.199	0.807	4.8	7.5	300
Er	0.875	1.199	0.899	—	面	278
Tm	0.874	1.194	0.925	—	面	276
Lu	0.871 2	1.188 3	1.183	—	—	262
Yb	0.874	1.192	—	—	—	272
Th	—	—	—	—	—	207

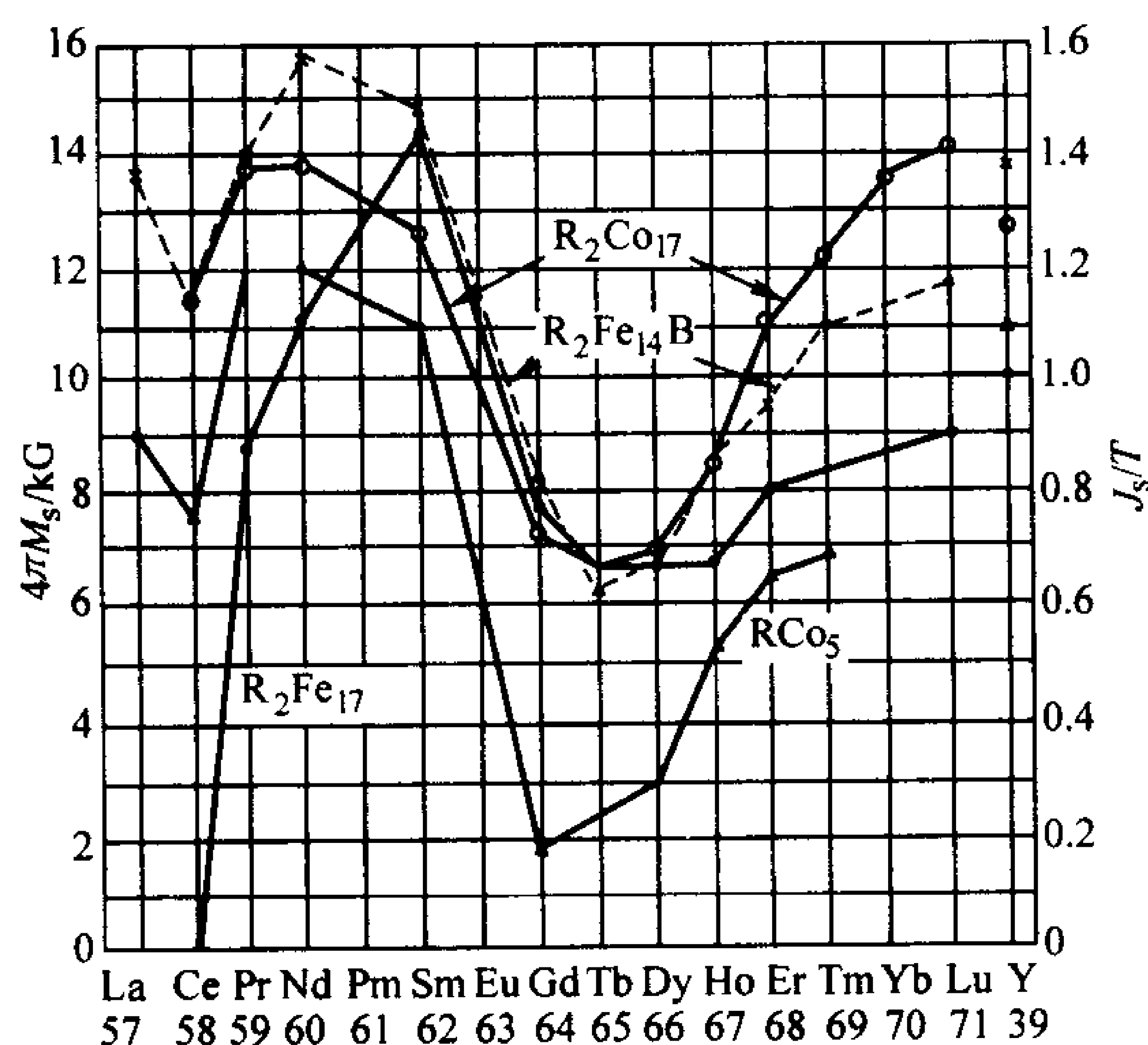


图 7.6-15　R－TM 化合物室温饱和磁化强度的比较

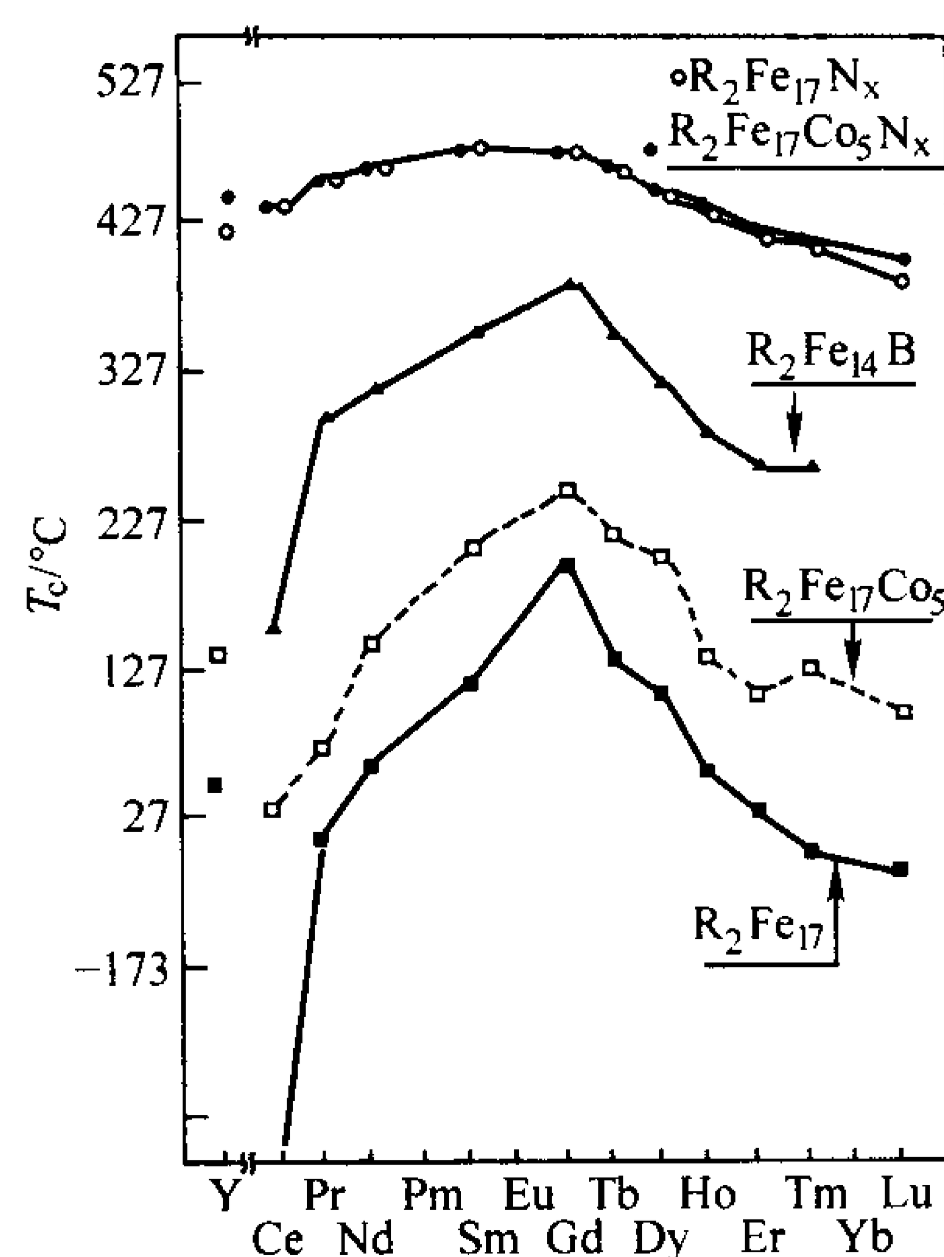


图 7.6-16　R－TM 化合物居里温度的比较

为了得到高性能的 Nd－Fe－B 系烧结磁体，必须严格控制磁体的合金组成和杂质（尤其是氧含量要低），以形成微细且均匀的显微组织。一般的 Nd－Fe－B 系烧结磁体由主相 $Nd_2Fe_{14}B$ 相（铁磁性相）、富 B 相 $Nd_{1.1}Fe_4B_4$（顺磁性相）、富 Nd 相 $Nd_{19}Fe$ 和稀土氧化物等组成。通过合金组成的最佳化和制造工艺的改进，现已得到（$BH)_{max}$ = 460 kJ/m² 的烧结磁体 O（$BH)_{max}$ = 451 kJ/m³ 烧结磁体的退磁曲线示于图 7.6-17。

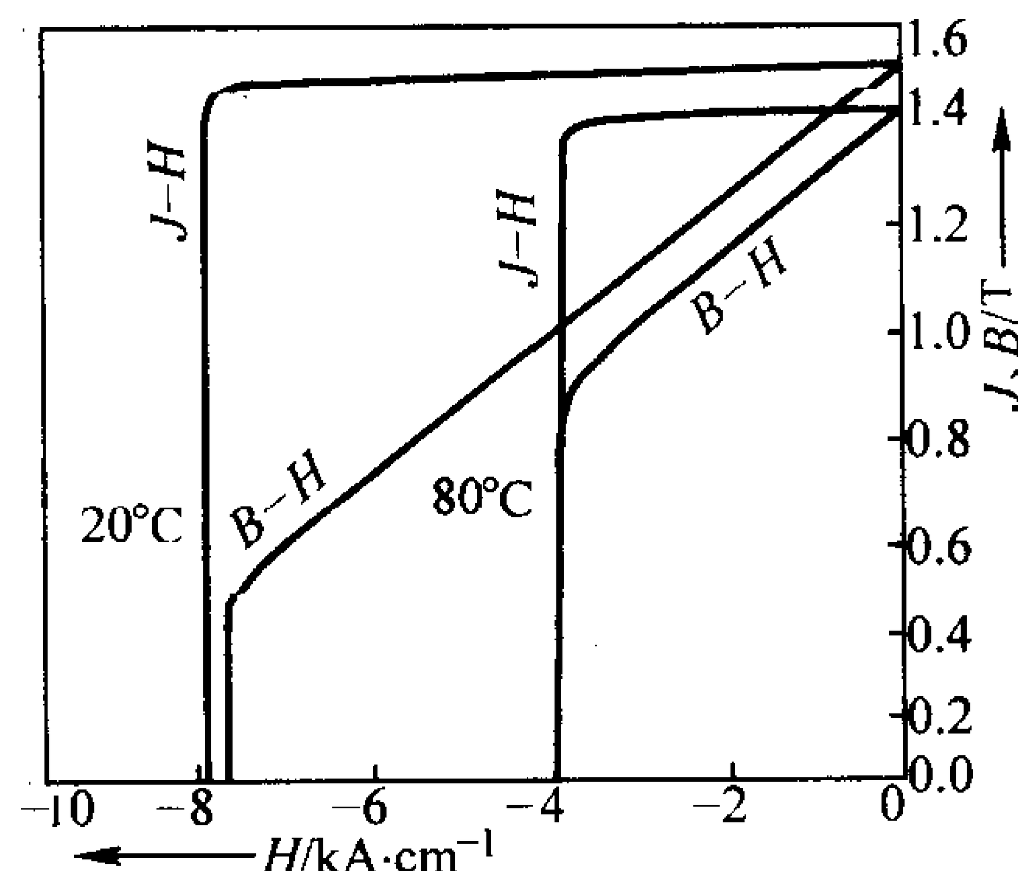


图 7.6-17　$(BH)_{max}$ = 451kJ/m³ 的 Nd－Fe－B 系烧结磁体的退磁曲线

高性能磁体均应具有高的剩磁和矫顽力，尤其是高性能的耐热磁体必须拥有高的内禀矫顽力。影响剩磁的一些参数如式（7.6-1）所示。

$$B_r \propto (I_S\beta)\cdot\rho/\rho_o\cdot(1-\alpha)f \qquad (7.6\text{-}1)$$

式中，I_S 为主相的饱和磁化强度；β 为饱和磁化强度的温度系数；ρ 为烧结体的密度；ρ_o 为理论密度；α 为非磁性相的体积分数；f 为晶体取向度。

基于 Nd－Fe－B 系烧结磁体的矫顽力成核模型，${}_IH_C$ 可以用式（7.6-2）来描述。

$${}_IH_C = CH_A - NI_S \qquad (7.6\text{-}2)$$

式中，C 为晶粒边界附近的缺陷和表面状态等引起磁各向异性（各向异性磁场）下降的一个系数；H_A 为各向异性磁场；N 为晶粒大小和形状引起的退磁因子。

具有高的剩磁和矫顽力，就会得到高的最大磁能积。为了适应不同磁体器件的要求，高性能磁体分为高磁能积（高剩磁）型和高矫顽力型（高${}_IH_C$ 型）磁体。目前，高性能稀土烧结磁体多指（$BH)_{max}$ ≥400 kJ/m³（50 MGOe）的磁体或

$(BH)_{max}$（MGOe 值）+ $_{I}H_{C}$（kOe 值）≥60 的磁体。

提高 B_r 的技术应包括：①选择高饱和磁化强度的 $R_2Fe_{14}B$ 相中的 $Nd_2Fe_{14}B$ 相；②提高烧结密度（尽量接近理论密度）；③减少非磁性相，增加铁磁性相 $Nd_2Fe_{14}B$ 主相的体积分数；④提高主相晶粒的取向度。提高 $_{I}H_{C}$ 的技术是：提高 $R_2Fe_{14}B$ 主相的磁晶各向异性（提高各向异性磁场）；控制烧结体的微细组织，改善不利于保持矫顽力的因子（C 和 N）。

图 7.6-18 示出 Nd－Fe－B 系烧结磁体的 B_r、$_{I}H_{C}$ 对 $Nd_2Fe_{14}B$ 相体积分数的依赖关系。图 7.6-19 示出 Nd－Fe－B 系烧结磁体的相对密度对富 Nd 相体积分数的依赖关系。图 7.6-20 示出 $Nd_{14.5}Fe_{79}B_{6.5}$ 烧结磁体的平均晶粒尺寸分布对 $_{I}H_{C}$ 的影响。图 7.6-21 示出 Nd－Fe－B 磁体的 $(BH)_{max}$ 对冷等静压工艺中橡胶模内粉末松装密度的依赖关系。图 7.6-22 示出 Nd－Fe－B 系磁体的晶体取向度、剩磁和矫顽力对双向取向脉冲磁场次数的依赖关系。可以看出，烧结磁体显微组织中主相 $Nd_2Fe_{14}B$ 体积分数愈大 B_r 愈高，但 $_{I}H_{C}$ 会下降。其中存在适量的富 Nd 相有利于致密化和保持矫顽力；晶粒尺寸的细化有利于得到高的 $_{I}H_{C}$。采用双向交替的脉冲取向磁场成形可以提高取向度和 B_r，得到高的 $(BH)_{max}$ 值。

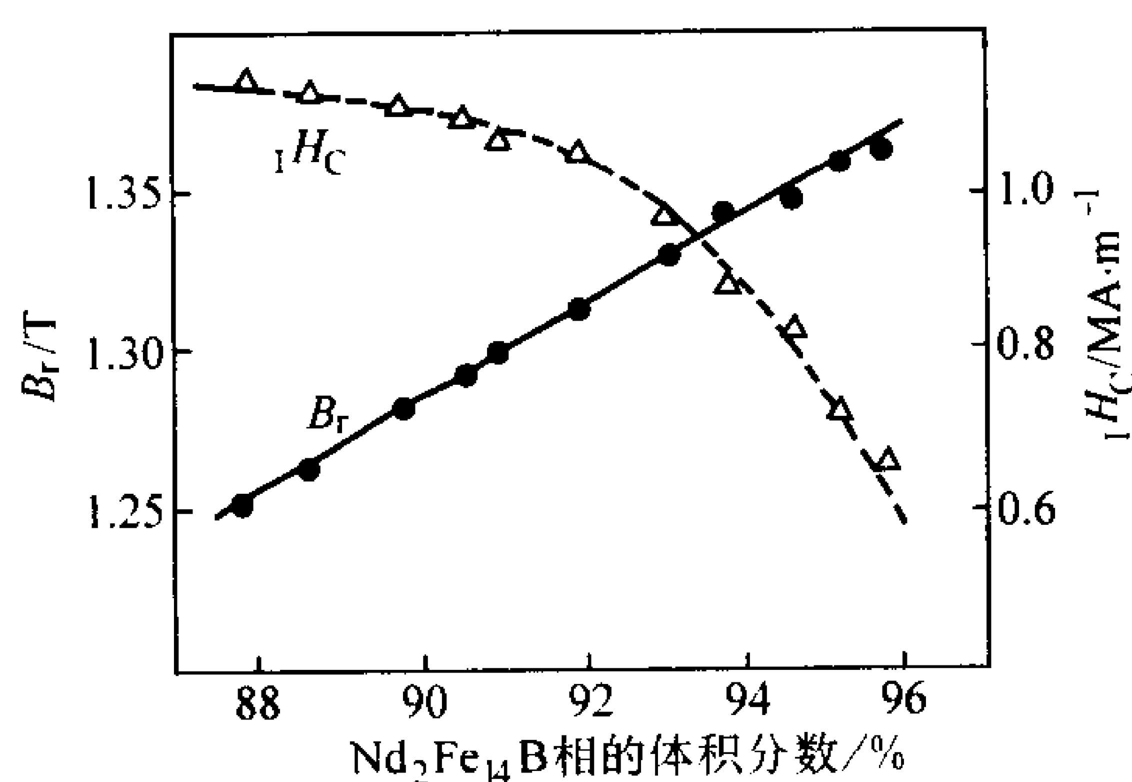


图 7.6-18 Nd－Fe－B 系烧结磁体的 B_r、$_{I}H_{C}$ 对 $Nd_2Fe_{14}B$ 相体积分数的依赖关系

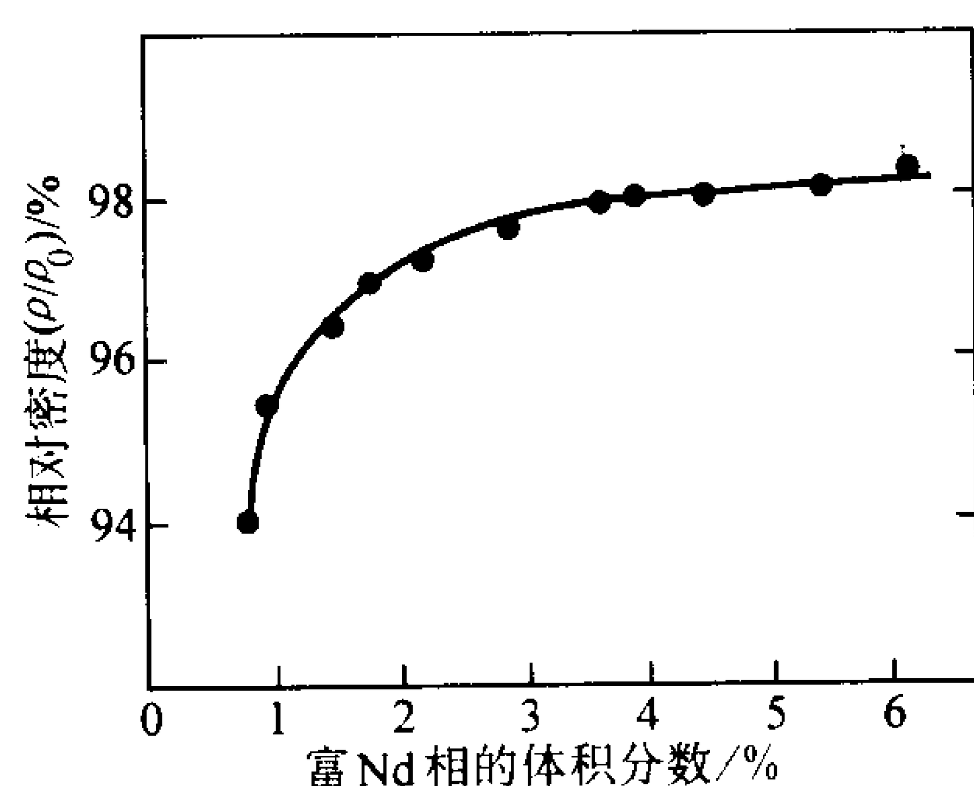


图 7.6-19 Nd－Fe－B 系烧结磁体的相对密度对富 Nd 相体积分数的依赖关系

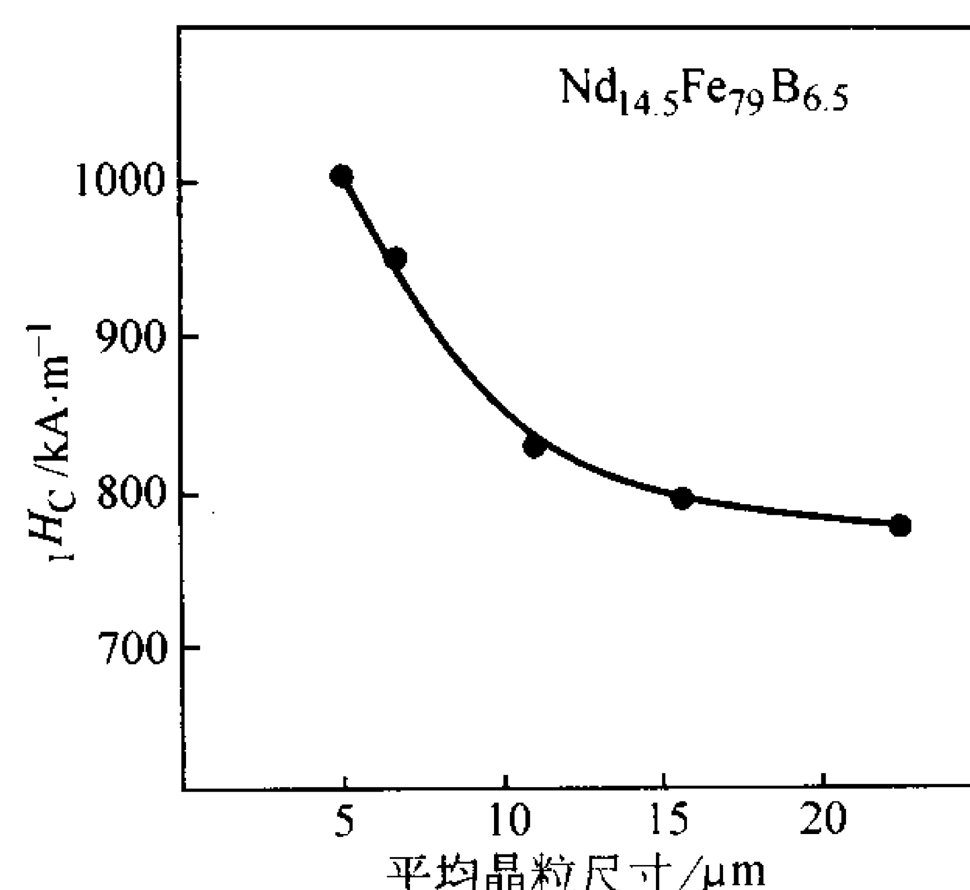


图 7.6-20 $Nd_{14.5}Fe_{79}B_{6.5}$ 烧结磁体的平均晶粒尺寸分布与 $_{I}H_{C}$ 的关系

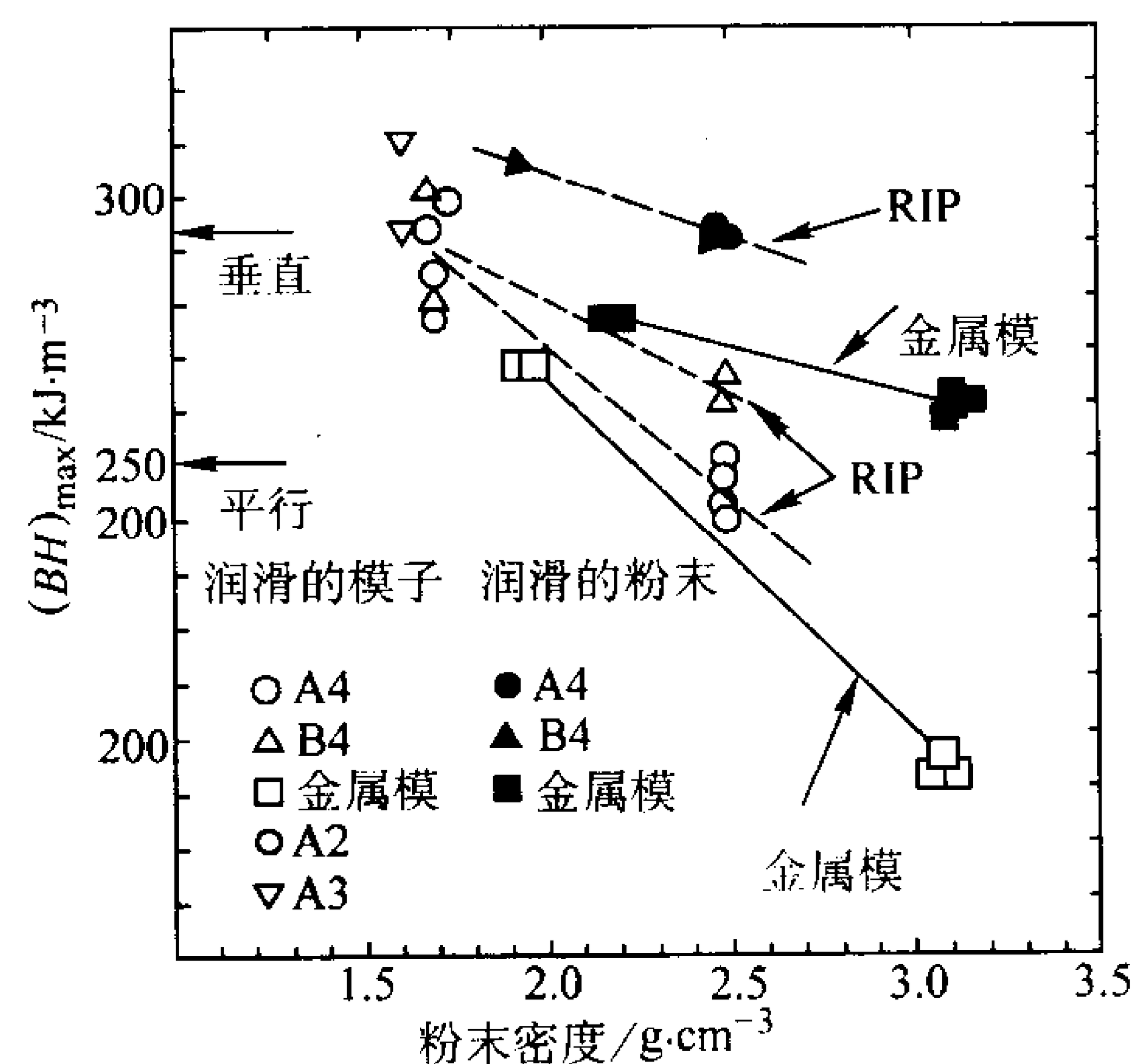


图 7.6-21 Nd－Fe－B 系磁体的 $(BH)_{max}$ 与冷等静压（RIP）工艺中橡胶模内粉末密度的关系

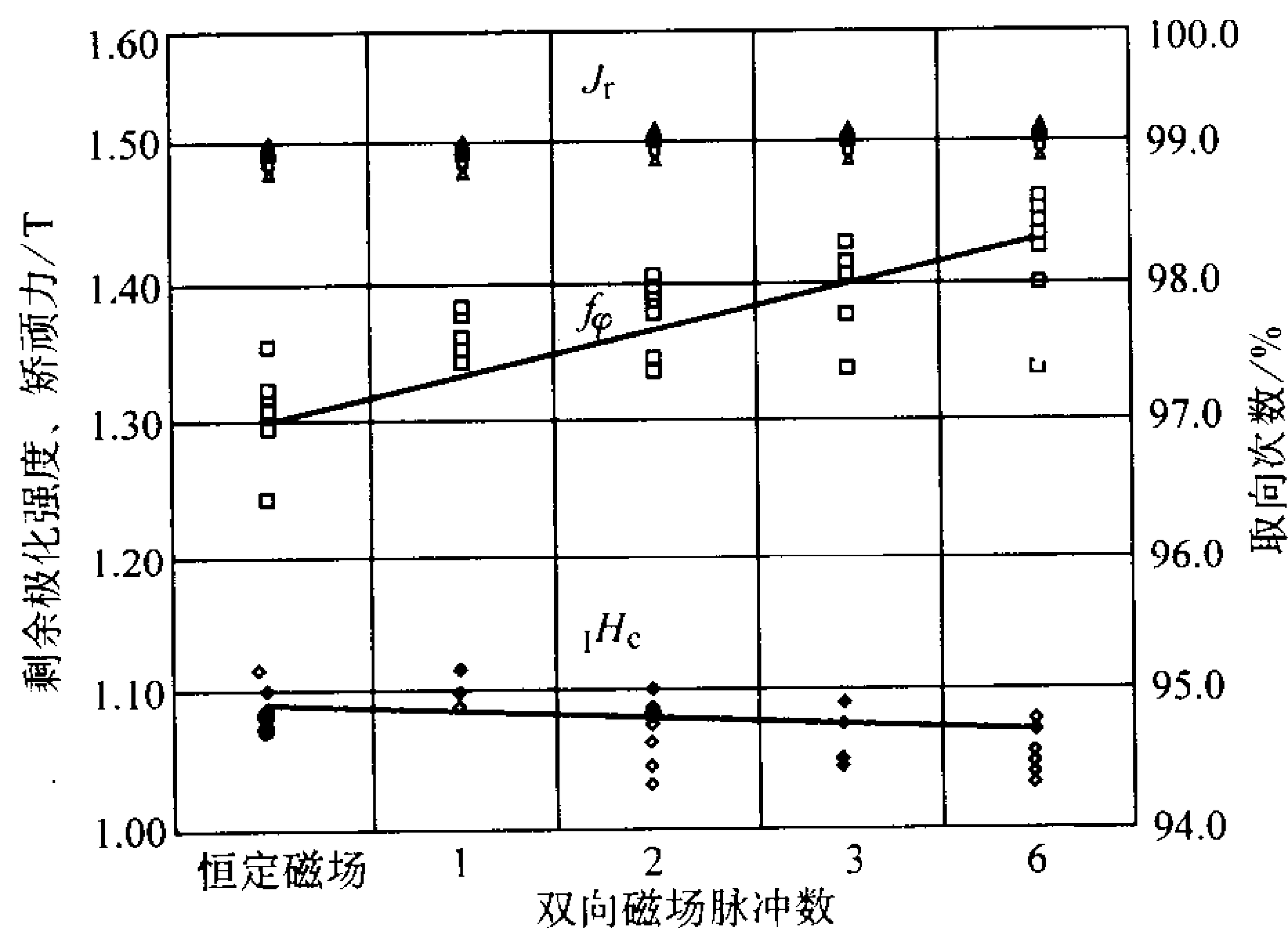


图 7.6-22 Nd－Fe－B 系烧结磁体的剩磁、矫顽力和取向度对双向脉冲磁场（沿正向和反向交替外加的取向脉冲磁场）**次数的依赖关系**（脉冲磁场 $H_{脉冲}$ = 64 kA/cm，时间 $t \approx 10$ ms）

近来，用于制作磁体合金粗粉的铸锭多采用快凝薄片(厚度 0.3～0.5 mm)。在这种快凝薄片中很难形成大的树枝状 α－Fe 晶粒而且可以降低稀土总含量和不必进行等温退火。富 Nd 相可以很好地弥散在这样的快凝合金中，形成烧结过程中液相的最佳分布，在较低的烧结温度下得到致密磁体，因此有利于得到高的剩磁、最大磁能积和保持高的矫顽力。另外，这种薄片的显微组织也有利于后步的破碎工序。

吸收氢气导致 Nd－Fe－B 系等合金的自然破裂（称氢爆裂）。这种氢爆裂法已用于 Nd－Fe－B 系磁体合金气流磨等微粉碎前的粗粉碎工序，尤其适于快凝合金薄片的粗粉碎。薄片在氢爆裂后出现高密度的微裂纹，更容易进行微粉碎。用这种方法得到的粉末制成压制体进行烧结时，烧结温度可以降低，避免晶粒的反常长大，从而可以保持高的矫顽力。

制粉和压制成形阶段对控制氧含量、获得高取向度是非

常重要的。例如，在低氧含量的惰性气氛中制粉和压制以保持低的氧含量，在粉末压制工序中采用润滑剂、防氧化剂、交替地正向反向外加足够强的取向脉冲磁场、倾斜磁场取向以及采用等静压或准等静压（如橡胶模）技术（不改变粉末易磁化轴的取向），是获得高取向度从而得到高的剩磁的基础。

烧结和时效热处理是得到高致密磁体和形成均匀微细显微组织的重要工序。

Nd－Fe－B系磁体的居里温度较低。高（BH）$_{max}$型烧结磁体的工作温度低于100℃。高$_{I}H_{C}$型烧结磁体的工作温度可达240℃。图7.6-23示出适合于高温应用的Nd－Fe－B系烧结磁体VACODYM 411［B_r＞9.5 T、$_{I}H_{C}$＞3 020 kA/m、$_{I}H_{C}$（150℃）为1 350 kA/m、$_{B}H_{C}$＞690 kA/m、（BH）$_{max}$＞170 kJ/m^3］在不同温度下的$J-H$和$B-H$退磁曲线。图7.6-24示出VACODYM 411在不同工作点时的不可逆磁通损失随温度的变化。

Nd－Fe－B系磁体由于含有大量的Nd和Fe，其耐氧化性、耐蚀性较差。对于某些应用，Nd－Fe－B系烧结磁体必须进行涂层，例如表面镀层和浸渗处理以形成保护膜。

基于前述的考虑，一些厂家利用各自的改进工艺工业生产（BH）$_{max}$＞400 kJ/m^3（50 MGOe）的高性能Nd－Fe－B系烧结磁体，甚至（BH）$_{max}$值达到440 kJ/m^3（55 MGOe）的磁体。例如：①利用示于图7.6-25的二合金法，可以降低烧结体中的氧含量，得到高的性能；②利用微粉特殊表面改性的干式成形法以及独特的气氛控制，已完成NEOMAX－52系列和NEOMAX－AH系列的生产，图7.6-26示出这些产品（牌号）的特性分布，同时也示出以前产品的特性分布，NEOMAX－52系列和NEOMAX－AH系列的氧含量约为以前产品的1/2；③利用干式成形法和从粉碎到烧结的低氧工艺，开发出（BH）$_{max}$＝420 kJ/m^{3}级的高B_r型NEOREC 53系列和可用于200℃以上高温的高$_{I}H_{C}$型材料NEOREC 30 EV，其特性分布分别示于图7.6-27和图7.6-28；④利用湿式成形的低氧工艺（见图7.6-29），可以得到氧含量为（1 200～1 700）×10^{-6}、C含量0.05%～0.08%（质量分数）与干式成形法相当的烧结体，其（BH）$_{max}$可达440 kJ/m^3（55 MGOe）。图7.6-30示出湿式成形的低氧工艺制作的磁体产品的特性分布，为了比较也示出常规干式成形法得到的磁体产品的特性分布。

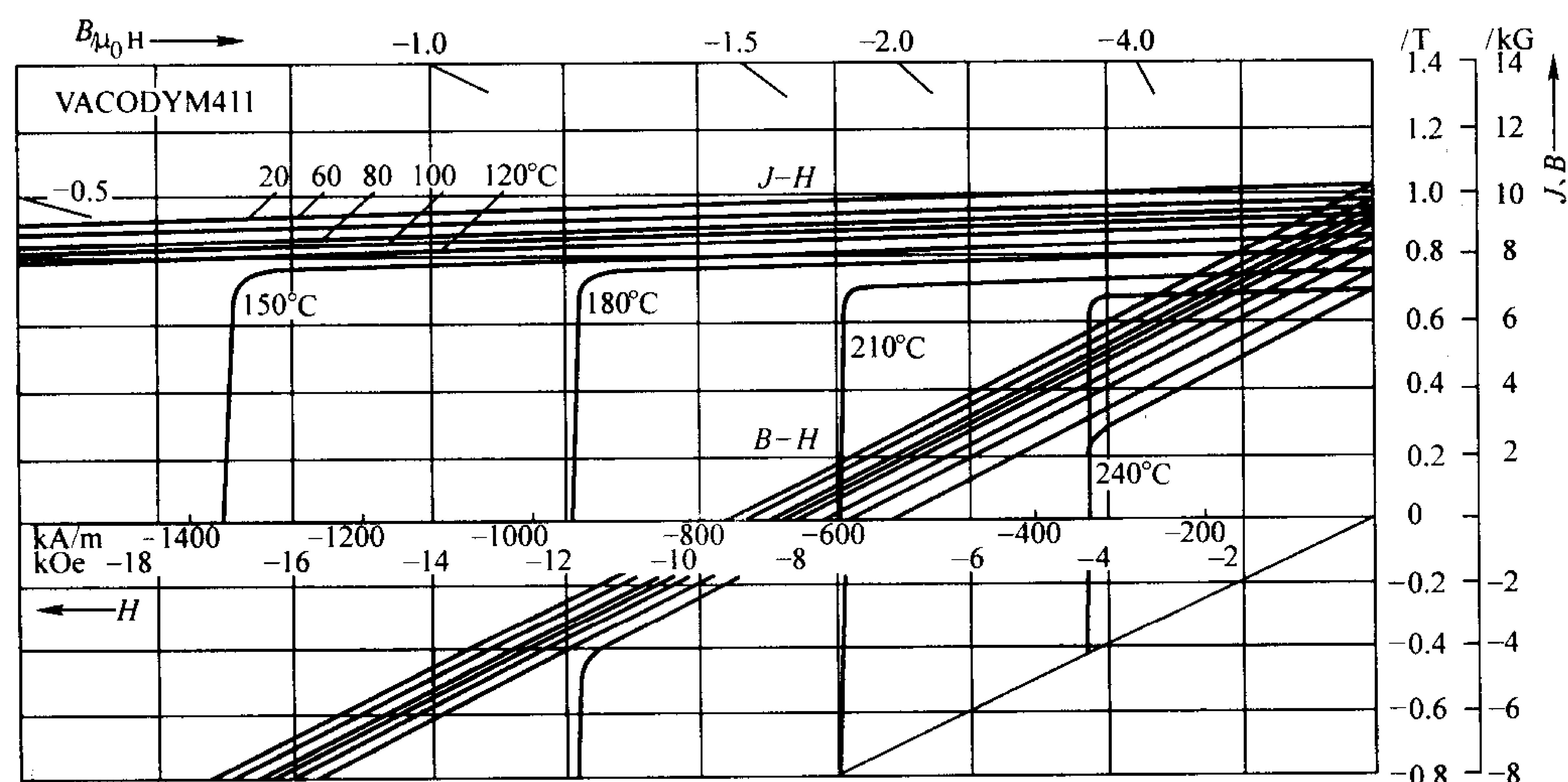


图7.6-23 Nd－Fe－B系烧结磁体VACODYM 411在不同温度下的$J-H$和$B-H$退磁曲线

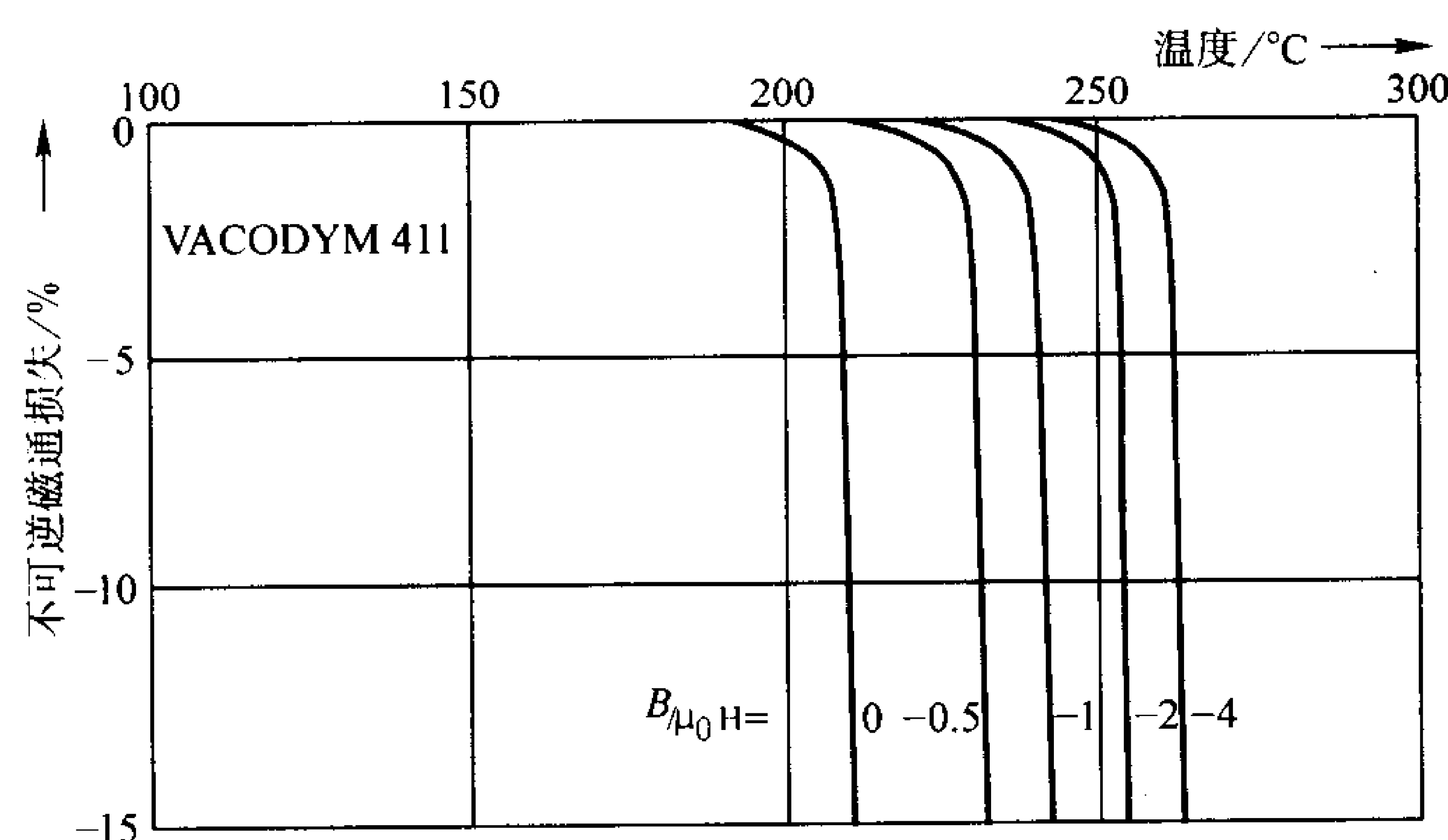


图7.6-24 Nd－Fe－B系烧结磁体VACODYM 411在不同工作点时的不可逆磁通损失随温度的变化

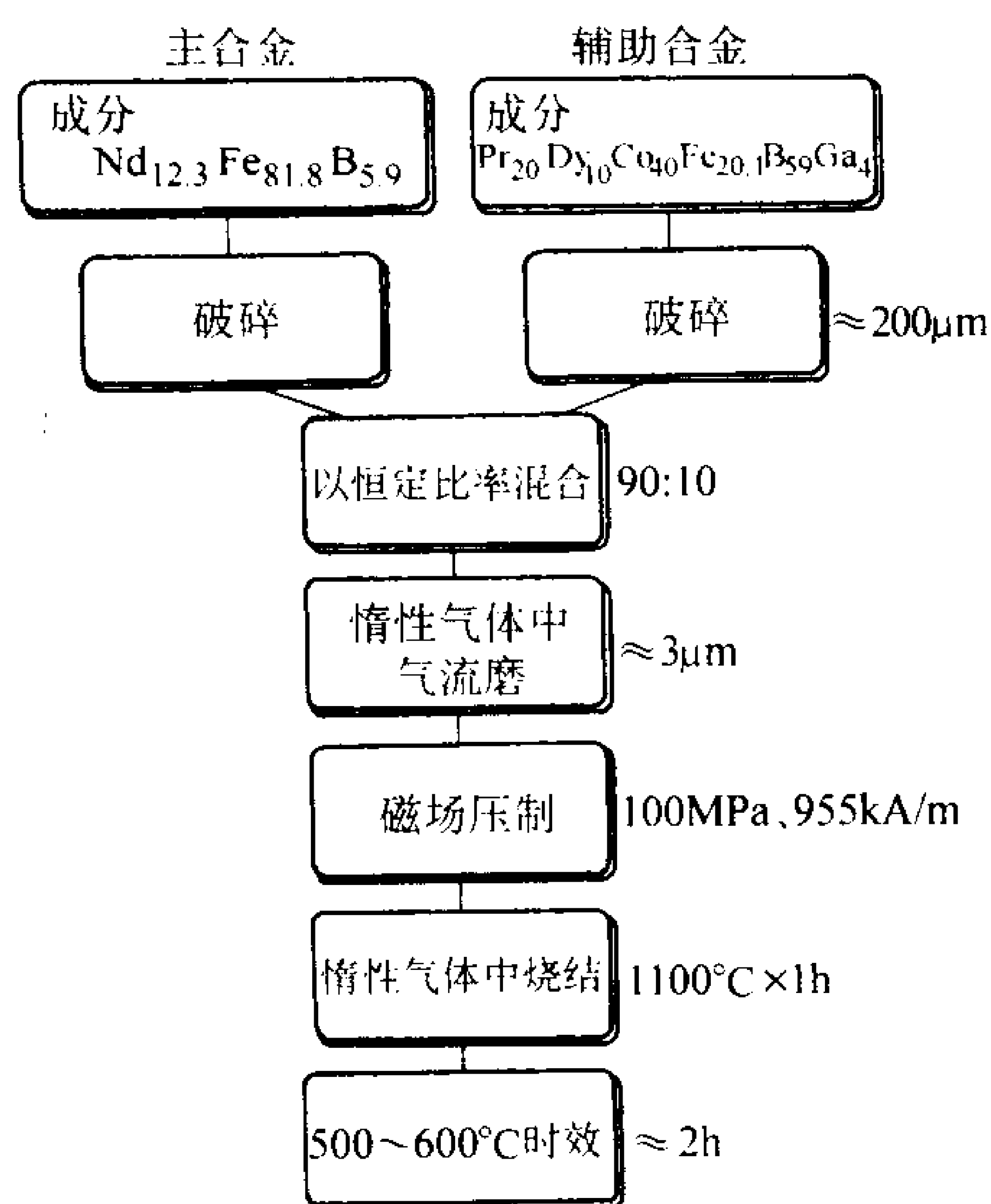


图 7.6-25 二合金法的工艺流程

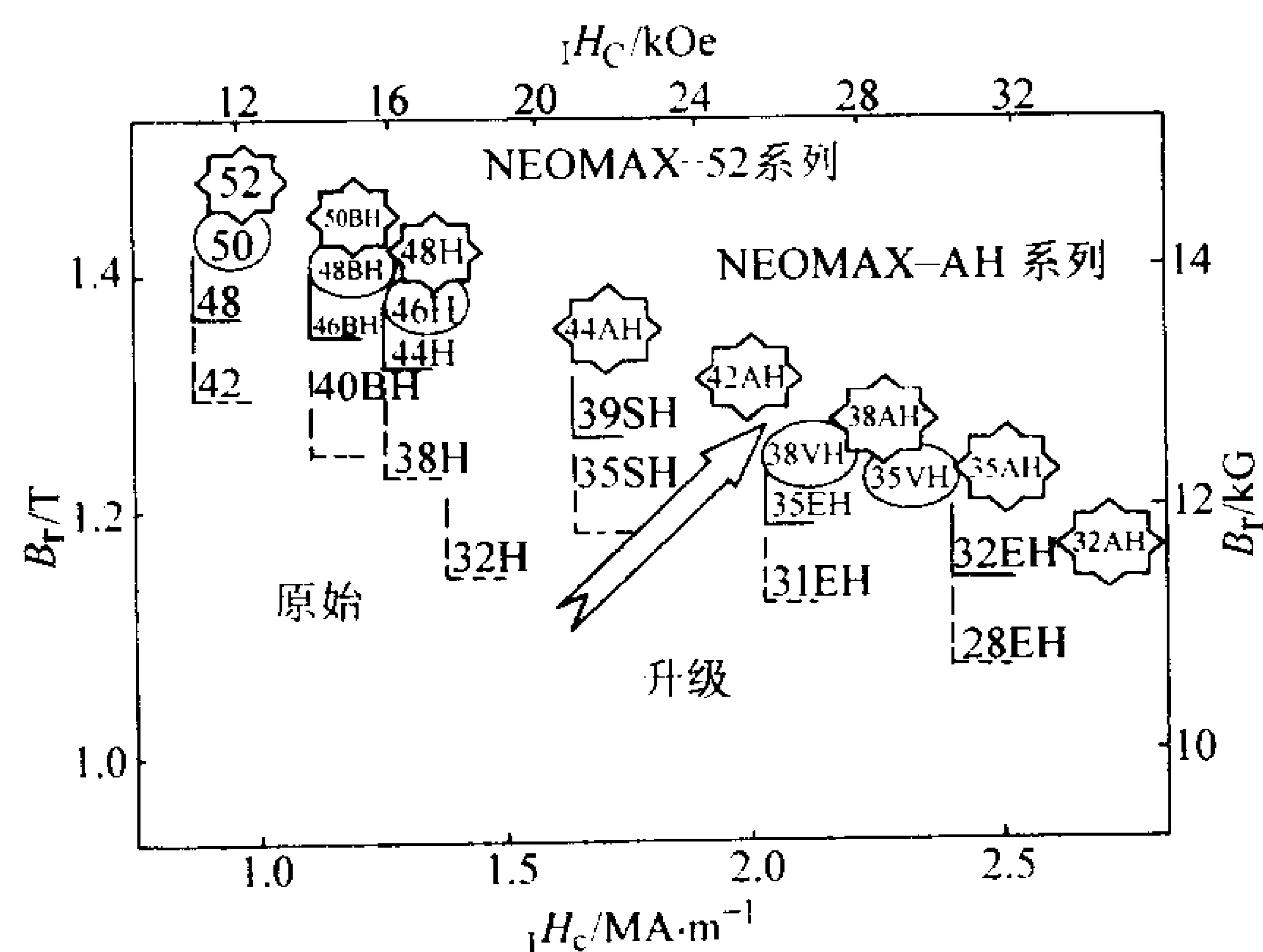


图 7.6-26 高性能 NEOMAX 系列产品的特性分布

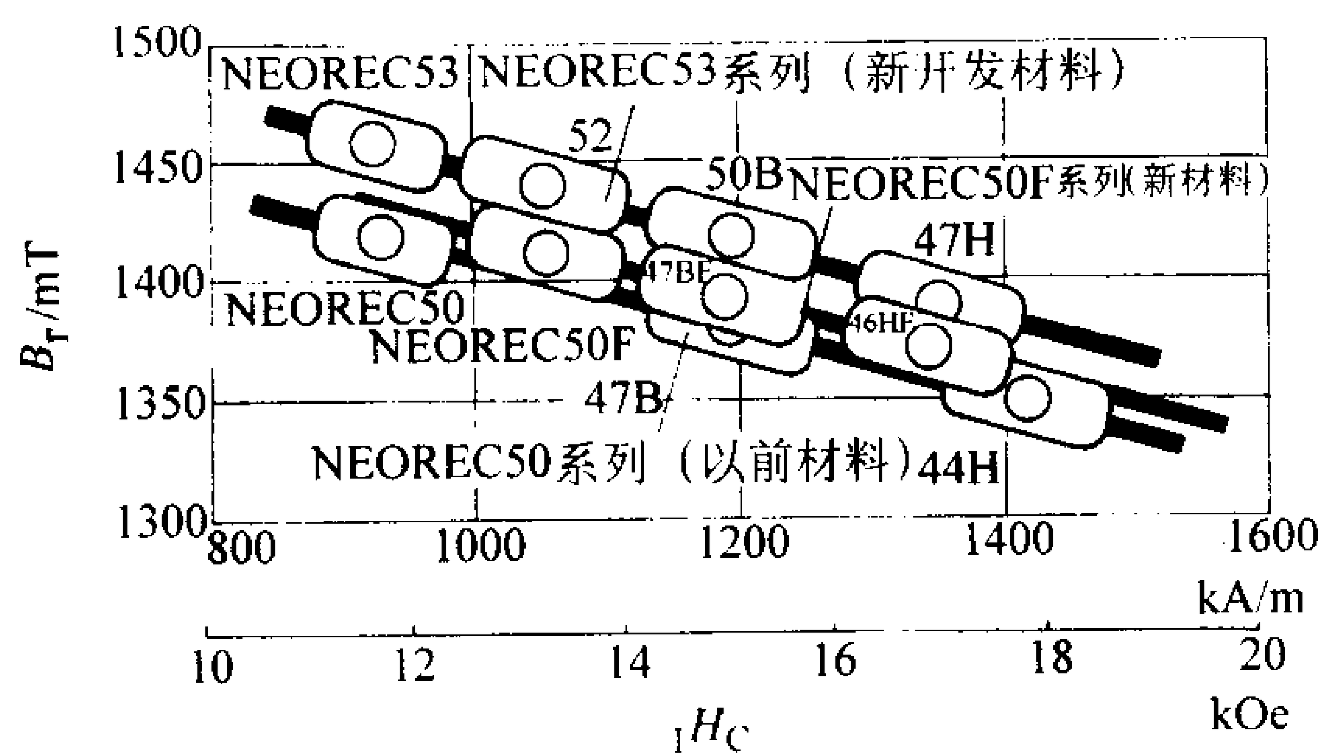


图 7.6-27 高 B_r 型 NEOREC 系列材料的特性分布

(2) Nd-Fe-B 系热加工磁体

Nd-Fe-B 系热加工磁体分为热压磁体和热变形磁体。所用原料是熔体快凝非晶态 Nd-Fe-B 系磁体合金粉末。热压磁体只是粉体致密化，粉体不发生塑性变形，磁各向同性，永磁特性较低。热变形磁体是热压磁体（致密磁体）在一定温度下经塑性变形而得到的磁体，磁各向异性，具有很高的永磁特性。例如，模具镦粗的 $Nd_{13.5}(Fe_{0.975}Co_{0.025})_{80}Ga_{0.5}B_6$ 磁体，其 $(BH)_{max}$ 可达 435 kJ/m³ (54.4 MGOe)、$_{I}H_C$ 为 1 000 kA/m。

图 7.6-31 示出 Nd-Fe-B 系热压磁体和热变形磁体的工艺流程。热压磁体（MQ2，NH 系列）的 $(BH)_{max}$ 为 112 ~ 120 kJ/m³ (14 ~ 15 MGOe)。NH 系列的（NEOQUENCH-H）系列中，有 NH-14L、NH-14 和 NH-14H 3 个牌号，其 $_{I}H_C$ 值在 ≤800 kA/m、960 ~ 1 280 kA/m 和 1 360 ~ 1 600 kA/m 范围内变化。

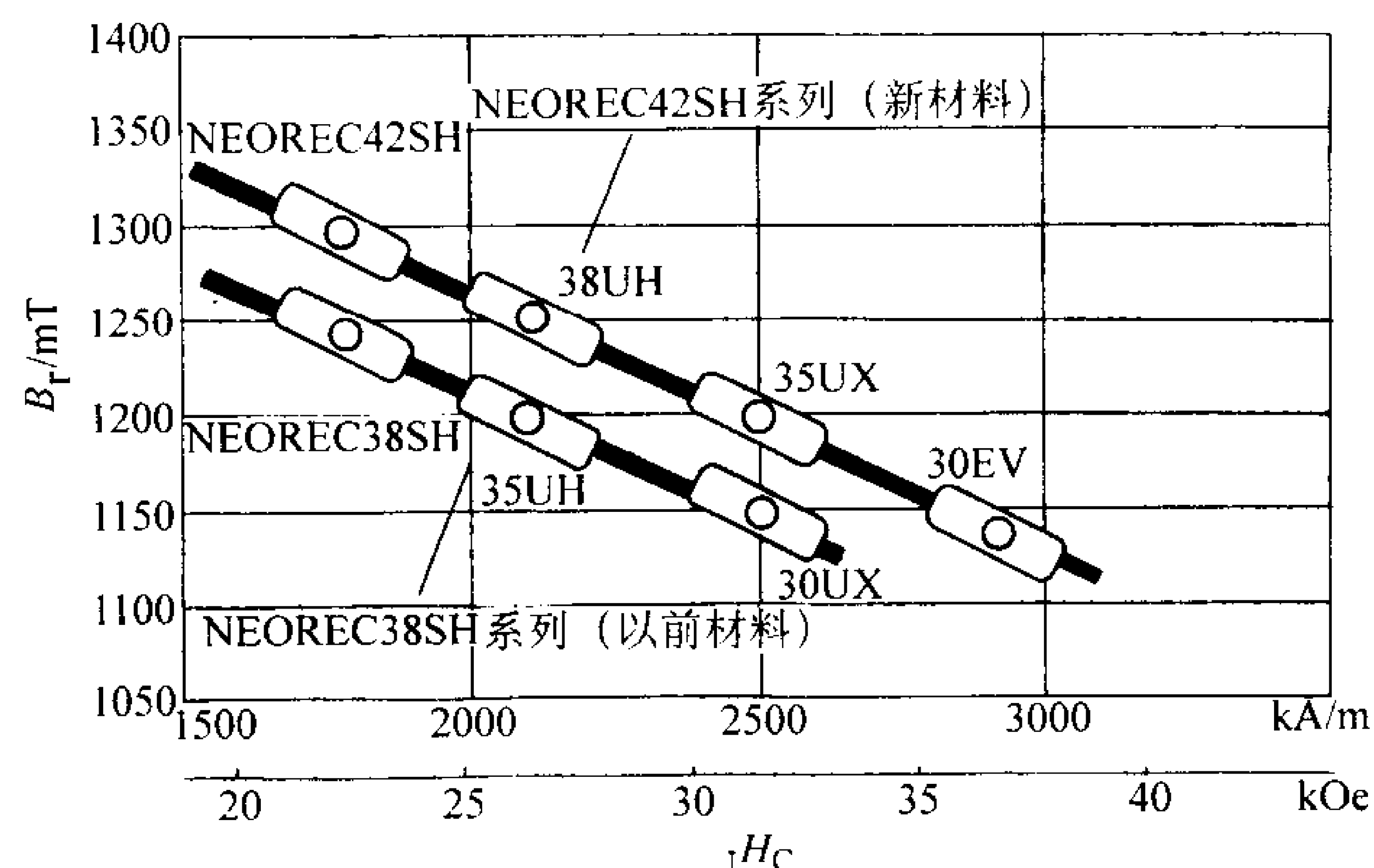


图 7.6-28 高 $_{I}H_C$ 型 NEOREC 系列材料的特性分布

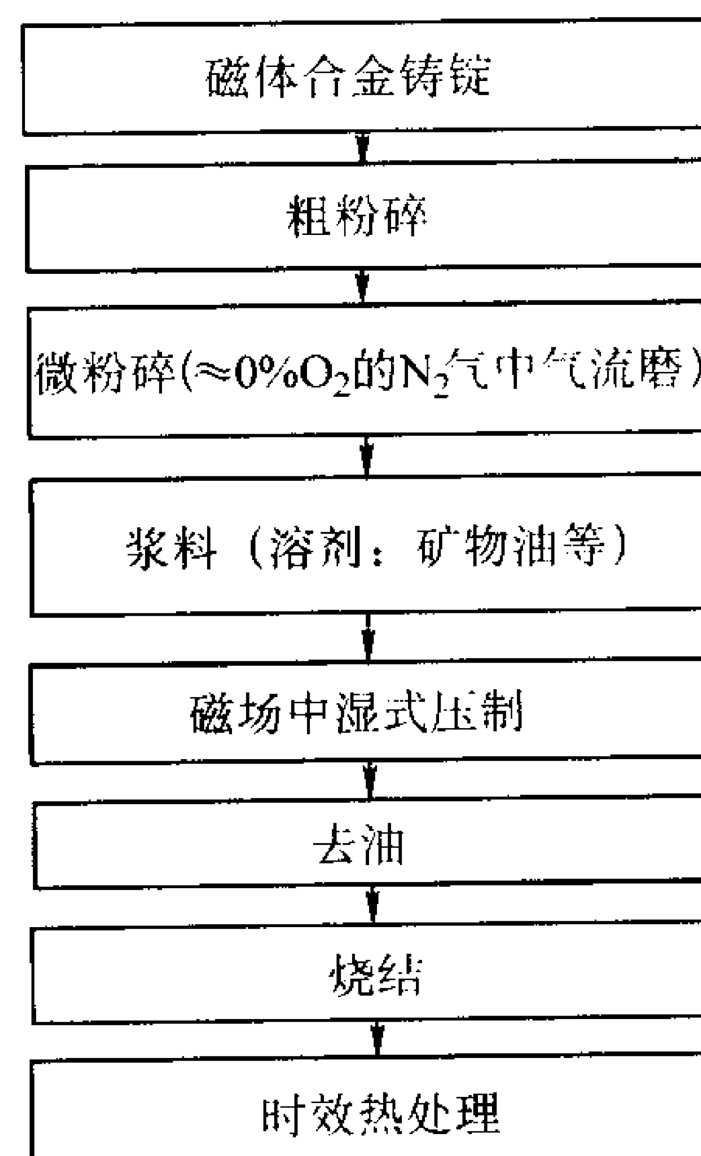


图 7.6-29 湿式成形的低氧工艺流程

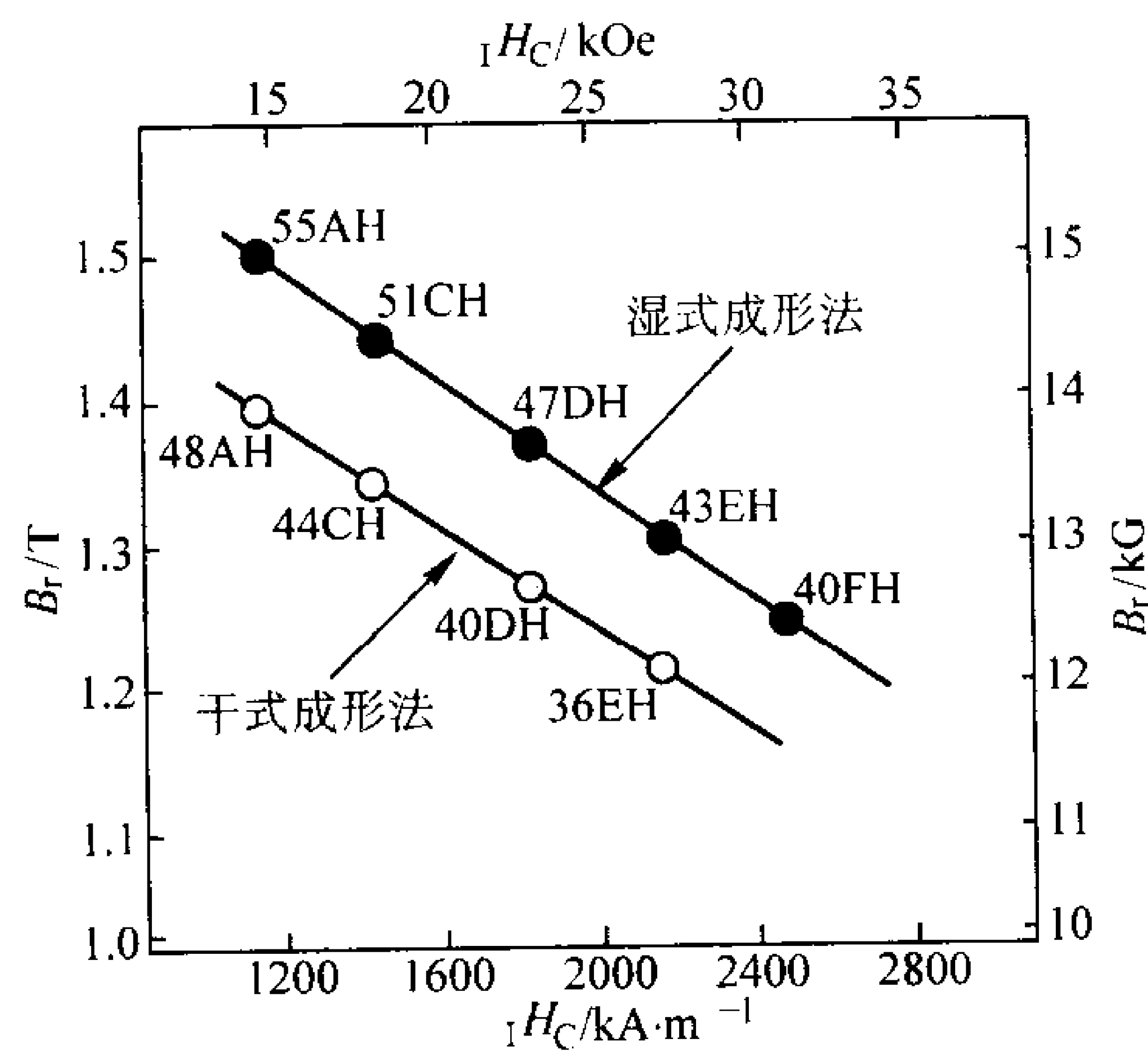


图 7.6-30 湿式成形的低氧工艺制造的 Nd-Fe-B 系烧结磁体产品的特性分布

致密的 Nd-Fe-B 系热压磁体进行热塑性变形时，产生晶体取向，即 $Nd_2Fe_{14}B$ 相晶粒的易磁化轴 c 垂直于金属的流变方向。因而，热挤压工艺特别适于制作辐向取向的

Nd－Fe－B系高性能产品。现已推出（$(BH)_{max}$＝340 kJ/m³级的ND－43R辐向取向环状磁体。图7.6-32示出ND（NEOQUENCH－D）系列磁体的特性分布。图7.6-33示出ND－43R磁体在不同温度下的退磁曲线。

热镦粗的Nd－Fe－B系磁体MQ3－F的磁特性：B_r为1.31 T、$_iH_C$为1 280 kA/m、 $(BH)_{max}$为336 kJ/m³、α为－0.09%/℃、T_C为370℃。

(3) Nd－Fe－B系各向同性黏结磁体

Nd－Fe－B系各向同性黏结磁体由Nd－Fe－B系各向同性磁体粉末和非磁性的黏结剂组成。按制作工艺分类，有压缩成形、注射成形、挤压成形、研光成形（薄片挠性磁体）等黏结磁体。目前，市售的稀土系黏结磁体主要是Nd－Fe－B系各向同性黏结磁体。该磁体的永磁特性主要取决于磁体粉末的永磁特性，力学性能等则与黏结剂有密切关系。

① Nd－Fe－B系各向同性磁体粉末　现在，Nd－Fe－B系各向同性磁体粉末都是利用熔体快凝工艺制造的，主要采用单辊快凝技术，个别牌号的磁体粉末是用惰性气体雾化法制造的。表7.6-10列出市售的Nd－Fe－B系各向同性磁体粉末的特性。工业生产水平的磁特性可达：B_r＝800～930 mT、$_iH_C$＝320～1 400 kA/m、$(BH)_{max}$＝80～130 kJ/m³。其中几种牌号粉末的参考成分（质量分数）如下MQP－A为30.6R－0.82B－余Fe；MQP－B为27.2R－0.95B－4.9Co－余Fe；MQP－C为30.4R－0.90B－14.6Co－余Fe；MQP－D为28.2R－0.95B－15.0Co－余Fe。另外两个牌号粉末的参考成分（原子分数）是：MQP－13－9（Neo Energy13－9）为$(NdPr)_{12}Fe_{80}B_8$；MQP－15－7（Neo Energy 15－7）为$(NdPr)_{10}Fe_{82}Co_2B_6$。其改进产品为MQP－16－7，$(BH)_{max}$提高8kJ/m³，而$_iH_C$保持原来水平。MQP－14－12是MQP－O的改进产品，其中“14”代表$(BH)_{max}$值，（单位为kJ·m⁻³(MGOe)，“12”代表$_iH_C$值，(单位为kA·m⁻¹（kOe)。

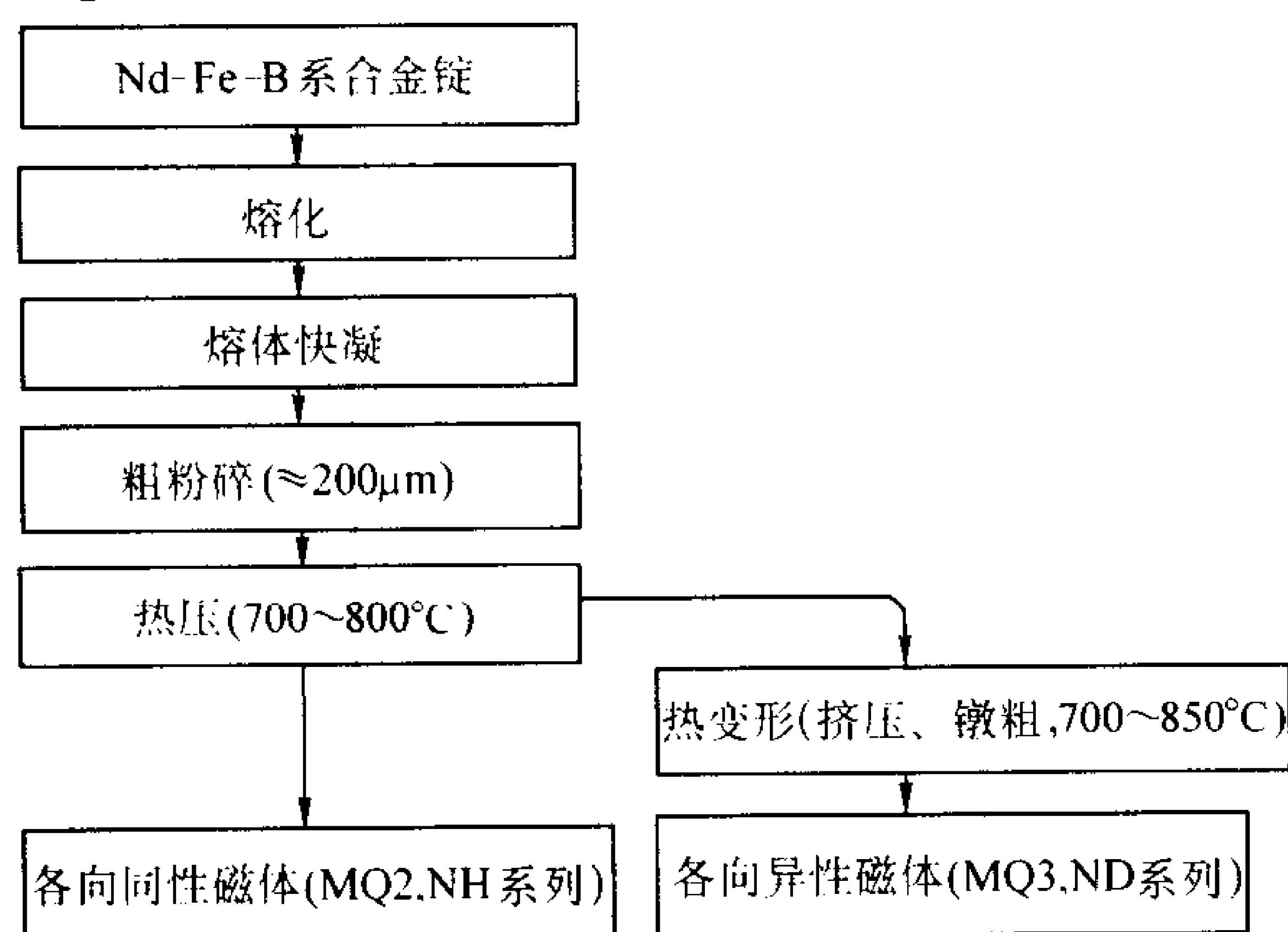


图7.6-31　热加工磁体的工艺流程

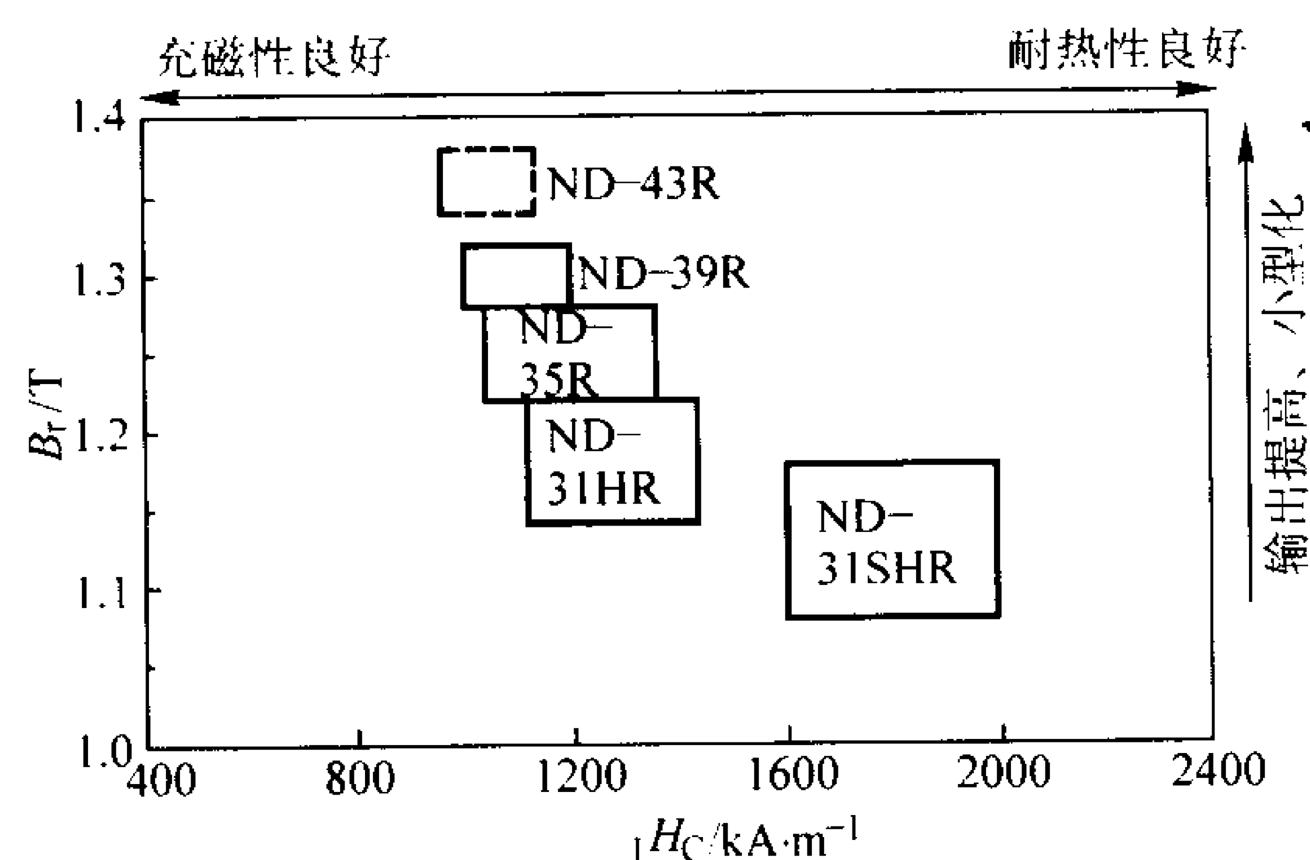


图7.6-32　NEOQUENCH－D磁体的特性分布

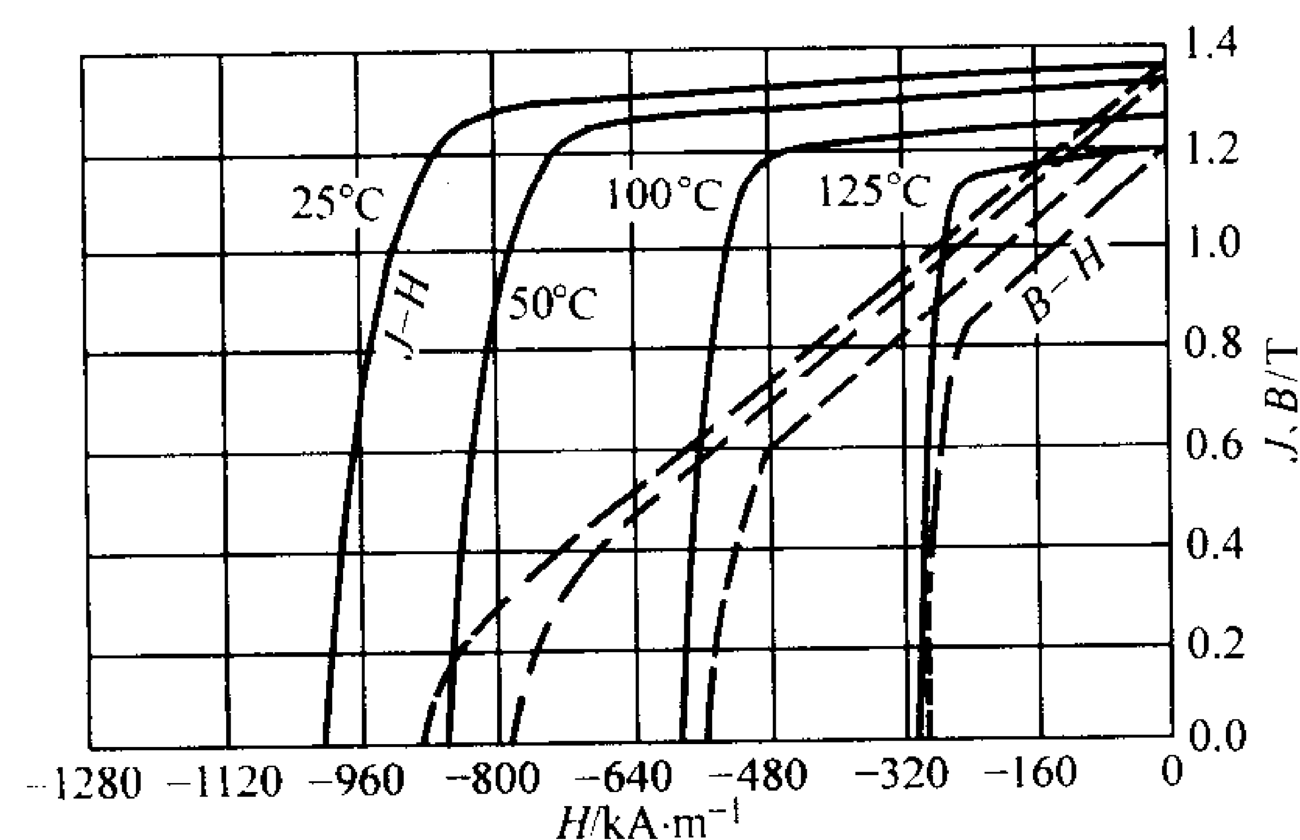


图7.6-33　ND－43R磁体在不同温度下的退磁曲线

表7.6-10　市售Nd－Fe－B系各向同性磁体粉末的特性

粉末牌号	B_r /mT	$(BH)_{max}$/ kJ·m⁻³	$_iH_C$ /kA·m⁻¹	H_C /kA·m⁻¹	T_C /℃	α（25～100℃）/10⁻²K⁻¹	T /℃
MQP－15－7	900～930	115～123	510～640	400～480	324	－0.11	110～150
MQP－B＋	895～915	126～134	715～835	500～575	360	－0.11	120～160
MQP－B	860～900	111～126	640～800	455～565	360	－0.11	120～160
MQP－D	855～885	115～127	710～920	475～575	470	－0.08	130～160
MQP－13－9	790～820	97～105	640～800	430～510	298	－0.12	120～160
MQP－O	785～820	100～111	875～1 110	495～555	299	－0.13	150～170
MQP－A	780～820	97～111	1 030～1 350	485～550	305	－0.12	130～160
MQP－C	780～820	99～111	1 190～1 430	495～550	469	－0.07	125～160

注：T_C—居里温度；α—磁感温度系数；T—最高工作温度。

MQP－S－9－8是利用惰性气体雾化工艺制造的一种Nd－Fe－B系各向同性球形粉末。这种粉末有利于注射成形黏结磁体。该类粉末的磁特性：B_r为680～720 mT、$_iH_C$为640～760 kA/m、$(BH)_{max}$约为68～80 kJ/m³。图7.6-34示出MQP粉末产品的特性分布。

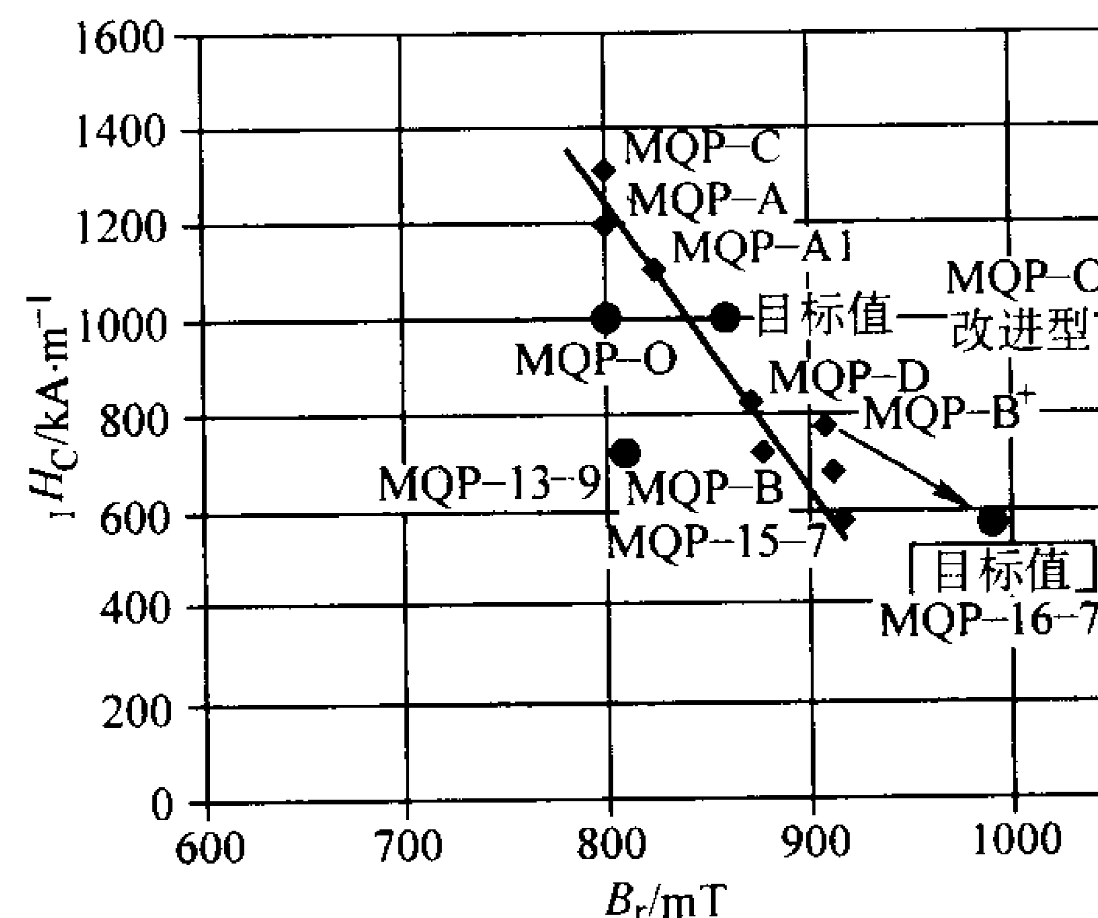


图7.6-34　黏结磁体用MQP粉末产品的特性分布

用熔体快凝+退火工艺可制取低 Nd 的 Nd-Fe-B 系纳米晶复相交换弹簧磁体粉末。它由软磁性 Fe_3B（或 α-Fe 相）和硬磁性 $Nd_2Fe_{14}B$ 相组成，是磁各向同性的，但具有较高的剩磁，可用于制作各向同性黏结磁体。

② Nd-Fe-B 系各向同性黏结磁体　Nd-Fe-B 系各向同性磁体粉末可用于制作压缩、注射、挤压、研光（轧制）成形等各种黏结磁体。不同成形方法所用的黏结剂不同。表 7.6-11 示出使用 Nd-Fe-B 系各向同性磁体粉末制作不同类型黏结磁体时用的黏结剂及形成的黏结磁体的典型磁特性［B_r 和 $(BH)_{max}$］等。从该表可以看出，压缩成形黏结磁体含有较多的磁体粉末，注射成形黏结磁体等中的磁体粉末较少，因此它们的磁特性比压缩成形黏结磁体低。

表 7.6-11　各种成形方法所制黏结磁体用的聚合物黏结剂及磁体特征

成形方法	聚合物黏结剂	柔性	B_r /mT	$(BH)_{max}$ /kJ·m^{-3}	典型填充比（体积分数）/%	允许工作温度 /℃	备注
压缩	环氧树脂	非常硬	620~720	45~85	70~85	≥180	
注射	聚酰胺 11 或 12（尼龙）	硬	500~690	35~55	60~75	155	
注射	聚苯撑硫（PPS）	非常硬	420~600	27~48	51~65	≥180	脆
挤压	聚酯	柔软	500~630	40~55	50~70	150	连续磁体
研光	乙烯共聚物（EAA/EEA），腈橡胶，合成橡胶或合成天然橡胶	高度柔软	500~630	40~55	50~70	100	柔性磁体或片状磁体

通过 Nd-Fe-B 系磁体粉末的改进以及原料配比和成形技术等的最佳化，可以获得高特性的 Nd-Fe-B 系各向同性黏结磁体，例如压缩成形黏结磁体 NP-12L 的 $(BH)_{max}$ 达 95 kJ/m^3。注射成形黏结磁体 NPI-8L 的 $(BH)_{max}$ 达 64 kJ/m^3。表 7.6-12 示出 Nd-Fe-B 系各向同性压缩成形黏结磁体的磁特性。表 7.6-13 示出 Nd-Fe-B 系各向同性注射成形黏结磁体的磁特性。NP-10LL 和 NPI-8LL 是充磁性得到改善的磁体。可以根据不同的器件要求选择不同的牌号。通过调整磁粉粒度分布、一定的稳定化处理以及与树脂复合化的揉混工序的最佳化，可以得到耐热性优异的 Nd-Fe-B 系各向同性注射成形黏结磁体。表 7.6-14 示出具有高 $(BH)_{max}$（RNI-100）和高耐热（RNI-6650）等 Nd-Fe-B 系各向同性注射成形黏结磁体的特性。RNI-PS70 和 RNI-6650 是为汽车用高耐热性磁体而开发的。RNI-6650 在 180℃时的不可逆磁通损失约为 RNI-PS70 的 1/2。图 7.6-35 示出耐热性 Nd-Fe-B 系各向同性注射成形黏结磁体在 180℃时的不可逆磁通损失（$P_C=2$，样品尺寸为 ϕ10 mm×7 mm）。

表 7.6-12　Nd-Fe-B 系各向同性压缩成形黏结磁体的磁特性

	NP-8	NP-8L	NP-11L	NP-12L	NP-10LL	NP-71
B_r/T	0.58~0.65	0.64~0.71	0.68~0.73	0.72~0.77	0.64~0.74	0.57~0.64
$_BH_C$ /kA·m^{-1}	390~454	406~470	430~485	454~509	398~462	374~438
$_IH_C$ /kA·m^{-1}	1 040~1 350	637~796	716~836	716~836	517~677	637~796
(BH_{max}) /kJ·m^{-3}	60~72	68~80	80~88	88~99	76~84	56~68

表 7.6-13　Nd-Fe-B 系各向同性注射成形黏结磁体的磁特性

	NPI-4L	NPI-6	NPI-6L	NPI-8L	NPI-8LL	NPI-5L
B_r/T	0.41~0.49	0.48~0.56	0.54~0.62	0.57~0.63	0.57~0.65	0.50~0.58
$_BH_C$ /kA·m^{-1}	247~310	334~398	342~406	382~430	318~382	326~390
$_IH_C$ /kA·m^{-1}	573~732	1 035~1 353	637~796	676~835	517~637	637~796
$(BH)_{max}$ /kJ·m^{-3}	28~36	40~52	49~61	59~67	52~64	43~55

表 7.6-14　Nd-Fe-B 系各向同性注射成形黏结磁体 RNI 系列的特性

	RNI-90	RNI-100	RNI-PS70	RNI6650
B_r/T	0.670	0.691	0.580	0.502
$_BH_C$/kA·m^{-1}	421	423	374	361
$_IH_C$/kA·m^{-1}	716	678	696	361
$(BH)_{max}$/kJ·m^{-3}	72.2	76.4	55.7	45.4
密度/g·cm^{-3}	5.63	5.92	5.15	5.15

表 7.6-15 示出用 Nd-Fe-B 系纳米晶复相磁体粉末制作的各向同性压缩成形黏结磁体的特性。从该表可以看出，该类磁体的稀土元素的含量仅为现在大量使用的 Nd-Fe-B 系磁体的 1/3，但剩磁比较高，矫顽力较低。由于这种低钕的 $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$ 纳米晶复相磁体（SPRAX-Ⅰ）的矫顽力低，应用范围受到限制，最近推出高矫顽力、高耐热性 Nd-Fe-Ti-B-C 系纳米晶复相磁体（SPRAX-Ⅱ）。例如，用 SPRAX-Ⅱ磁体粉末制作的压缩成形黏结磁体的磁特性可以达到如下水平：β_r0.71 T，$_IH_C$ 620 kA/m，$_BH_C$ 440 kA/m，$(BH)_{max}$ 80 kJ/m^3。

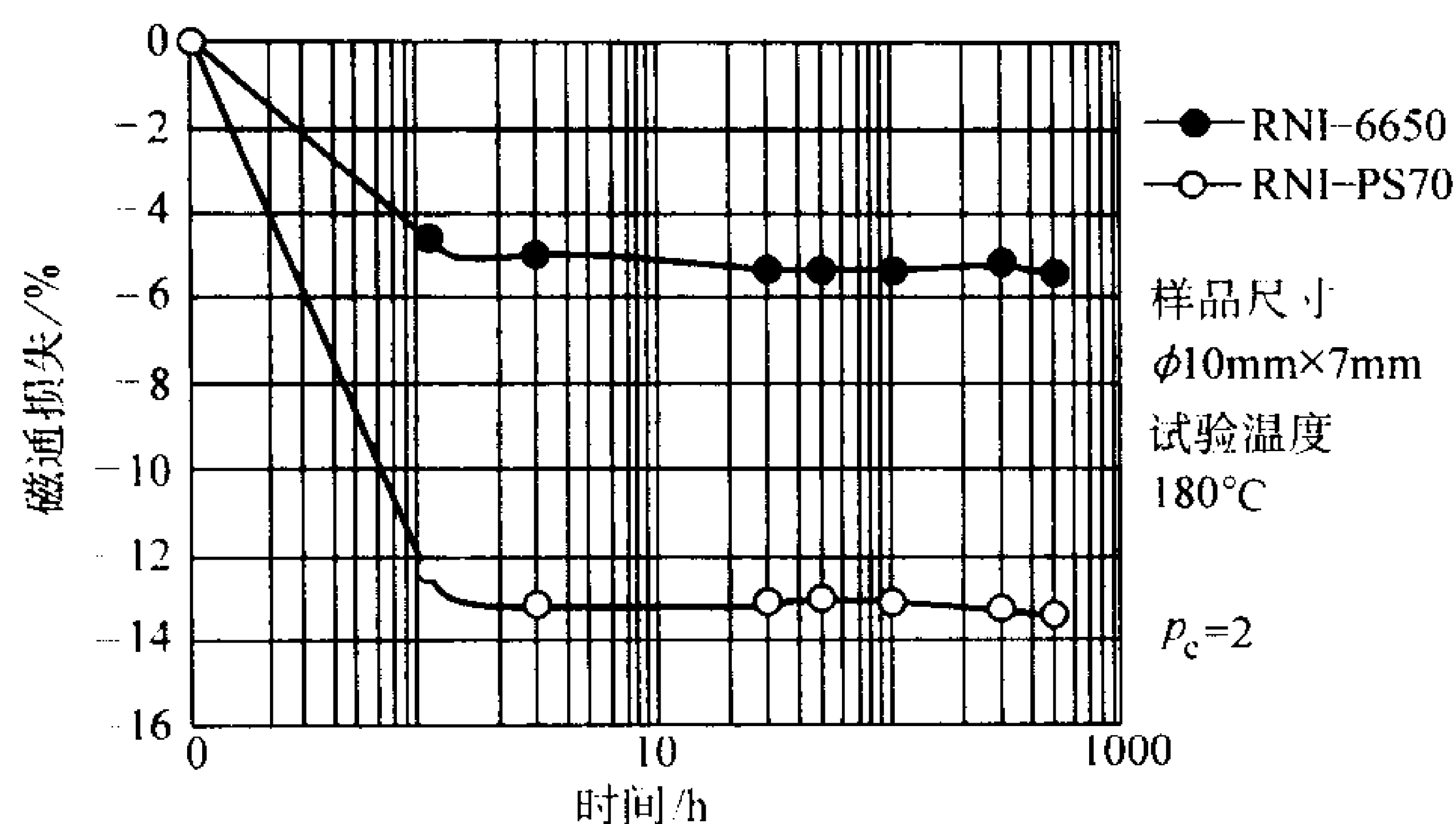


图 7.6-35 耐热性 Nd-Fe-B 系各向同性注射成形黏结磁体的不可逆磁通损失

表 7.6-15 用 Nd-Fe-B 系交换弹簧磁体粉末制作的压缩成形黏结磁体的特性

材质	组成（原子分数）/%	B_r/T	${}_iH_C$ /kA·m^{-1}	$(BH)_{max}$ /kJ·m^{-3}	密度 /g·cm^{-3}
SP280	$Nd_4Fe_{75.5}B_{18.5}Co_1Si_1$	0.90	278.7	58.1	5.9
SP310	$Nd_{4.5}Fe_{73}B_{18.5}Co_3Ga_1$	0.86	310.5	66.1	6.0
SP360	$Nd_{3.5}Dy_1Fe_{73}B_{18.5}Co_3Ga_1$	0.84	358.3	72.4	6.1
SP460	$Nd_5Fe_{70.5}B_{18.5}Co_3Cr_3$	0.70	461.8	53.3	6.0
SP600	$Nd_{5.5}Fe_{66}B_{18.5}Co_5Cr_5$	0.59	597.1	47.8	6.1

（4）Nd-Fe-B 系各向异性黏结磁体

Nd-Fe-B 系各向异性黏结磁体由 Nd-Fe-B 系各向异性磁体粉末和非磁性的黏结剂组成。黏结磁体的磁特性主要取决于磁体粉末。

1）Nd-Fe-B 系各向异性磁体粉末　目前，可以用下述的两种方法得到 Nd-Fe-B 系各向异性磁体粉末：HDDR［氢化-歧化（分解）-脱氢-再结合］法或 d-HDDR（动态 HDDR）法和热变形磁体粉碎法。当前，工业上主要采用 HDDR 法制造 Nd-Fe-B 系各向异性磁体粉末。HDDR 法的工艺流程为：Nd-Fe-B 系合金锭→均匀化处理（Ar 中，1 000～1 150℃）→粗粉碎（≈20 mm）→氢化（H_2 中，室温至 800～850℃）→脱氢（800～850℃，真空中）→轻微粉碎→磁体粉末（<420 μm）。图 7.6-36 示出 HDDR 工艺的处理条件。其中图（a）所示的是平衡模型的两步工序处理的 HDDR 工艺，图（b）是 4 步工序的 d-HDDR 处理工艺。图（b）工艺中，第 1 步工序是在 600℃以下的温度形成氢化物 $Nd_2Fe_{14}BH_X$，吸收足够的氢气；第 2 步工序是于 820℃保温，彻底进行不均匀反应，分解成 α-Fe、NdH_2、Fe_2B 3 个相，控制此时气氛中的氢气压力，补充已消耗的所吸收的氢气；第 3 步工序是在同样的 820℃进行逆相变，在缓慢速度下解离氢气而保持一定高的氢气压力（≈3 kPa）；第 4 步工序是在高真空下完全去掉材料中的氢气，分解的 3 个相再结合为 $Nd_2Fe_{14}B$ 相。

图 7.6-37 示出氢气处理（氢化）压力为0.03 MPa时复合添加 Ga 和 Nb 对 Nd-Fe-B 三元系 $(BH)_{max}$ 的影响。复合添加 Ga0.3%（摩尔分数）、Nb0.2%（摩尔分数）时，$(BH)_{max}$ 可达 334 kJ/m^3。仔细控制 d-HDDR 工艺中的第 2 步工序的处理温度、氢气压力和处理时间，不含 Co 的这种 Nd-Fe-Ga-Nb-B 系各向异性磁体粉末的磁特性可达：B_r1.38 T、${}_iH_C$1 122 kA/m、$(BH)_{max}$343 kJ/m^3。

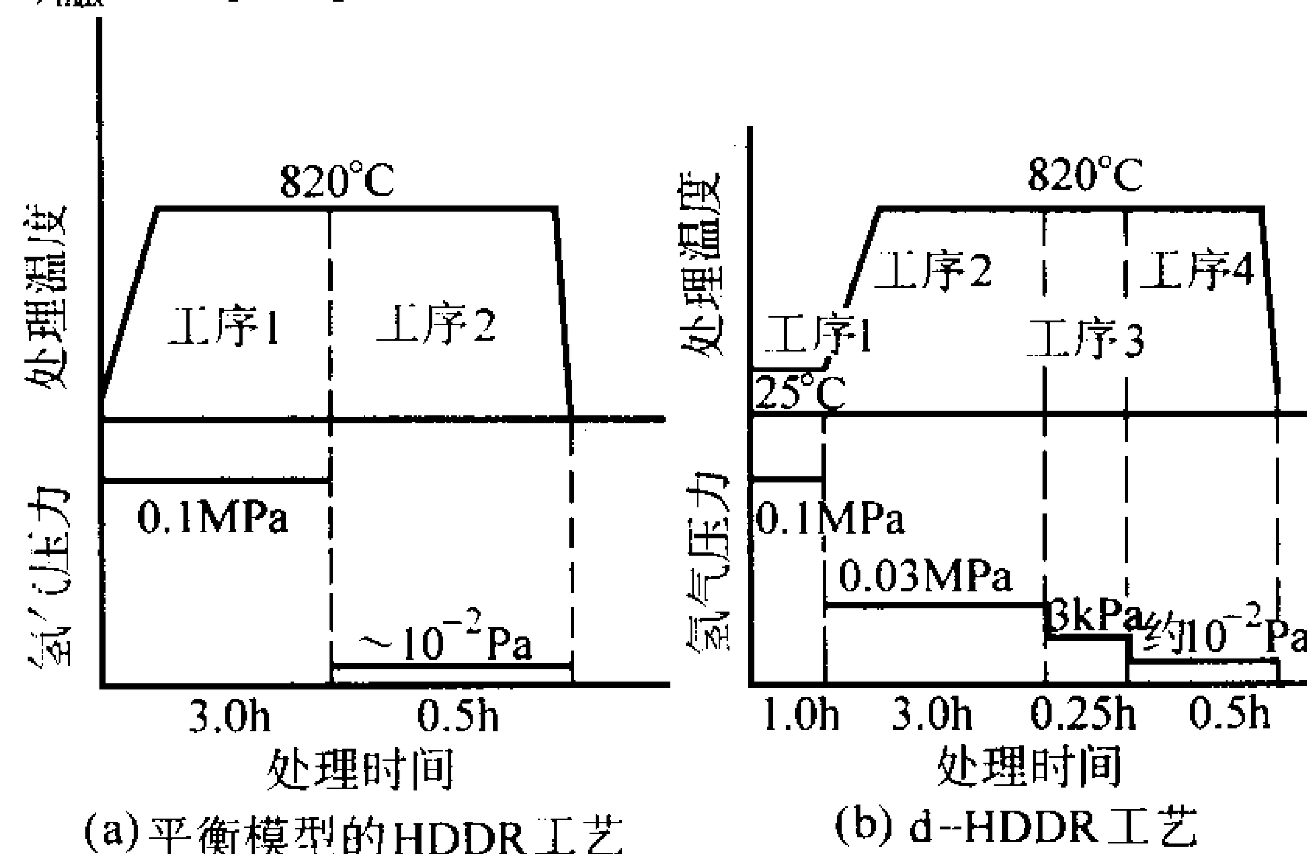


图 7.6-36 HDDR 工艺的处理条件

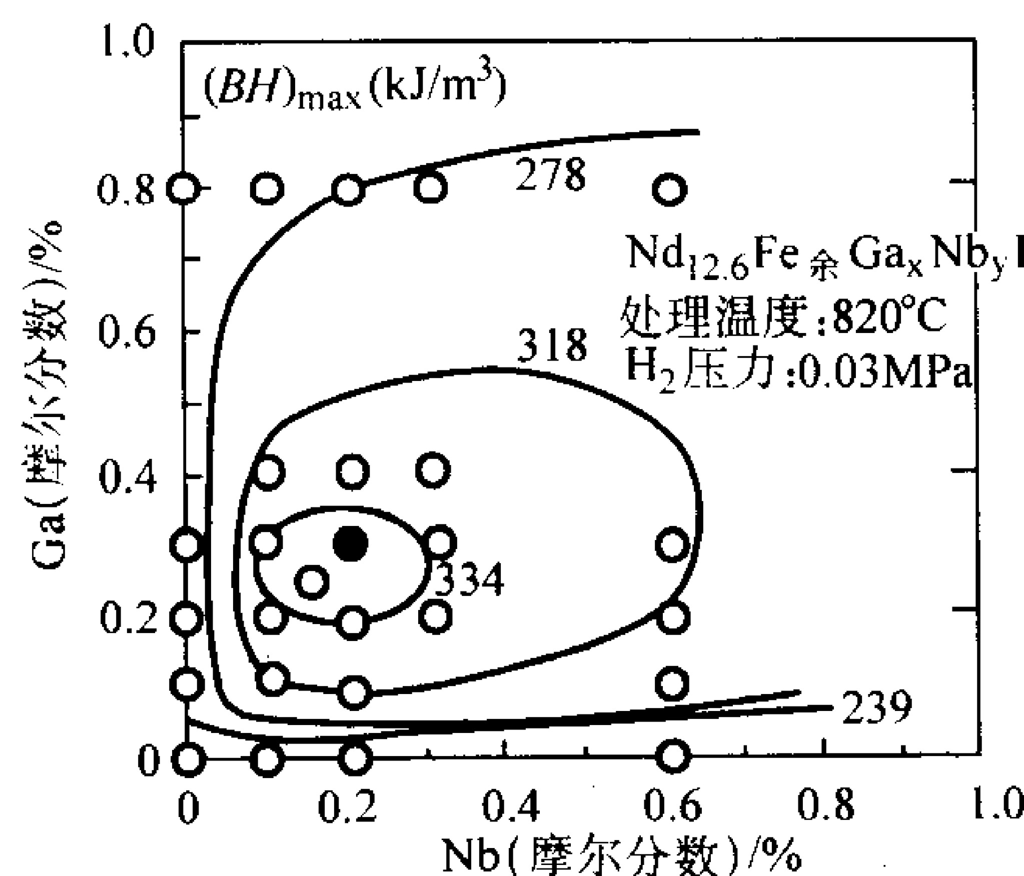


图 7.6-37 Ga、Nb 对 Nd-Fe-B 系的 $(BH)_{max}$ 的影响

2）Nd-Fe-B 系各向异性黏结磁体　各向异性黏结磁体除使用各向异性磁体粉末外，其制造工艺流程不同于各向同性黏结磁体之处是在成形过程中要外加取向磁场。成形时的加压方向平行于取向磁场方向称为纵向成形（一般都是纵向成形），加压方向垂直于取向磁场方向称为横向成形（可以得到比纵向成形高的磁特性），加压方向与辐向取向磁场方向垂直的成形称辐向成形（多指环形磁体）。

表 7.6-16 示出压缩成形的 Nd-Fe-B 系各向异性黏结磁体 DIAMAX-NA 系列的特性。这里的 Nd-Fe-B 系各向异性磁体粉末是用 HDDR 工艺得到的。利用带有中间 Ar 气处理的 HDDR 工艺得到的 $Nd_{12.6}Co_{17.4}B_{6.5}Zr_{0.1}Ga_{0.3}Fe_余$ 粉末制作的各向异性黏结磁体的最佳磁特性可达：B_r1.06 T、${}_iH_C$992 kA/m、$(BH)_{max}$193 kJ/m^3。

表 7.6-16 DIAMAX-NA 系列 Nd-Fe-B 系各向异性黏结磁体的特性

	材质	NA18A	NA20	NA18R
磁特性	B_r/T	0.86～0.94	0.92～1.00	0.86～0.94
	${}_BH_C$/kA·m^{-1}	533～581	573～621	533～621
	${}_iH_C$/kA·m^{-1}	875～1 035	875～1 035	875～1 035
	$(BH)_{max}$/kJ·m^{-3}	127～143	143～159	127～143
	B_r 的温度系数/10^{-2}K^{-1}	-0.10	-0.10	-0.10
	${}_iH_C$ 的温度系数/10^{-2}K^{-1}	-0.48	-0.48	-0.48
物理特性	密度/g·cm^{-3}	5.8～6.1	5.8～6.1	5.8～6.1
	压环强度/MPa	>39	>3.9	>3.9
	硬度 HV	90～120	90～120	90～120
成形方式		纵向	横向	辐向

表 7.6-17 示出利用 d-HDDR 工艺得到的 Nd-Fe-B 系各向异性磁体粉末制作的注射成形黏结磁体的磁特性。表 7.6-18 示出用这种磁体粉末制作的压缩成形黏结磁体的磁特性。其中 MF25、MF21H 是用复合添加 Ga、Nb、Dy 等的 Nd-Fe-B 系各向异性磁体粉末制作的黏结磁体，其耐热温度分别为 130℃和 150℃。它们于 150℃放置 1 000 h，其磁通变化低于 5%。MFR12 使用的黏结剂为弹性体系热可塑性树脂，该磁体具有橡胶系黏结磁体中最高的磁力。这里的 MF 是 MAGFINE 的缩写（牌号标记）。

表 7.6-17　用 d-HDDR Nd-Fe-B 系各向异性磁体粉末制作的注射成形黏结磁体的磁特性

	MF15	MF13H	MFR12	铁氧体烧结
$(BH)_{max}$/kJ·m^{-3}	103~119	100~116	88~95	26~28
B_r/T kG	0.75~0.83	0.67~0.75	0.65~0.73	0.37~0.39
$_IH_C$/kA·m^{-1}	875~1 034	1 350~1 512	875~1 034	260~284
B_r 的温度系数/10^{-2}K^{-1}	-0.13	-0.13	-0.13	-0.2
$_IH_C$ 的温度系数/10^{-2}K^{-1}	-0.50	-0.45	-0.50	0.35
居里温度/℃	310	310	310	460

表 7.6-18　用 d-HDDR Nd-Fe-B 系各向异性磁体粉末制作的压缩成形黏结磁体的磁特性

	MF25	MF23H	MF21H	铁氧体烧结
$(BH)_{max}$/kJ·m^{-3}	183~199	167~183	135~167	26~28
B_r/T	1.0~1.10	0.95~1.05	0.93~1.03	0.37~0.39
$_IH_C$/kA·m^{-1}	955~1 114	875~1 035	1273~1 432	260~284
B_r 的温度系数/10^{-2}K^{-1}	-0.11	-0.11	-0.11	-0.2
$_IH_C$ 的温度系数/10^{-2}K^{-1}	-0.45	-0.45	-0.45	0.35
居里温度/℃	340	310	310	460

利用破碎 Nd-Fe-B 系热变形磁体得到的各向异性磁体粉末制作的各向异性黏结磁体有高磁能积型和高耐热型两种，其磁特性示于表 7.6-19。

表 7.6-19　用破碎热变形磁体得到的 Nd-Fe-B 系各向异性磁体粉末制作的黏结磁体的磁特性

类型	$(BH)_{max}$/kJ·m^{-3}	B_r/T	$_IH_C$/kA·m^{-1}	耐热温度/℃
各向异性高 $(BH)_{max}$ 型	176（22）	0.95（9.5）	1 200（15）	100
各向异性高耐热型	136（17）	0.82（8.2）	1 700（21）	120
各向同性现有型（参考）	96（12）	0.74（7.4）	720（9）	100

1.3　Sm-Fe-N 系黏结磁体

Sm_2Fe_{17} 化合物渗氮后，形成 $Sm_2Fe_{17}N_{3-\delta}$ 化合物（Th_2Zn_{17} 型晶体结构），由于间隙原子进入晶格，其居里温度大幅度提高而且还具有高的饱和磁化强度和易轴各向异性，因此具备成为实用磁体的条件。表 7.6-20 列出一些间隙原子型 Sm_2Fe_{17} 系化合物的室温内禀磁特性。图 7.6-38 示出 Th_2Zn_{17} 型和 $TbCu_7$ 型晶体结构。图 7.6-39 为 Th_2Zn_{17} 型结构的 $R_2Fe_{17}N_3$ 化合物的示意表示。可以看出，间隙原子的进入并不改变晶体结构，而矫顽力和饱和磁化强度大幅度提高且具有易轴各向异性。

表 7.6-20　间隙原子型 Sm_2Fe_{17} 系化合物的室温内禀磁特性

化合物	晶体结构	T_c/℃	J_s/T	K_1/MJ·m^{-3}	μ_0H_A/T
Sm_2Fe_{17}	Th_2Zn_{17}	117	1.07	-1.0	—
$Sm_2Fe_{17}N_{2.94}$	Th_2Zn_{17}	473	1.51	8.4	22.2
$Sm_{10.6}Fe_{89.4}$	$TbCu_7$	200	1.24	0.0	1.8
$Sm_{10.6}Fe_{89.4}N_x$	$TbCu_7$	470	1.40	0.2	8.6

由于间隙原子氮要进入 Sm_2Fe_{17} 化合物，需要在较低温度（≤650℃）下进行渗氮热处理而形成 Sm-Fe-N 化合物，因此该类化合物不能通过高温烧结或热加工制成大块材料。目前，先将该类化合物制成磁体粉末，然后再用磁体粉末制作黏结磁体。

（1）$Sm_2Fe_{17}N_3$ 各向异性黏结磁体

1）$Sm_2Fe_{17}N_3$ 各向异性磁体粉末　目前，工业上采用还原和扩散法（R/D 法）制造各向异性 $Sm_2Fe_{17}N_3$（SFN）磁体粉末。这里所说的 R/D 法指的是在制取 SFN 磁体粉末的过程中先用 R/D 法制取 Sm_2Fe_{17} 合金，然后渗氮而得到 SFN 磁体粉末。用 R/D 法制取 Sm_2Fe_{17} 合金的工艺流程为：Fe、氧化钐、Ca→混合→R/D 热处理→破碎和研磨→粉碎→过滤→洗涤和漂洗→过滤→真空干燥。例如，氧化钐、铁金属和钙金属的粉末混合在一起，在 Ar 气氛中于≈1 100℃加热数小时，Ca 金属把氧化钐还原成 Sm 金属，Sm 通过扩散而进入铁金属，形成 Sm_2Fe_{17} 合金，其反应式如下：

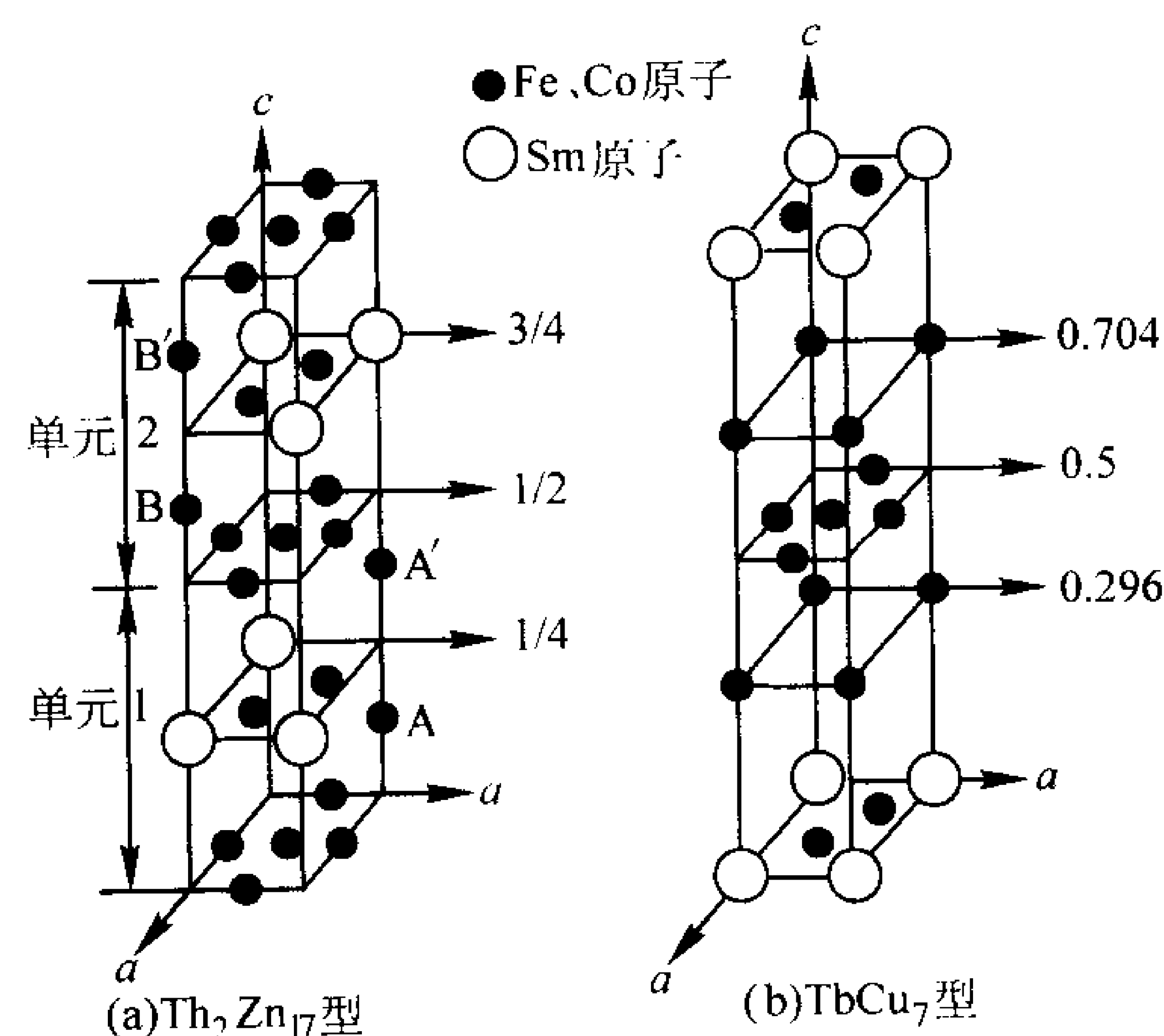


图 7.6-38　Th_2Zn_{17} 型和 $TbCu_7$ 型晶体结构

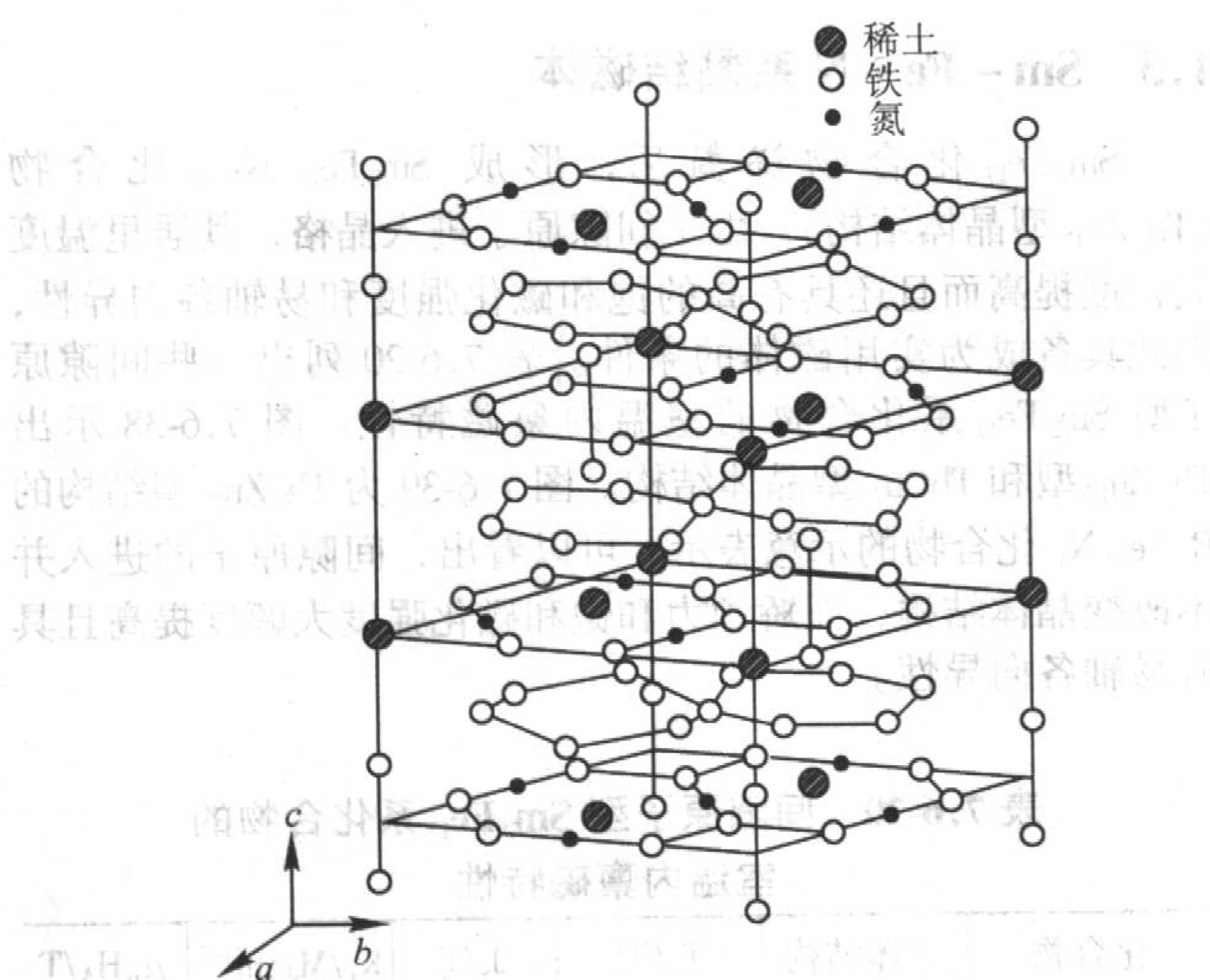
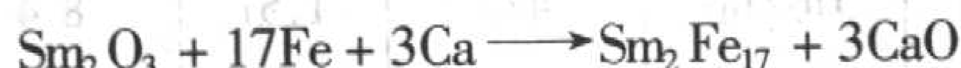


图 7.6-39　Th_2Zn_{17}型结构的 $R_2Fe_{17}N_3$ 化合物示意图



$$Sm_2O_3 + 17Fe + 3Ca \longrightarrow Sm_2Fe_{17} + 3CaO$$

可以看出，反应产物有 Sm_2Fe_{17}合金和氧化钙。氧化钙可溶于水，因此容易得到 Sm_2Fe_{17}合金粉末。该合金粉末于 450～500℃的温度渗氮便得到 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 粉末，经研磨，可得到≈2 μm的各向异性 SFN 细粉。降低约 0.5%（质量分数）Sm、改善微粉碎和表面处理工序，可以提高磁体粉末的磁化强度和磁体粉末的稳定性。现在大量生产的磁体粉末的磁特性已达到：B_r1.35 T、$_IH_C$850 kA/m，$(BH)_{max}$ 290 kJ/m³ (36 MGOe) 的水平。

2) $Sm_2Fe_{17}N_3$ 各向异性注射成形黏结磁体　$Sm_2Fe_{17}N_3$ 各向异性注射成形黏结磁体的制造工艺流程为：$Sm_2Fe_{17}N_3$ 粉末（≈2 μm）→表面处理→与聚酰胺－12（PV－12）混合→$Sm_2Fe_{17}N_3$ 复合物（粒状复合物）→磁场中注射成形→充磁→$Sm_2Fe_{17}N_3$（SFN）黏结磁体。通常，$Sm_2Fe_{17}N_3$ 粒状复合物便可以出售，用户根据不同要求制成所需注射成形黏结磁体。各向异性黏结磁体的磁特性取决于磁体粉末的磁特性、取向度和体积分数。

表 7.6-21 示出 Wellmax－S3A 系列各向异性 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 注射成形黏结磁体的特性。该系列采用 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 磁体粉末与 PV－12 形成的复合物（粒状复合物）。改变磁体粉末的体积分数即形成表中所示的不同牌号。它们的耐热温度为 130℃，在 80℃×90%RH（相对湿度）的高温高湿环境中放置 1 000 h 几乎不生锈。目前实验室水平的 $(BH)_{max}$ 达到 141 kJ/m³ (18MGOe)。

表 7.6-21　Wellmax－S3A 系列的基本特性

	9M	10M	12M	13M	14M
B_r/mT	600～650	630～680	700～750	730～780	760～810
$_BH_C$/kA·m⁻¹	430～470	438～485	462～509	477～517	485～533
$_IH_C$/kA·m⁻¹	724～820	716～804	692～780	676～772	660～756
$(BH)_{max}$/kJ·m⁻³	68～75	76～83	92～99	99～107	107～115
密度/g·cm⁻³	4.0～4.2	4.1～4.3	4.4～4.6	4.6～4.8	4.7～4.9

表 7.6-22 示出用 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 和铁氧体磁体的混合粉末与 PV－12 制作的混合型复合物制成的 Wellmax－S4A 系列各向异性注射成形黏结磁体的特性。对于这种混合型的黏结磁体，其中 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 磁体粉末的含量只有约 40%（质量分数），所以原料成本可大幅度下降。由于 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 磁体和铁氧体磁体的$_IH_C$ 的温度系数 β（$_IH_C$）的符号不同，而 Wellmax－S4A－4M 的 β（$_IH_C$）＝－0.41%/K，比单纯的 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 的 Wellamx－S3 牌号（－0.52/K）的 β（$_IH_C$）小。

表 7.6-22　Wellmax－S4A 系列的基本特性

	3M	3.5M	4M	5M	6M	7M
B_r/mT	340～380	370～410	390～430	440～480	500～540	550～590
$_BH_C$/kA·m⁻¹	239～263	247～279	263～286	286～318	318～342	342～366
$_IH_C$/kA·m⁻¹	422～501	446～525	470～549	517～597	565～645	613～692
$(BH)_{max}$/kJ·m⁻³	22～25	26～29	30～33	38～41	46～49	54～57
密度/g·cm⁻³	3.6～3.7	3.7～3.8	3.7～3.8	3.9～4.0	4.0～4.1	4.1～4.2

为了提高耐热温度，可采用 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 粉末和不饱和聚酯系树脂制作注射成形黏结磁体。现已得到 $(BH)_{max}$＝120 kJ/m³ (15MGOe)、耐热温度高于 150℃的注射成形黏结磁体。

利用 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 磁体粉末也可以制作 SFN 各向异性挠性橡胶磁体，其特性为：B_r0.60 T、$_IH_C$650 kA/m、$_BH_C$360kA/m、$(BH)_{max}$60 kJ/m³、密度 4.8 g/cm³。

图 7.6-40　示黏结磁体的 $(BH)_{max}$ 和密度。图中的 MQ 代表使用熔体快凝 Nd－Fe－B 系磁体粉末。

（2）Sm－（Fe，Ti，B）－N 系各向同性黏结磁体

2-17 型 Sm－（Fe，Ti，B）－N 系各向同性黏结磁体的制造工艺流程为：熔炼母合金→HDDR 处理→粉碎→分级→渗氮处理→揉混→成形→固化→各向同性黏结磁体。经过 HDDR［氢化－歧化（分解）－脱氢－再结合］处理，合金的晶粒可以细化（从≈10 μm 的晶粒细化成≈1 μm 的晶粒）。例如，Sm－Fe 合金（晶粒粒径≈10 μm）在氢气中于≈800℃热处理，吸氢，分解成微细的 SmH_2 和 Fe［氢化－歧化（分解）反应］。于约 800℃保温，强制地在真空中放氢，Sm 和 Fe 反应，再结晶成 Sm－Fe 化合物（脱氢－再结合反应）。脱氢－再结合后的晶粒通常为 100～500 nm。将经过 HDDR 处理的 Sm－Fe 合金粉碎到 75 μm 以下，分级后在含氮气氛中于 400～500℃之间的温度渗氮处理 5～10 h，得到 Sm－（Fe，Ti，B）－N 系各向同性磁体粉末。该粉末与黏结剂混合、成形、固化，得到各向同性黏结磁体。添加 Ti 和 B，可以抑制 α－Fe 的形成。

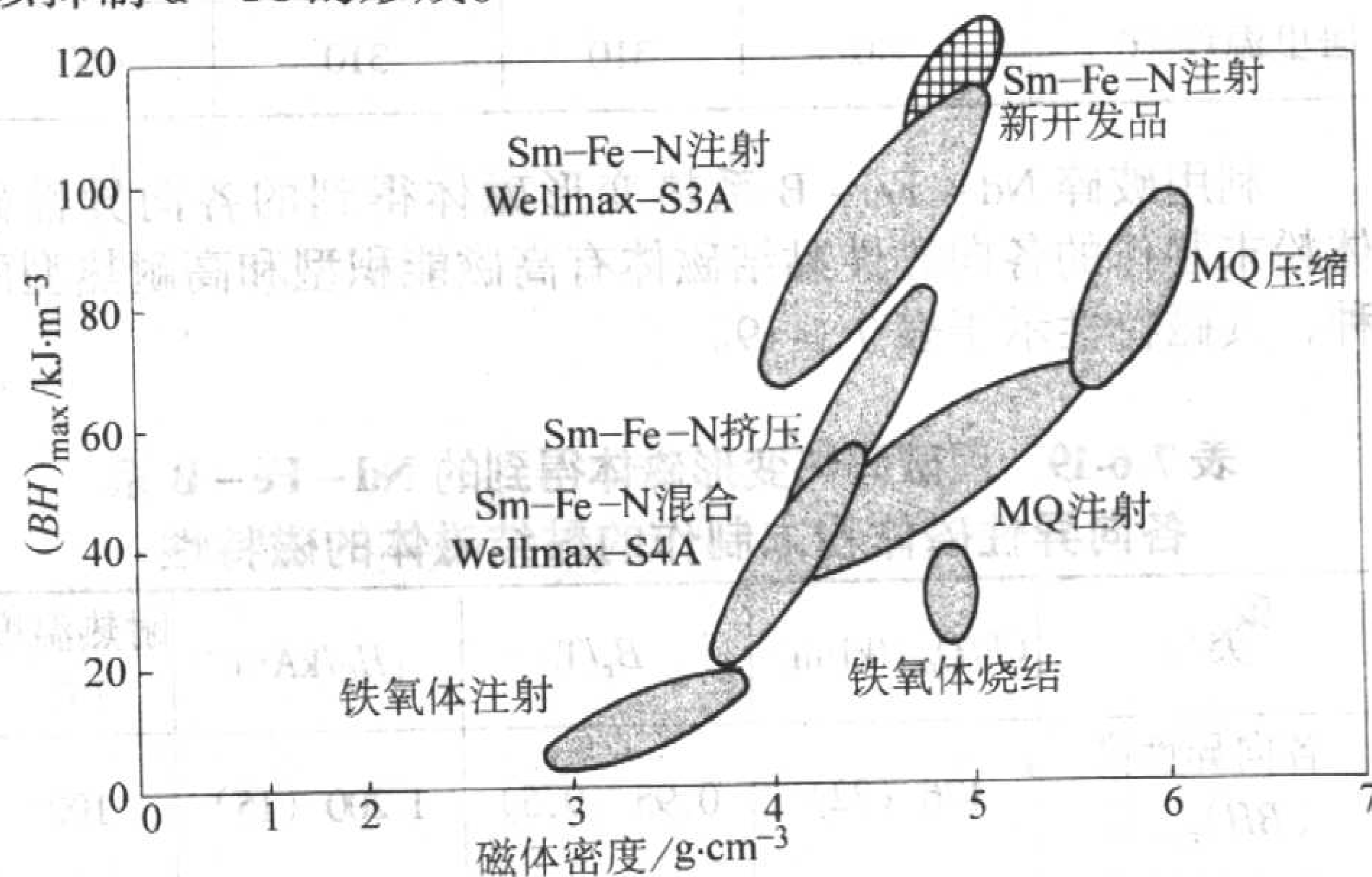


图 7.6-40　黏结磁体的 $(BH)_{max}$ 和密度

Sm－（Fe，Ti，B）－N 系各向同性黏结磁体的磁特性可达：$(BH)_{max}$＞64 kJ/m³、$_IH_C$880～1 600 kA/m、不可逆磁通损失 δ（80℃）－1.5%、δ（100℃×300h）－2.5%。该磁体在 60℃×90%RH（相对湿度）×300 h 的情况下不生锈。图

7.2-41 示出 Sm－(Fe，Ti，B)－N 系各向同性黏结磁体的不可逆磁通损失随时间的变化。

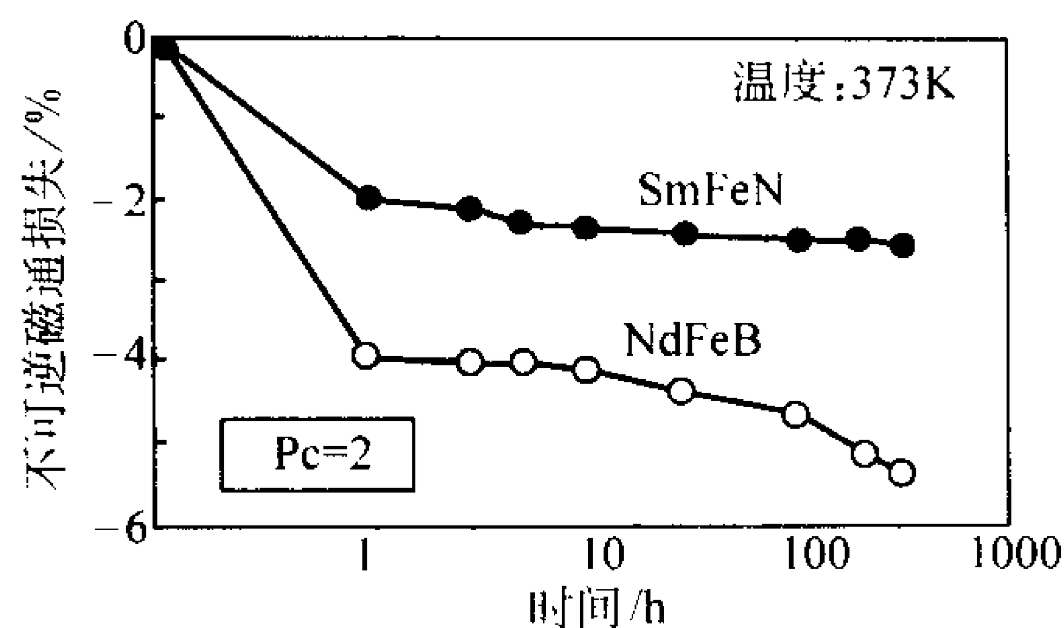


图 7.6-41 Sm－(Fe，Ti－B)－N 系各向同性黏结磁体的不可逆磁通损失随时间的变化

(3) Sm－Fe－N 系各向同性黏结磁体

Sm－Fe－N 系各向同性黏结磁体的制造工艺包括如下工序：熔化 Sm－Fe 或 Sm－Fe－Co 合金（使用 Sm、Fe、Co 金属）→单辊法熔体快凝（在 Ar 气中，辊周速度 15～45 m/s）→粉碎和筛分（＜300 μm）→热处理（在 Ar 气中，720～780℃×10 min）→渗氮（在含氮的气氛中，450℃）→Sm－Fe(Co)－N 粉末→与树脂混合→压缩成形→固化（150℃×1 h）→Sm－Fe－N 系各向同性黏结磁体。利用这种工艺制作的 $Sm_{9.2}Fe_{90.8}N_x$ 和 $Sm_{9.2}(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{90.8}N_x$ 压缩成形黏结磁体的退磁曲线示于图 7.6-42 和表 7.6-23。图 7.6-43 示出未经过涂层的这种黏结磁体的温水（70℃）浸渍试验结果，同时给出 Nd－Fe－B 系黏结磁体的试验结果以作比较。可以看出，浸渍时间在 100～1 000 h 的情况下其磁通损失很低且恒定，优于 Nd－Fe－B 系各向同性黏结磁体。

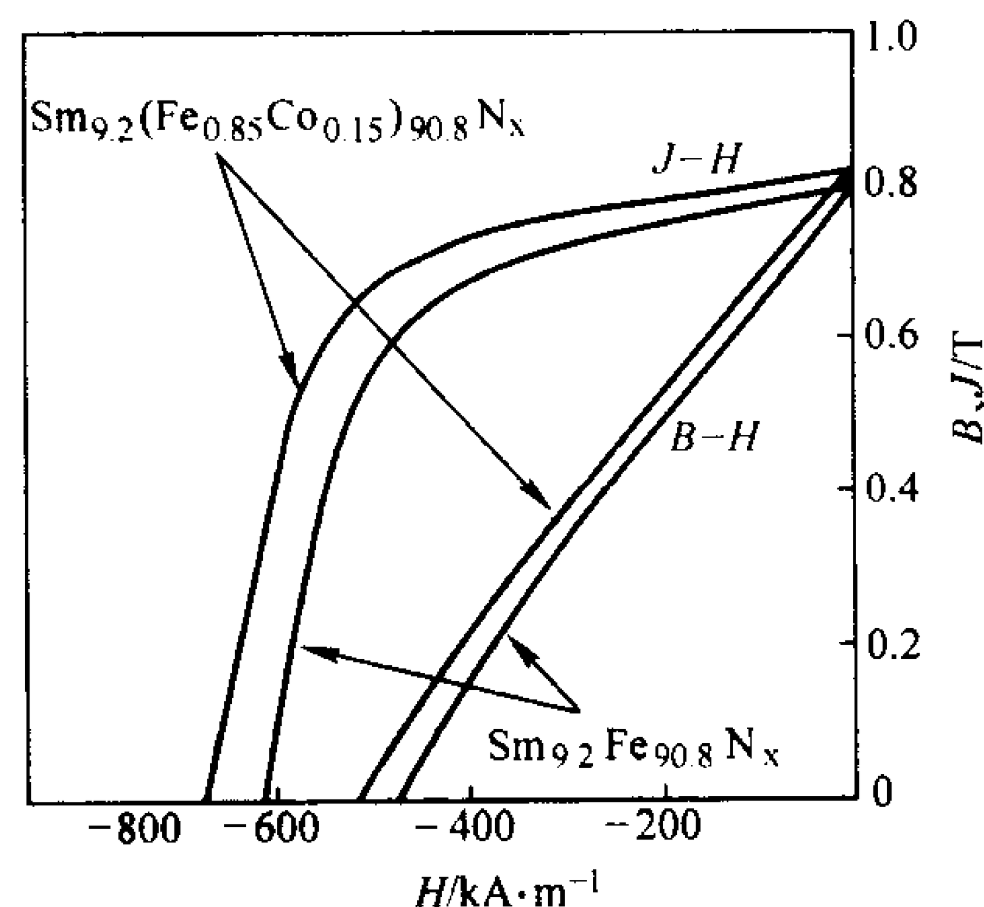


图 7.6-42 用 $Sm_{9.2}Fe_{90.8}$ 和 $Sm_{9.2}(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{90.8}$ 渗氮粉末制作的压缩成形黏结磁体的退磁曲线

表 7.6-23 $Sm_{9.2}Fe_{90.8}N_x$ 和 $Sm_{9.2}(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{90.8}N_x$ 各向同性压缩成形黏结磁体的磁特性

磁体粉末成分	B_r/T	${}_IH_C$/kA·m^{-1}	$(BH)_{max}$/kJ·m^{-3}
$Sm_{9.2}Fe_{90.8}N_x$	0.80	614.6	105.8
$Sm_{9.2}(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{90.8}N_x$	0.82	674.0	116.2

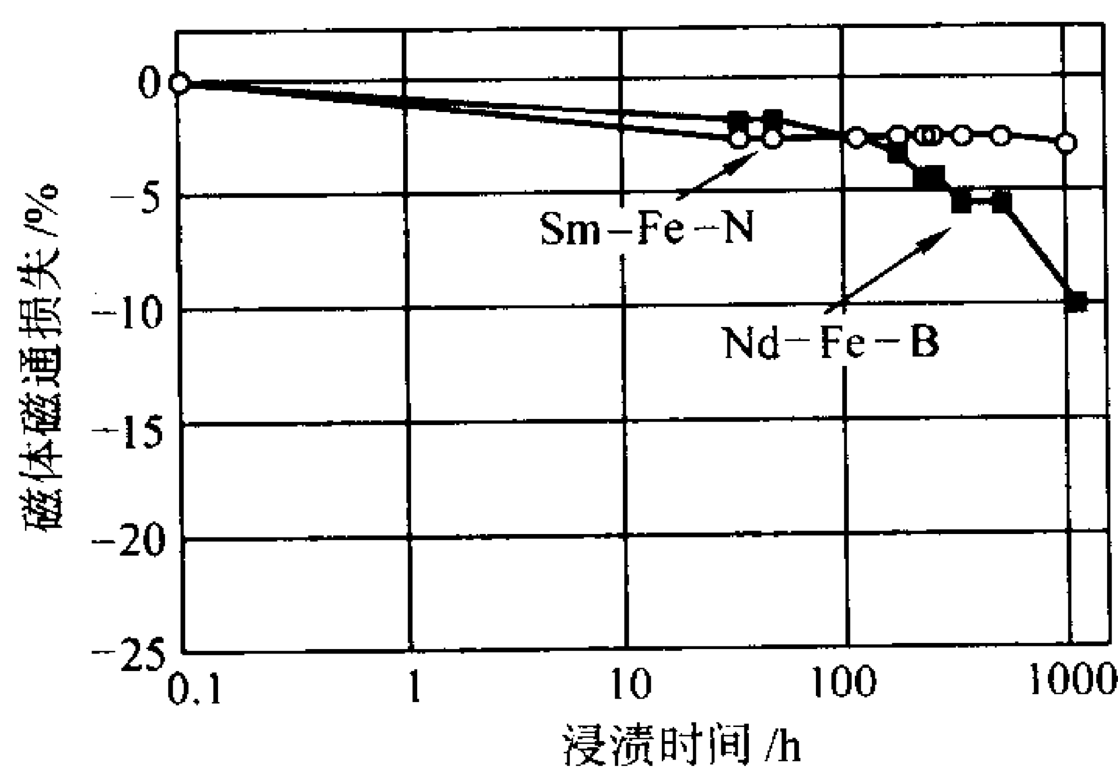


图 7.6-43 Sm－Fe－N 各向同性压缩成形黏结磁体（未涂层）温水（70℃）浸渍试验结果

(4) Sm－Zr－Fe－Co－B－N 系各向同性黏结磁体

Sm－Zr－Fe－Co－B－N 系各向同性黏结磁体的制造工艺流程为：熔炼母合金（Sm，Zr，Fe，Co，B）→单辊法熔体快凝（Ar 气氛中，非晶化）→热处理（高于晶化温度，Ar 气氛中，析出均匀的微细晶粒）→渗氮（得到高的各向异性、高的矫顽力）→粉碎（调整成最佳粒度分布）→与树脂混合→成形→各向同性黏结磁体。利用该工艺得到的 $(Sm, Zr)(Fe, Co)_9B_{0.1}$ 合金经过热处理（700～800℃），析出 $TbCu_7$ 型相。渗氮处理（400～500℃）后，$(Sm_{0.7}Zr_{0.3})(Fe_{0.8}Co_{0.2})_9B_{0.1}N_x$ 的饱和磁化强度为 1.63 T，居里温度高于 600℃。这种各向同性磁体粉末的磁特性：B_r 可达 1.07T、${}_IH_C$780 kA/m、$(BH)_{max}$180 kJ/m³、B_r 的温度系数为－0.034%/℃、${}_IH_C$ 的温度系数为－0.40%/℃。在实验室条件下利用该磁体粉末制作的压缩成形黏结磁体（密度为 6.29 g/cm³）的磁特性为：B_r0.85 T、${}_IH_C$780 kA/m、$(BH)_{max}$121 kJ/m³（15.1 MGOe）。图 7.6-44 示出该磁体粉末在大气中于不同温度放置 1 h 后再于室温测出的 $(BH)_{max}$ 值，为了比较，也给出 Nd－Fe－B 系各向同性磁体粉末的相应值。可以看出，高于 200℃，$(Sm, Zr)(Fe, Co)_9B_{0.1}N_x$ 系磁体粉末的 $(BH)_{max}$ 值比 Nd－Fe－B 系磁体粉末的值稳定。

(5) $SmFe_7N_x$＋α－Fe 系复相各向同性黏结磁体

该类磁体使用的磁体粉末是由 $TbCu_7$ 型晶体结构的 $SmFe_7N_x$ 硬磁性相和 α－Fe 软磁性相组成的一类交换弹簧磁体粉末。其晶粒大小在 20～40 nm 之间，这样在软磁性相和硬磁性相之间足以产生交换耦合相互作用而显示出良好的永磁特性。

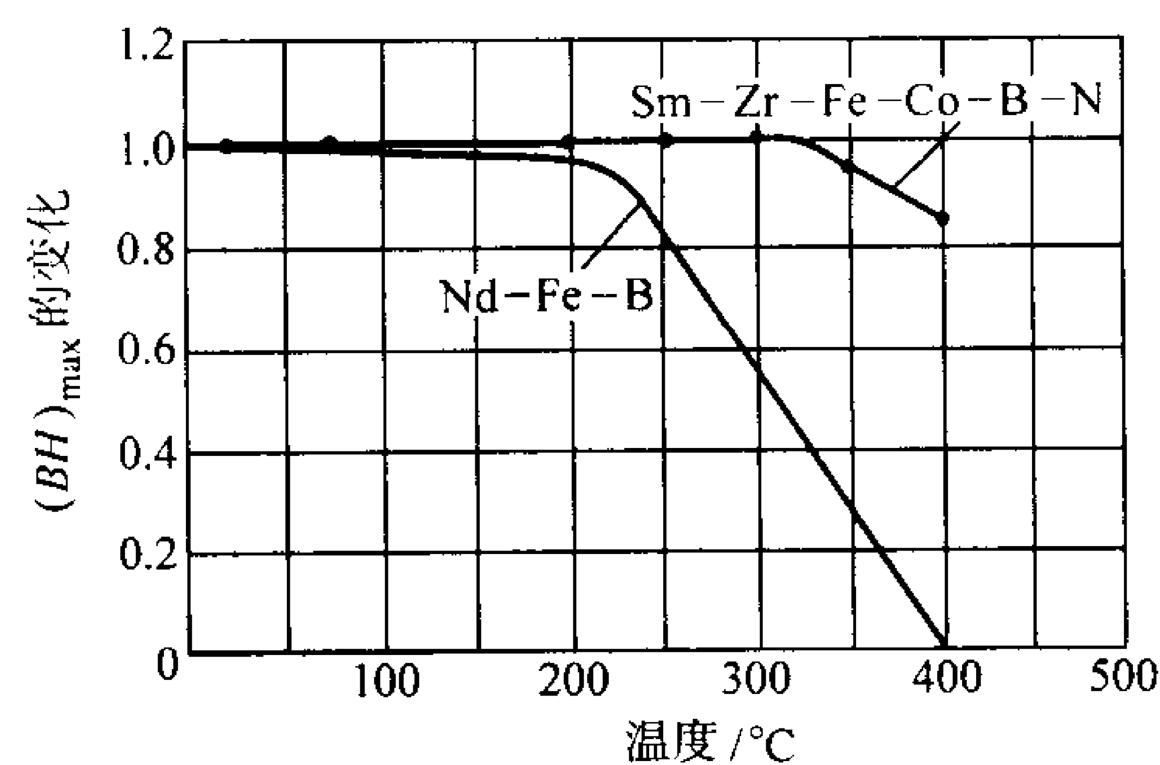


图 7.6-44 $(Sm, Zr)(Fe, Co)_9B_{0.1}N_x$ 系磁体粉末在大气中于不同温度暴露 1 h 后的 $(BH)_{max}$ 值

$SmFe_7N_x$＋α－Fe 系复相各向同性黏结磁体的制造工艺流程为：熔炼母合金（Sm，Fe，Zr，Co 金属）→单辊法快凝（辊周速度 75 m/s）→粉碎（＜106 μm）→热处理（Ar 气中，750°C×1 h）→渗氮（N_2 气中，450℃×20 h）→Sm－Zr－Fe－Co－N 粉末→与树脂混合［环氧树脂：2.0%～3.5%（质量分数）］→模压（590 MPa～1.37 GPa）→固化（150℃×2 h）→复相各向同性黏结磁体。

利用上述工艺制造的具有最佳磁体特性的 $(Sm_8Zr_3Fe_{85}Co_4)N_{15}$ 磁体粉末在含有约 20% 的 α－Fe 软磁性相的情况下，$(BH)_{max}$ 出现峰值，其磁特性 B_r 为 0.97 T、${}_IH_C$752 kA/m、$(BH)_{max}$140 kJ/m³、退磁曲线的方形比 $H_k/{}_IH_C\approx30\%$。在 Sm－Fe－N 系中添加 Zr 主要是为了细化晶粒，添加 Co 是为了提高居里温度。这种磁体粉末的居里温度为 530℃。

用 $(Sm_8Zr_3Fe_{85}Co_4)N_{15}$ 磁体粉末制作的压缩成形黏结磁体 NanoREC MBS 8H［$(BH)_{max}$ 为 64 kJ/m³、${}_IH_C$760 kA·m^{-1}、B_r0.63 T、密度 5.70 g/cm³］和 MBS 8B［$(BH)_{max}$ 为

70 kJ/m^3、$_iH_C$600 kA/m、B_r0.68 T、密度 5.70 g/cm^3］的退磁曲线示于图 7.6-45。MBS 8H 的 B_r 的温度系数为 -0.07%/℃，$_iH_C$ 的温度系数为 -0.40%/℃。用这种磁体粉末还可制作橡胶系软性（挠性）片状磁体，例如：NanoREC MBS 5 磁体，其磁特性 $(BH)_{max}$ 为 40 kJ/m^3、$_iH_C$ 720 kA/m、B_r0.50 T，磁体厚度 ≥ 0.5 mm；MBS 4 磁体，其磁特性 $(BH)_{max}$ 为 32 kJ/m^3、$_iH_C$ 720 kA/m、B_r0.44 T，磁体厚度 ≤ 0.5 mm。

2　软磁材料

在外加磁场作用下容易磁化，在除去外加磁场后又容易退磁的一类材料。该材料在反磁化循环中显示出窄的磁滞回线，如图 7.6-46 所示。图中的 OB_S 曲线为该材料从未磁化过的状态磁化时所得到的磁化曲线，即起始磁化曲线。纵坐标为磁感（磁感应强度或磁通密度）B，横坐标为外加磁场 H。图中的几个特征点分别为：原点 O，未磁化的原始状态；B_r、剩磁（剩余磁感）；B_S，饱和磁感（磁饱和）或最大磁感 B_{max} 或 B_m；H_S，饱和磁场（饱和磁化场）；H_c，矫顽力；$B_rB_SH_c-B_r-B_S-H_cB_r$ 回线为磁滞回线，该回线所包围的面积为磁滞回线面积；起始磁化曲线在原点 O 附近的切线的斜率为起始磁导率 μ_i 或 μ_o；该曲线上某点的切线斜率最大时为最大磁导率 μ_{max} 或 μ_m。起始磁化曲线上任意点 b 的切线斜率或磁导率 $\mu_b = B_b/H_b$。

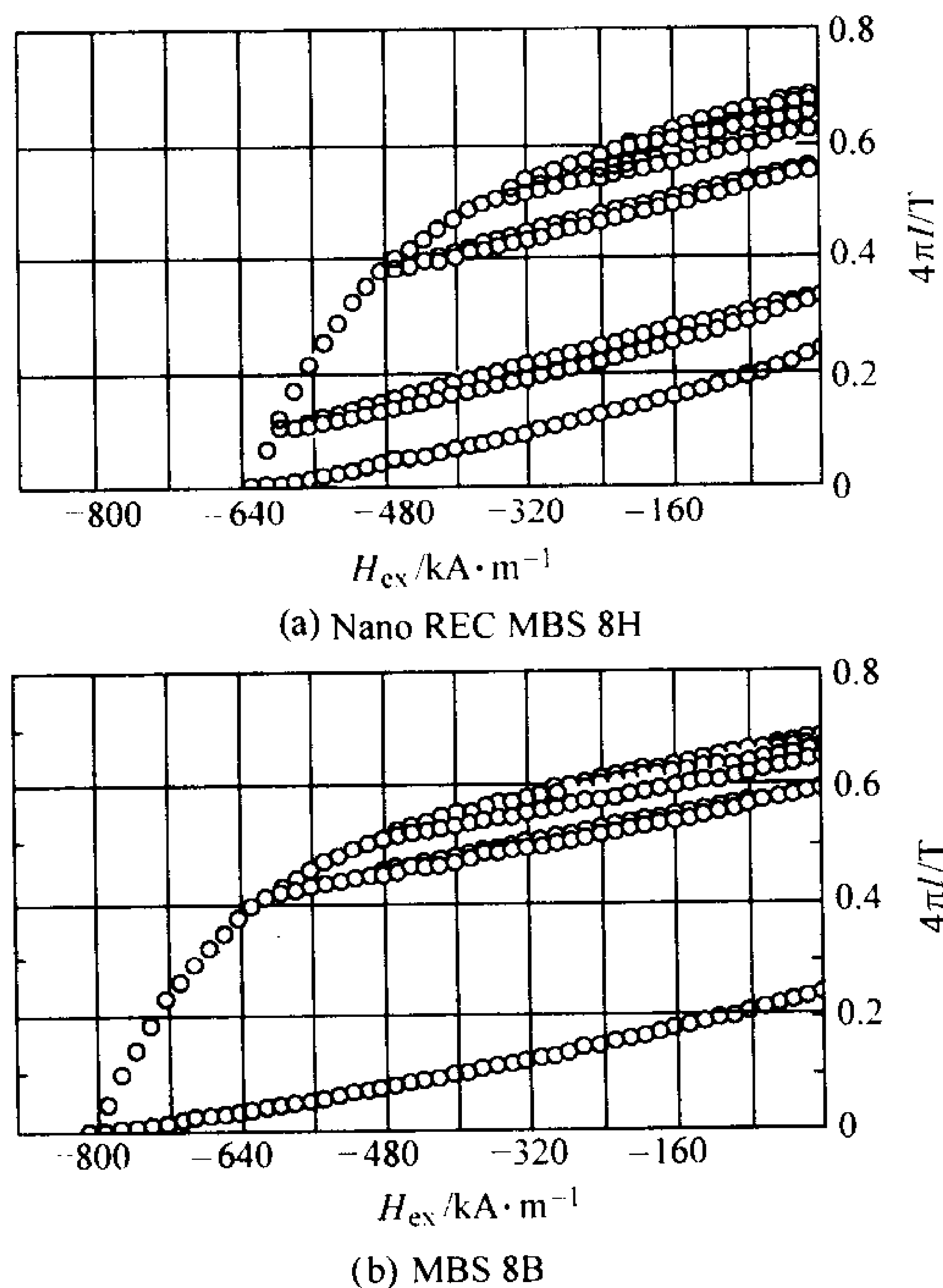


图 7.6-45　用（$SmgZr_3Fe_{85}Co_4$）N_{15}磁体粉末制作的压缩成形黏结磁体的退磁曲线

作为软磁材料，应具有低的矫顽力和高的磁导率。在交流电情况下使用的软磁材料要具有低的反磁化损耗（总损耗），包括磁滞损耗和涡流损耗，正比于磁滞回线面积。减少磁滞回线面积，材料的矫顽力应尽量地低。降低涡流损耗，除尺寸因素外，还需提高材料的电阻率 ρ，因为涡流损耗与 f^2/ρ（f 为频率）。

粉末冶金软磁成正比材料可分为烧结软磁材料和复合软磁材料。烧结软磁材料（包括注射成形材料）的制造工艺为：金属粉末→添加润滑剂或黏结剂→压制或注射成形→去润滑剂或黏结剂→烧结。人们期望该类材料或零件具有高的磁导率和饱和磁化强度或剩磁以及低的矫顽力。复合软磁材料或软磁复合材料的制造工艺为：金属粉末经过绝缘涂层后或金属粉末与非磁性黏结剂混合后，进行压制成形，得到复合材料。压粉磁芯或磁粉芯属于这一类材料。人们也期望该类材料或零件在较高频率下具有较高的磁导率和较低的总损耗（总损耗 = 磁滞损耗 + 涡流损耗）。粉末冶金软磁材料或零件的密度直接影响磁特性，因此应尽可能提高它的密度。

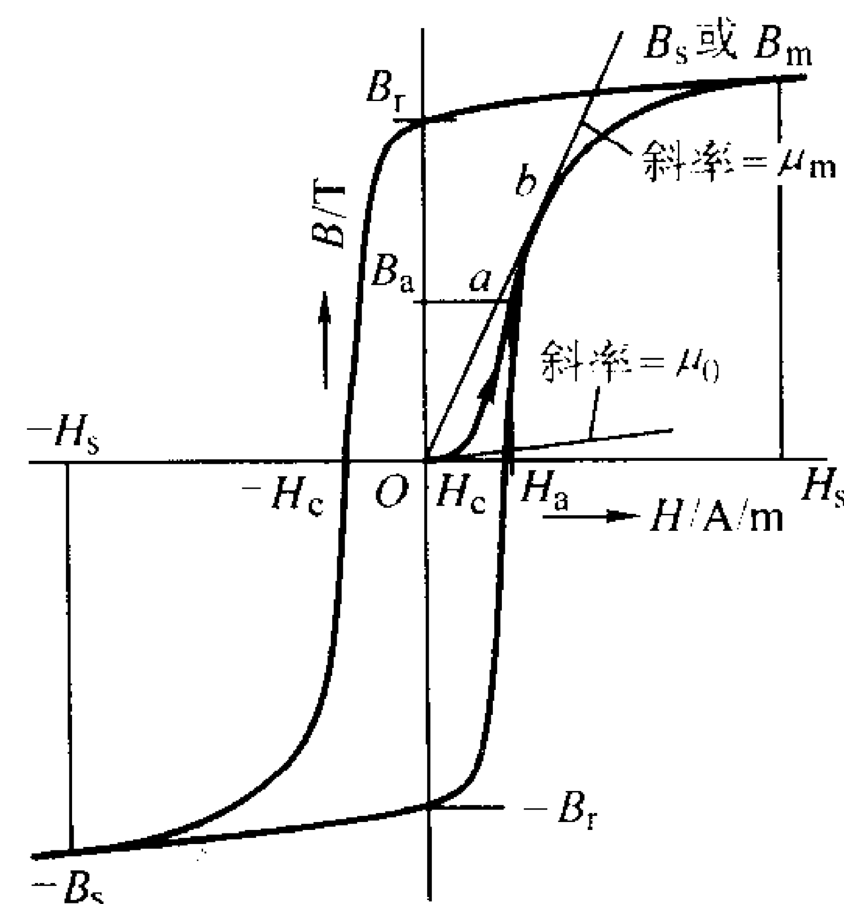


图 7.6-46　磁化曲线和磁滞回线

通常，材料中的碳、氮、氧和硫等杂质对磁导率、矫顽力和磁滞损耗等结构敏感特性是不利的。对于经过烧结工艺（含金属注射成形工艺）制造的粉末冶金软磁材料或零件，在烧结前应设法将其压制坯件含有的润滑剂或聚合物去掉或降低到最低限度。另外，烧结炉的条件和保护气氛的选择也很重要，通常采用的是氢气或真空气氛。在采用水雾化的粉末时，由于含有表面氧化物，在烧结前必须将氧化物还原。粉末冶金软磁材料选用的合金大都为单相合金，第二相的出现一般会损害结构敏感磁特性。

2.1　烧结软磁材料

目前，工业上生产的软磁粉末冶金合金通常是采用高纯铁或诸如 Fe - 2Ni、Fe - 3Si、Fe - 0.45P、Fe - 0.6P，以及 50Ni - 50Fe 等不同类型铁合金制造的。利用粉末冶金技术可以制作复杂形状的磁性零部件，可免去大量的机加工，从而节省相当大的总成本。金属注射成形（MIM）还可以经济地生产小批量特殊合金和形状复杂的小型零部件。此外，利用粉末冶金技术可以制作采用常规的变形工艺不能制作的一些材料，例如 Fe - P 合金、Fe - Si - Al（Sendust）等合金。表 7.6-24 示出一些软磁粉末冶金材料的室温磁特性。从该表可以看出，Fe - Co 系合金具有最高的最大磁感（磁饱和），但由于 Co 资源稀缺、价格昂贵及难以烧结，一般不选用 Co 及其合金。50% Ni - Fe 合金的 μ_{max} 很高、矫顽力很小，但 Ni 含量较高、价格较高，仅限于特殊的应用。磁特性的差异是由于材料的成分、密度、杂质的控制程度以及磁化场的不同而引起的，即使主要成分相同的材料也可能出现磁特性的明显差异。

表 7.6-24　粉末冶金软磁材料的室温特性

材料	密度 /g·cm^{-3}	H_C /A·m^{-1}	B_S /T	μ_{max}	电阻率 /μΩ·cm	抗拉强度/MPa	延伸率/%	洛氏硬度 HR
铁	7.2	150	1.80	3 000	14	190	10	56F
	7.6	80	2.05	6 000	12	230	30	50F
Fe - 0.45%P	7.2	106	1.85	4 400	21	260	14	63B
	7.6	44	2.00	10 900	20	320	20	68B

续表 7.6-24

材料	密度 $/g\cdot cm^{-3}$	H_C $/A\cdot m^{-1}$	B_S /T	μ_{max}	电阻率 $/\mu\Omega\cdot cm$	抗拉强度/MPa	延伸率/%	洛氏硬度 HR
Fe－3%Si	7.3	64	1.90	8 000	50	280	15	70B
	7.5	48	2.00	9 500	48	275	17	79B
Fe－50%Ni	8.0	13	1.60	30 000	45	200	18	64B
铁素体不锈钢	7.1	200	≈1.2	1 200	78	230	14	53B
绝缘的铁	7.25	175	1.25	500	>1 000	50	0	80F
Fe－50%Co	>7.4	160	1.7	2 000	60	—	—	—
Fe－2%Ni	>7.4	80	1.5	—	15	—	—	—
铁								
(ASTMA811) $H=1\ 194$ A/m	6.6	175	0.9	1 800	—	—	—	—
$H=1\ 194$ A/m	6.6	—	1.0	2 100	—	—	—	—
$H=1\ 194$ A/m	7.2	160	1.2	2 500	—	—	—	—

（1）常规烧结材料

常规烧结材料指的是，最终制品是由粉末压制体在除去润滑剂后（如果有的话）直接烧结而得到的致密材料或零件。

1）纯铁　目前，可以采用廉价的水雾化铁粉。这种粉末含有小于 1%（质量分数）杂质（通常是表面氧化物），其压坯密度达 6.8～7.2 g/cm^3，经过常规烧结（1 120℃×30 min），得到 ASTMA811 的磁特性（见表 7.6-24），该材料一般用作磁性器件的廉价磁通量通路。如果在高温（>1 260℃）烧结较长时间，μ_{max} 可达 35 000，H_C 低至 0.8 A/m，但成本较高。

水雾化铁粉是具有大的表面积的不规则的粉末颗粒，而气雾化粉末是球形颗粒。改变雾化条件（如喷嘴压力、雾化气体类型和气体压力），可以调节雾化粉末的粒度分布。例如，调整雾化条件可以制造出用于金属注射成形（MIM）的细粉（<20 μm），或者为了更有效的致密化而提供粒度分布较宽的粉末。氦气雾化可以得到比氩气雾化平均粒度更大的粉末，而氮气雾化得到类似于水雾化的具有大的表面积的不规则粉末颗粒。

对于一些高新技术方面的应用，例如电子计算机高性能硬盘驱动器用音圈电动机（VCM）的铁磁轭，利用粉末冶金法制作的这种小型复杂的软磁零件，可以使 VCM 高性能化和小型化。原型 VCM 的性能如下：磁隙中的磁通密度为 0.83 T、力常数（单位电流的驱动力）为 6.54 N/A、定位时间为 9.8 ms、漏磁通密度为 8×10^{-4} T、行程>20°。该磁轭的制作工艺为：雾化 Fe 粉＋润滑剂（0.75%硬脂酸锌）→混合→压制（588 MPa）→烧除润滑剂（H_2+N_2 中，360℃×3.6 ks）→烧结（H_2+N_2 中，1 100℃×3.6 ks）→再压制（588 MPa）→退火（H_2+N_2 中，900℃×3.6 ks）→钻孔→镀 Ni（10 μm）→磁轭。

2）铁磷合金　用较高含量合金化的铁具有较好的软磁特性，但由于其脆性而不能用变形工艺制造。通常采用粉末冶金方法制造该类材料或零件。商品铁磷合金多采用水雾化铁粉与粒度约 10 μm 的 Fe_2P 或 Fe_3P 粉末混合，并经压制和烧结的粉末冶金工艺过程完成。在压制过程中，坚硬的 10 μm 的 Fe_2P 或 Fe_3P 小颗粒分布在较大的铁颗粒之间。在烧结过程中，铁磷金属间化合物（Fe_2P 或 Fe_3P）于 1 050℃熔化并扩散到铁中，在铁中形成磷的固溶体。液相提高扩散速率，有助于孔和颗粒边界的调整，从而使铁进一步致密化。通常的烧结（1 120℃×30 min）可以得到 7.2 g/cm^3 的烧结密度。表 7.6-25 示出铁磷合金的典型直流磁特性。如果在氢气分压下进行较高温度的烧结（1 260℃×1 h），烧结密度可达 7.6 g/cm^3，从而得到高的磁感和良好的结构敏感磁特性（$\mu_{max}=15\ 000$、$H_c=55$ A/m）。高的烧结温度导致高的成本，而且由于制品收缩量大而难以控制尺寸。所以，采用何种工艺，需在磁特性和成本之间进行综合考虑。

表 7.6-25　铁磷合金的典型直流磁特性

项　目	Fe－0.45%P 压制压力/MPa			Fe－0.8%P 压制压力/MPa		
	410	550	685	410	550	685
烧结密度 $/g\cdot cm^{-3}$	6.80	7.10	7.23	6.88	7.12	7.28
磁感（1 200 A/m 磁场时）/T	1.06	1.19	1.27	1.12	1.23	1.31
B_r/T	0.87	0.99	1.08	1.01	1.13	1.20
μ_{max}	2 400	2 800	3 100	3 680	4 240	4 640
$H_c/A\cdot m^{-1}$	135	135	127	112	112	112

虽然 Fe－0.45%P 合金的电阻率约为纯铁的 2 倍，但仍不适于大多数的交流应用，因为涡流损耗产生的热会损害磁性器件。具有大约 24 $\mu\Omega\cdot cm$ 电阻率的 Fe－0.8%P 合金也只能用于一些脉冲的直流应用。

为了获得具有优异的结构敏感磁特性的 Fe－P 合金，间隙杂质水平应是：碳小于 0.01%，氧小于 0.08%，氮小于 0.004%。Fe－0.6P－0.1C 合金具有最好的磁特性和力学性能的组合。

暴露于侵蚀性环境的 Fe 和 Fe－P 合金零件需要镀锌，涂有机金属涂层或镍铬涂层。

3）铁硅合金　虽然硅在铁素体中的溶解度较高，但硅含量较高时难以变形加工，所以变形合金多为 3%（质量分数）Si－Fe 合金。3%（质量分数）Si－Fe 合金的电阻率约为纯 Fe 的 5 倍，因而具有低的涡流损耗。Si－Fe 合金的电阻率随 Si 含量的增加而线性地增大，所以较高 Si 含量的 Si－Fe 合金对于某些应用也是很好的选择。

有关行业早已用 3%（质量分数）Si－Fe 合金制造粉末冶金磁性零部件，其制造方法为母合金混合法。在软的纯铁粉中混合母合金（共晶合金）粉末。由于母合金含有高的 Si，导致压制时模具明显磨损，烧结也遇到麻烦，同时，由于 Si－Fe 合金的 B_S 低于纯 Fe 材料，所以作为磁通量通路等的一些应用，多选用 Fe 或 Fe－P 合金。图 7.6-47 示出在分解氨中烧结的 Fe－3%Si 的磁特性随烧结温度的变化。可以看出，该类粉末冶金材料具有较低的矫顽力及较高的电阻

率（≈65 μΩ·cm），从而具有低的磁滞损耗和涡流损耗，可用于零件不太厚的一些脉冲直流或 60 Hz 的器件。

用粉末冶金特有的母合金混合法可以制作 Si 含量较高的（直到 8%Si）Fe－Si 合金。这种母合金混合法是在软的纯铁粉中混入用高压水雾化法得到的 Fe－21%Si（质量分数）球状微粉末（平均粒径≈9.1 μm）。然后压制成形（可加润滑剂）、真空烧结（烧结前脱去润滑剂）。该合金的磁特性与 Si 含量、烧结温度等有关。图 7.6-48 示出饱和磁感 B_{10}（800 A/m 时的磁感≈B_S）与 Si 含量和烧结温度的关系。纯铁粉（左端）不随烧结温度变化，B_{10}≈1.2 T，而右边的混合粉末在高于1 200℃的温度烧结时，B_{10}随 Si 含量变化曲线几乎重合，Si 含量在 2%～3%（质量分数）时出现 1.4 T 的峰值，然后随 Si 含量的增加缓慢减小。图 7.6-49 示出粉末冶金 Fe－Si 合金的最大磁导率 μ_{max}和矫顽力 H_c 随 Si 含量和烧结温度的变化。烧结温度高于 1 200℃，在 Si 含量为 7%（质量分数）和 3%（质量分数）附近，μ_{max}出现两个峰值。在 Si 含量为 7%（质量分数）附近，H_c 出现最小值。这是 Fe－6.5Si 零磁致伸缩合金附近的软磁性能的特点。

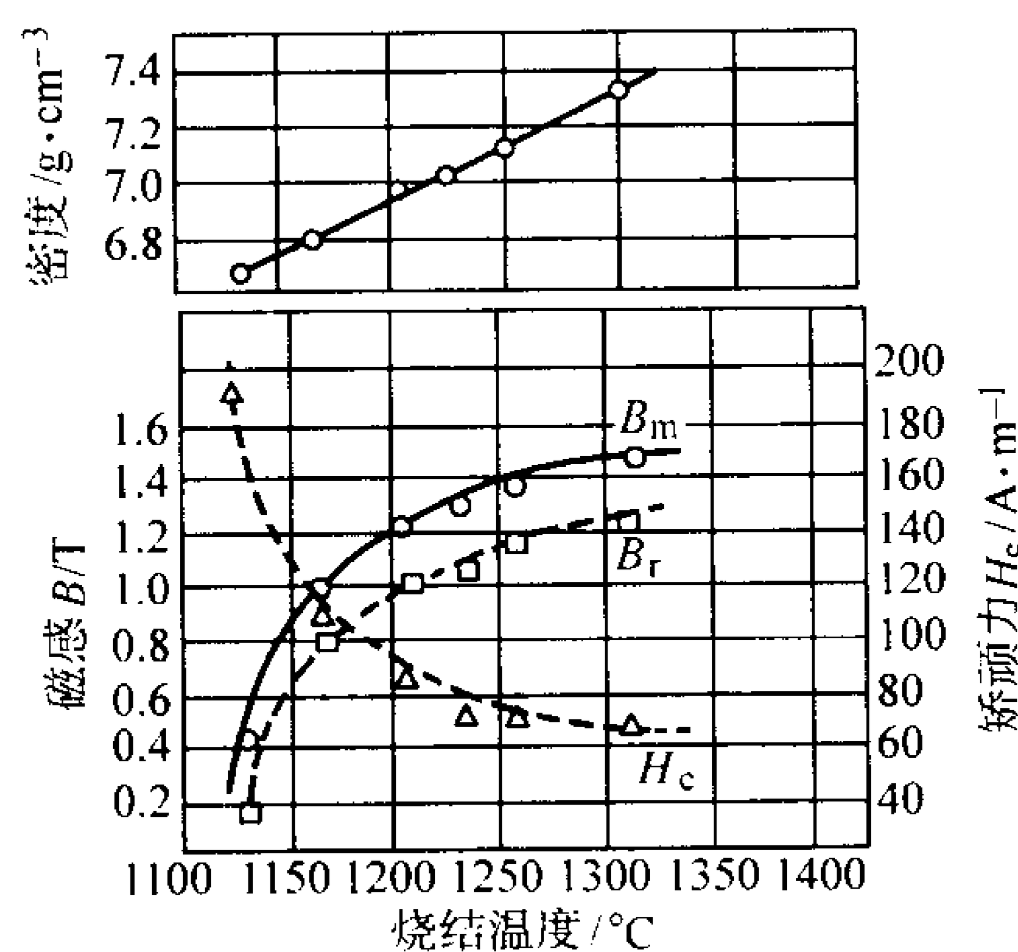


图 7.6-47　Fe－3%Si 合金的磁特性随烧结温度的变化（在分解氨中）

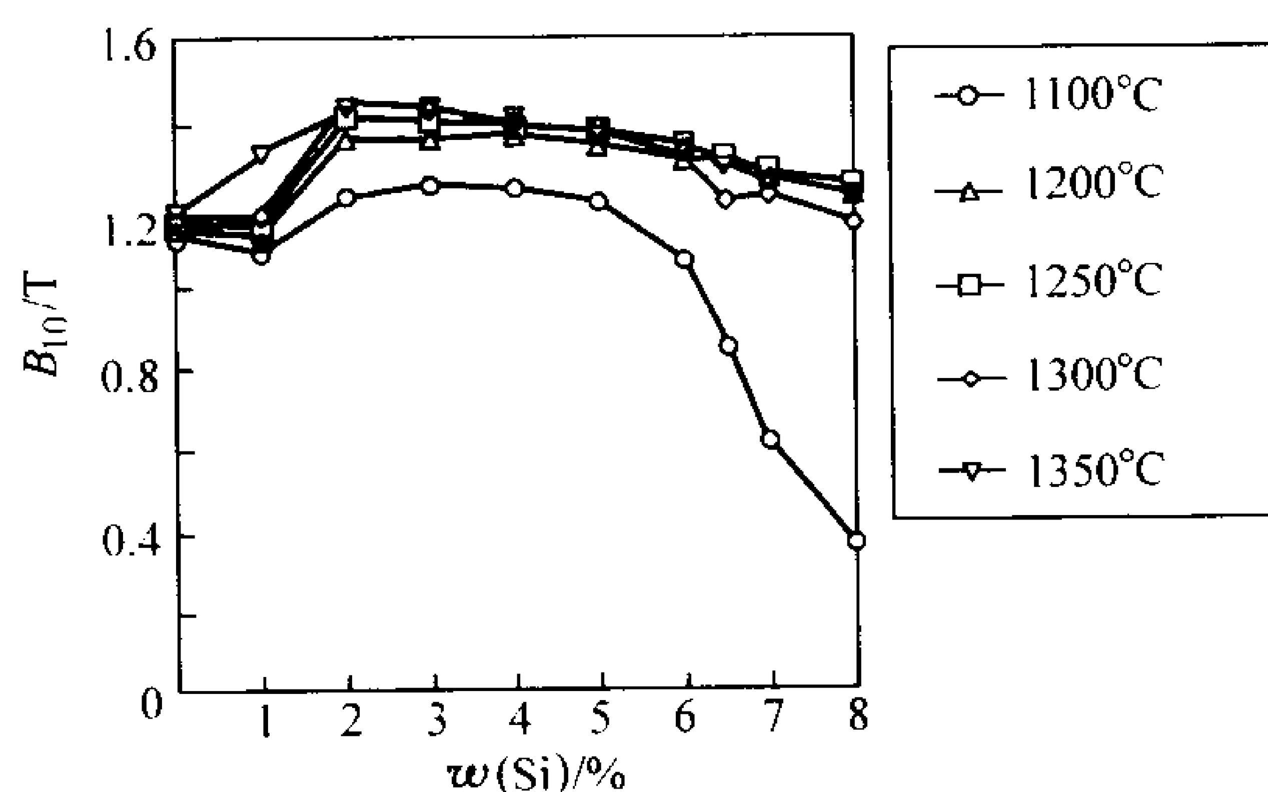


图 7.6-48　Fe－Si 合金的磁感 B_{10}（≈B_s）随 Si 含量和烧结温度的变化

4）铁素体不锈钢　铁素体不锈钢主要用于要求工作温度高、耐蚀性好的一些直流磁性零部件。耐蚀性的提高往往是以牺牲磁特性为代价的，因为耐蚀性好的铁素体不锈钢含有较高量的 Cr 等元素，而磁感又取决于合金中的 Fe 的含量，所以铁素体不锈钢的磁感比铁或铁－磷合金低。目前市场上出售的 4 种铁素体不锈钢（409L、410L、434L 和 430L）可以用于磁性器件。410L 粉末的公称 Cr 含量为 12%（质量分数），434L 粉末含有 17%（质量分数）Cr 和 2%（质量分数）Mo，后者更耐腐蚀，但更昂贵。

绝大多数的不锈钢粉末通常用水雾化方法生产，只有用金属注射成形工艺制造的零件使用气雾化粉末。由于铬在铁基体中的固溶强化，粉末颗粒比铁粉硬，压缩性受到影响，因而烧结密度一般小于 7.2 g/cm³。较低的密度导致较低的磁感。为了提高磁特性，往往采用≥1 260℃的温度在真空或氢气中烧结至少 1 h。这样的高温烧结不但增加成本还导致至少 1%的收缩，因而不容易控制尺寸。因此，一些零部件制造厂宁愿牺牲磁特性和耐蚀性而采取较低温度的烧结工艺。

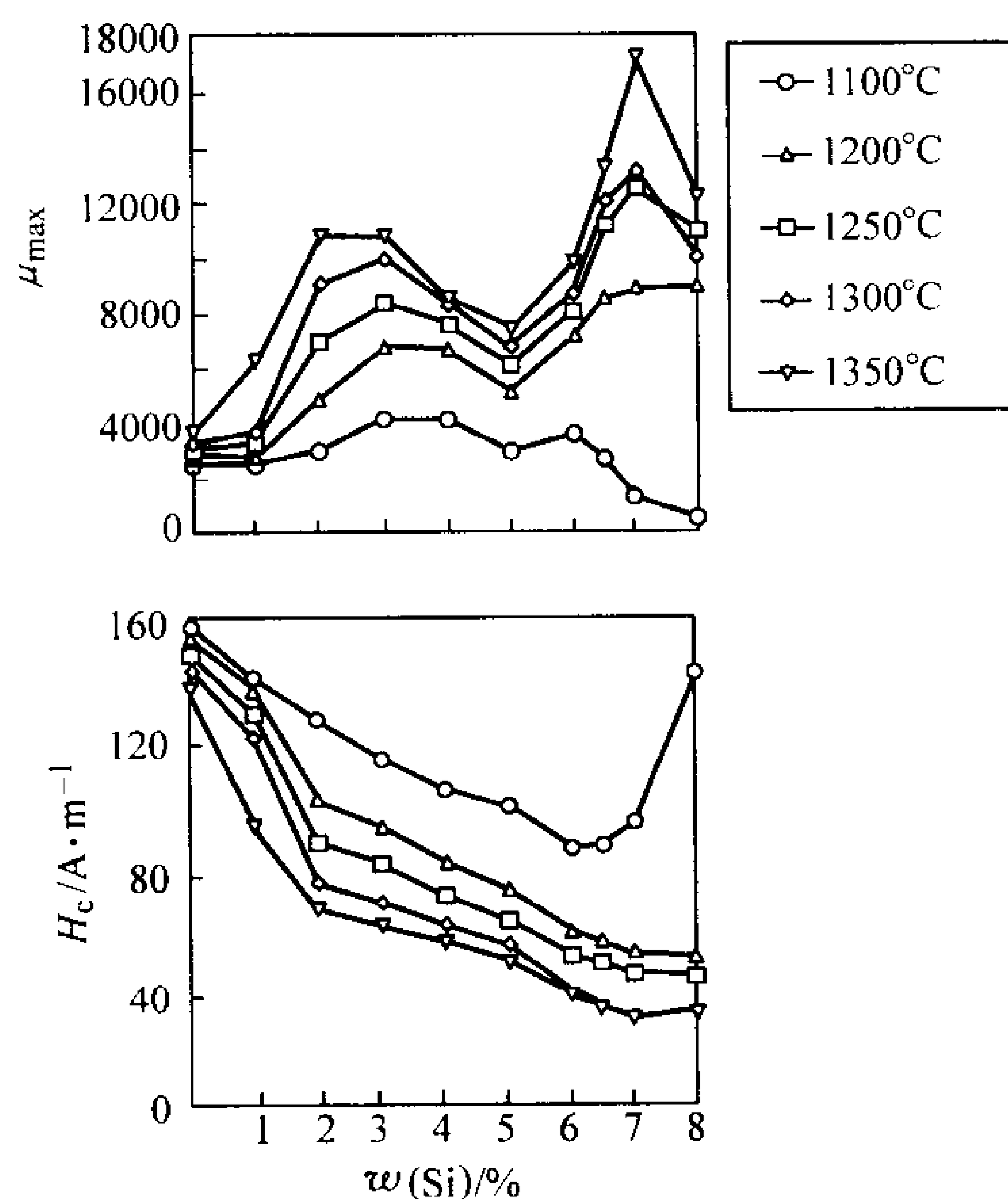


图 7.6-49　Fe－Si 合金的 μ_{max}和 H_c 随 Si 含量和烧结温度的变化

添加有 0.6%（Fe－26.6%P）合金和添加有 0.8%（Fe－26.6%P）合金的 12.5Cr－Fe 磁性合金，其直流和交流磁特性在进行 1 200℃×1 h 烧结的情况下，性能改善最显著。图 7.6-50 示出于 1 200℃烧结添加 0.6Fe－P（Fe－26.60%P）的 12.5Cr－Fe 合金的直流和交流比磁导率 μ_a（外加磁场为 240 A/m和 400 A/m）随烧结时间的变化。图 7.6-51 示出于 1 200℃烧结添加 0.8Fe－P（Fe－26.6%P）的 12.5Cr－Fe 合金的直流和交流比磁导率 μ_a（外加磁场为 240 A/m 和 400 A/m）随烧结时间的变化。烧结时间超过 60 min，得到高的 μ_a。

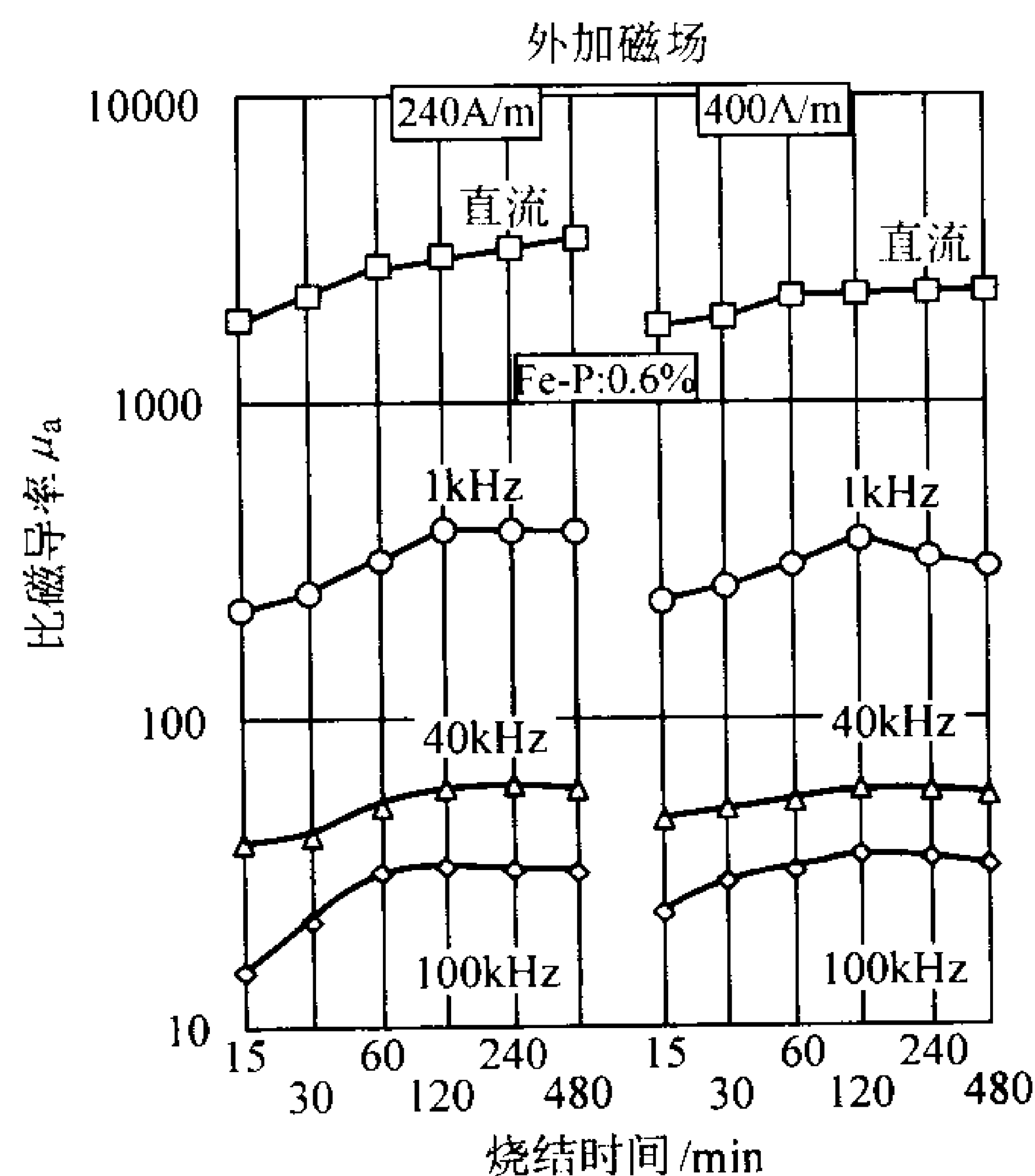


图 7.6-50　于 1 200℃烧结添加 0.6Fe－P 的 12.5Cr－Fe 合金的比磁导率 μ_a 随烧结时间的变化

添加 Fe－P 粉末的烧结 18Cr－2Mo－2Si－Fe 合金的直流和交流磁特性也得到改善。P 含量为 0.15%时，直流磁特性的改善最明显；P 含量为 0.20%时，交流磁特性的改善最明显，如图 7.6-52 所示。图 7.6-53 示出于 1 200℃烧结的含有 0.15%P 的 18Cr－2Mo－2Si－Fe 磁性合金的比磁导率随烧结时间的变化。图 7.6-54 示出于 1 200℃烧结的含有 0.20%P 的 18Cr－2Mo－2Si－Fe 磁性合金的比磁导率 μ_a 随烧结时间的变化。

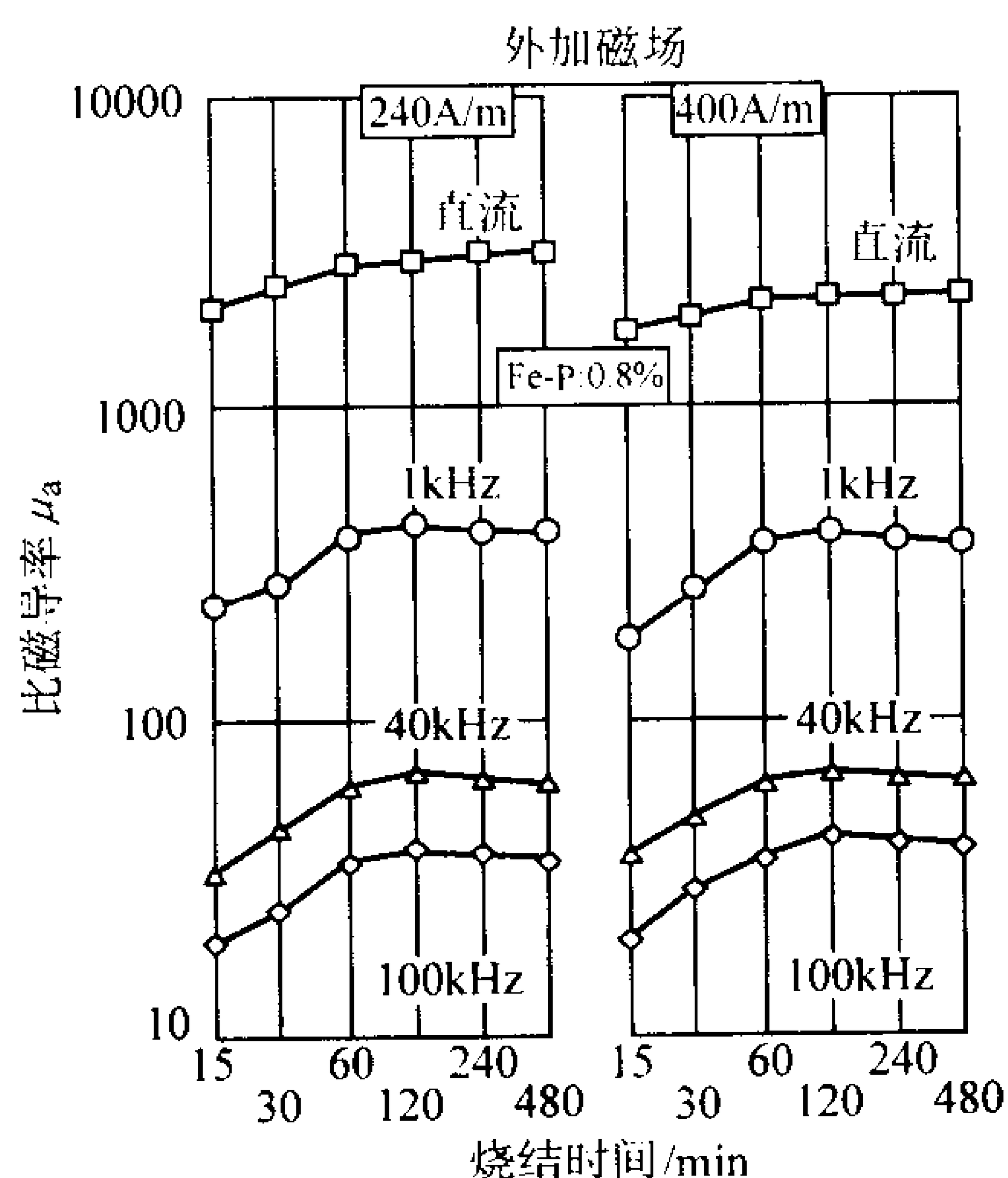


图 7.6-51　于 1 200℃烧结添加 0.8Fe－P 的 12.5Cr－Fe 合金的比磁导率 μ_a 随烧结时间的变化

5）50Ni－50Fe 合金　含有 50%（质量分数）Ni 的 Ni－Fe 合金具有高磁导率、高的饱和磁感和低的矫顽力。表 7.6-26 示出 50Ni－50Fe 粉末冶金软磁合金的特性。表中磁特性在磁场 H = 1 990 A/m和 1 194 A/m 下测得的。密度为 6.80 g/cm^3、7.10 g/cm^3 和 7.50 g/cm^3 时的电阻率分别为 78 $\mu\Omega\cdot$cm、69 $\mu\Omega\cdot$cm 和 60 $\mu\Omega\cdot$cm。该类合金具有优异的软磁特性，多用于要求磁感对磁化场显示出快速响应的一些磁性器件。但由于其价格昂贵，通常不用于一般器件。

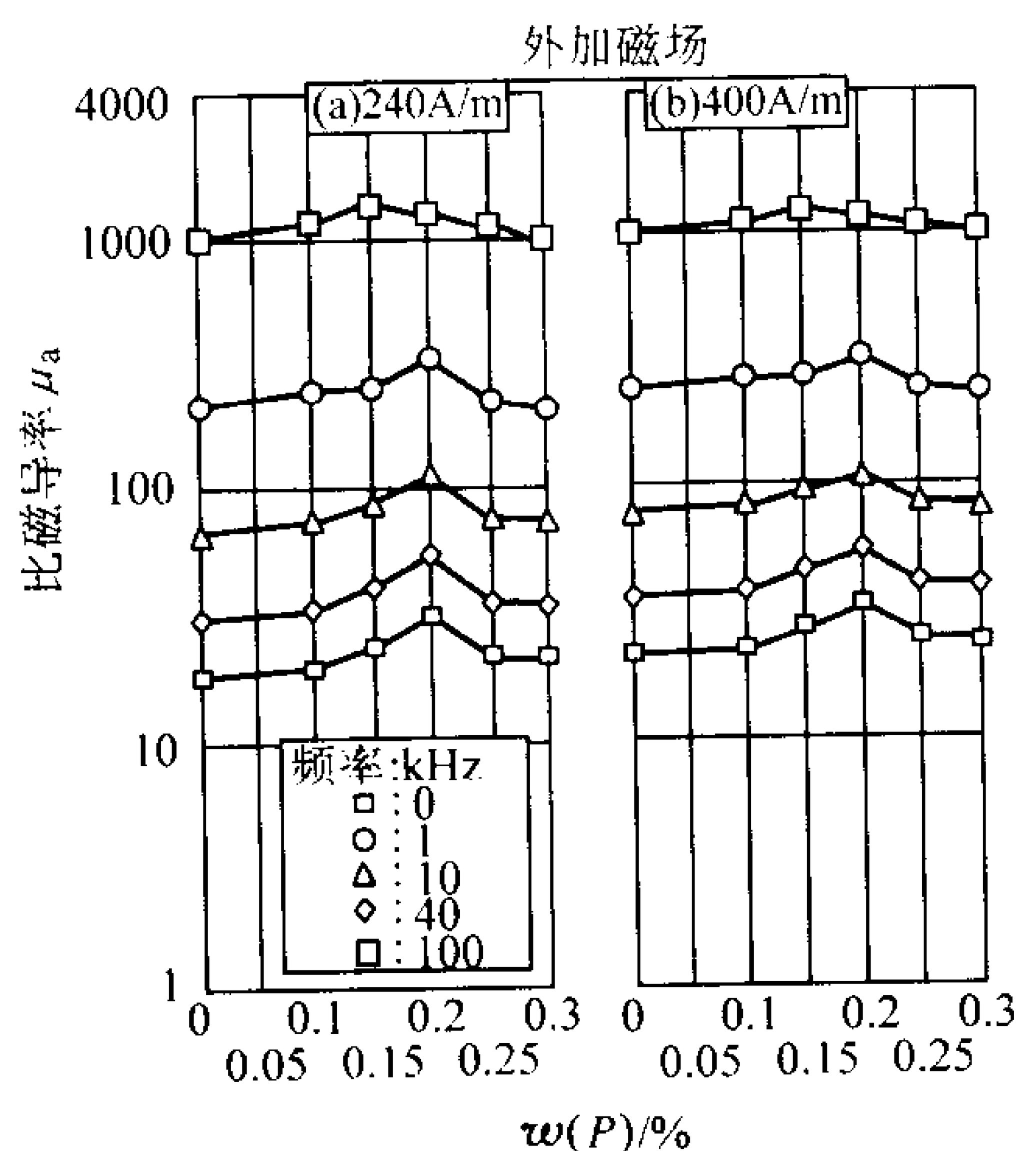


图 7.6-52　添加 Fe－P 粉末的烧结 18Cr－2Mo－2Si－Fe 合金于 1 200℃烧结 1 h 的比磁导率 μ_a 随 P 含量的变化

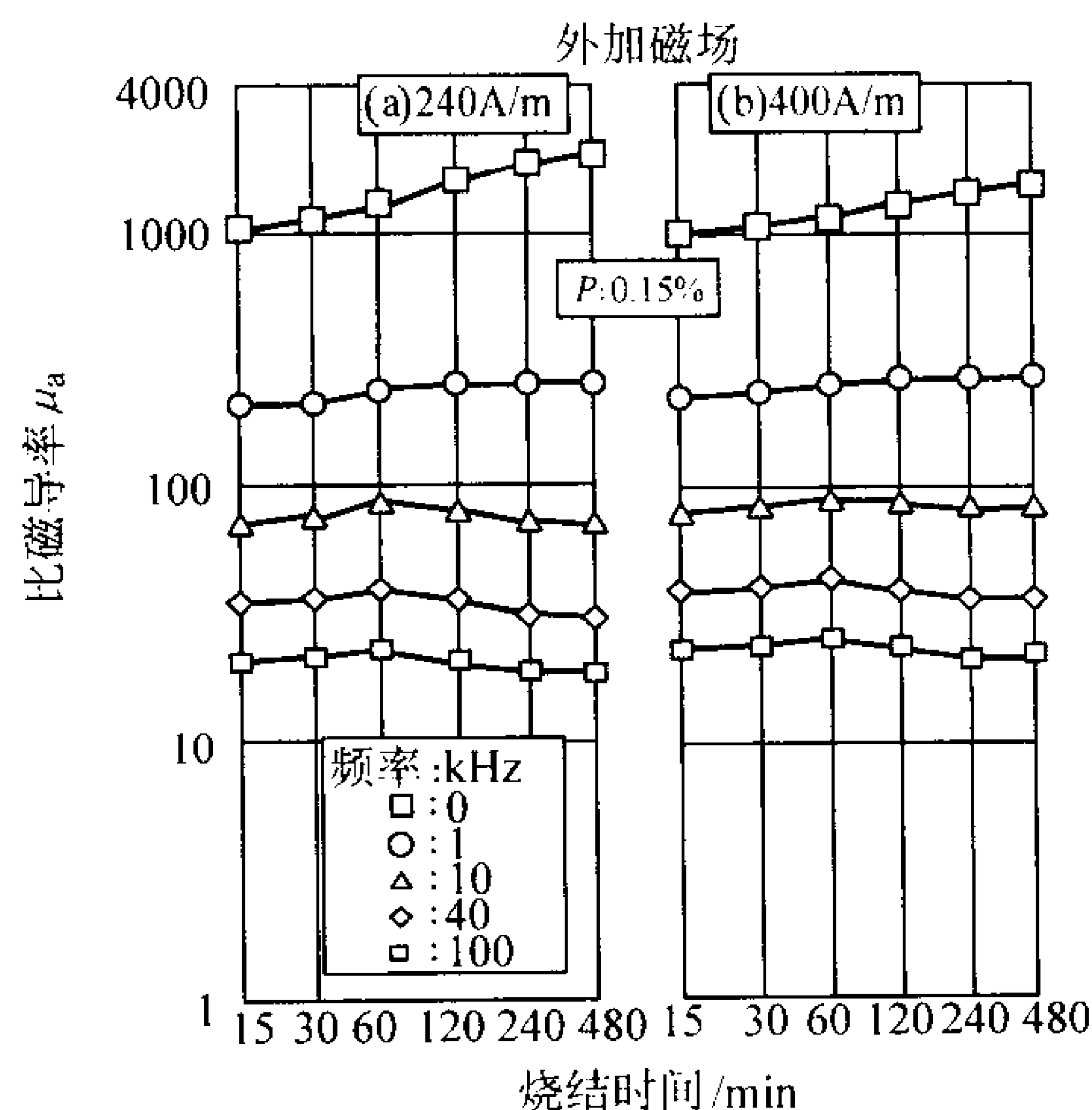


图 7.6-53　于 1 200℃烧结含有 0.15%P 的 18Cr－2Mo－2Si－Fe 合金的比磁导率 μ_a 随烧结时间的变化

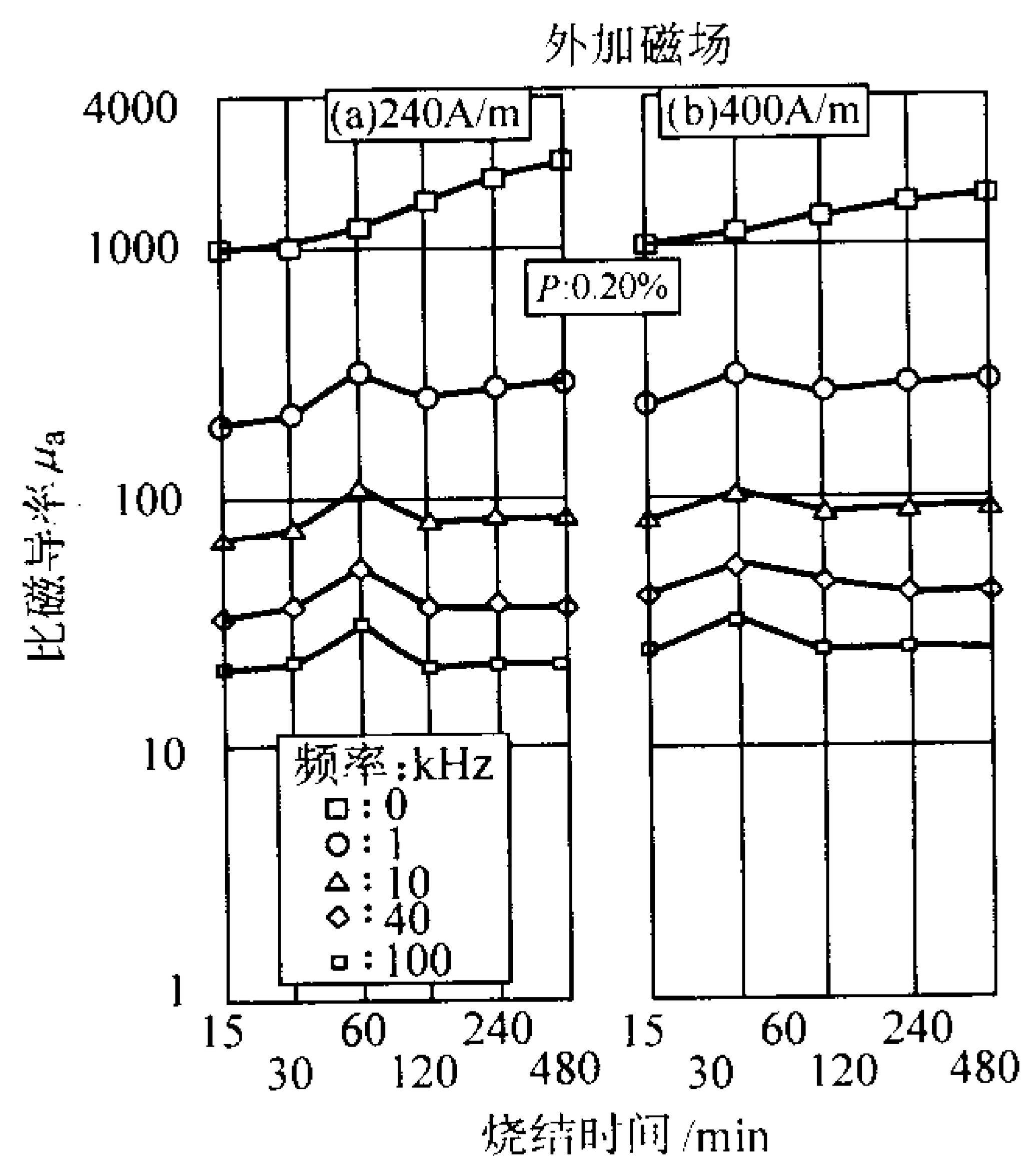


图 7.6-54　于 1 200℃烧结含有 0.20%P 的 18Cr－2Mo－2Si－Fe 合金的比磁导率 μ_a 随烧结时间的变化

表 7.6-26　50Ni－50Fe 粉末冶金软磁合金的特性

H/A·m^{-1}	烧　结	密度 /g·cm^{-3}	B_m/T	B_r/T	相对磁导率	H_c/A·m^{-1}
1 990	分解氨中，1 260℃，45 min	6.80 7.10 7.50	0.93 1.09 1.27	0.71 0.80 0.94	— — 21 000	20.7 19.9 19.1
1 990	真空中，1 260℃	7.40	1.08	0.86	10 600	23.9
1 194	真空中，1 246℃，2 h	7.30	1.12	0.70	—	23.9

要得到良好的结构敏感磁特性，通常该类合金需要在真空或氢气中进行至少 1 h 的高温（≥1 260℃）烧结。这样，在烧结态的相对最大磁导率可达 10 000、H_C 低至15 A/m。另外，这类合金对热处理很敏感，如果进行适当的退火处

理，相对最大磁导率可增至21 000，但 H_C 不变。

6) Fe-Si-Al（Sendust）合金　Fe-Si-Al合金，尤其是典型成分为9.6Si-5.4Al-余Fe的Sendust合金具有相当高的饱和磁感、电阻率、低的矫顽力以及可以与Ni-Fe坡莫合金相匹敌的磁导率。该合金极脆，塑性加工困难。最近，用喷雾干燥法粒化的粉末烧结Sendust合金显示出优异的软磁特性。

烧结Sendust合金的制造工序为：气雾化的Sendust合金粉末→黏结剂（聚乙烯醇）+水→浆料→喷雾干燥→压制→去黏结剂→烧结（氢气中，1 250℃×3 h）→退火。其直流磁特性示于表7.6-27。

表7.6-27　Sendust合金的直流磁特性

粉末	聚合物（质量分数）/%	相对密度/%	μ_i	μ_{max}	H_C/A·m^{-1}	B_r/T	B_{80}/T①
0.1%（质量分数）石蜡	0.1	99.1	21 200	46 800	4.30	0.36	1.02
	0.3	99.0	17 200	53 600	5.89	0.56	1.06
	0.5	99.4	16 000	52 800	5.49	0.50	1.05
0.2%（质量分数）石蜡	0.1	99.0	16 000	49 600	5.89	0.54	1.06
	0.3	98.3	20 000	37 000	3.98	0.57	1.03
	0.5	99.1	16 000	45 400	5.81	0.44	1.00

① B_{80}为磁化场 H=80 A/m时的磁感。

利用火花等离子体烧结（一种类似于热压的压缩烧结）可以得到高性能的超Sendust合金（86.5Fe-6Si-4Al-3.5Ni）和 $MgFe_2O_4$ 的致密（98.6%理论密度）复合软磁材料。使用 N_2 气雾化的超Sendust合金粉末，合金粉末与 $MgFe_2O_4$ 粉末的体积百分比为75:25。火花等离子体烧结条件为：850℃、130 MPa、5 min。所得烧结体：B_S = 1.2 T、电阻率 ρ = 100 Ω·cm、1 kHz时的磁导率 μ = 1 000。

(2) 金属注射成形（MIM）材料

金属注射成形（MIM）是新近推出的制造几何形状复杂零件的一种工艺。MIM材料区别于常规烧结材料在于，烧结前合金粉末与聚合物等黏结剂混合，形成混合物的原料在一定温度、压力下注射到所需零件形状的模腔内，然后加热成形，在烧结前去除聚合物等黏结剂，有一些工艺技术则用一种溶剂排除黏结剂。

金属注射成形件通常采用气雾化粉末，因为这种粉末比较纯和比较细。选择羰基法制取的铁粉和镍粉的也比较多。气雾化粉末和羰基粉末的价格都远高于水雾化粉末。利用纯的气雾化细粉（10 μm）制造磁性零件要进行高温烧结以得到接近理论密度的密度和接近磁饱和的磁感。利用MIM工艺可以制造各种软磁合金件。表7.6-28示出一些MIM合金的磁性数据。

表7.6-28　MIM合金的磁性数据

合　金	密度/g·cm^{-3}	相对密度/%	B_m/T	B_r/T	H_C/A·m^{-1}
Fe-2%Ni，1 316℃	7.670	97	1.51	1.29	82
Fe-50%Ni，1 316℃	7.660	94	1.27	0.42	16
Fe-3%Si，1 316℃	7.550	98	1.50	1.21	45
然后 H_2 气退火	7.550	98	1.47	1.14	47
Fe-3%Si，1 232℃	7.540	98	1.44	0.62	60
Fe-6%Si，1 316℃	7.540	99	1.32	1.12	46
然后 H_2 气退火	7.410	98	1.37	1.22	46
Fe，1 371℃，分解氨	7.600	97	1.53	1.37	294
Fe，1 371℃，分解氨	7.550	96	1.55	1.34	183
Fe-3%Si，1 371℃，分解氨	7.550	98	1.45	1.07	57
Fe-3%Si，1 371℃，分解氨	7.550	98	1.50	1.21	51
Fe-6%Si，1 371℃，分解氨	7.420	99	1.37	1.21	40
Fe-50%Ni，1 371℃，分解氨	7.660	93	1.27	0.42	16
430L不锈钢，1 371℃，真空	7.400	95	1.15	0.54	202

MIM合金使用的粉末类型、烧结条件等都会影响到软磁特性。图7.6-55示出用预合金化粉末和混合的元素粉末制作的MIM Fe-50%Ni合金的磁特性随烧结温度的变化（氢气氛中烧结）。预合金化的粉末是气雾化的平均粒度为14.2 μm的Fe-50%Ni合金粉末。混合的元素粉末是羰基Fe粉（平均粒度为4.5 μm）和水雾化Ni粉（平均粒度为5.6 μm）的混合粉末。

图7.6-56示出用气雾化粉末（平均粒度为12.7 μm）制作的MIM Sendust合金的磁特性随烧结温度和气氛的变化。图7.6-57示出用气雾化粉末制作的MIM Sendust合金在烧结前进行加热以去除黏结剂等的连续工艺和常规工艺对磁特性的影响。连续工艺和常规工艺的加热条件示于图7.6-58。

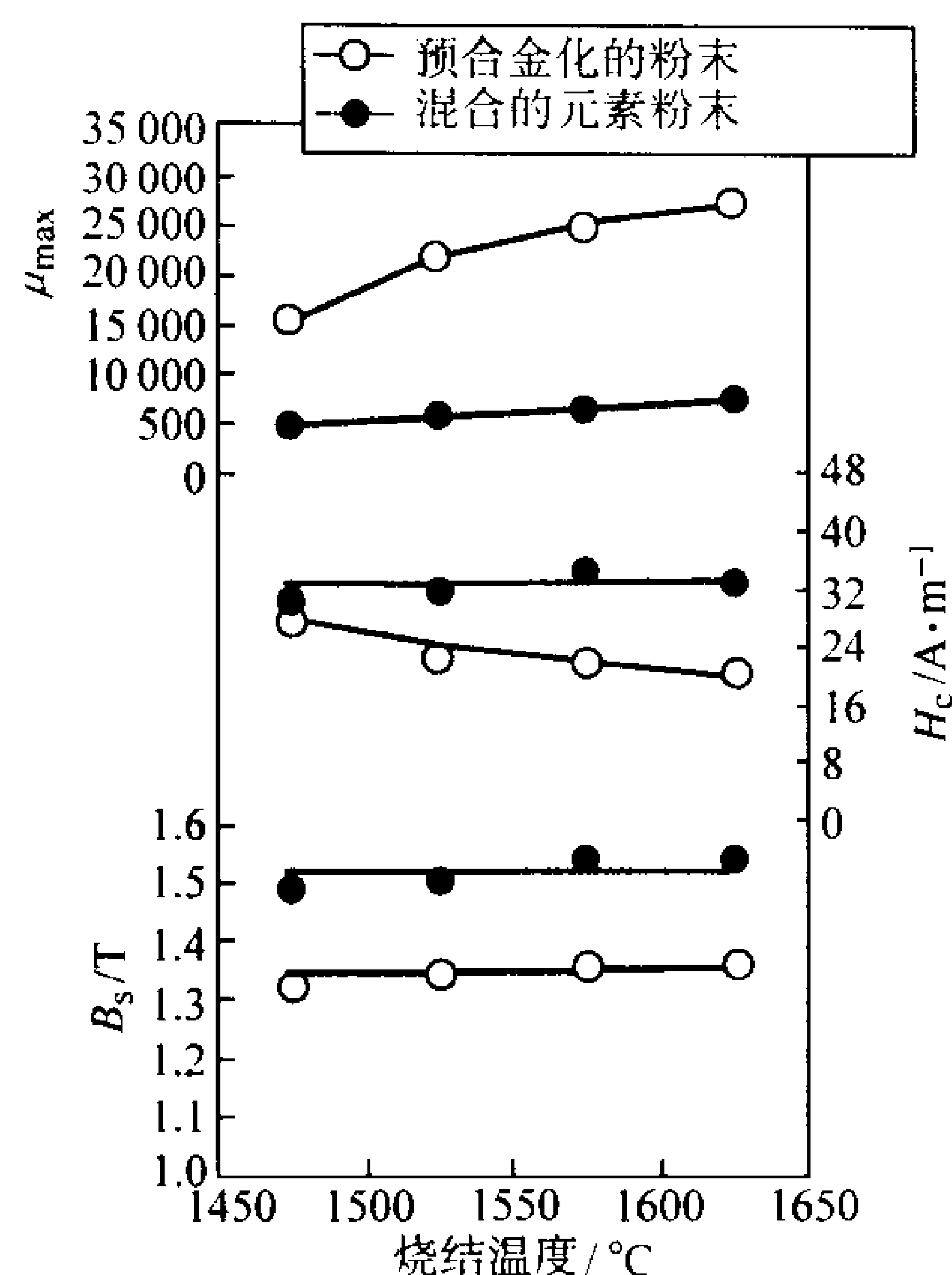


图 7.6-55 烧结温度对 MIM Fe-50%Ni 合金磁特性的影响

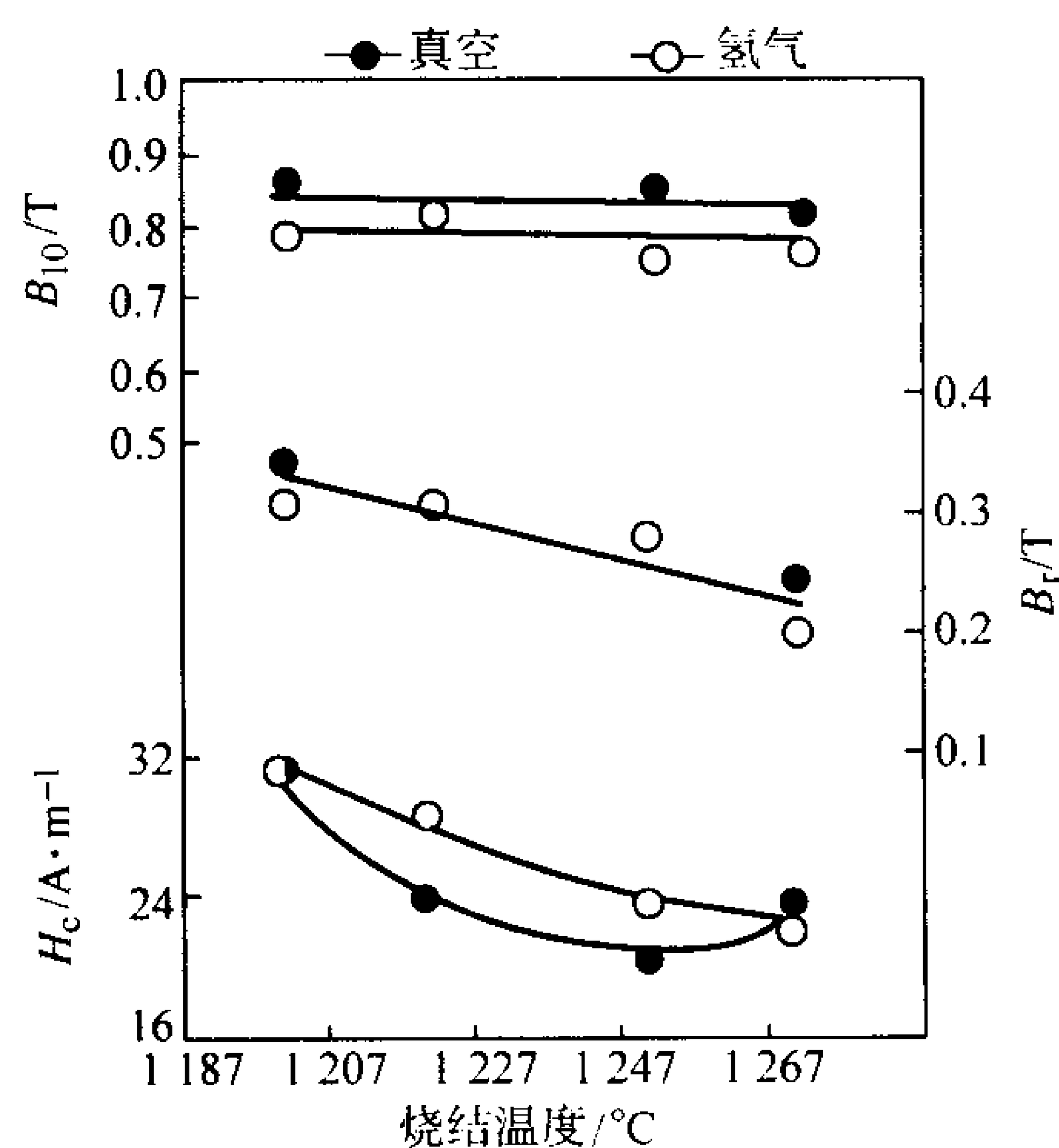


图 7.6-56 用气雾化粉末制作的 MIM Sendust 合金的磁特性随烧结温度和气氛的变化

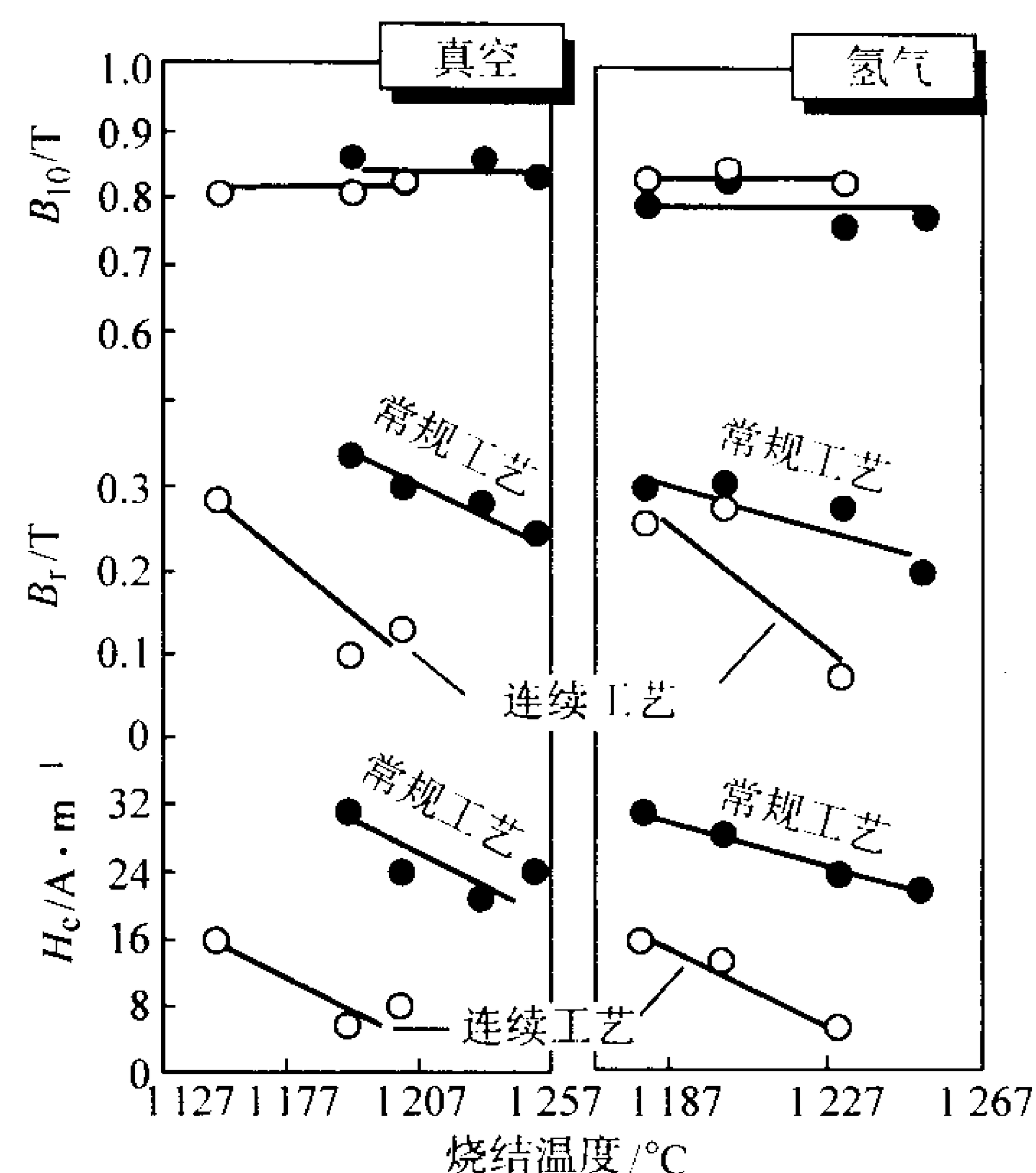


图 7.6-57 用气雾化粉末制作的 MIM Sendust 合金的磁特性随烧结前去除黏结剂工艺的变化

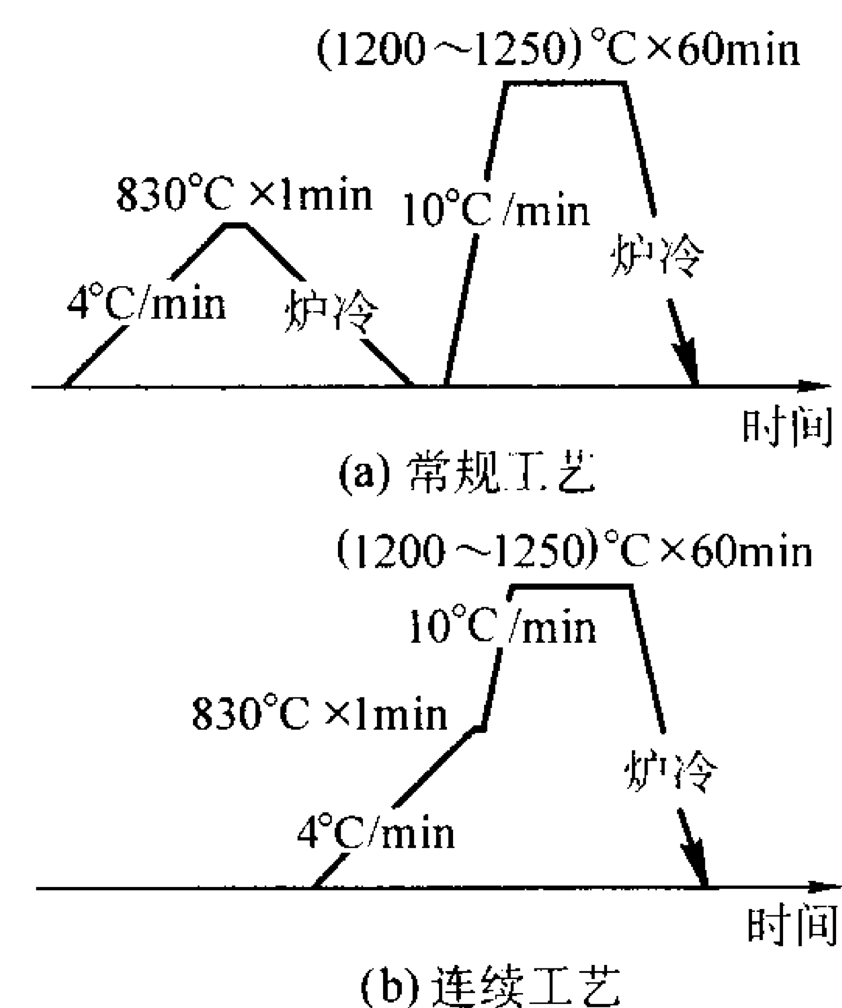


图 7.6-58 烧结和烧结前热处理的加热条件

2.2 压粉磁芯（软磁复合材料）

压粉磁芯（或称磁粉芯）由软磁合金粉末和作为绝缘体的黏结剂组成，是一种软磁复合材料。一般用于 kHz～MHz 范围的高频交流器件（例如电源变压器、音频变压器、交流和射频滤波电感元件）、宽带射频变压器、窄带射频变压器以及阻尼网络器件等。压粉磁芯用于产生尽可能高的磁通，因此磁感 B 应尽量高，磁导率也应当高。在高频下涡流损耗须小，所以用于压粉磁芯的软磁粉末颗粒应尽可能细且每个颗粒都要缘绝。涡流损耗公式 $W_E = kf^2 1B^2 t^2/\rho$。式中，f 为频率；B 为磁通密度；t 为厚度，ρ 为电阻率；k 为常数。通常，粉末颗粒由绝缘剂（兼黏结剂）包覆后进行压制成形（温压或冷压），以较高压力压制成高密度的磁芯而不破坏绝缘涂层。为了消除应力，也可以进行低温（600℃）退火。早期应用的压粉磁芯有所谓的粉芯（Dustcore）和鳞片粉芯（Flake-dustcore）。其组成及在 $B = 0.002$ T 时的磁导率 μ 示于表 7.6-29。鳞片磁芯用的粉末是将粉末加热轧成厚度为 0.025 4 mm 的鳞片。

表 7.6-29 压粉磁芯的特性

种类	组 成	$\mu(B=0.002\ \text{T})$	S/%①	备注
粉芯	羰基 Fe	58	2.0	Siemafer
	羰基 Fe	13	0.3	Sirufer
	Sendust	73	—	
	80Ni-Fe	100	—	80-Permalloy
	2Mo-81Ni-Fe	125	0.25	2-81Mo-Permalloy
	2Mo-81Ni-Fe	60	0.20	
	2Mo-81Ni-Fe	26	0.15	
鳞片粉芯	Sendust	230	—	Flakenol
	Sendust	204	—	Flakenol
	Fe	150	—	British
	Fe	250	—	British

① S 指不稳定性。

近年来，由于粉末冶金工艺的不断发展以及新型软磁合金研发的进展，在压粉磁芯方面也推出了一些新产品，或正在研发一些新产品。在高磁饱和磁粉芯、高频应用的磁粉芯方面已取得优异结果。

1）铁粉磁粉芯　铁粉磁粉芯用的铁粉类型会影响磁粉芯的性能。例如，还原铁粉的磁粉芯的起始磁导率 μ_i/μ_0（μ_0 为真空磁导率）比水雾化铁粉的磁粉芯高，如图7.6-59所示。铁粉的压制行为表明，还原铁粉颗粒比水雾化铁粉颗粒更易发生变形，并平行于磁通方向伸长。这种伸长的颗粒形状降低还原铁粉的磁粉芯的有效退磁因子，从而起始磁导率得到改善。

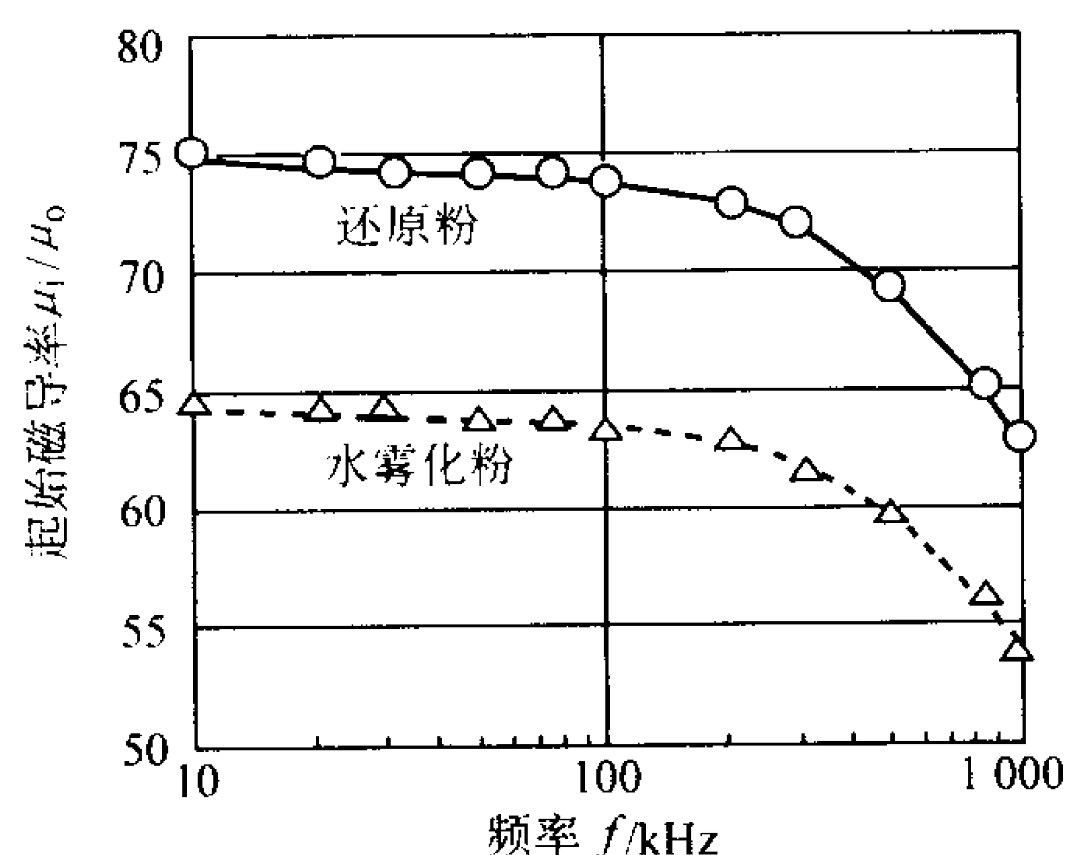


图7.6-59　铁粉磁粉芯的起始磁导率随频率的变化

对于用树脂绝缘的铁粉制作的磁粉芯，在绝缘材料中添加合适的界面活化剂和防锈剂，可以得到电阻率高达5 Ω·m的磁粉芯。这种磁粉芯在适当的退火条件下可以得到低的铁损。虽然退火工艺会降低电阻率，但电阻率仍可保持在0.01 Ω·m以上，因而铁损仍可维持在低水平。铁损 $W = W_h + W_e = k_1 B^{1.6} f + \frac{k_2 B^2 t^2 f^2}{\rho}$。式中，$W_h$ 为磁滞损耗；W_e 为涡流损耗；k_1 和 k_2 为系数；f 为频率；B 为励磁磁通密度，ρ 为电阻率；t 为材料的厚度。显然，涡流损耗 W_e 按频率 f 的二次方增加。提高磁粉芯的电阻率便可抑制涡流损耗而得到低的铁损。图7.2-60示出用绝缘的水雾化铁粉（粒径小于106 μm）制作的磁粉芯在 $B = 0.05$ T、$f = 15$ kHz时的铁损 $W_{0.05\,T/15\,kHz}$ 与电阻率的关系。电阻率大于0.01 Ω·m时可得到低的铁损。

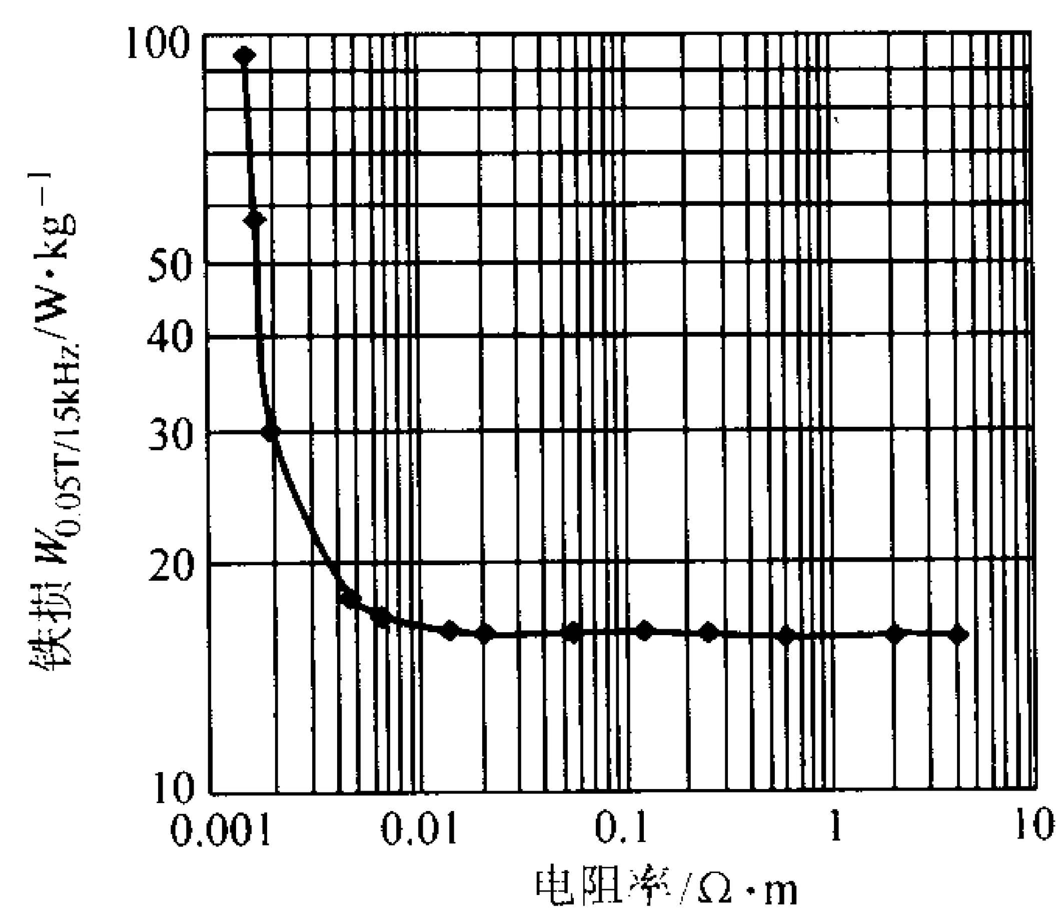


图7.6-60　磁粉芯的铁损与电阻率的关系

温压涂氧化物或未涂氧化物的涂有聚合物的高纯度Fe粉所形成的磁粉芯在中高频下应用（如特殊电动机和变压器）具有优异的特性。这种涂有聚合物铁粉的温压压制体具有大约100 MPa的强度，在任意的低温热处理后（315℃ × 1 h）可达≈240 MPa。表7.6-30示出3个牌号温压绝缘铁粉的磁粉芯（Ancorsteel SC120、SC100和TC80）特性。Ancorsteel SC 120在低频时具有最高的磁导率，Ancorsteel TC80（较细的颗粒度，涂氧化物和再涂聚合物）适用于高频器件（具有极小的涡流损耗）。图7.6-61示出温压绝缘铁粉的磁粉芯在0.001 T时的磁导率随频率的变化。图7.6-62示出温压绝缘铁粉的磁粉芯和3%Si－Fe叠片（片厚0.2 mm）铁芯的铁损随频率的变化。可以看出，在较高频率下温压绝缘铁粉的磁粉芯的铁损比3%Si－Fe叠片铁芯低。而且，在一定频率范围内恒定的磁导率也有利于某些磁性器件的设计，例如在某些电动机中这种磁粉芯有望取代3%Si－Fe叠片铁芯。

表7.6-30　3种牌号的温压绝缘铁粉的磁粉芯特性

Ancorsteel 材料	聚合物涂层（质量分数）/%	氧化物涂层	密度/g·cm^{-3}	μ_{max}	H_C/A·m^{-1}	B_{40}/T①
SC120	0.6	无	7.45	425	376	1.12
SC100	0.75	无	7.4	400	384	1.09
TC80	0.75	有	7.2	210	376	0.77

① B_{40} 为磁化场 $H = 3\,200$ A/m时的磁感。

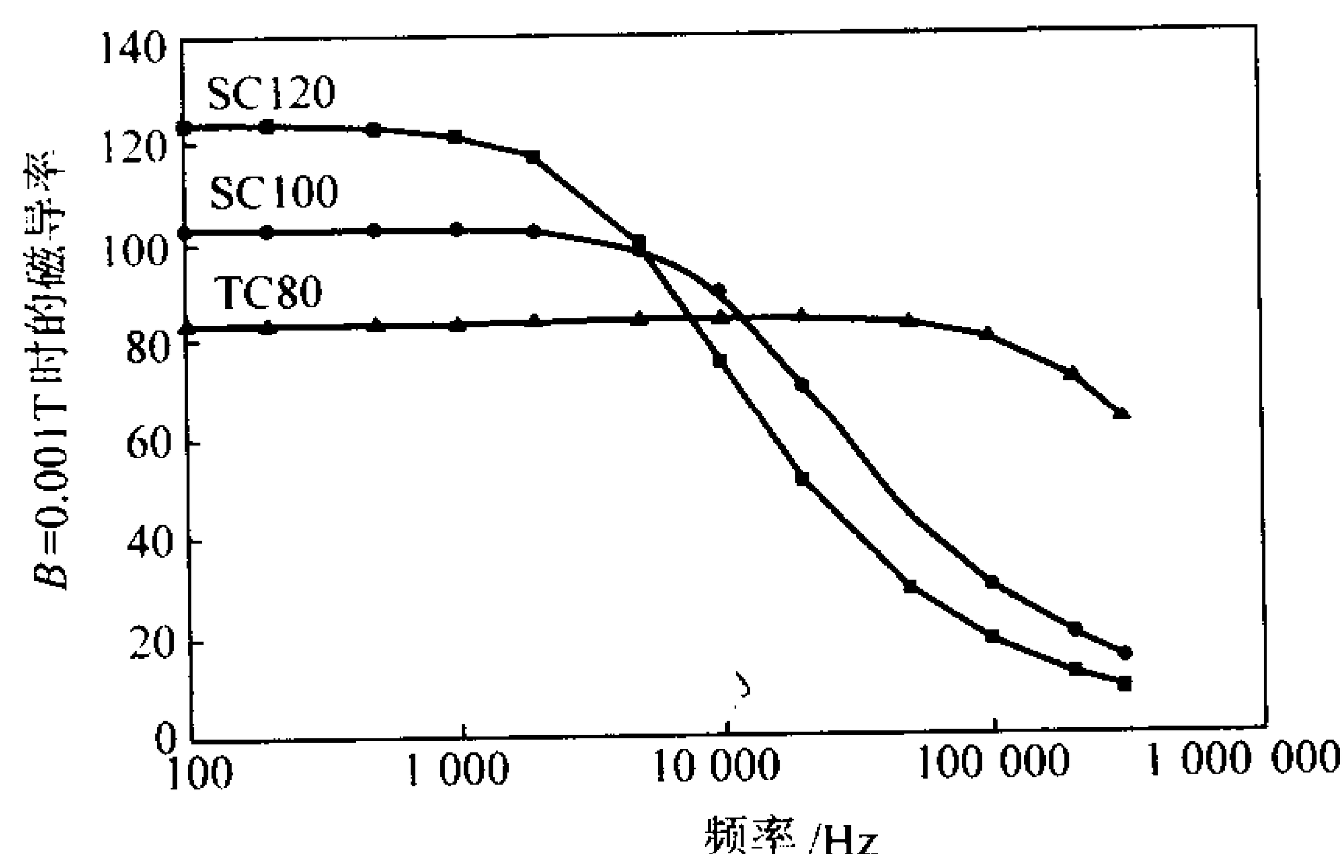


图7.6-61　温压绝缘铁粉磁粉芯的磁导率（$B = 0.001$ T时）随频率的变化

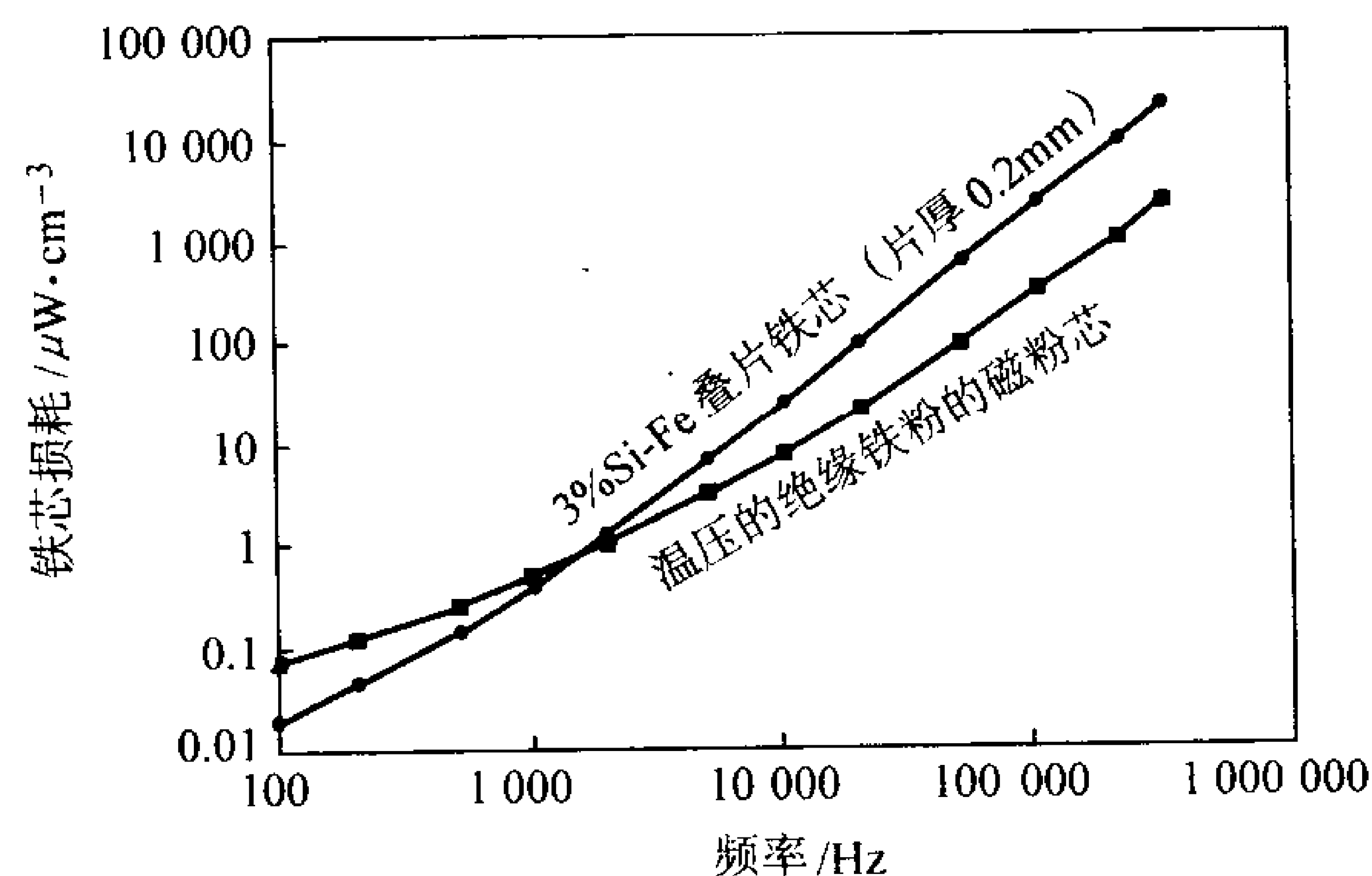


图7.6-62　温压绝缘铁粉的磁粉芯和3%Si－Fe叠片铁芯的铁损随频率变化的比较

对于一些磁性器件在磁粉芯强度方面要求不太严格的情况下，可以采用含有润滑绝缘材料的磁粉芯，这样可以在常规的室温下压制。表 7.6-31 示出新开发的室温压制的绝缘铁粉磁粉芯 Ancorperm 系列的特性。Ancorperm100 和 Ancorperm 500 代表相当于 Ancorsteel TC 80 和 AncorsteelSC120 的产品。进一步的研发表明，利用有专利权的绝缘化合物可以得到在低频时（例如 60 Hz）低的铁损。使用这种绝缘化合物的压粉磁芯可以于 650℃进行退火处理以消耗在压制过程中冷加工的影响。可以退火的绝缘粉末的磁粉芯在 $f = 60$ Hz、$B = 1$ T 时的铁损约为 6.6 W/kg，和叠片硅钢的铁损相当。

表 7.6-31　Ancorperm 系列绝缘铁粉压粉磁芯的特性

材料	密度/$g \cdot cm^{-3}$	μ_{max}	$H_C/A \cdot m^{-1}$	B_{40}/T①
Ancoperm 100	6.58	75	248	0.30
Ancoperm 500HS	7.21	235	368	0.81
Ancoperm 500LS	7.22	426	264	1.06

① B_{40}为磁化场 $H = 3\ 200$ A/m 时的磁感。

有些应用要求磁粉芯具有高的磁通密度和强度。提高磁粉芯密度可改善这些特性。利用所谓的模壁润滑的温压技术可以得到高密度。这种成形工艺使用不添加树脂的绝缘铁粉（市场上出售的有绝缘涂层的铁粉 Somaloy 500）。其工艺流程为：预制的粉末（Somaloy 500）→压制（使用模壁润滑的温压，润滑剂为硬脂酸锂，温度：150℃，压力：392 ~ 1 960 MPa）→热处理（大气中，400℃ × 1.8 ks）→磁粉芯。

压坯密度对磁感和磁滞损耗的影响分别示于图 7.6-63 和图 7.6-64。压制后的热处理可以提高磁感和降低磁滞损耗，也降低电阻率，但提高抗弯强度。以 1 176 MPa 的压力压制和于 400℃ 热处理的磁粉芯的特性如下：密度为 7.77 g/cm^3、$\mu_{max} = 1\ 000$、B_{2k}（$H = 2$ kA/m 时的磁感）= 1.41 T、B_{5k}（$H = 5$ kA/m 时的磁感）= 1.61 T、B_{10k}（$H = 10$ kA/m 时的磁感）= 1.80 T、$_BH_c = 300$ A/m、电阻率 = 4 $\mu\Omega \cdot m$、抗弯强度 = 210 MPa、弯曲疲劳强度最大应力 = 150 MPa；在 $B = 1T$、$f = 400$ Hz 的情况下，铁损 = 900 kW/m^3、磁滞损耗 = 350 kW/m^3、涡流损耗 = 550 kW/m^3。

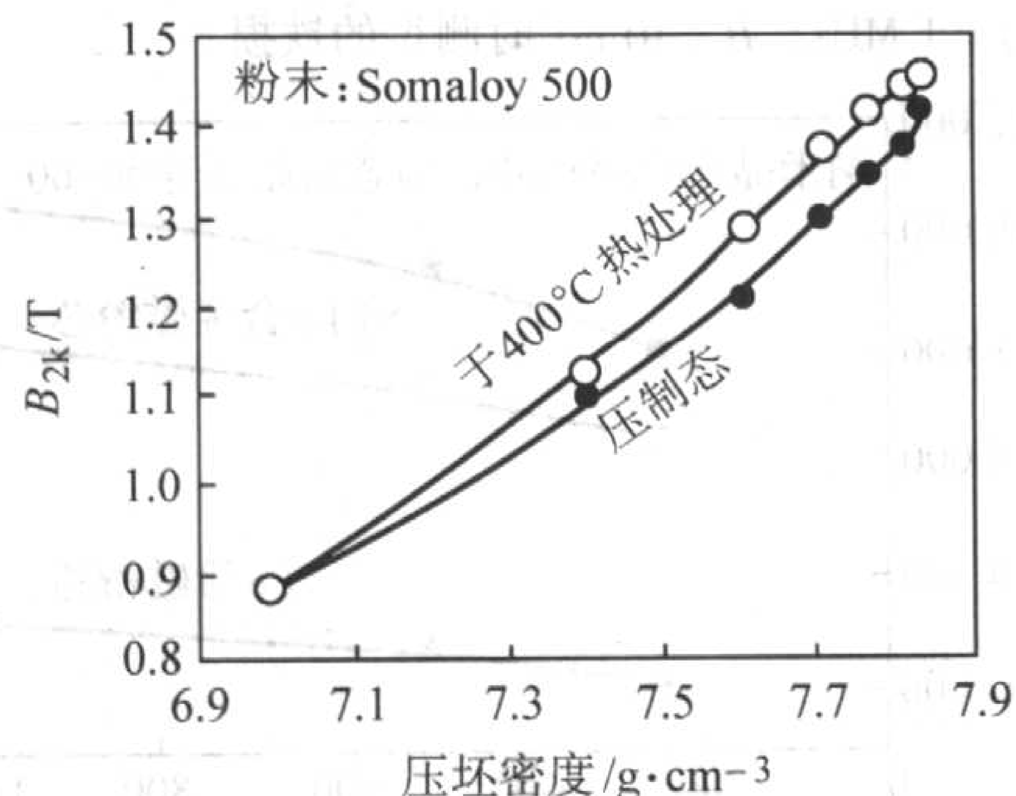


图 7.6-63　高密度磁粉芯的磁感 B_{2k}（$H = 2$ kA/m 时的磁感）与压坯密度的关系

2) Fe – Si – Al 系（Sendust）压粉磁芯　Sendust 合金（典型成分为 9.5%Si – 5.5%Al – 余 Fe 的合金）的粉末颗粒特性对提高 Sendust 磁导率有显著作用。例如，利用具有较高纵横比的气雾化粉末颗粒制作磁粉芯，其磁导率的提高比提高热处理温度所得的效果更为显著。

利用 Sendust 经改进的水雾化粉末制作的磁粉芯的起始磁导率和直流偏置场特性（如在直流偏置磁场下的磁导率）随粉末颗粒形状而变化。具有椭球形（大的纵横比）粉末的磁粉芯显示出高的起始磁导率，但直流偏置场特性较差。具

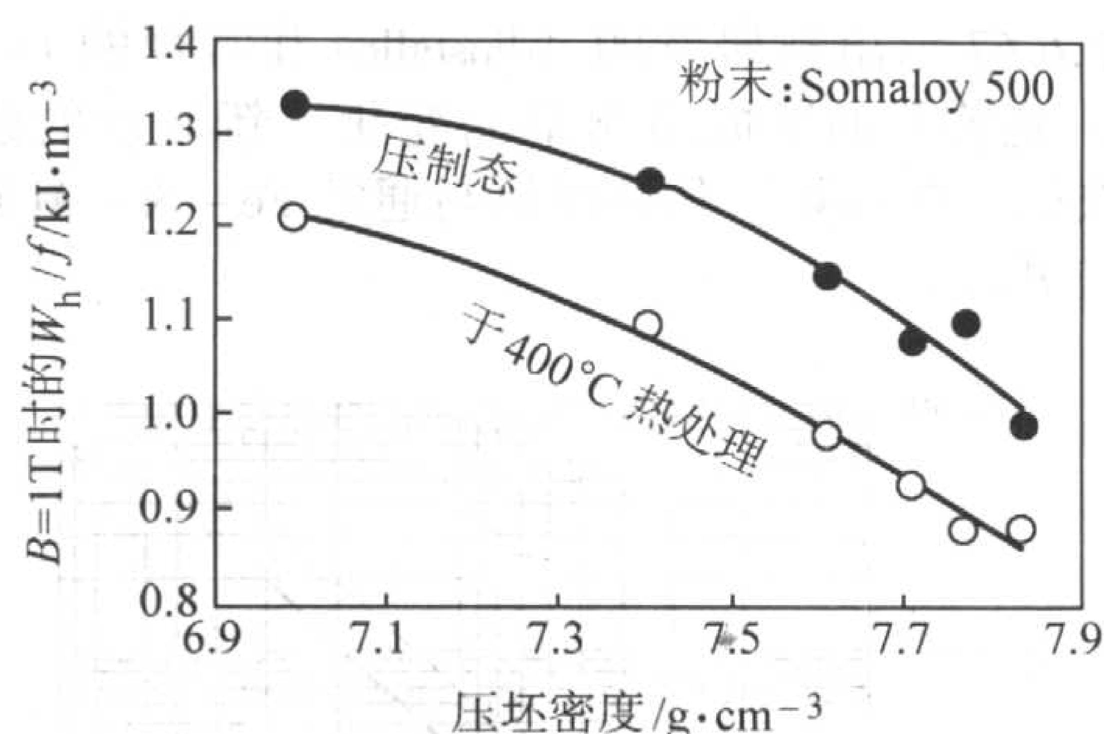


图 7.6-64　高密度磁粉芯每一次循环的磁滞损耗与压坯密度的关系

有球形（小的纵横比）粉末的磁粉芯的起始磁导率较低，而在高直流偏置磁场下的磁导率较高。当然，磁导率不仅取决于粉末的颗粒形状，也决定于磁粉芯的相对密度。利用球形颗粒的粉末和得到较高密度也可以显示出高的起始磁导率和优异的直流偏置场特性。

最近，通过选择雾化条件，控制粉末颗粒形状、粒径和粒度分布以及绝缘膜的量和材质的最佳化，研发出 Fe – Si – Al 系 Adjustalloy 磁粉芯。图 7.6-65 对 Adjustalloy 磁粉芯和市售常规磁粉芯的铁损 $W_{0.1\ T/100\ kHz}$（$B = 0.1$ T、$f = 100$ kHz 时的铁损）和起始磁导率 μ' 的范围进行了比较。Adjustalloy 磁粉芯的磁导率超过 125，直到近 160；另外，磁导率还可到 15 附近。高的称 hiPer，低的称 conPer。

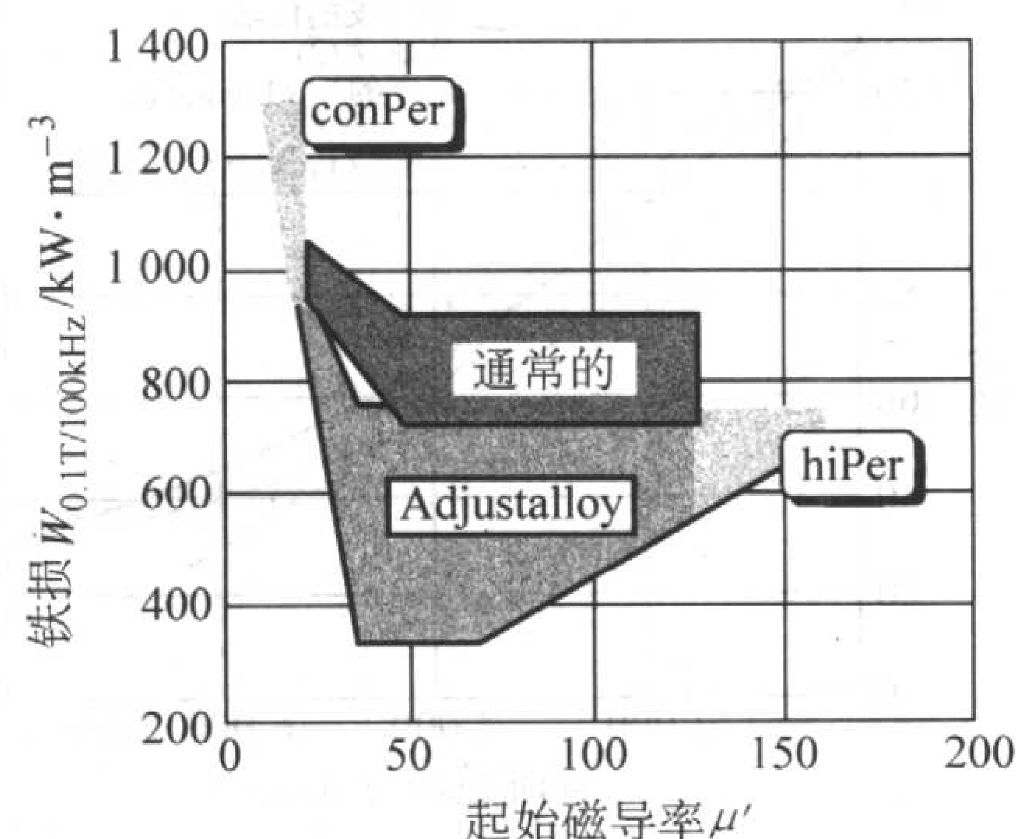


图 7.6-65　Fe – Si – Al 系 Adjustalloy 和常规磁粉芯的起始磁导率和铁损的范围

图 7.6-66 示出 hiPer 的直流偏置场特性和 conPer 的直流偏置场特性。hiPer 在≈2 000 A/m 以下的低磁场显示出高的磁导率，用于低电流。conPer 的磁导率低，但在外加大的磁场时磁导率的下降很小，在高于≈16 000 A/m 的磁场下，其磁导率比通常的磁粉芯高。

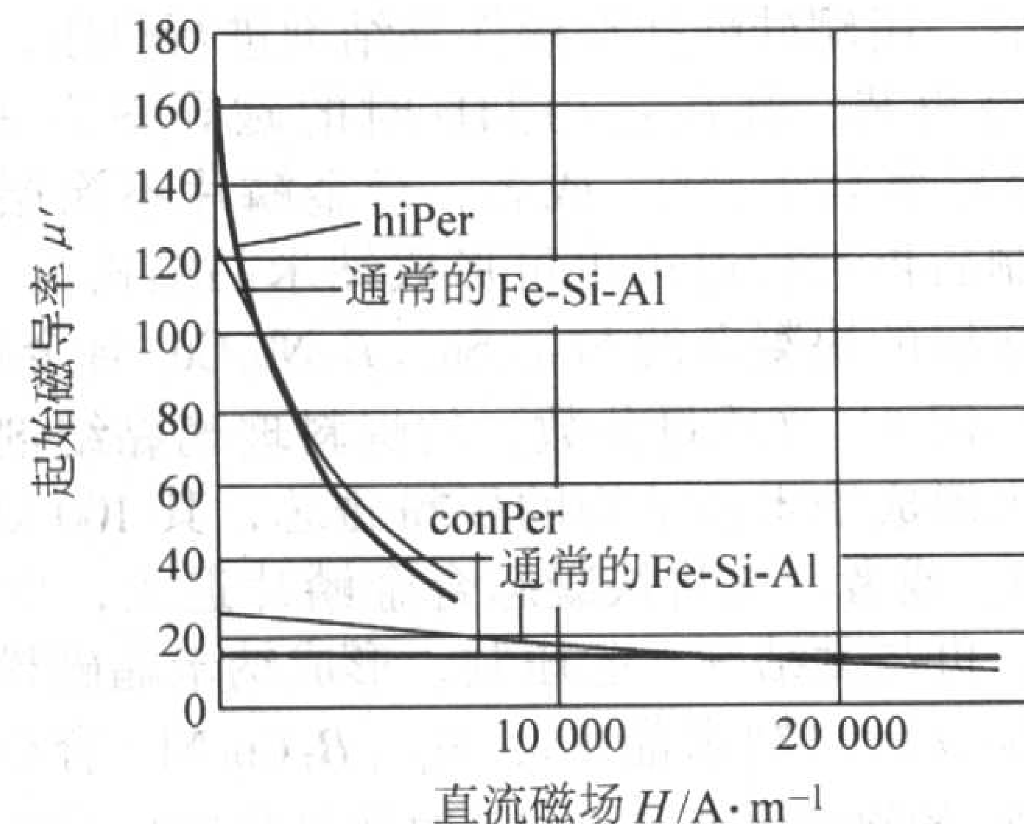


图 7.6-66　hiPer 和 conPer 的直流偏置场特性与常规的 Fe – Si – Al 磁粉芯的比较

图7.6-67示出新研发的Adjustalloy和常规的Fe-Si-Al（Sendust）磁粉芯的铁损随频率的变化。新研发的磁粉芯具有低的铁损，在高频下其铁损值与通常Fe-Si-Al磁粉芯铁损值之差更大。

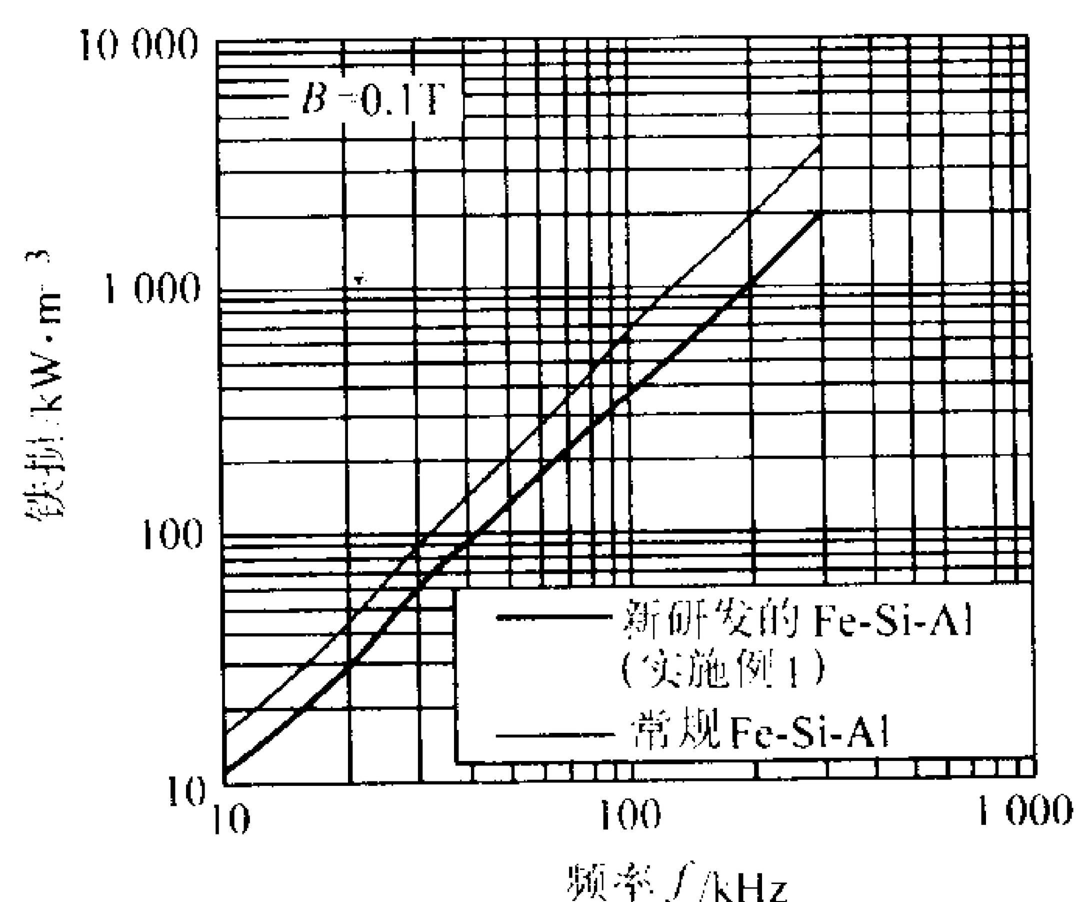


图7.6-67　Adjustalloy和常规的Fe-Si-Al磁粉芯的铁损对频率的依赖关系

图7.6-68示出新开发的Adjustalloy与常规Fe-Si-Al和Mo-Permalloy磁粉芯的直流偏置磁场特性的比较。几乎在整个外加磁场范围内，前者的磁导率均比以前的两种磁粉芯高，特别是在低磁场下，其直流偏置磁场特性可与Mo-Permalloy磁粉芯匹敌。

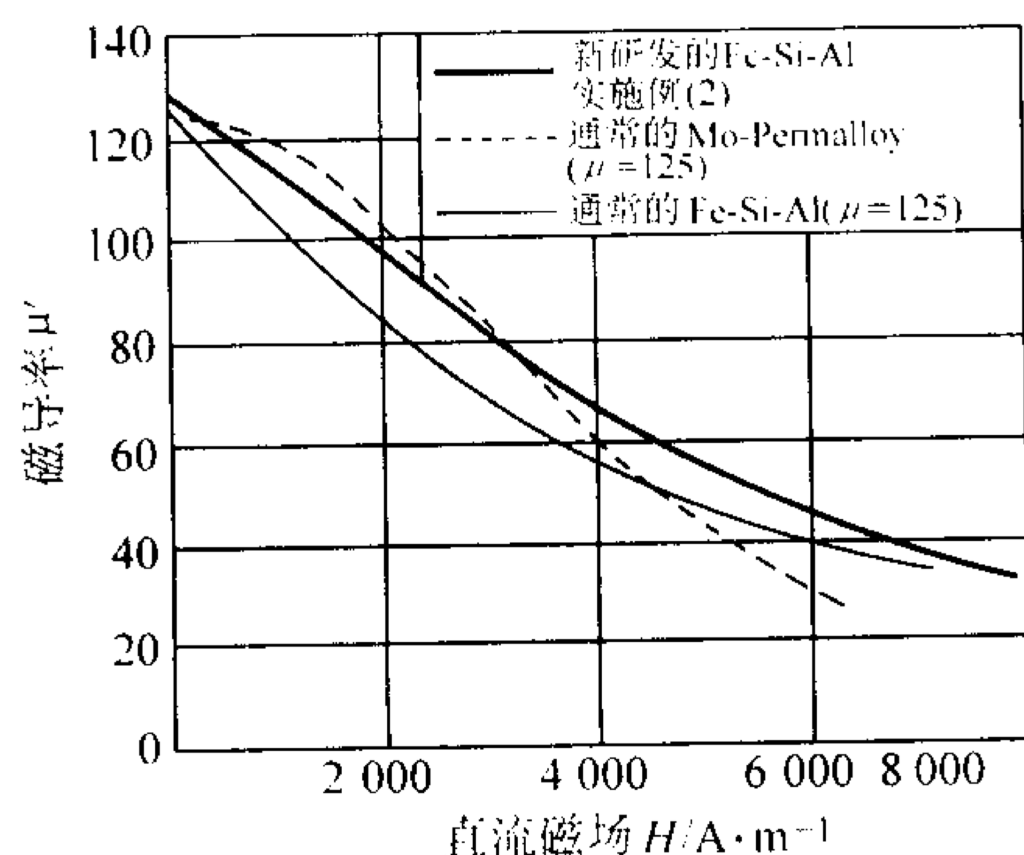


图7.6-68　新研发的Adjustalloy磁粉芯与常规Fe-Si-Al和Mo-Pemalloy磁粉芯的直流偏置磁场特性的比较

3）纳米晶合金磁粉芯　纳米晶合金磁粉芯所用的粉末多为通过机械粉化熔体快凝铁基合金条带得到的粉末。快凝合金条带可以是非晶态的。在压实以前先将研磨成的鳞片绝缘涂层，然后通过热压形成纳米晶结构的压粉磁芯。例如，$Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$合金鳞片（直径0.5~2 mm）经过磷酸锰绝缘涂层后，用硼硅酸盐玻璃作黏结剂进行热压，得到纳米晶结构的磁粉芯，其在≤10 kHz时的磁导率为3 000，100 kHz时的磁导率高于800。或者，合金鳞片不涂层，用玻璃黏结剂压制后再进行退火也可形成纳米晶结构的压粉磁芯。例如，未涂层的快凝态的$Fe_{73.5}Si_{15.5}B_7Nb_3Cu_1$合金鳞片（≤1~1.4 mm）用5%（质量分数）的焊料玻璃黏结剂压制，然后通过退火形成纳米晶结构的压粉磁芯，其100 kHz时的磁导率为500。或者，先将快凝态合金鳞片退火，形成纳米晶合金鳞片，再与黏结剂一起压制，形成纳米晶磁粉芯。

图7.6-69示出纳米晶$Fe_{73.5}Si_{15.5}B_7Cu_1Nb_3$合金、Ni-Fe合金以及Fe的磁粉芯在500 kHz时的铁损随磁感的变化。这种纳米晶磁粉芯的制作工艺为：快凝态合金条带→退火（540℃×1 h），形成纳米晶合金→机械研磨（鳞片）→添加树脂黏结剂→单轴冷压→压粉磁芯。可以看出，纳米晶合金磁粉芯具有很低的铁损。表7.6-32示出用于功率电子器件的几种磁粉芯的特性。用式（7.6-3）可以表明性能因数的意义：

$$A_e S_b \propto \frac{P}{B f j} \tag{7.6-3}$$

式中，$A_e S_b$为磁性部件的体积；A_e为有效面积（磁通密度穿过的）；S_b为初级和次级绕组占的面积；P为部件的输出功率；j为电流密度。

对于给定的体积，性能因数（$B_{max}f$）愈大，所传送的功率P愈大；对于给定的功率，磁性部件的体积愈小。图7.6-70示出在给定的铁损下的性能因数（$B_{max}f$）随频率的变化。

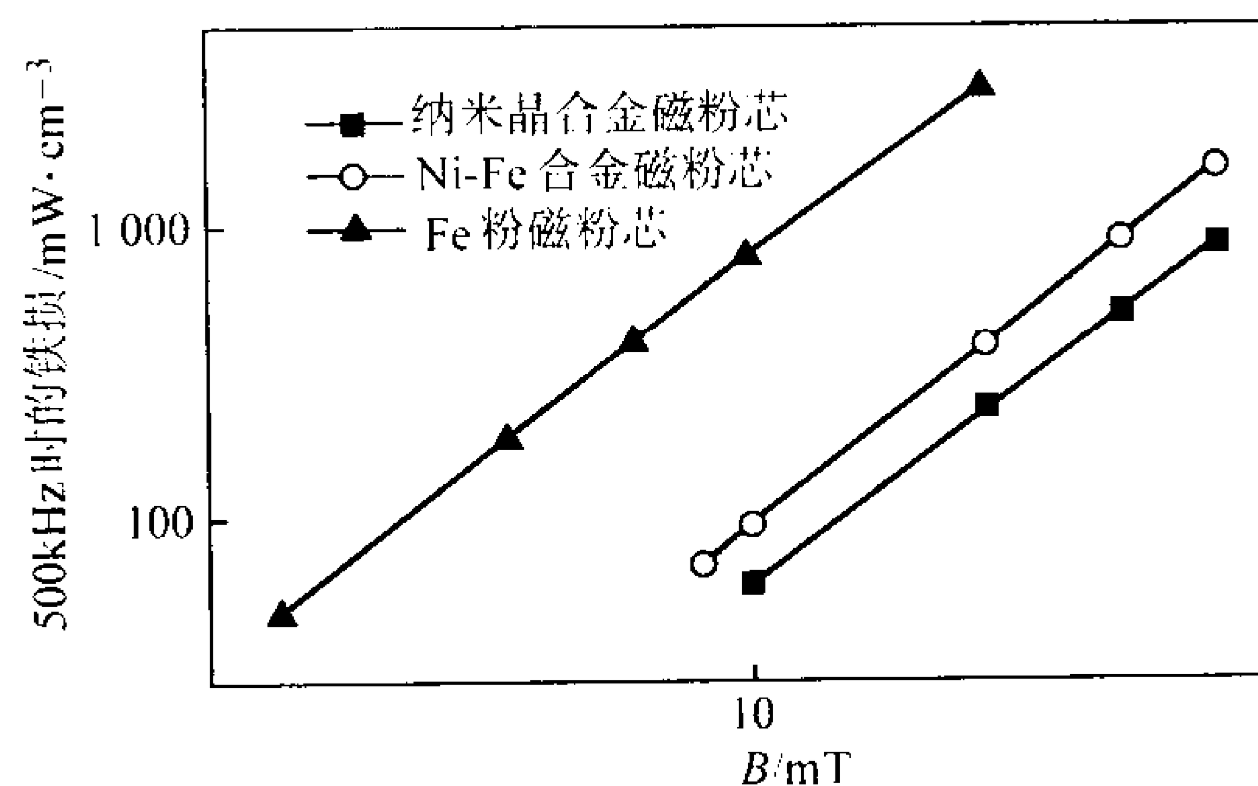


图7.6-69　不同磁粉芯在500 kHz时的铁损随磁感的变化（静态起始磁导率为60）

表7.6-32　用于功率电子器件的磁粉芯的特性

合金成分/%	J_S/T	粉末粒度/μm	$B_{max}f$ /T·Hz	$W^{②}$ /mW·cm^{-3}
50Ni-50Fe	1.5	10~100	8 000	320
Fe	2	100~500	3 150	2 100
$Fe_{73.5}Si_{15.5}B_7Cu_1Nb_3$	1.3	400~1 000	10 500	200

① 于1 MHz和铁损=200 mW/cm³时测得的性能因数。
② 于f=1 MHz、B=10 mT时测得的铁损。

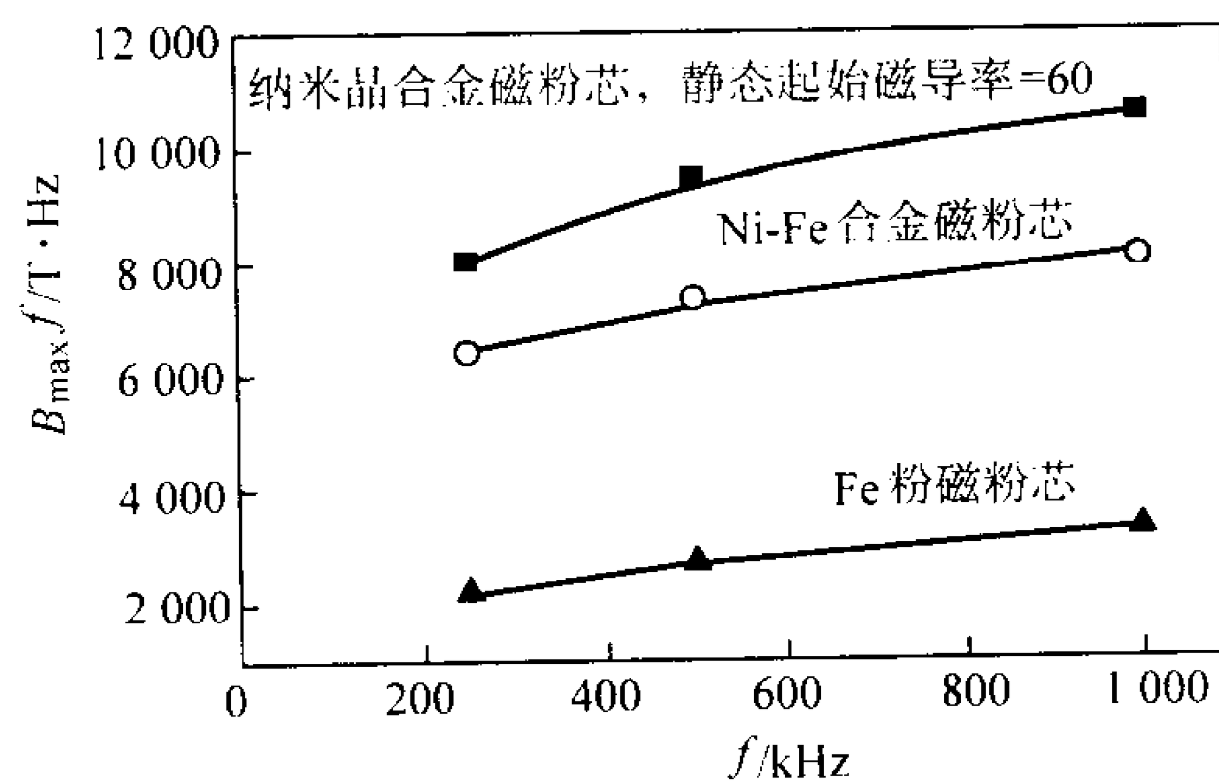


图7.6-70　铁损=200 mW/cm³时不同磁粉芯的性能因数（$B_{max}f$）随频率的变化

与Fe或Ni-Fe磁粉芯比较，在200 kHz~1 MHz范围内，纳米晶磁粉芯（$Fe_{73.5}Si_{15.5}B_7Cu_1Nb_3$）具有低的铁损和高的性能因数。利用流动性更好的树脂作黏结剂以提高合金粉的体积分数，维持磁性颗粒之间的绝缘，则会得到更优异的性能。该类磁粉芯很有希望用于功率器件。

编写：唐与谌（钢铁研究总院）

第7章 粉末冶金金刚石工具材料

1 粉末冶金技术是金刚石工具发展的推动力

1.1 粉末冶金技术将天然金刚石工业推向盛世

金刚石具有无以伦比的高硬度，在人类早期的生产活动中就被作为加工硬质材料（如陶瓷、珠宝）的最佳工具。18世纪近代工业的发展，需要大量的金刚石工具。人们用机械卡固、铆镶加钎焊等工艺，辅以初始的磨削金刚石技术，制造了金刚石刀具，如玻璃刀、陶瓷刻刀等。1862年铸造铍青铜制造的大颗粒金刚石地质钻头在巴黎盆地千米深孔钻进硬岩层成功，金刚石工具便以较快的速度发展。19世纪末，世界工业金刚石的年用量达到20~30万克拉。

但是，青铜浇铸技术有以下弱点，从而限制了金刚石工具的进一步发展：①高温液态铜合金的注入易使金刚石猝热而破裂或产生裂纹；②密度仅3.5 g/cm^3 的金刚石颗粒可在铜液中浮移，金刚石定位较为困难，而欲用细小的金刚石制造诸如钻头、锯片、砂轮之类孕镶式金刚石工具，几乎不可能；③有色金属基体耐磨性差，不能适应恶劣条件下工作的金刚石工具对胎体性能的要求。因此，直到20世纪20年代末，全世界工业金刚石年用量仅为46万克拉。

20世纪30年代粉末冶金技术开始进入金刚石工具制造业，引起了金刚石工具制造工艺的技术性革命，用粉末冶金技术制造金刚石工具有以下特点。

1）可以使用从毫米级大颗粒金刚石直至微米级金刚石粉末，使得占天然金刚石产量很大部分的质量差、颗粒细小的金刚石得以应用。

2）金刚石颗粒在工具中的分布和浓度可以通过调整金属粉末的比例及粉末的布装方式较为容易地实现，并可轻而易举地制造孕镶式金刚石工具。

3）合金胎体的耐磨性可以在很大范围内变动，因而可以适应所加工的不同材料对金刚石工具合金胎体不同耐磨性的要求。尤其是可以配制WC基的高耐磨胎体，从而满足岩层钻探、石材加工及砂轮修整等对高耐磨性胎体的需求。

4）可以制造形状比较复杂的工具。

5）制造工艺简便，成本低，效率高。

1930年用粉末冶金工艺制造的金刚石砂轮及锯片问世，使得金刚石工具在硬质材料的加工方面得到广泛应用。30年代末，粉末冶金浸渍法制造金刚石地质钻头成功；40年代大型复杂型面石油硬地层金刚石钻头出世，在地质、石油硬地层钻探中显示出威力。于是，世界天然金刚石结束了长期缓慢增长的状况，如图7.7-1所示，30年代末金刚石用量猛增到350万克拉，40年代又剧增到近2 000万克拉，天然金刚石工具工业扶摇直上，开始进入兴盛时期。

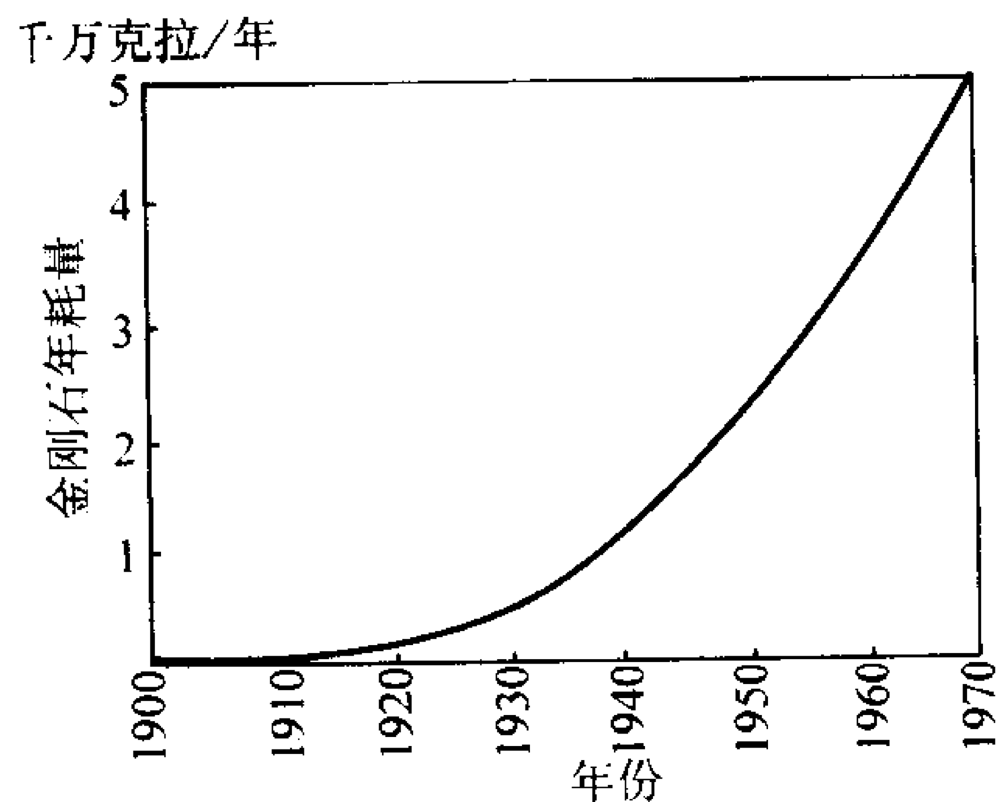


图7.7-1 世界天然金刚石年耗量

1.2 高温高压合成金刚石依靠粉末冶金技术而迅猛发展

由于金刚石工具在加工硬质材料上的独特地位，现代工业的发展深感天然金刚石资源不足。20世纪后半叶，人类在合成金刚石的技术上走了3个里程：高温高压合成磨料级金刚石单晶体，高温高压成形烧结金刚石聚晶体和气相沉积（CVD）金刚石薄膜。金刚石工业进入了辉煌时期。

20世纪50年代以高温高压技术（1 300℃，5 000 MPa）使石墨片或石墨粉末，在触媒（Ni、Mn、Co等）的促进下转化成磨料级金刚石单晶体。这种细小金刚石恰好适合于以磨削方式加工硬质材料的金刚石工具对金刚石原料的需求。而业已成熟的粉末冶金技术正是制造这类金刚石工具的最佳途径。“珠连壁合”推动了金刚石工具的长足发展，进入了高峰期。如图7.7-2所示，20世纪末世界金刚石的年用量达到12亿克拉之巨。

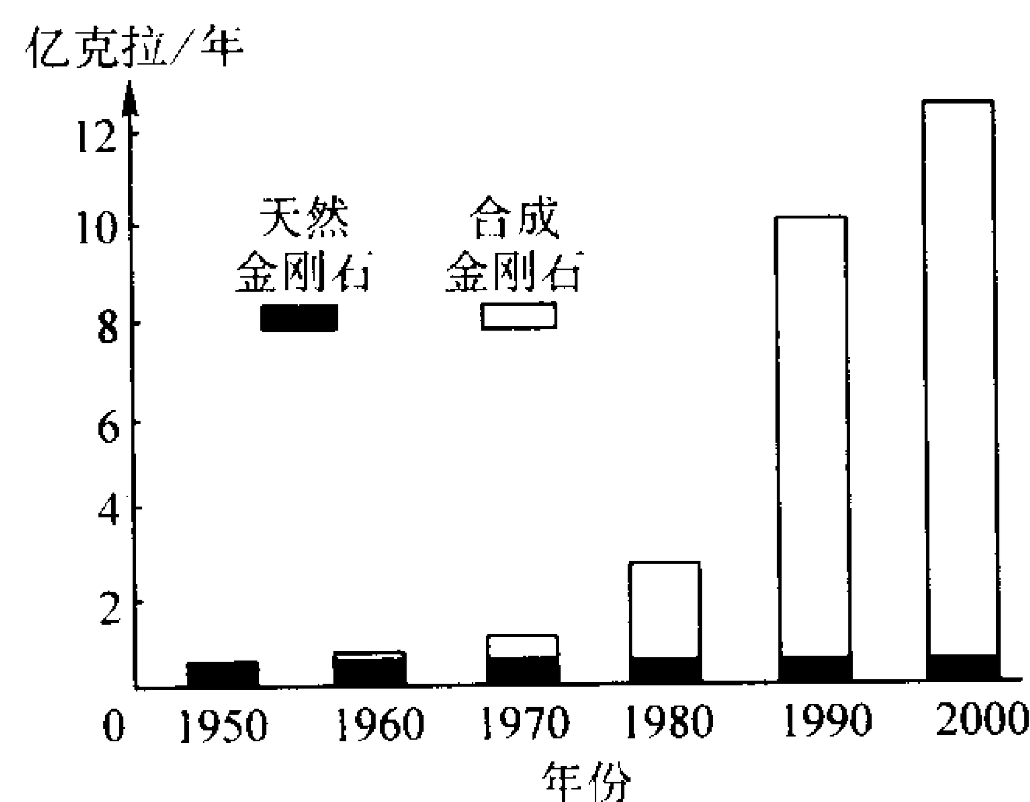


图7.7-2 世界工业金刚石年耗量

粉末冶金制造的金刚石工具类型如下。

1）表镶式金刚石工具。金刚石颗粒>2~3 mm，有表镶地质钻头、表镶石油钻头、砂轮修整刀、拉丝模、玻璃刀、划线刀、硬度计压头等。

2）孕镶式金刚石工具。金刚石颗粒<2 mm，有以下几类：
机械加工——砂轮、珩磨条、油石、锉刀、磨头；
砂轮修整——修整笔、修整片、修整滚轮；
地质勘探——钻头、扩孔器；
石油勘探——钻头、扩孔器、扶正器；
石材加工——切割锯片、索链锯、钻头、研磨盘；
建筑工程——工程薄壁钻头、切割片、磨轮；
玻璃加工——磨轮、切割片、钻头；
玉器加工——磨头、切割片、钻头；
半导体加工——切割片、钻头、磨盘。

1.3 烧结金刚石聚晶体制造以粉末冶金技术为基础

20世纪70年代发展起来的高温高压烧结金刚石聚晶体（PCD）则是建立在粉末冶金工艺原理的基础上。其制造过程是，将数十微米至几微米的金刚石粉末与少量金属结合剂，如Ni-Si、Ti-Si、TiH-Si-B以及Co等混合，并布装于不同型腔的叶腊石型腔内，在1 300℃左右，5 000~6 000 MPa下烧结成不同形状的金刚石聚晶体-金属烧结体。这里加入的强碳化物形成元素Ti、Si等与金刚石颗粒的界面反应而形成的相应碳化物，加强了结合力。金刚石微粒之间也发生了烧结现象。

英国 De Beers 公司和美国 G.E 公司最早推出了金刚石烧结体与硬质合金的复合片。即在高温高压腔体内，将 0.5～1 mm厚的金刚石聚晶体烧结在 1～3 mm 厚的硬质合金片上。它使金刚石的高硬度与硬质合金的高强度相结合造就了当代最有威力的超硬刀具材料（PCD）。

PCD 刀具材料的出现结束了上述磨料级金刚石只能以磨削形式加工工件的历史，从而广泛地用于切削加工耐磨有色金属，如 Al－Si 合金、碳纤维加强材料、耐磨复合材料、复合木材等，并成功地用于拉丝模、耐磨元件、轴承以及地质石油钻头等。PCD 刀具正以百倍于硬质合金刀具的寿命和更优的加工质量，在上述加工行业中不断扩大应用。

2　人工合成金刚石品种

2.1　高温高压合成磨料级金刚石

（1）金刚石的合成

依靠近代高压技术在密封传压体叶腊石腔体内布装石墨片或石墨粉，在触媒片或触媒粉（Ni、Co、Mn 等合金）参与和 1 300～1 400℃高温与 3 000～6 000 MPa 的高压下，使石墨向金刚石转变。经过处理、分选可以得到细小的合成金刚石单晶体。

（2）合成金刚石的分类及应用

控制不同的合成参数，可以得到不同晶形、不同强度和不同粒度的合成金刚石，以适应不同金刚石工具的要求。金刚石晶形好坏标志着金刚石质量的优劣。一般来讲，完整单晶金刚石占的比例愈大，金刚石的强度也愈高。我国现行高温高压合成金刚石的型号、抗压强度及其用途列于表 7.7-1。

表 7.7-1　现行高温高压合成金刚石的型号、抗压强度及其用途

型号	单颗粒平均抗压强度/N 粒度 60/80	60/80	40/50	堆积密度 /g·cm^{-3}	主要用途
RVD	19.6			1.05～1.70	树脂、陶瓷结合剂磨具
MBD_4	39.2	43.12		＞1.85	金属结合剂磨具、电镀制品、钻探工具
MBD_6	58.8	64.68			
MBD_8	78.4	85.26			
MBD_{12}	117.6	128.38			
SMD		98	161.70	＞1.95	锯切、钻探及砂轮修正工具
SMD_{25}		116.2	192.08		
SMD_{30}		140.14	230.30		
SMD_{35}		163.66	268.25		
SMD_{40}		192.08	315.16		
DMD			368.48	＞2.10	砂轮修正片

（3）合成金刚石的热稳定性

高温高压合成金刚石的工艺状况决定了合成金刚石晶体中可能夹杂着细小触媒、碳素材料或气泡等。由于气体膨胀或夹杂物与金刚石线胀系数相差甚大，将金刚石加热到 600～700℃以上，合成金刚石的强度将明显降低。热稳定性是用以描述合成金刚石受热之下强度降低的状况，图 7.7-3 示出 4 种合成金刚石的热稳定性。

将合成金刚石加热到 700℃均显示出强度的下降。对于晶形不规则、内含大量包裸体的金刚石，强度明显下降；而晶形好、包裸体微少的优质金刚石，在 900℃下强度只降低 3%。提高加热温度，强度下降逐渐显著。1 000℃下，强度可下降 20%。相比之下，一般较好天然金刚石因没有包裸体，其热稳定性非常好，加热到 1 000～1 100℃之后，其强度几乎不变。

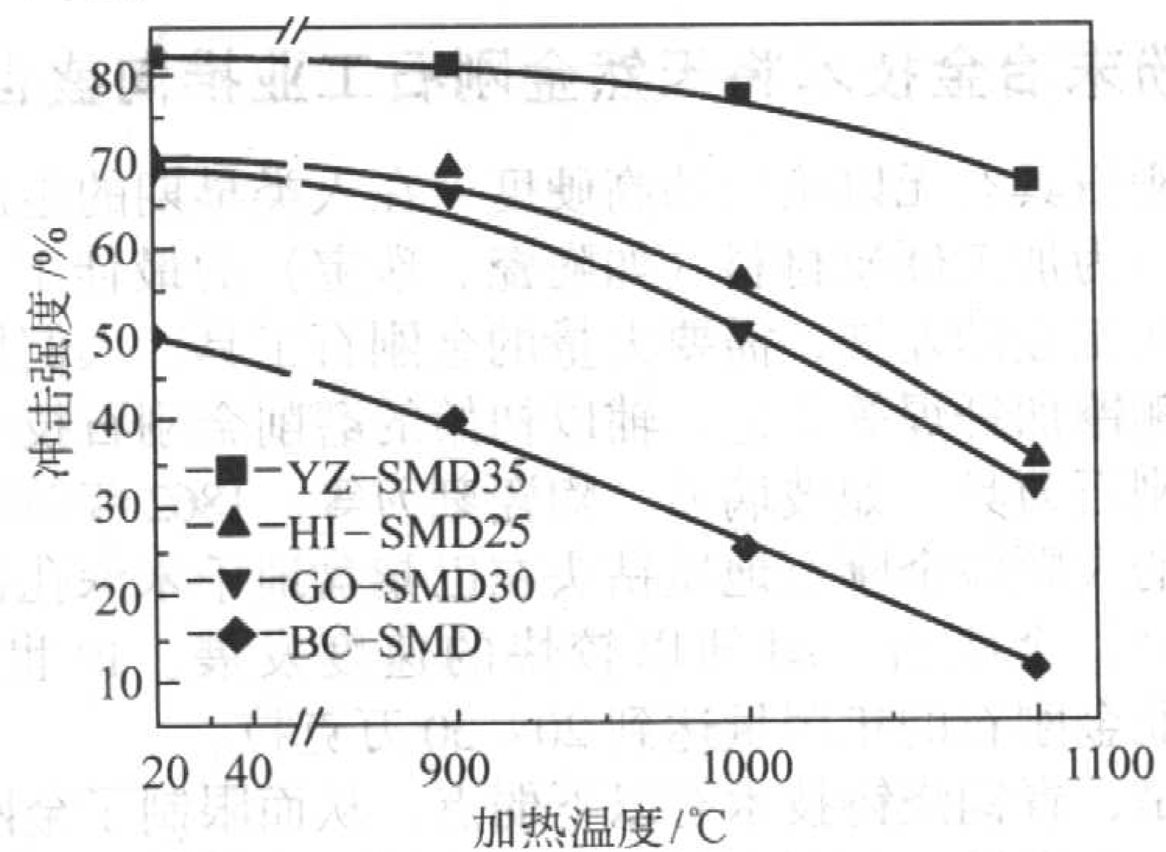


图 7.7-3　4 种金刚石在 900℃、1 000℃、1 100℃下的高温冲击强度（粒度 40/45，加热 10 min）

2.2　金刚石聚晶体

金刚石聚晶体是由金刚石微粉 3～50 μm 和少量金属粘结剂（Ni、Mn、Si、Ti、Co 等）在高温高压下烧结成形，其硬度和耐磨性低于天然金刚石，但抗冲击性比天然金刚石强得多。可用以制造切削刀具、拉丝模，以及石油、地质硬地层钻头，目前已有很广泛的应用。

市场上推出的金刚石聚晶体有如下 3 种形式。

（1）自由形状聚晶体

这类聚晶体无衬托物，有三角形、四方形、半圆柱形、圆柱形、锥形，等等。根据需要和叶腊石高压腔成形的可能性，可以生产供应不同形状产品。评判金刚石聚晶体的质量主要是其耐磨性。通过改变粘结剂组分，减少粘结剂含量，细化金刚石或紧密堆积方式，可获得不同强度与耐磨性的聚晶体，以适应金刚石工具的多种用途。目前国内金刚石聚晶体的磨耗比已高达 1:（200 000～300 000）。

（2）拉丝模金刚石聚晶体

20 世纪 70 年代英国 De Beers 公司首推其得意之作“Syndite”，如图 7.7-4 所示。即在硬质合金环中嵌压金刚石聚晶体，经激光打孔，研磨成不同孔径的金刚石拉丝模。细化金刚石粒度可使聚晶体耐磨性增大，以用于更细丝的拉拔。

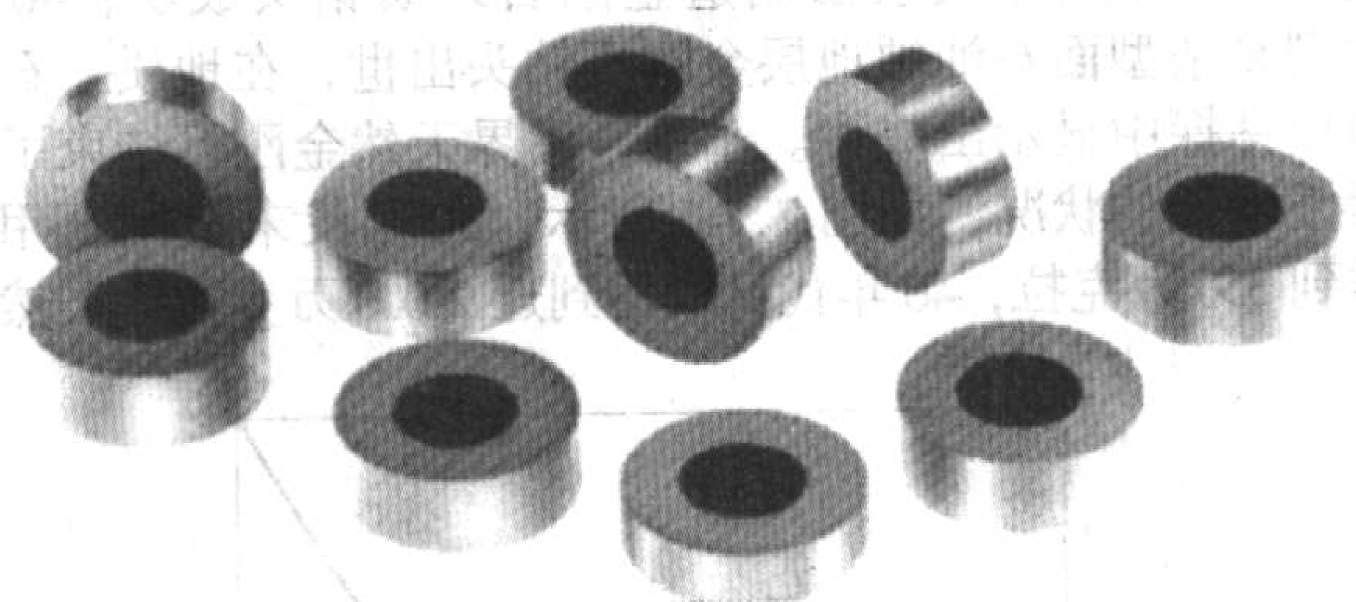


图 7.7-4　聚晶－硬质合金复合拉丝模胚体

（3）金刚石聚晶复合片

英国 De Beers 公司和美国 G.E. 公司先后推出获得广泛应用的片状金刚石聚晶和硬质合金复合体。在高温高压腔体中，以硬质合金片为衬底，复压成形厚度为 0.5～0.8 mm 的金刚石聚晶体。目前市场供应的坯块为 φ60 mm 左右，经切割，可以获得多种理想的刀头，制作多种多样的切削刀具，如图 7.7-5 所示。这种结构将金刚石的耐磨性与硬质合金的

强韧性相结合，成为当代优秀的超硬工具，获得很广泛的应用。变化金刚石的粒度，如5 μm、10 μm、20 μm、30 μm、40 μm，（De Beers公司相应的牌号为005、010、020、030、040），其耐磨性依序递减，但耐冲击性相应增加，可适应不同场合加工的要求。

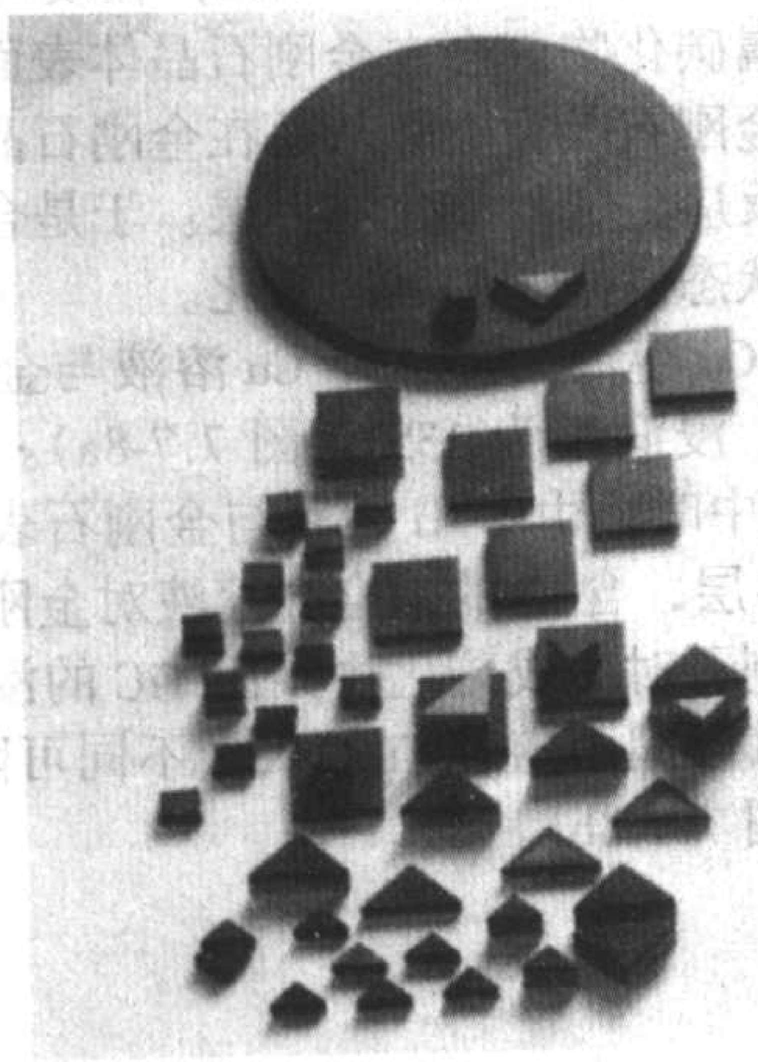


图7.7-5 高温高压烧结金刚石聚晶体

2.3 化学气相沉积金刚石膜

化学气相沉积（CVD）金刚石膜技术如图7.7-6所示：低于2%碳源的气体（甲烷、丙烷、乙炔等）加高于98%的氢，通过1 700～2 000℃或更高温度热丝（或其他热源）离解后，在800～1 050℃衬底上沉积金刚石膜。沉积速率为每小时10～20 μm，沉积面积可达到100 cm^2 以上。

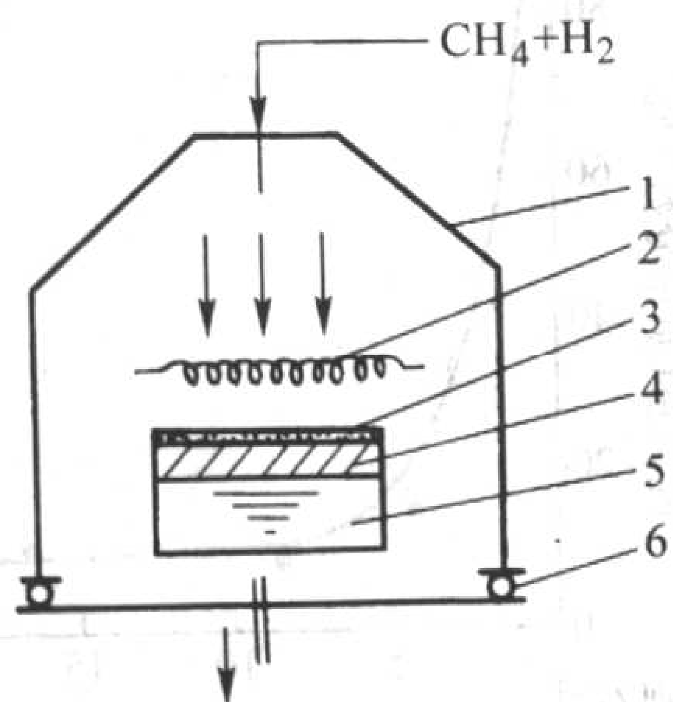


图7.7-6 化学气相沉积金刚石膜示意图
1—外壳；2—热丝；3—金刚石膜；4—沉积衬底；5—水冷却器；6—密封胶圈

金刚石集力学、热、声、光、电、半导体各种优异性能于一体。在所有物质中，金刚石具有最高的硬度和刚性，最低的摩擦系数，最大的热导率（是铜、银的3～5倍），最快的声波传播速度，最优的光透射性能，最佳的微电子和半导体性能，等等。长期以来，由于天然金刚石及高温高压合成金刚石均属细小颗粒状，致使数个世纪以来人们仅利用金刚石的高硬度来制造工具，上述各种优异性能却无法发挥作用。大面积CVD金刚石膜可以获得厚度仅几十微米的薄膜，也可以获得厚度为1～2 mm的厚膜，使制成各种元器件成为可能。CVD金刚石膜生长技术的出现之所以引起世界科学技术界的热烈关注，在于它开创了金刚石全面技术应用的新时代。目前英国De Beers公司已经能提供直径达ϕ100 mm，厚度0.5～2 mm的机械级、热沉级、电子级以及全透明光学级CVD金刚石材料。

CVD金刚石厚膜经激光切割可制成各种刀具，使金刚石工具大家族中又增添了CVD金刚石工具这崭新一族，如图7.7-7所示。

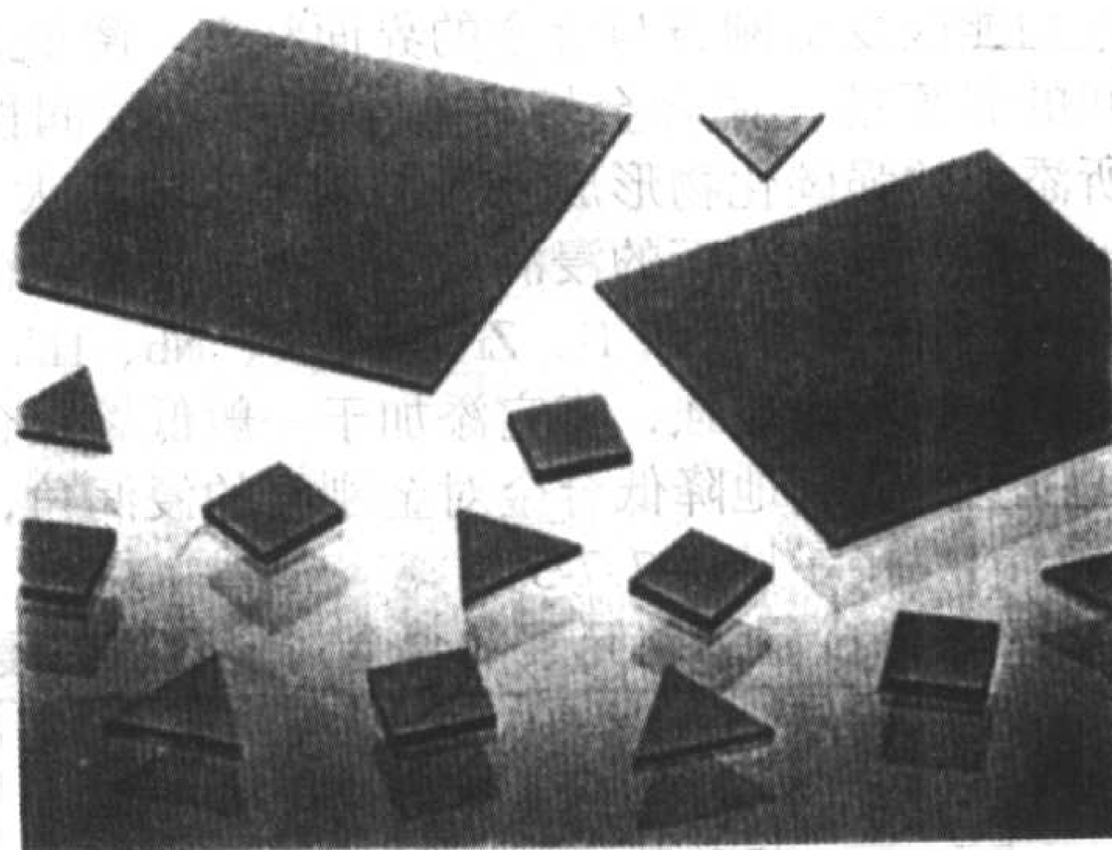


图7.7-7 CVD金刚石厚膜

3 金刚石与金属合金的浸润性及金刚石表面金属化

粉末冶金工艺制造金刚石工具的根本是要造就一合适的金属合金基体（或称胎体），将金刚石颗粒包镶牢固，使其在加工工件中不容易脱落。研讨金属合金基体对金刚石的浸润性及焊接力是金刚石工具制造工艺的关键技术。

3.1 金刚石与金属合金的浸润性

（1）金刚石与低熔点纯金属的浸润性

金刚石是由1个碳原子的4个键分别与相邻4个碳原子相结合而形成强有力的、典型的金刚石原子结构。处于金刚石表面碳原子的这种悬键或与相邻的表面碳原子自偶闭合，或吸附气体中原子，从而形成稳定的、低自由能的金刚石表面。这就造成金刚石与一般金属液体之间的界面能相对地高于金刚石的表面能，而不为一般金属与合金液体所浸润。表7.7-2给出了许多纯金属液体对金刚石表面的浸润角。

从表7.7-2可见，低熔点金属对金刚石表面的浸润角均在100°以上。也就是讲，一般低熔点纯金属均不能浸润金刚石。铝虽然在1 100℃对金刚石有较好的浸润性，但在这个温度下，它对金刚石有强烈的熔蚀性。所以很难找到理想的低熔点纯金属可以良好地浸润金刚石表面。

大量的实践证明常用的低熔点合金焊料，诸如Ag－Cu、Cu－Sn、Cu－Sn－Zn、Cu－Sn－Pb－Zn等在其熔点100℃以上对金刚石的浸润角均在100°以上。也就是讲，常用的低熔点焊料对金刚石也没有浸润性，不能用它们对金刚石施加焊接。

表7.7-2 纯金属液体对金刚石表面的浸润角

金属元素	测定温度/℃	浸润角θ/(°)	金属元素	测定温度/℃	浸润角θ/(°)
Cu	1 150	145	In	800	138
Ag	1 000	120	Sb	900	120
Au	1 150	150	Pb	1 000	110
Ge	1 150	116	Al	1 100	75
Sn	1 150	125	Al	800	150

（2）合金元素对金刚石浸润性的影响

在上述低熔点金属及其合金中添加少量强碳化物形成元素，即那些对碳原子有强烈的亲和力而能形成稳定的碳化物的元素，如Ti、Zr、Cr、V、Ta、Hf、Nb、Si等，将使合金对金刚石的浸润性大为改观。表7.7-3列出加入少量的这类活化元素的合金对金刚石的浸润角均降到45°以下，其中Cu－10%Ti、Cu－10%Sn－3%Ti、Ag－2%Ti对金刚石的浸润角达到0°。

一般来讲，凡是原子结构中d层或f层未填满电子的过

渡族元素均能改变金刚石与合金的界面状态，降低金刚石与合金之间的界面能，使合金熔液对金刚石的浸润性大为改善。当所添加的强碳化物形成元素与碳的生成热大于10卡/克碳原子，合金对金刚石的浸润角均可明显降低。而d层和f层缺乏电子多的元素，如Ti、Zr、Cr、V、Nb、Hf、Ta对金刚石的碳原子亲和力更强，将它添加于一般低熔点金属和合金中，都将更为显著地降低合金对金刚石的浸润角，从而实现对金刚石的焊接。见表7.7-3。

表7.7-3　加入少量活化元素的合金对金刚石的浸润角

合金成分	测定温度/℃	浸润角θ/(°)
Cu+2%B	1 150	35
Cu+10%Ti	1 150	0
Cu+0.5%Cr	1 150	22
Cu+1%V	1 150	50

合金成分	测定温度/℃	浸润角θ/(°)
Ag+0.5%Ti	1 000	45
Ag+2%Ti	1 000	5
Sn+5%Ti	1 150	11
Cu+10%Sn+3%Ti	1 150	0

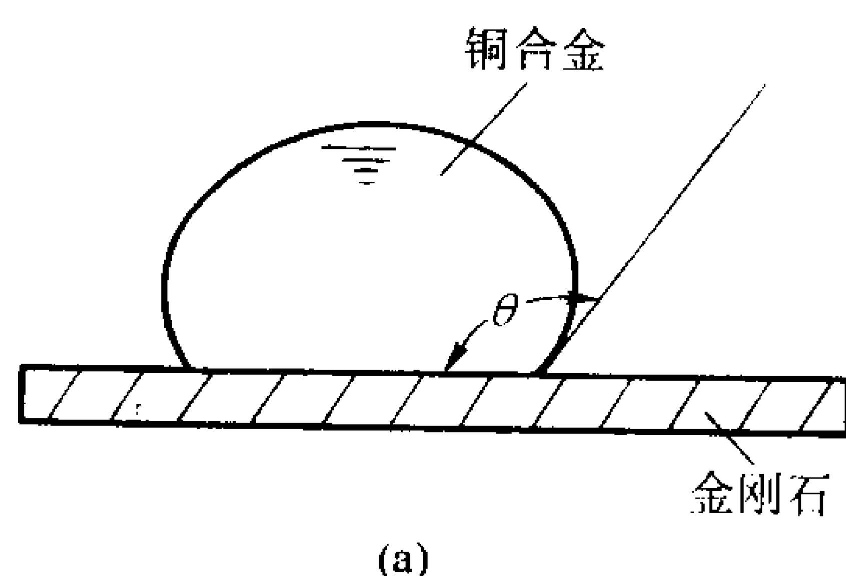
(3) 添加强碳化物形成元素的合金对金刚石浸润的机理

添加少量强碳化物形成元素于一般低熔点金属或合金中，合金液相与金刚石晶体表面之间发生如下液－固二相的界面反应：

金刚石（C）+Me→MeC


如果反应生成的金属碳化物（MeC）在反应温度呈稳定的固态，这种金属碳化物就会在金刚石晶体表面上结晶析出并牢固地附着在金刚石晶面上，从而在金刚石晶体表面与合金液体之间形成反应生成的碳化物界层。于是合金溶液与金刚石之间的界面状态发生了根本的变化。

以添加Ti于Cu溶液为例：纯Cu溶液与金刚石表面之间的浸润性很差，浸润角为135°（图7.7-8a）。当添加少量Ti元素于Cu溶液中时，由于Ti元素与金刚石表面的界面反应而生成了TiC界层，含Ti的铜合金溶液对金刚石的浸润状态实质上已是金刚石对生成碳化物界面TiC的浸润状态，浸润性大为改善，其浸润角随着Ti加入量不同可降低到45°以下，以至于0°（图7.7-8b）。



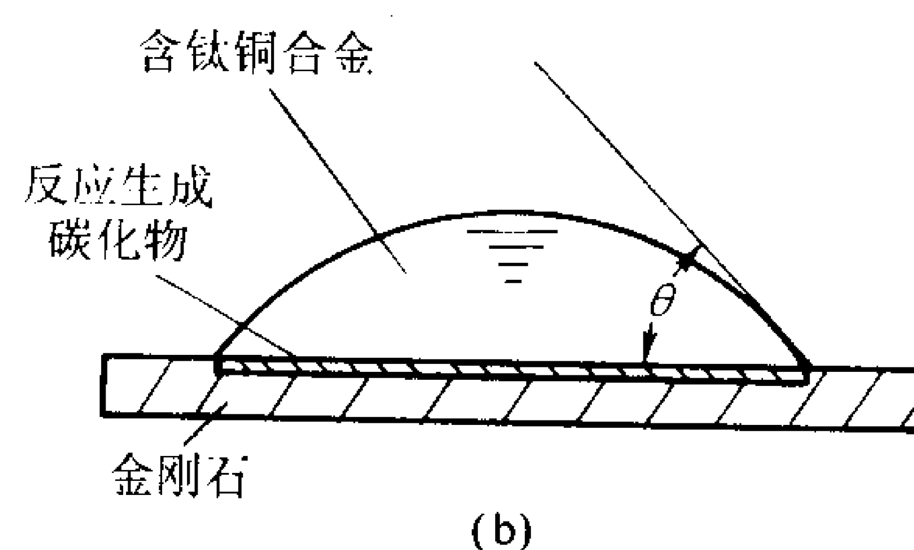


图7.7-8　金属合金对金刚石的浸润及界面状态

3.2　金属合金与金刚石结合界面物相的微区分布

金刚石与一般低熔点合金如Cu－Sn、Cu－Ag、Cu－Sn－Zn等结合界面的微区物相分布是均匀的。即在金刚石界面处的元素成分与离开界面，以致整个合金体各元素的分布是相同的。

而添加少量强碳化物形成元素于一般低熔点金属或其合金中，在合金与金刚石的结合界面微区出现了各种元素分布的很大偏析。图7.7-9和图7.7-10分别示出Cu－15%Ti和Cu－15%Si合金与金刚石界面微区的元素分布。从图7.7-9和图7.7-10可见，在距界面数十微米区域内，强碳化物形成元素明显浓缩，形成很陡的浓度梯度。这是由于强碳化物形成元素（Ti、Si）与金刚石界面之间的化学反应能促使Ti、Si原子从合金溶液中向界面迁移和富集，从而在界面微区形成强碳化物形成元素的很大的浓度偏析。这也造成了界面微区合金的性能（力学性能、物理性能）与总体合金性能有显著的不同。

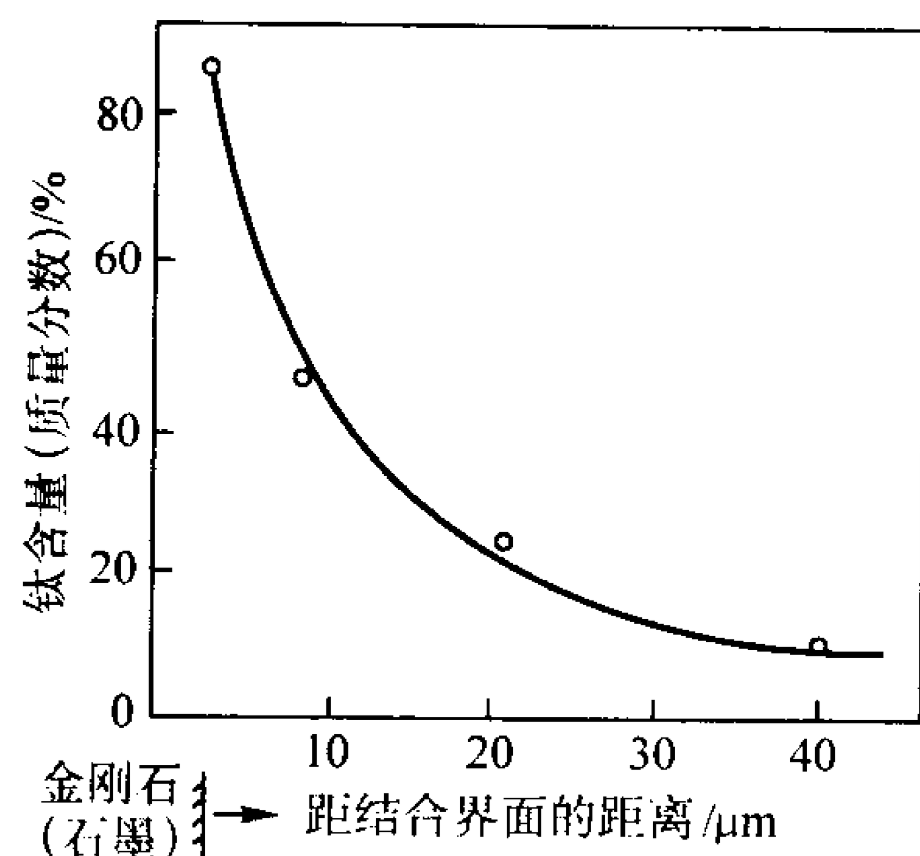


图7.7-9　Cu－15%Ti合金与金刚石界面微区的元素分布

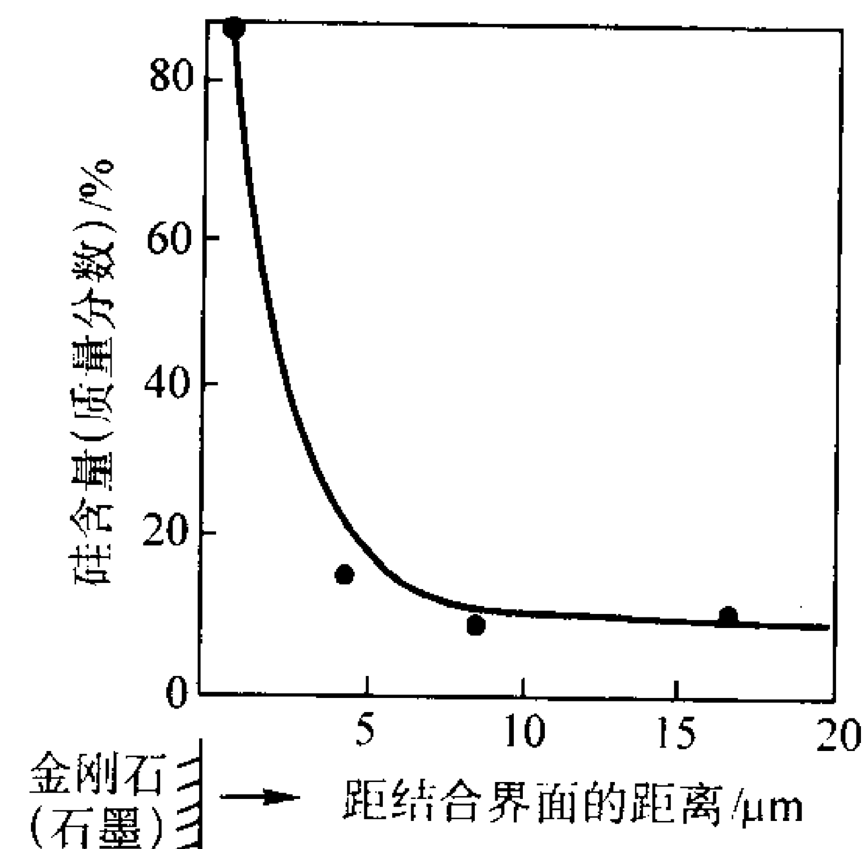


图7.7-10　Cu－15%Si合金与金刚石界面微区的元素分布

3.3　金刚石表面金属化技术

20世纪70年代国内盛行金刚石表面镀金属膜的方法，如在金刚石表面包覆Cu、Ni、Co金属膜。但是这种方法并没有达到人们所期望的性能，因为这种金属涂层与金刚石表面结合微弱，可在一般机械摩擦中剥落，特别是这种涂镀的金属膜在高温熔焊或粉末冶金烧结过程，由于低熔点合金的熔融而熔入合金中，裸露出的金刚石表面仍不具有可焊性。所以，人们形象地称这种金属镀膜为“金属衣”，它与金刚石表面不能形成冶金结合。

金刚石表面金属化的设想在于在金刚石晶体表面造就具有金属特性的表面层。这个表面层是在与金刚石晶体表面碳原子通过界面化学作用而形成具有冶金结合的、具有金属特性的表层。它与金刚石晶体之间有着强的结合力而不为一般机械摩擦所剥落。这种表面层有足够的热稳定性，并且一般熔焊、粉末冶金烧结过程不会改变金刚石晶体与这表面层之间的原有冶金结合方式。我们称具有这种金属特性的表面层

的金刚石晶体为表面金属化金刚石，而赋予金刚石晶体以这种金属特性的表面技术为金刚石表面金属化技术。

3.4　金刚石表面金属化模型

金刚石与强碳化物形成元素之间的界面反应，形成的反应生成碳化物可以生长析出在金刚石晶面上，这为金刚石表面金属化提供了物化基础。图7.7-11示出笔者于1984年提出，以后被称为表面金属化金刚石林增栋模型，金属化表面由3层材料叠合而成。

内层：由强碳化物形成元素在一定条件下与金刚石晶体表面进行界面反应，并使反应物生成在金刚石母晶界面上。这个反应生成的碳化物层控制在100 nm厚度，该层的完整是造就金刚石表面金属化的关键和核心。

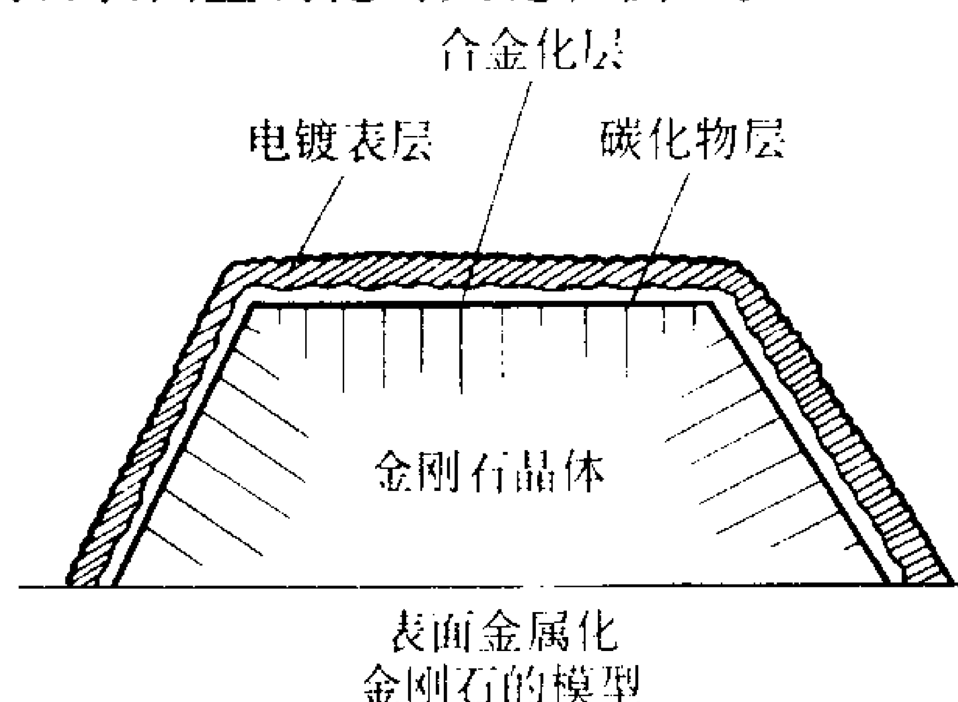


图7.7-11　表面金属化金刚石的模型

中层：多数金属碳化物可焊性不是很好，如TiC、Cr_2C_3、VC等对常用低熔点焊料浸润性不好。合金化层是针对生成碳化物层特点而设计的，它对所生成的碳化物有极好的粘结性，可以选取Ni、Co、Cu等合金。合金化层的造就，使金刚石表面呈现完美的金属特性，具有导电性、可焊接性、可烧结性。中层合金化层的厚度可以是几微米，

外层：金刚石与金属合金胎体之间存在很大的线胀系数差，热压后含金刚石的固结块在冷却时会产生很大的内应力。为了使内应力得到一定程度的缓解，对于刚性较大的胎体增加几十微米厚的电镀皮层是有益的。

3.5　金刚石表面金属化的几种途径

金刚石表面金属化的核心环节是造就出与金刚石表面牢固附着的生成碳化物层。实际上金刚石表面有了完美的碳化物层，就可以说这种金刚石已经表面金属化了。

强碳化物形成元素的物相状态不同，金刚石表面金属化生成方法可以不同，有固相反应，液相反应，气相反应三种。

固相薄膜反应法：采用真空气相沉积、离子溅射、化学镀膜、冶金包覆等，在金刚石晶体表面形成一层强碳化物形成元素薄膜，薄膜的厚度可控制在100 nm量级。然后将镀膜的金刚石置于高真空炉中加热到所镀的强碳化物形成元素可以与金刚石表面的碳原子发生界面化学反应的温度。于是反应生成的金属碳化物势必生长附着在金刚石晶体表面。

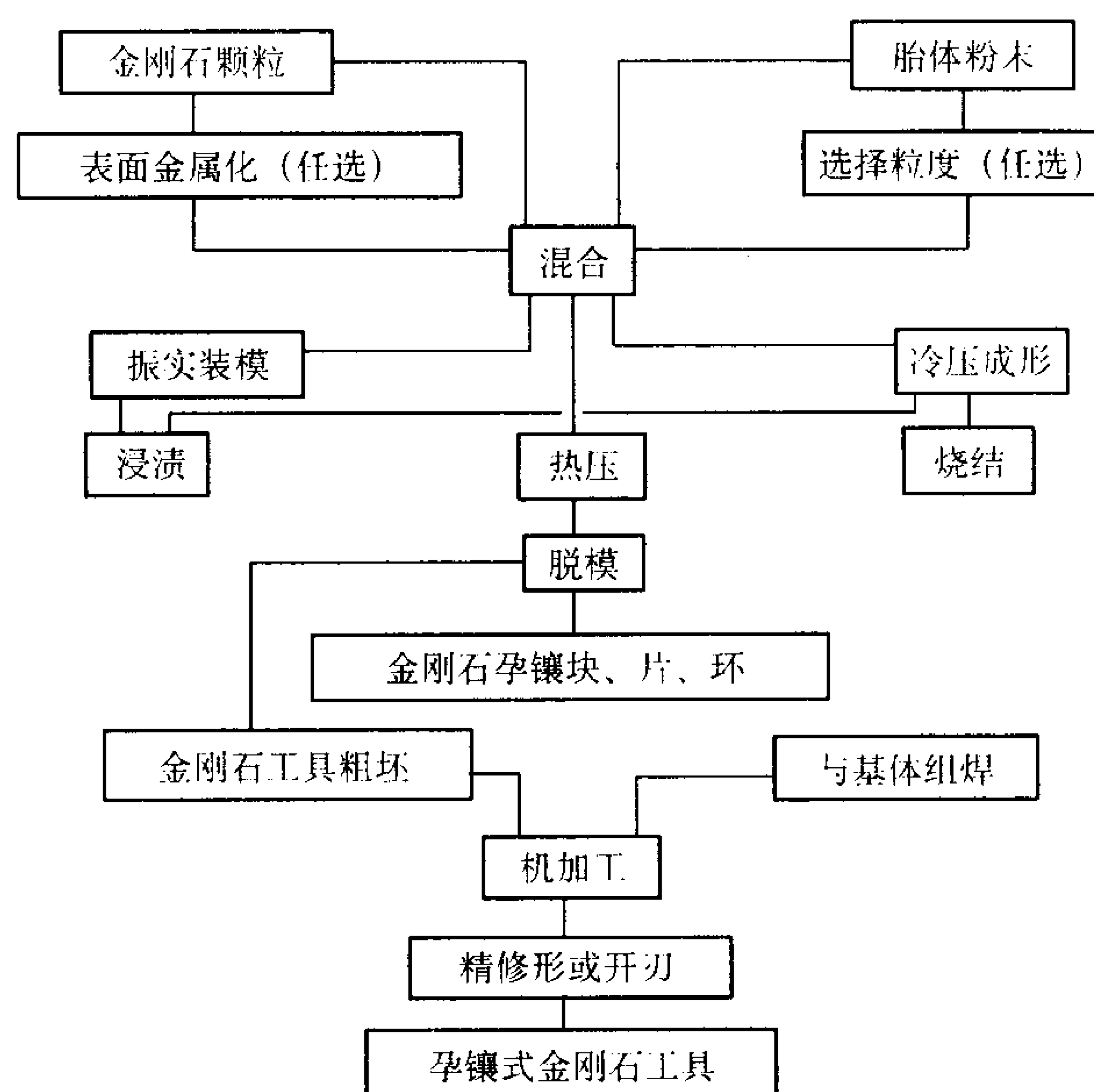
液相反应法：考虑到固相强碳化物形成元素薄膜与金刚石之间的反应温度偏高，而在有液相存在下，这种界面反应温度将大为降低。液相反应是使金刚石颗粒与含有强碳化物形成元素的低熔点合金溶液相接触，使其发生界面反应。控制界面反应生成碳化物的厚度在100 nm或以下，然后使金刚石颗粒与液相合金分离，于是一层完整的生成碳化物层牢固地生长附着在金刚石颗粒的表面。

气相反应法：当金刚石颗粒细小，上述两种方法均存在一定困难，即细小颗粒的表面很难实现均匀的界面反应。气相反应则有利于解决这个问题。凡是可产生强碳化物形成元素蒸气的种种物化方法，均可以用来与金刚石表面进行界面反应，从而在金刚石表面产生稳定的金属碳化物层。如表面金属原子，在高压电场下将逸出金属表面（称之为场蒸发）。场蒸发的强碳化物形成元素蒸气在高真空，850～1 100℃下，与金刚石细粒进行界面反应，可以得到均匀的界面反应金属碳化物，而且牢固地附着在金刚石表面。又如强碳化物形成元素微细粉末在高真空下蒸发，由于粉末颗粒比表面积大，使表面金属原子处于很高的表面能状态而极不稳定，因而可以在比熔铸金属低得多的温度下蒸发，如Ti、Cr、W等在900～1 150℃均可蒸发。若使这种蒸发物与金刚石表面进行界面反应，也可以得到均匀的界面反应生成碳化物。再如许多强碳化物形成元素高温下的不稳定化合物，如氢化物、氯化物等，在高真空下加热，也可以获得该金属蒸气，从而实现对金刚石表面的界面反应。

4　粉末冶金法制造金刚石工具的工艺

4.1　基本工艺流程

如下图所示：



4.2　胎体粉末

（1）胎体金属粉末粒度

金刚石工具用胎体粉末一般为200～300目。对于超细金刚石工具，如金刚石粒度为几十微米时，应相应选用更细金属粉末。

（2）胎体金属粉末的还原与保存

金属粉末比表面积大，表面能很高，化学性能活泼，氧化倾向大。粉末颗粒越细，越易氧化。微米级铁粉几百度就会燃烧。夏天空气潮湿，铜粉数小时即显著氧化。所以常用的金属粉末Fe、Co、Ni、Cu等均需经氢气还原处理。还原规范如表7.7-4。

表7.7-4　几种粉末还原规范

粉末	还原温度/℃	保温时间/h
Cu	350	1～2
Ni	500	1～2
Co	450	1～2

保存粉末的最佳方法是真空密封，开封后的粉末宜保存在干燥器皿中。

(3) 预合金化粉末

热压方法制造金刚石工具保温时间很短，一般3~10 min，粉体之间的热扩散程度相对较差，一般均未能达到完全合金化。采用预合金化粉末，可使胎体性能明显提高，如表7.7-5所示。

表7.7-5 预合金化粉末与预混合金属粉末对比（热压温度950℃）

胎体粉末成分	粉末处理	抗拉强度/MPa
Cu-10%Sn-3%Mn	预合金化	94
Cu-10%Sn-3%Mn	预混合粉末	58

(4) 胎体粉末与金刚石的混合

当由多元金属粉末组成胎体材料时，应预先混合，一般在球磨机中进行。球料比可取3:1，混合时间3~4 h。

由于金刚石的密度（3.5 g/cm^3）比一般金属小得多，所以金刚石粉末在金属粉末中有“上浮”、聚集的倾向。金刚石粉粒与金属粉末之间的混合，应加少量湿润剂，如无水乙醇、汽油、汽油树脂溶液，并在湿润状态完成装料作业。

4.3 烧结工艺

烧结法是最早用于金刚石工具制造的粉末冶金方法。1930年出现的第一个金刚石砂轮就是用这种工艺制造的。

烧结工艺是将金刚石颗粒与胎体合金材料（其中部分合金在烧结温度下为液态）混合、压制成形，在还原气氛中，于高于部分合金液相点50~100℃的温度下进行烧结。用这种工艺制造金刚石工具，具备用此工艺制造其他粉末冶金制品的优点，如工艺简单，操作连续而批量大，成本低等。

金刚石工具中金刚石颗粒的体积含量可达10%~35%，而一般胎体对金刚石缺乏浸润性，大量金刚石颗粒的存在，阻碍了粉末颗粒的移动，使得致密化过程进行得相当困难。金刚石浓度越高，致密化过程越难进行。这样在烧结金刚石工具中存在如下3种孔隙：

1) 合金胎体本身存在的烧结残留孔隙；

2) 金刚石颗粒密度低，在混料中造成偏析和不可避免的团聚，在压制过程中由于金刚石极硬，无塑性，阻碍致密化，所形成的孔隙在烧结后全部保留下来；

3) 金属胎体和金刚石在压制成形之后的间隙，有的因胎体的收缩而被“挤走”，但许多保留下来了。甚至在一些地方原来是低熔点金属与金刚石表面紧密压合，当低熔点合金熔化，由于它与金刚石的浸润性差，而被金刚石所“排斥”，向胎体方面渗透，形成了新的孔隙。

烧结工艺制造的金刚石工具存在如此大量的孔隙，对金刚石颗粒的“包镶”差。目前这种工艺几乎只用于制造砂轮、研磨条等要求金刚石有一定“脱粒”能力的工具。

4.4 热压工艺

热压法制造金刚石工具是将金刚石和胎体合金粉末混匀，布装在石墨型腔中，在高于液相溶化温度50~100℃下，施加5~40MPa压力热压成形，经冷却，脱膜后即得成品。图7.7-12给出WC-Cu-Co系合金的恒压力热压收缩曲线，这是典型的有部分液相存在下合金系的热压曲线。热压收缩过程可以分成如下3个阶段进行。

1) 热塑性形变阶段　相应于收缩曲线0*a*，这时温度在1 000℃以下。Cu和Co金属粉末在这个区间强烈塑性形变，使粉块在压力（15 MPa）的作用下有少量的收缩。

2) 粘滞性流动阶段　当温度超过Cu的液相点（1 083℃），产生占体积40%左右的液相，促使粉体在压力下迅速流动、收缩，即*ab*曲线段。这个阶段的收缩量可占总收缩量的70%以上。

3) 致密化阶段　*bc*就是相应的最后致密化阶段。由于Cu-Co合金对WC骨架有很好的浸润性，WC颗粒在Cu-Co合金中有少量的溶解度，这样通过WC颗粒的移动、错位，使粉体孔隙进一步地被排除，而最后获得接近理论密度的坯块。

从部分液相存在下的热压收缩曲线来分析这种热压致密化的现象表明，选择的液相合金材料必须对固相材料有良好浸润性。否则，收缩曲线中第3阶段——致密化阶段不能进行，而得不到满意的致密度。图7.7-13示出WC-25%Cu-3%Co和WC-25%Cu 2种合金的致密度与加热温度的关系，前者得到几乎100%的致密度，而后者直到1 250℃热压也只能获得74%的相对密度。这里，Cu-Co合金对WC的润湿性优于纯Cu对WC的润湿性。

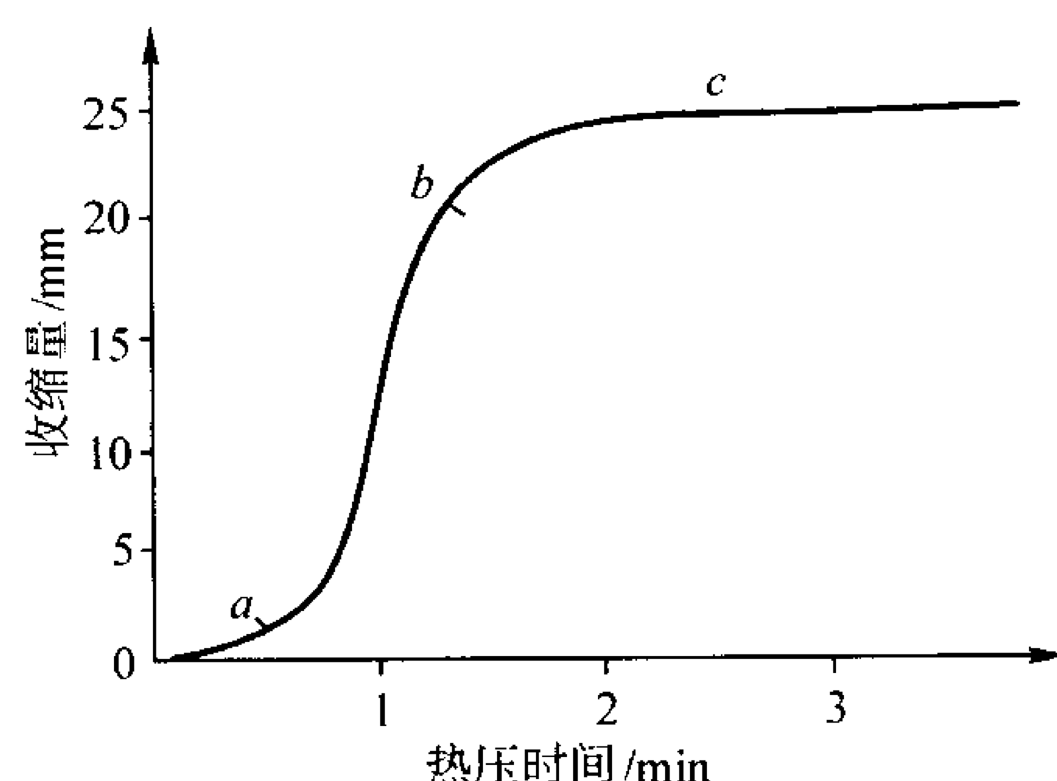


图7.7-12 WC-Cu-Co系热压收缩曲线

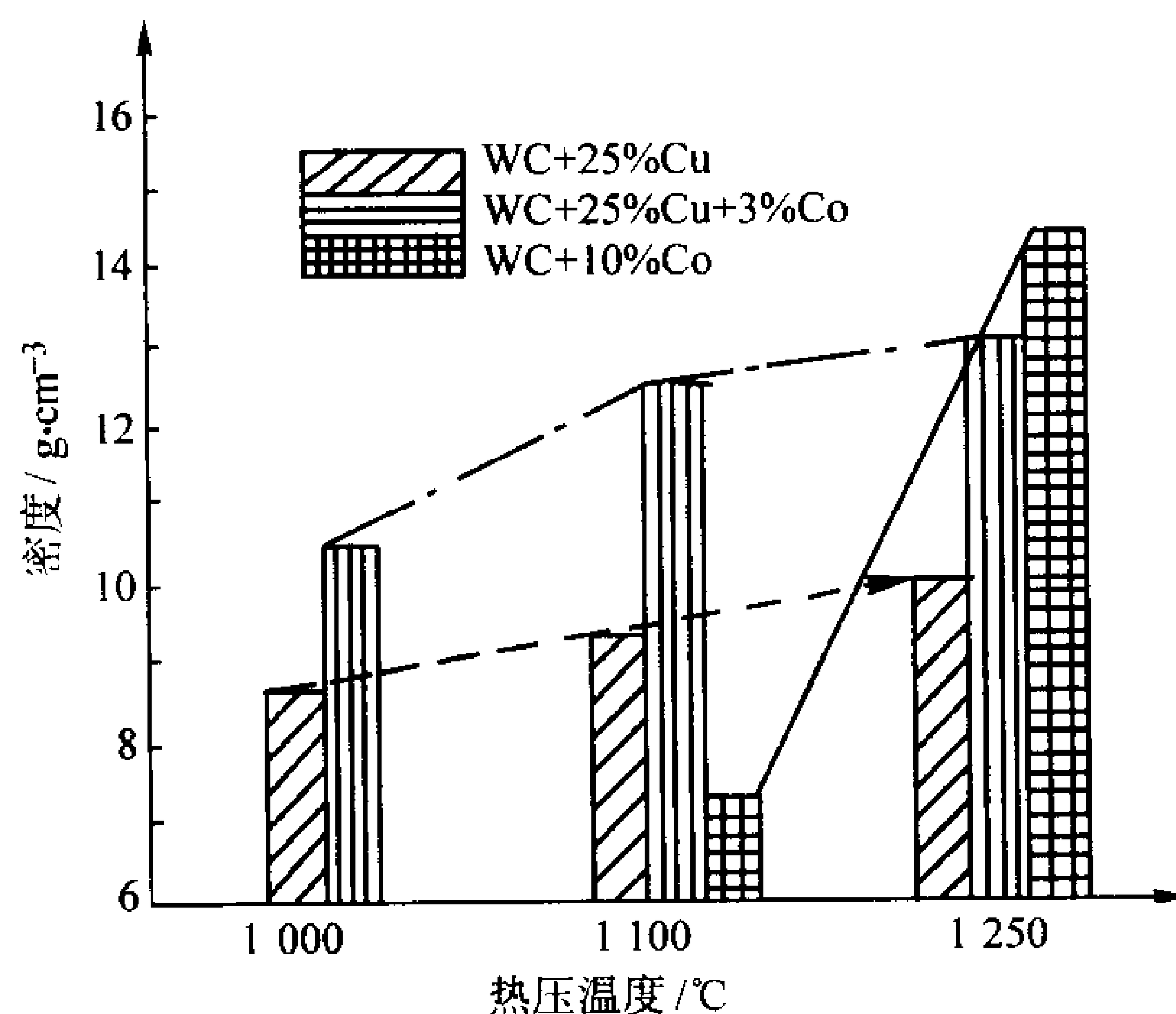


图7.7-13 Co在WC-Cu系热压中的作用

4.5 松装浸渍和冷压浸渍

浸渍工艺是将金刚石粉末与骨架材料按比例混合，并振实或压实。然后把低熔点的浸渍合金置于其上，当加热温度超过液相点，液相合金就通过“毛细管作用”浸渍到金刚石和骨架材料粉体的孔隙中去。如果液体合金对被浸渍的粉体材料有良好的浸润性，那么孔隙将完全被除去（被浸渍合金所充满），能得到几乎接近理论密度的坯块。

(1) 用于制造金刚石工具的两种浸渍工艺

1) 冷压浸渍　混合均匀的金刚石和骨架材料粉末，经压模压制成形，脱模后得到所要求形状的压坯，于烧结炉中进行浸渍。因为模具加工复杂，工序繁多，操作不易，目前这种工艺已越来越少采用。

2) 松装浸渍　这种工艺将金刚石-骨架材料混合粉末置于石墨模模腔中，仅需振实，使粉体均匀充满型腔，然后将整个石墨模具置于烧结炉中浸渍。这种工艺最突出的优点是粉体不必经过压制成形，凡是粉末能充填到的部位，都能浸渍成形。所以，可以制作形状十分复杂的金刚石工具，图

7.7-14 给出了中频加热松装浸渍的多翼多台面金刚石石油钻头模具示意图。

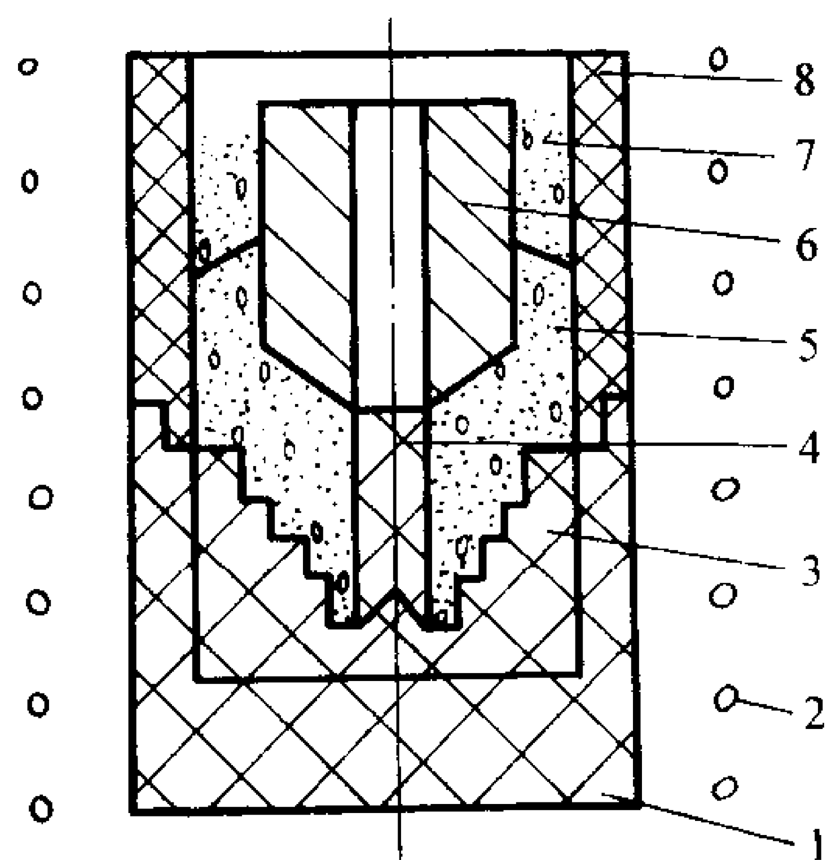


图 7.7-14 中频松装浸渍多翼多台面石油钻头

1—下模体；2—感应圈；3—水槽块；4—模芯；5—骨架粉末；6—钢体；7—浸渍合金；8—上模体

（2）松装浸渍工艺要点

1）浸渍合金对骨架材料的浸润性 浸渍合金对粉体材料的浸润性决定浸渍工艺的成效。液体合金能否渗入到粉体中去主要由液相合金在粉体孔隙和毛细管中所形成的液面“弯月面”的形态及曲率而定。

如图 7.7-15，液体合金对粉体材料的浸润性良好，浸润角 $\alpha<90°$，则该合金在粉体的孔隙“管道”中形成“凹月面”，液面的表面张力对液柱形成吸力 F，使液体向粉体孔隙中浸渍，见下式：

$$F=2\pi Tr\cos\alpha$$

式中，T 为液体表面张力；r 为毛细管半径；α 为液体对孔壁材料的浸润角。

液体对粉体的浸润性越好，α 越小，$\cos\alpha$ 越大，则吸力 F 增大。

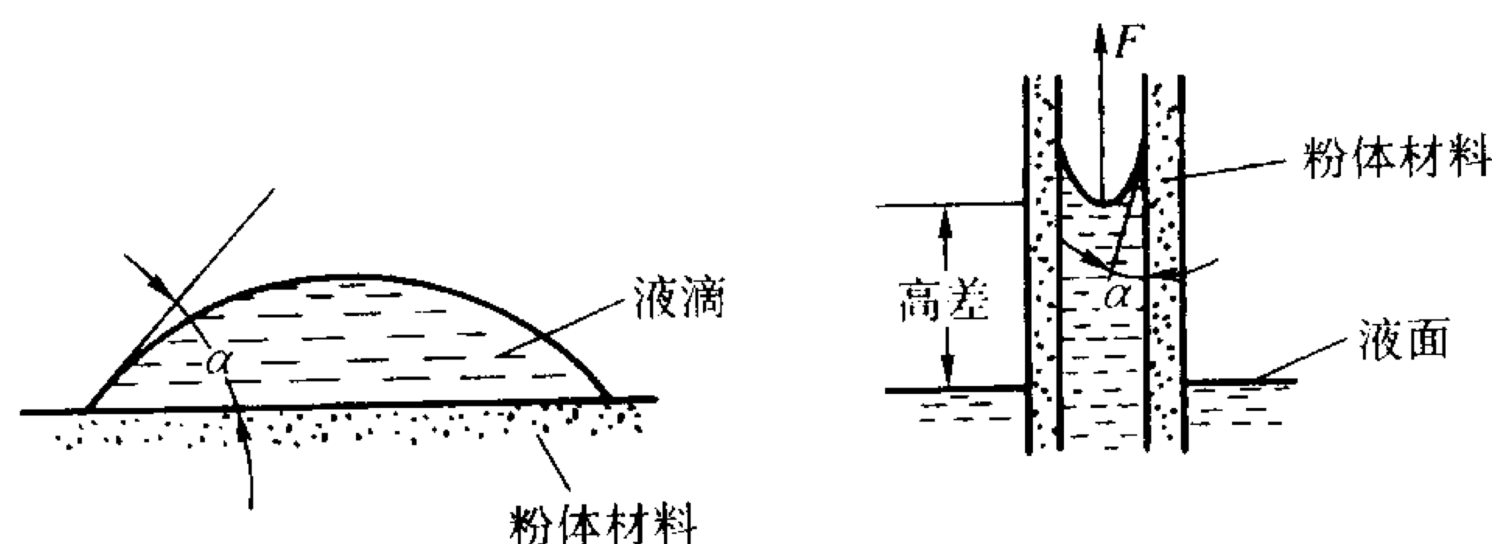


图 7.7-15 浸润角 $\alpha<90°$ 形成凹月面

2）粉末颗粒组成的调整 松装浸渍的成形主要靠粉末填充到膜腔各个部位，只要粉末充填到的角落，由粉末颗粒组成的“毛细管”同时深入到那里，浸渍合金也能浸到那里，这样成形很饱满。为了使浸渍成形达到理想，对粉末颗粒的松装密度、振实密度和流动性都有一定要求。良好的流动性使粉末能充分地填满模腔任何部位。振实密度高，使充填粉末的各部位无“拱桥现象”，各处均匀，避免粉末颗粒在“拱桥”处未浸满而造成孔洞。在骨架材料确定时，调整粉末颗粒组成配比，实际上是调整了孔隙的形态和数量而等同于变化了浸渍合金的数量，也等同于调整胎体的硬度，若提高粉体振实密度，减少孔隙度，也提高了粉体孔隙的曲率半径，增加了“毛细管”的吸力，可以获得较高密度的浸渍材料。

根据球体几何空间充填原理，单一粒度球体不可能得到最高的充填密度。各种粒度的球体某些比例可以得到最充实的效果。但由于颗粒形状，粉末振动性等的多方面因素的影响，实践中很难找到简便的计算方式。作者在研究中用球磨的方法来改变颗粒组成，结果列于表 7.7-6。从表中可以看出粉末粒度的组合，对其振实密度的影响。

表 7.7-6 球磨法选颗粒组成

序号	粒度组成/%						松装密度/g·cm^{-3}	振实密度/g·cm^{-3}	流动性/s·(50 g)$^{-1}$	球磨时间/h
	+80	−80 +100	−100 +150	−150 +200	−200 +320	−320				
1	44.6	12.4	30.7	4.9	3.5	3.9	7.47	9.35	13.7	1
2	39.0	13.0	33.7	6.2	4.1	4.0	7.64	9.52	13.2	2
3	32.9	10.8	37.6	7.8	5.3	5.6	7.77	9.65	12.7	3
4	23.8	9.2	32.4	8.8	8.7	17.1	7.88	10.42	13.0	4
5	19.5	8.8	40.4	10.8	8.4	12.1	7.80	10.20	12.7	5
6	8.6	6.0	41.0	15.8	13.9	14.7	7.22	10.00	12.4	6
7	8.3	5.4	28.8	12.9	14.0	30.6	7.88	11.36		7
8	13.9	6.0	29.6	10.7	10.9	28.9	7.69	11.11		8
9	5.9	3.6	31.6	16.2	16.5	26.2	7.71	10.53		9
10	4.7	2.8	24.0	14.4	16.6	37.5	7.29	10.60		10

由粉末冶金工艺实践可知，球磨混料对粉体的颗粒形态及粒度均有很大影响。用松装浸渍方法制造金刚石工具是希望能从球磨粉末混合体直接获得理想的颗粒充填密度。球磨不仅能改变粉末颗粒的粒度大小，而且可以改变粉末颗粒的粒度组成。一般规律是随着球磨时间的增加，粉末粒度减小，细颗粒的比例提高。所以粉末的振实密度有如图 7.7-16 的变化，在一定的球磨时间，可获得最高的振实密度，此后由于细粒粉末比例太大而下降。

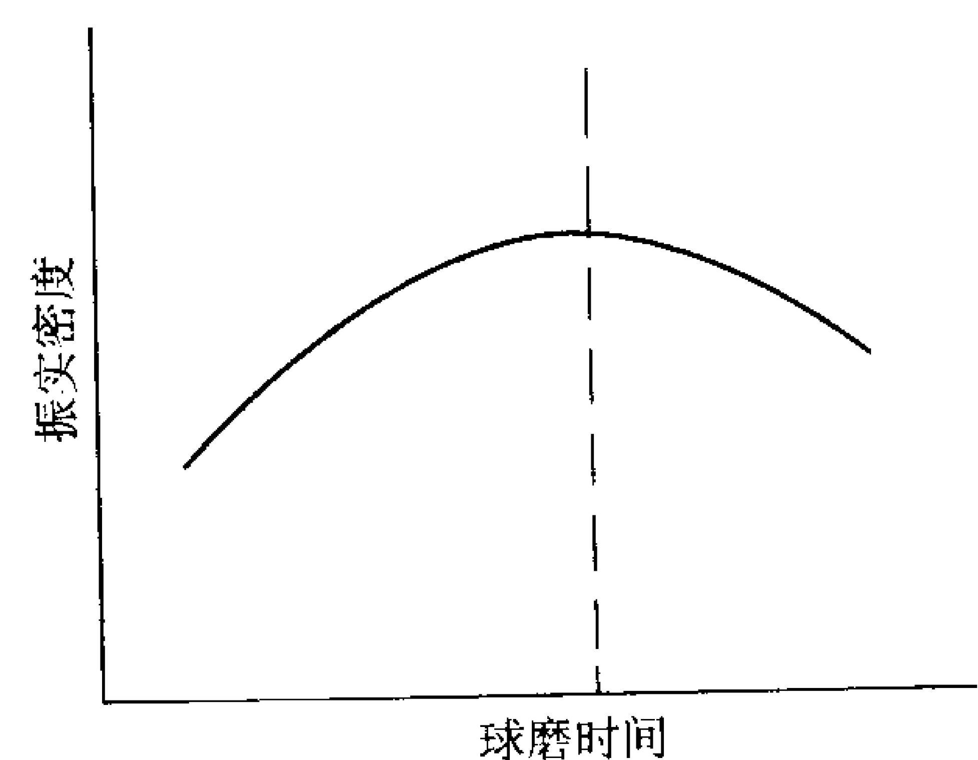


图 7.7-16 粉末振实密度与球磨时间的关系

在固定其球磨参数，如球料比、球材质、球体直径、转速等因素之后，控制球磨时间可以获得不同的混合粉末的摇实密度。从表 7.7-6 可看出不同的球磨时间及粉末粒度组成变化对振实密度的影响。

3）浸渍法制造金刚石工具存在的问题 从国内目前所用的浸渍材料来看，均不能很好地浸渍金刚石（浸润角大于 90°）。所以在金刚石－金属粉末体中，金刚石颗粒聚集而形成的孔隙以及金刚石颗粒和骨架粉末之间的孔隙，均不能为这种浸渍合金所充满。从图 7.7-17 的电镜照片可以看到，用 Cu－Sn－Ni 合金浸渍时，WC 骨架被浸渍得相当饱满，而金刚石周围的孔隙依然存在。当金刚石颗粒很大时，如几个毫米的线度，这些细小孔隙影响不大。但是当孕镶的金刚石颗粒小到与这些孔隙的大小处于同一数量级时，如小于 20 目时，这种孔隙便是造成金刚石早期脱落的重要原因。这样就限制了松装浸渍工艺在孕镶式金刚石工具中更多的应用。

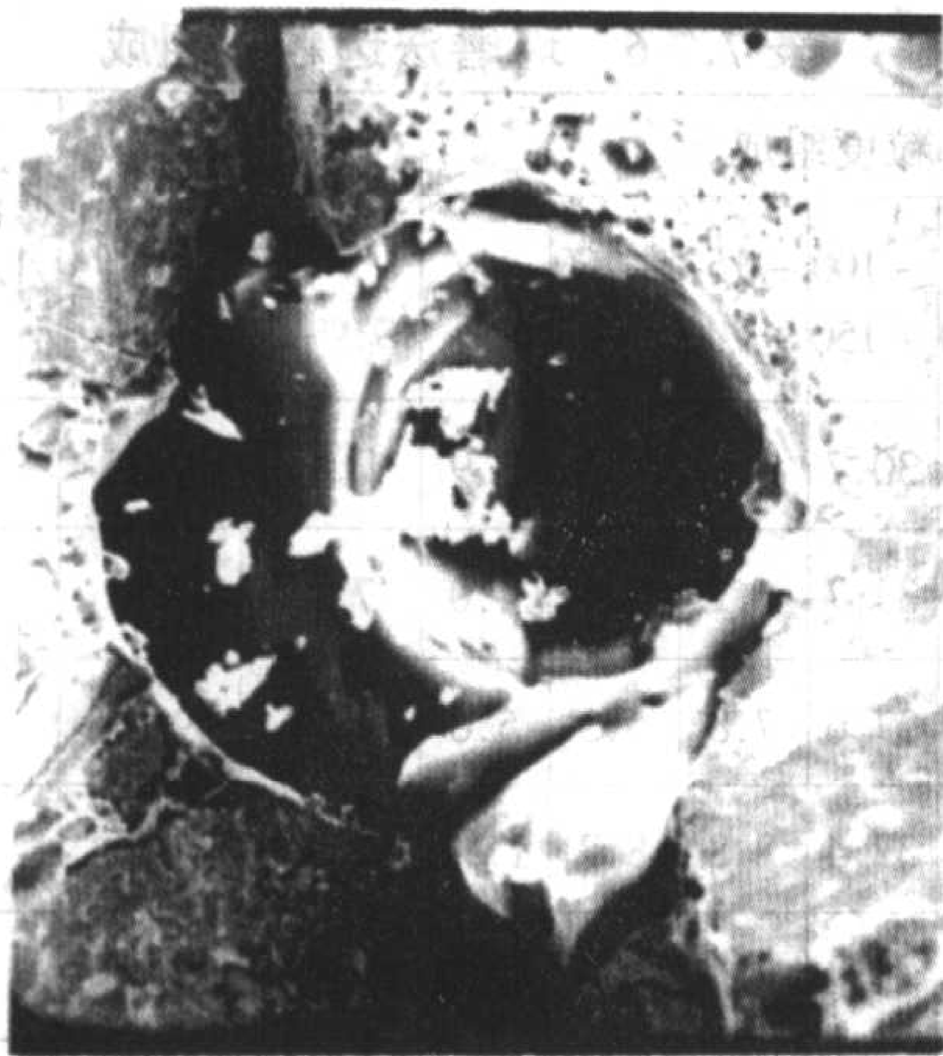


图 7.7-17　松装浸渍工艺在金刚石表面形成的残留气孔电镜照片

5　金刚石工具胎体材料性能及成分

在制造每种金刚石工具时，人们面临的最重要的问题是胎体合金组元的选择。由于金刚石工具应用门类较广，加工工件材料性能和加工条件差异很大，对金刚石工具胎体性能要求也大不相同，但在选择具体合金组元时，有它共同的规律。

5.1　金刚石工具对胎体性能的基本要求

（1）胎体合金各组分在高温下不与金刚石起化学作用

金刚石的化学成分是碳，所以具有碳素材料的一切化学属性，如高温遇氧燃烧成二氧化碳，能与若干元素形成金属碳化物。如果合金胎体中有铁，那么在900℃以上时，金刚石就开始以碳元素形式渗入铁中，造成对金刚石表面的腐蚀；如果温度再升高，如1 120℃以上，金刚石甚至能全部溶入铁中，使低碳钢变成高碳钢，最后甚至变成铸铁。其他碳化物形成金属元素：Ti、V、Cr、W，等等，在其碳化温度都会腐蚀金刚石。根据资料介绍，在同一烧结温度下（1 100℃），在氢气氛中，经30 min的烧结，用各种金属粉末覆盖金刚石，对金刚石的侵蚀程度是不同的，从而造成金刚石失重不同。不同金属对金刚石侵蚀的对比见表7.7-7。从表可见，以碳饱和WC为基体是十分合适的。

表 7.7-7　金属材料对金刚石烧结失重的对比

合金组分	金刚石失重/%	合金组分	金刚石失重/%
Ni	3.51	W	0.69
50% Fe + 50% W	1.87	50% WC + 50%共晶 $No_1$①	0.24
Fe	1.48	共晶 No_{10}①	0.24
WO_3	1.33	不覆盖金属粉	0.08
共晶 Cu – Ag	0.84	WC	0.03
50% W + 50%共晶 $No_1$①	0.82		

① No_1，No_{10}为某种成分的合金。

（2）合金胎体的线胀系数应力求与金刚石相近

对线胀系数的相对大小，有着两种不同的看法。一种认为胎体合金的线胀系数比金刚石大是有利的，这样热压烧结后的胎体合金就将给予金刚石以压应力，有助于包镶住金刚石。这种看法仅仅考虑到在烧结冷却后的情况，并没有考虑到在使用时的情况，尤其是细小人造金刚石制成的孕镶钻头，表面水冷却很不充分，在高转速钻进岩石时，局部温升很高，这样势必局部受热，不仅使由于线胀系数的差异而造成的压应力消除，还产生了胎体膨胀。倘若胎体材料与金刚石的线胀系数差异过大，膨胀间隙太大，金刚石将由于胎体失去包镶能力而被脱壳。

另一种看法是，胎体材料的线胀系数尽量采用较小的为好。金刚石的线胀系数是$0.63\times10^{-6}K^{-1}$，远远小于一般的金属和合金。所以应当尽可能选择线胀系数较小的合金来作为钻头的胎体。表7.7-8给出了常见的几种金属或合金的线胀系数。从表可见，以WC作为骨架，对于减小胎体的线胀系数是十分合理的。实验测得WC – Cu – Co（Ni）系合金的线胀系数为$7\times10^{-6}K^{-1}$左右，仅为一般碳钢的一半。

表 7.7-8　金刚石与某些金属线胀系数的对比

组分名称	线胀系数/K^{-1}	组分名称	线胀系数/K^{-1}
金刚石	0.634×10^{-6}	Fe	11.7×10^{-6}
WC	3.40×10^{-6}	Ni	13.3×10^{-6}
W	4.6×10^{-6}	Co	13.6×10^{-6}
Zr	5.35×10^{-6}	Cu	16.5×10^{-6}
TiC	7.74×10^{-6}	65Cu + 16Ag	16.7×10^{-6}
Ti	8.41×10^{-6}	黄铜	19.1×10^{-6}
80Ni20Fe	11.5×10^{-6}	Ag	19.68×10^{-6}

（3）胎体必须有足够的耐磨性

某些金刚石工具，如钻头，除了受力复杂并带有很大冲击力外，胎体又承受着大量岩屑、碎块的冲刷和研磨。如果胎体耐磨性稍差，则金刚石就将裸露出胎体，被冲刷脱粒。所以在制造金刚石钻头的技术史上，人们总是尽可能采用高耐磨性合金作为胎体。Cu – Bi合金曾代替了最早使用的铸造黄铜材料，而粉末冶金W – Cu合金较为耐磨，代替了Cu – Bi合金，近年来又向更为耐磨的WC、TiC等硬质材料发展。

（4）胎体合金应有良好的导热性

金刚石工具在工作中虽然要求有足够量的水，以冲刷、冷却加工表面。特别对大颗粒表镶金刚石工具，水能从金刚石之间流过，故冲刷较为充分。但对于孕镶式人造金刚石工具，这种冲刷显得困难，所产生的大量热量要求借助于有良好的导热性能的胎体予以散发，这也是要求用金属作为胎体的重要原因之一。

（5）胎体应有足够的力学强度

这是为了使金刚石工具能够在各种复杂条件下工作，并强有力地嵌镶金刚石，使之不在强力工作中脱落。

（6）合金胎体材料的烧结温度应尽可能低

金刚石是石墨的同素异形体，在高温（常压）下金刚石有向石墨转化的倾向，称为"石墨化"。在真空下1 200℃开始变色，1 400℃变成灰色，1 800℃以上变成黑色并开始破裂，全部转变为石墨。而在一般还原性烧结气氛中，在1 300℃下金刚石表面已成灰黑色。所以一般要求烧结温度应低于1 300℃。

5.2　胎体合金骨架与耐磨性调节

根据金刚石工具的胎体材料功能，金刚石工具胎体的成分和性能应随金刚石嵌镶形式和加工对象的不同而加以调配，主要是调配胎体材料的耐磨性。

如果金刚石颗粒出刃太大，脱粒严重，就需要增加胎体的硬度以抗拒岩屑的磨损。反之，工具工作效率很低，表面钝化，则需减少胎体硬度，增加金刚石的出刃。

总的规律是被加工的对象越是坚硬而致密，工具的胎体应越软。因为当金刚石的棱尖磨损之后，钝化了的金刚石就不能有效地切削坚硬的材料了，而细小的磨屑又难于使胎体磨损。这时降低胎体的硬度，就能促使金刚石工具表面金刚石不断出刃和更新。在钻头钻进坚硬致密的碧玉、石英岩时，锯片在切割坚硬花岗岩及玉石时，粉状金刚石笔在修正硬砂轮时和砂轮在刃磨坚硬材料时，均需要降低工具胎体的硬度。

5.3 胎体合金组元的烧结性与力学性能

许多金刚石工具工作环境十分恶劣，如金刚石钻头、金刚石锯片等，因而要求胎体有足够的强度，以保证胎块在工作中不会碎裂，并能强有力地嵌镶住金刚石颗粒。为此胎体合金组元首先必须有很好的烧结性能。制造金刚石工具最基本的合金是 Cu－Sn、Cu－Sn－Pb、Ni－Cu－Sn、WC－Cu、WC－Cu－Sn。通过对这些基本合金系的调整和添加金属元素，可以得到性能多样、烧结性能良好的胎体材料。

（1）添加元素与 WC－Cu、WC－Cu－Sn 的烧结性

在制造高耐磨性材料时，WC 显然是人们首选的耐磨骨架，而 Cu 应是高温烧结（>1 100℃）的液相组元，Cu－Sn 合金则是低温烧结（<1 000℃）的液相组元。但是液相 Cu 或 Cu－Sn 在其相应熔点 50℃以上，对 WC 的浸润角在 30°左右。所以 WC－Cu 和 WC－Cu－Sn 不是很好的烧结系。如图 7.7-13 所示，WC－25Cu 在 1 100℃和 1 200℃下热压，其最高相对密度仅 90%。

当加入 3%Co 之后，由于 Cu－Co 合金与 Cu－Sn－Co 合金对 WC 骨架的浸润性大为改善，热压烧结的相对密度近乎 100%。所以 WC－Cu－Co 以及派生的 WC－Cu－Sn－Co 系都是很好的烧结系。

在有部分液相存在下，合金系的烧结性主要取决于液相对固相的浸润性。二者浸润性越好，合金的烧结性越好。此外，固相对液相的部分溶解（固相颗粒的棱尖优先向液相溶解），有助于在烧结时固相颗粒的转动和位移，有利于合金系热压、烧结的致密化过程。

（2）胎体烧结温度的调整

金刚石工具胎体的烧结温度主要由组成液相合金的液相出现温度决定。通过添加合金元素，可以比较容易地调整烧结温度。

对于 WC－Co、WC－Ni 高耐磨硬质合金，烧结温度在 1 350℃以上，这么高的烧结温度对金刚石工具制造是不合适的。加入少量 P、Cu、Mn，液相出现温度大为下降，可以实现在 1 050℃下烧结。

对于 Ni－Cu－Sn、Co－Cu－Sn、Fe－Cu－Sn 合金为基的胎体，变化 Sn 与 Cu 的百分比，可以获得液相温度很低的 Cu－Sn 合金。但是当 Cu－Sn 合金中 Sn 含量>6%之后，Cu－Sn 合金开始出现脆性的 δ 相。如果 Sn 含量超过 20%，合金将非常脆。所以 Cu－Sn 合金中 Sn 含量一般以 10%～15% 为佳。而 Cu－15%Sn 液相出现在 756℃。如果要进一步降低烧结温度，可添加 Mn、Be、P、Pb、Zn 等金属。

（3）影响胎体力学强度的因素

胎体的相对密度显著影响胎体的力学性能，残留孔隙度严重影响胎体强度。除了恰当调配胎体合金成分之外，热压工艺是获得致密的金刚石工具胎体的重要手段。

烧结温度是影响胎体强度的另一重要因素，液相组元出现的温度越高，烧结温度也越高。一般胎体强度也相应增高。所以对于工作条件比较恶劣，如钻头、锯片等应当选配液相出现温度高一点的合金组元，如 930℃以上。对于同一胎体合金成分，烧结温度略高将有利于胎体材料合金化及致密化过程，胎体强度将显著加强。

合金元素的正确选择是获得良好力学性能胎体的基本条件。主要应考虑两个方面：其一，金刚石工具胎体一般由骨架材料与低熔点粘结合金构成。所以，凡是能强化铜合金性能的元素，均有提高胎体强度的作用。如 Be、Mn、Ni、Cr、Fe、P 等；其二，在骨架材料与液相材料之间增加强韧的元素，如 Ni、Co、Fe，可提高 WC－Cu、WC－Cu－Sn 合金的强度。加入 10%Ni，胎体的强度将成倍提高。

5.4 胎体合金对金刚石的可焊性

在 1.3 中已阐述金刚石表面金属化的机理。也可以应用相同的机理，向胎体材料添加活化元素，以增强胎体对金刚石的焊接性能。

通常被我们称之为强碳化物形成元素，如 Ti、Zr、Cr、V、Ta、Nb、Hf、W、Mo、Si，无一例外地均能改善低熔点 Cu 合金对金刚石的浸润性。但在金刚石工具制造中人们首选的是 Ti、Cr、Ta、V 等，其他元素有的加入铜合金中会显着提高铜合金中的熔化温度，有的元素在铜合金中的可溶性很低，有的元素形成的碳化物力学性能很差。

Ti 是人们最普遍选用的合金添加元素，它的加入可以增强胎体对金刚石的浸润性和焊接。它有三个特点：首先，Ti 是最强的碳化物形成元素，研究表明 Ti 加入铜合金中与金刚石反应在金刚石表面形成完好牢固的连续膜，有利于铜合金对金刚石的焊接。其次，Ti 加入铜合金中有助于降低铜合金的熔化温度。Ti 在铜中溶解度很大，可以较大增加 Ti 加入量。第三，Ti 加入铜合金中，有助于提高铜合金的力学强度。Cu－Ti 合金有钛青铜之称，其性能与铍青铜相近，有较高的强度和硬度。钛青铜的强化相为 Cu_7Ti_2 或 Cu_3Ti。随 Ti 含量增加，铜合金的强度和硬度也随之增大，Ti 含量为 6% 时，达到最高值。

制造金刚石工具时，在胎体铜合金中加入 Ti，由于金刚石颗粒与胎体中 Ti 元素发生界面反应，胎体合金中的元素分布出现了严重偏析，使胎体性能产生变化。图 7.7-18 示出 80 目金刚石与 Cu－Sn－Ti 合金热压复合体中两粒金刚石之间各元素的分布。金刚石体积浓度为 28%，两粒金刚石线间距约为 0.1 mm。从图可以看到，由于 Ti 与金刚石的表面反应，致使金刚石表面 Ti 浓度增加。由于 Ti 元素的聚集，而在两粒金刚石之间形成贫 Ti 区；与之相应，Cu 的浓度势必是中部最高，两粒界面最低。这样，使加 Ti 的铜合金胎体性能出现复杂状况。

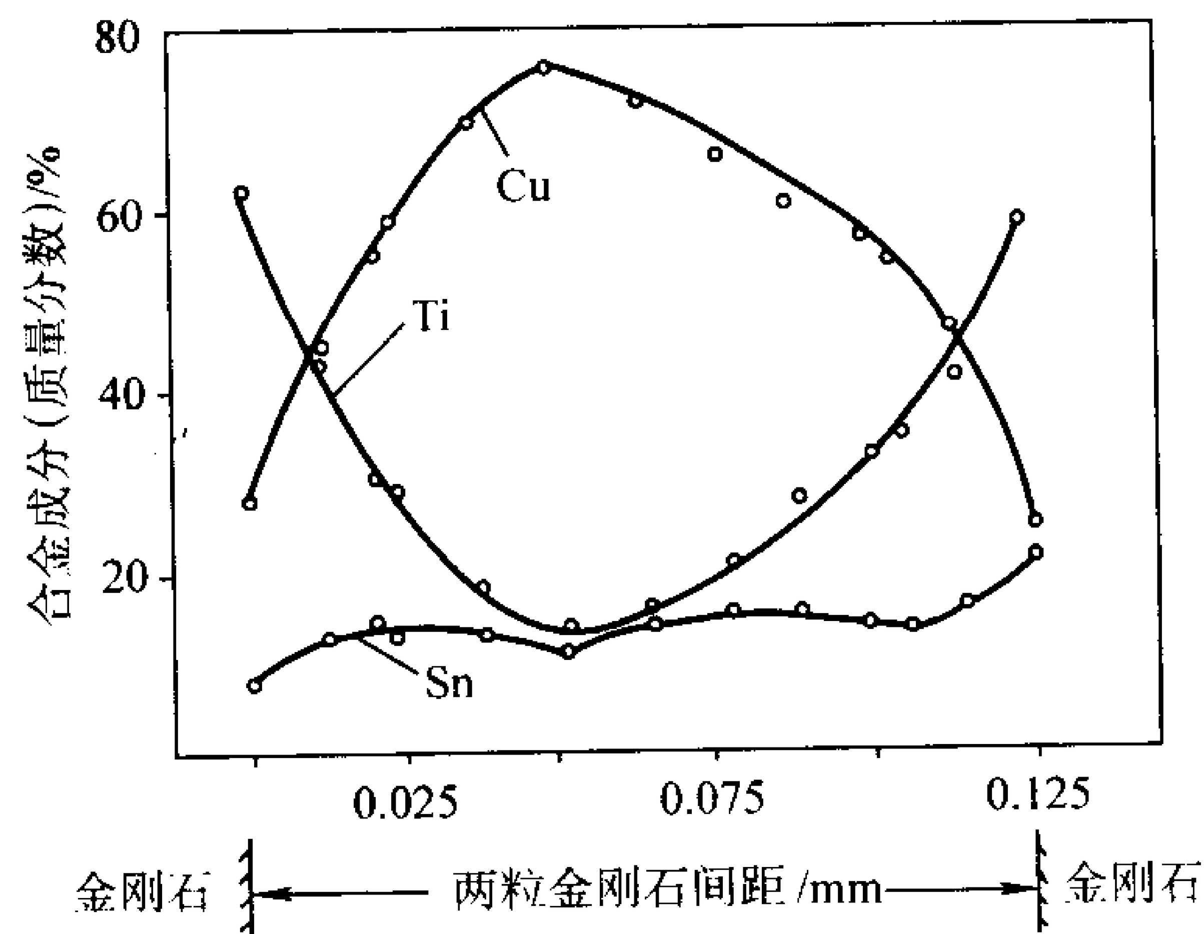


图 7.7-18 金刚石与 Cu－Sn－Ti 合金热压复合体中两粒金刚石之间各元素的分布

Cr也是很强的碳化物形成元素，少量Cr加入铜合金中，可明显地增强胎体对金刚石的粘结力。与Ti一样，当加入1%～3%Cr于铜合金胎体中，可以看到Cr在金刚石表面的富集。在金刚石与胎体的界面上形成Cr的碳化物Cr_7C_3和Cr_3C_2，邻近金刚石界面，胎体中的Cr含量可达40%～50%（质量分数）；而远离金刚石界面的胎体中，则形成贫Cr区，Cr含量低于平均加入量。

少量Cr加入到铜合金中，还降低了铜合金的熔点并显著提高胎体的强度。如在Cu-Co合金胎体中加入1%～5%Cr，既显著提高了Cu-Cr合金胎体的强度，又增强了对金刚石的粘结力，对含金刚石胎体强度的提高有更显著的意义。表7.7-9示出在含25%（体积分数）金刚石的Cu-Co合金胎体中，以及不含金刚石的纯合金胎体中，分别加入1%～4%Cr（质量分数），二者的抗弯强度均显著提高。Cr在Cu-Cr合金中有一定的固溶度，但在热压法制造金刚石工具中，时间很短，Cr扩散不充分，所以Cr含量超过1%（质量分数）之后，由于出现游离Cr而影响胎体强度。但对于含金刚石的胎体，随Cr含量增加，既增强了Cr在金刚石界面的富集，也增强了对金刚石表面焊合的作用。

表7.7-9 Cr含量对钴基胎体抗弯强度的影响

Cr含量（质量分数）/%	0	1	2	3	4
纯合金胎体 σ_{bb}/MPa	938.7	1 040.4	1 036.4	1 025.1	1 013.2
含金刚石胎体 σ_{bb}/MPa	801	833.3	888.9	900	923.1

5.5 常用胎体材料合金元素作用综述

1）WC　WC是胎体骨架和提高耐磨性的材料。WC在金刚石工具热压过程中保持固相，在含Co的铜合金中微量溶解。WC是金刚石工具胎体材料中提高耐磨性而被普遍首选的合金材料。这是由于：①WC线胀系数较低，以其为骨架的胎体合金的线胀系数更接近金刚石；②WC与常用Cu合金有较好的浸润性和烧结性，可以得到力学性能较好的胎体；③WC硬度很高，少量变化WC的加入量，即可显著改变胎体硬度和耐磨性；④为碳饱和的WC，不仅不侵蚀金刚石反而对其有保护的作用。

2）Co　在WC为骨架的高耐磨胎体材料中，少量的Co〔1%～3%（质量分数）〕可以显著增强Cu合金对WC的浸润性，从而改善WC基胎体的烧结性。

Co本身也是很好的骨架材料，虽然Co不是碳化物形成元素，但碳在Co中有可溶性。高温下即使是固态Co，碳在其中也有热扩散。所以Co或高Co含量合金是制造金刚石工具（尤其是石材锯片）很好的胎体。利用酸蚀办法，将Co基合金胎体中金刚石分离出来后，可以看到金刚石颗粒被一层高碳Co合金所包裹，而显示出高Co胎体对金刚石颗粒很强的粘结和嵌镶力。

3）Ni　加少量Ni于铜合金中能显著提高铜合金的强度，但也会提高铜合金的熔化温度，这是人们所不希望的。在WC基的胎体材料，Ni部分溶入铜合金中，成为液相的一部份，大部份Ni形成固溶体，这对提高胎体的强度及韧性有很大的作用。以Ni为基，以Cu-Sn合金为低熔点粘结相，是一个很好的烧结系，是很好的金刚石工具的胎体。

4）Fe　由于C在Fe中有很大的可溶性，尤其在高温（>900℃），所以既不能用金刚石工具（刀具、锯片）加工铁基材料，也不能将铁作为金刚石工具胎体的合金添加元素。由于铁的廉价，在胎体的非金刚石层，制造者常常选择加入铁，尽量取代贵重的Co和Ni。当烧结温度控制在较低范围内，如低于850℃，这时C在Fe中的溶解度不大，Fe促进铜合金浸润和焊接金刚石颗粒作用则显示出来。这时加少量，如1%～3% Fe（质量分数）是有益的。当Fe为C所饱和，如铸铁粉末，对金刚石的腐蚀性大为减弱。以铸铁粉为基体制造金刚石磨具，也为金刚石工具制造者所选择。

5）Cu　用粉末冶金法制造金刚石工具几乎离不开Cu。对于WC基及Co、Ni基金刚石工具，Cu是低熔点粘结相，而以Cu为基，加Ag、Sn、Zr、Pb、Be等合金元素调节熔化温度及液相量，构成了金刚石工具的很大一族。近年人们倾向于使用Cu预合金形式，代替纯铜和合金元素混合配置，如Cu-Sn预合金粉末，6-6-3青铜，Cu-Be合金粉。热压法制造金刚石工具时间短，合金元素互扩散不充分，使用预合金粉末可促使胎体有更好的力学性能。

6）Sn　Sn在α-Cu中350℃溶解度为0%，但随温度升高而很快增加，520℃为15.6%，798℃为18.6%。在Sn含量低于6%时，Cu-Sn合金只出现α相。当Sn含量大于6%，从平衡相图看到相应出现脆性δ相。但是由于Sn在α-Cu中扩散能力很差，一般退火状态，高于14%Sn才出现δ相。在金刚石工具制造中，为了降低烧结温度，人们加入较大量的Sn，如10%～20%Sn，合金组织中α与δ相共存。Sn量增加，液相出现温度降低，合金硬度和脆性均增加。一些金刚石工具为了促进金刚石自锐性，倾向于提高Sn含量而加大脆性δ相含量。

7）Zn　为降低铜合金胎体液相温度，Zn也是常用的元素。Zn在Cu中有很大溶解度。905℃下高达32.5%。在金刚石工具制造中，一般Zn加入量在5%～15%之间，随Zn含量增加，强度和延伸率均增加。不过Zn对Cu的强化弱于Sn。降低液相点的作用也不如Cu。2倍Zn的加入量才顶上一份Sn加入量的作用。因Zn在高温极易挥发，比较活泼，Zn粉末难以保存，因此在金刚石工具制造中人们更偏爱Sn。

8）Be　866℃下Be在α-Cu中的溶解度为2.7%，在800℃下Be在Cu中的固溶度为2%左右。室温下，Be在α-Cu中的溶解度仅0.16%。在300～350℃下时效，过饱和的Be以具有极高强度和硬度的Cu-Be中间化合物形式弥散析出。时效Be青铜（Be含量为1.5%～2.5%）具有优异的强度、耐磨性和弹性。

在熔铸法制造金刚石地质钻头时代，铍青铜成为首选钻头胎体材料，利用时效强化，增强胎体的耐磨性能。但在粉末冶金技术制造金刚石工具中，人们大可不必用铜合金中加Be的方法以提高胎体的耐磨性，从而省去Cu-Be合金必须进行的时效强化工序。人们可以直接添加更具耐磨性的WC之类耐磨质点，而轻易地达到提高胎体耐磨性的目的。

9）Ag　Cu-Ag合金平衡态是典型的共晶相图，共晶温度发生在779℃，含Ag71.5%。当Ag含量在30%以下，均属于亚共晶合金。Ag在α-Cu中最大溶解度为7.9%。在室温下Ag几乎不溶于Cu，于是在Cu-Ag合金冷却过程伴随大量β-Ag析出，强化了铜合金强度，尤其是在Cu-Sn合金中加入少量Ag，强度提高十分显著，如表7.7-10所示。

表7.7-10 Ag对Cu-Sn合金性能的影响

合金成分（质量分数）/%			抗弯强度/MPa		
Cu	Sn	Ag	500℃	530℃	560℃
65	35	0	14	27	—
65	30	5	23	47	54
70	30	0	36	14	72
70	25	5	92	110	110

由于 Ag 昂贵，在一般金刚石工具制造中，人们尽可能避免使用 Ag。对于小型高级金刚石工具，以 Cu－Sn－Ag 合金为黏结剂是很好的选择。

6 金刚石工具制造工艺概述

6.1 金刚石砂轮修正工具

砂轮在磨削工件过程中，或是在与工件互磨中磨损而失去原有外形精度，或是因为磨屑堵塞砂轮表面层的孔穴，而使砂轮失去磨削能力。这时需要对砂轮表面进行修正，以恢复砂轮表面磨削能力及尺寸精度。能够担负起对极耐磨碳化硅与氧化铝砂轮进行表面的整形和修正，只有金刚石工具。目前工业上广泛应用的金刚石砂轮修正工具主要有 4 种：单晶金刚石刀、金刚石修正笔、金刚石修正片、金刚石修正滚轮。

(1) 单晶金刚石刀

金刚石原料：天然优质金刚石 2～4 级钻石，每克拉 3～4 粒，有若干个结晶棱角。

制造方法：将金刚石［111］晶向的顶尖外出刃铆镶在紫铜棒中，或铆镶并钎焊在钢棒中。对要求比较高的可对金刚石尖进行研磨，可以得到不同锥度、不同形状的金刚石刀。

单晶金刚石刀也可以用粉末冶金方法制造，在石墨压头上留预孔，使金刚石预出刃。基体合金以铜基或镍基合金为宜。对金刚石施加表面金属化处理，有助于钎焊牢固，但会使金刚石刀失去翻动利用其他棱角的可能。

应用特点：单晶金刚石砂轮刀是理想的砂轮修正工具，优质金刚石确保被修正砂轮尺寸的精确性，而尖锐的刀口使被修正砂轮表面锐利、纹道细致，可以获得高精度、高粗糙度的工件，且砂轮表面磨削性能好，磨削效率高。其主要缺点是大粒优质金刚石价格昂贵、资源稀少，无法大量供应机械工业日益增长的需求。

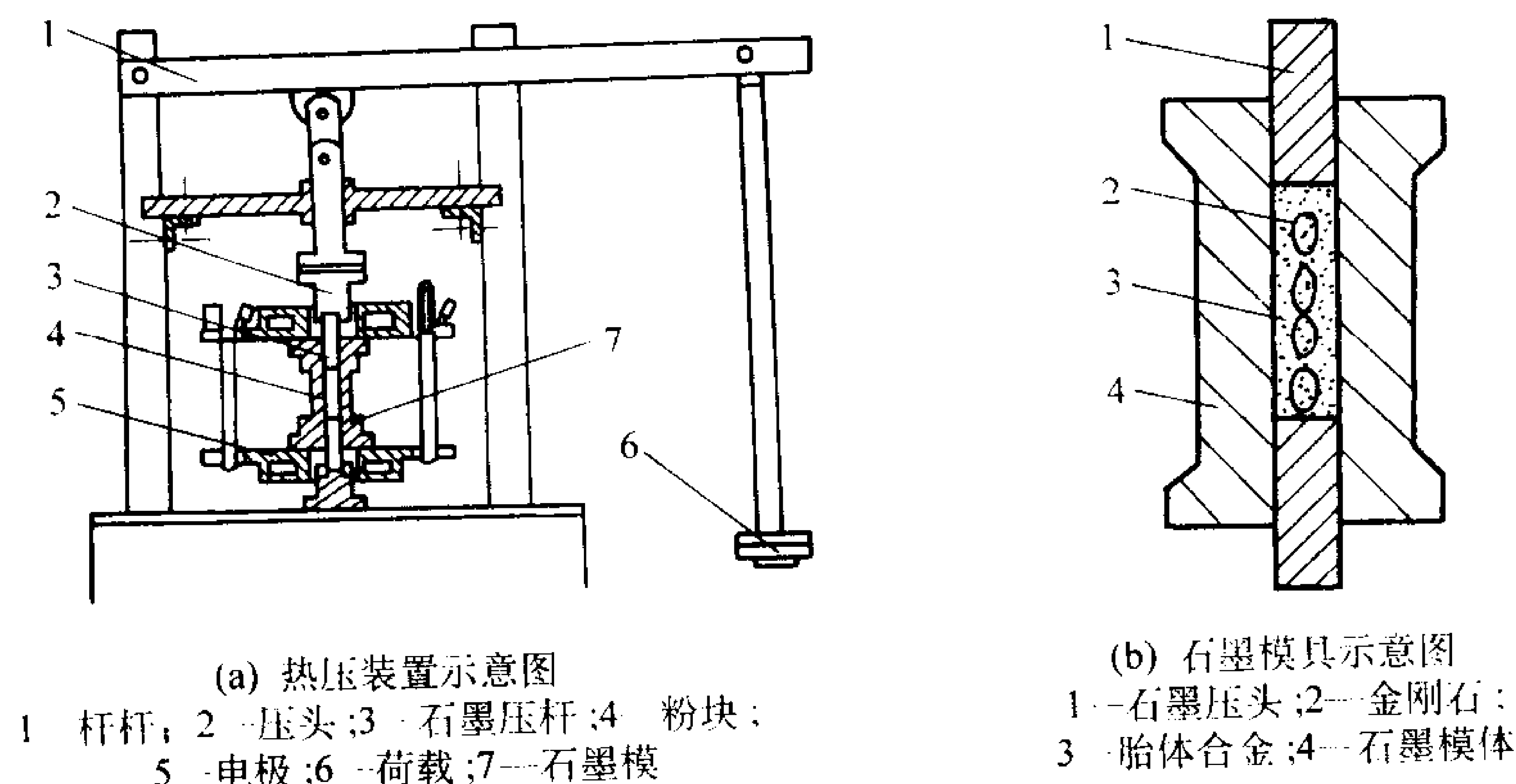
(2) 金刚石砂轮修正笔

金刚石原料：等级钻石以外的晶质略差的天然金刚石，容许有少量裂纹及包裹体。从每克拉 1 粒至每克拉 6～10 粒。粉状金刚石笔现大量应用优质合成金刚石。

制造方法：粉末冶金热压法是制造金刚石笔的最佳方法。每单个石墨模制造 1 支金刚石笔（图 7.7-19），有利于基体密度的控制。为了提高生产效率，可采用“蜂窝式”模具，在中频炉中加热，每次可以同时热压几个甚至几十个。

胎体合金：金刚石笔在修正砂轮的同时，承受砂轮强力的反磨削，严重磨损金刚石笔的合金胎体，因此提高胎体的耐磨性，对金刚石笔的寿命有重要的作用，对于粉状金刚石笔更是如此。WC 为基体的胎体合金是最佳选择，如含 50%～70% WC的 WC－Cu－Co、WC－Cu－Ni－Co 合金。为了降低热压温度，可添加适量 Mn、P、Sn。也可选择 WC－663 青铜－Co 为合金胎体。

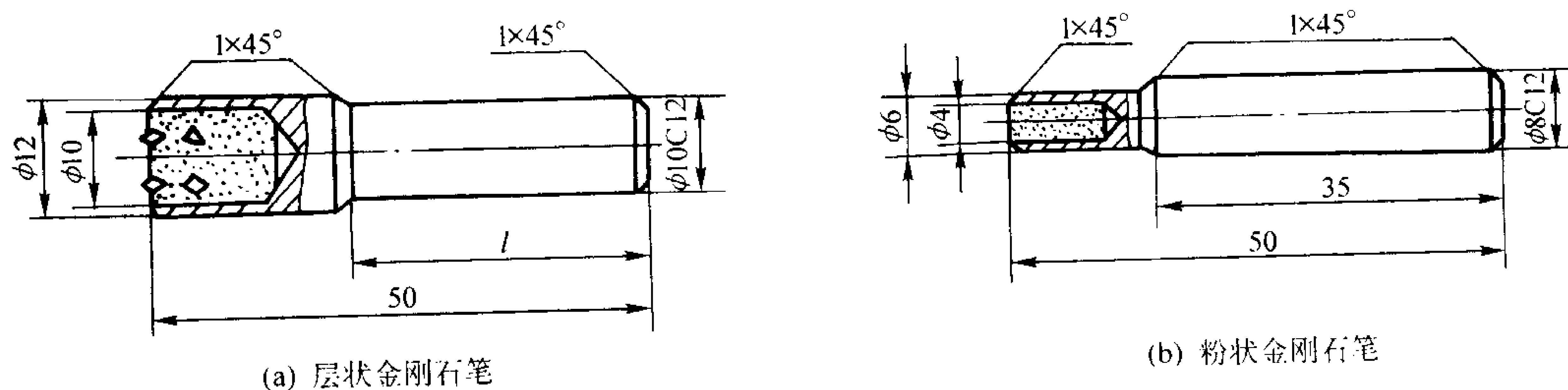
主要规格型号：金刚石笔的型号主要以金刚石大小及排列形状来分：金刚石呈链状排列（L 型），金刚石呈层状排列（C 型），金刚石呈排状排列（P 型），以及细小金刚石无序排列（F 型）。图 7.7-20 示出金刚石笔的结构，表 7.7-11 列出国内金刚石笔主要规格型号。



(a) 热压装置示意图
1—杆杆；2—压头；3—石墨压杆；4—粉块；5—电极；6—荷载；7—石墨模

(b) 石墨模具示意图
1—石墨压头；2—金刚石；3—胎体合金；4—石墨模体

图 7.7-19 电阻热压制造金刚石笔装置及模具



(a) 层状金刚石笔

(b) 粉状金刚石笔

图 7.7-20 金刚石笔结构示意图

性能特点：金刚石砂轮修正笔所以被称为“笔”，是因为其所含金刚石有自出刃性。随着前列金刚石颗粒的磨损，胎体合金也相应地磨损，下层金刚石便主动出刃，参与对砂轮的修正。由于金刚石颗粒被强硬的胎体合金所强固包镶，所以可以选用品质略差价格很低的金刚石，“以劣代优”，使自然界中大量的等外金刚石得以应用。层状和排状金刚石笔则以多粒相对小颗粒的金刚石同时参与砂轮修正，以顶替大颗粒金刚石，起到“以小代大”的功效。但是金刚石笔修正砂轮时，金刚石缺乏锐利的尖刃，使修正出的砂轮表面锋利性差，所以金刚石笔适用于粗磨加工。

表 7.7-11 国内金刚石笔主要规格型号

型号		金属颗粒	金刚石重量/克拉	d/mm	L/mm
链状	L-1	1	0.1~1.0	8.10	25
	L-2	2	0.5~0.8	8.10	25
	L-3	3	0.5~0.6	8.10	25
	L-4	4	0.3~0.4	8.10	25
层状	C-1	1×3	0.8	12	25
	C-2	2×3	0.5~1.0	12	25
	C-3	3×4	0.5~1.0	12	25
排状	P-1	3×2	1.5	12	25
	P-2	3×2	1.0	12	25
粉状	F_{14}~F_{24}	14#~20#	1.0~1.5	12	25
	F_{36}~F_{80}	36#~80#	0.5~1.0	10	25
	F_{100}~F_{240}	100#~240#	0.5	8	25

20世纪80年代之后，高质量合成金刚石问世，人们开始选用高强度磨料级合成金刚石来制造粉状（F型）金刚石笔。粗颗粒的粉状金刚石笔如F-14和F-24，其功能与层状笔类似；而F-36~F-180则是精磨加工必备工具，用于细粒度砂轮的修正。金刚石颗粒对砂轮表面进行修正本质主要不是使砂轮砂粒磨损，而主要是对砂轮砂粒撞击使之蹦脱。如果粉状金刚石笔的颗粒小于砂轮颗粒大小或与其相当，那么将出现砂轮砂粒撞丢粉状金刚石笔中的金刚石颗粒。所以粉状金刚石笔的金刚石粒度一般选择粗于砂轮中砂粒大小的3~4倍，可获得满意的修正砂轮的效果，又有足够的金刚石笔寿命。

（3）金刚石砂轮修正片

金刚石材料：每克拉几十粒或几百粒的天然金刚石，粗颗粒优质合成金刚石或CVD金刚石厚膜。

制造方法：粉末冶金热压法是制造金刚石修正片的首选工艺。以中频电流加热，石墨模具型腔采取拼排组合。每次可热压数件。为减少石墨模的损耗，降低石墨模的高度，在生产中普遍采用先冷压成形，然后热压。

胎体成分：金刚石修正片与金刚石修正笔同样面对着极为耐磨的砂轮强烈的研磨，因此提高胎体的耐磨性是必要的。胎体合金中WC的含量可在30%~70%（质量分数）范围变化。粘结合金可采用WC-Cu-Co、WC-Cu-Sn-Co、WC-Ni-Cu-Sn-Mn等。

圆形金刚石修正片（图7.7-21），外圆 ϕ30 mm，内孔 ϕ6 mm。金刚石沿圆周均匀布装，一层或二层。圆片被螺栓固定在钢柄上。圆形修正片最具特点的是金刚石颗粒可以转圈使用，可通过松紧固定螺栓而轻易达到。角度的稍加变动，金刚石修正砂轮的接触角就发生变化，有利于避免使用磨损钝化的金刚石截面，而使其棱角正对砂轮，所以圆形金刚石修正片在修正砂轮的整个过程都可显示有锐利金刚石刃角，得到满意的砂轮表面。圆形修正片的规格如表7.7-12所列。

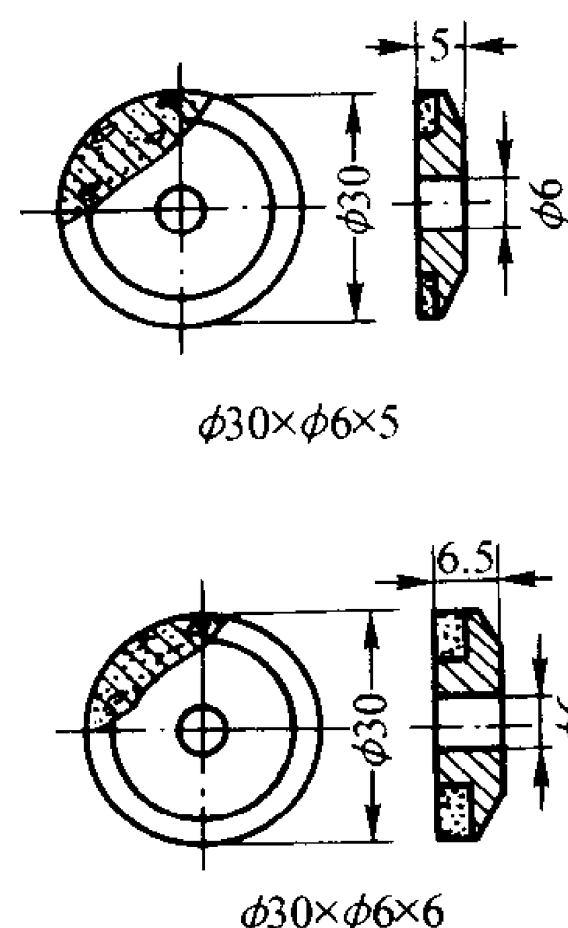


图 7.7-21 圆形修正片结构图

表 7.7-12 圆形修正片的规格

型号	金刚石/粒·克拉$^{-1}$	金刚石含量/克拉	型号	金刚石/粒·克拉$^{-1}$	金刚石含量/克拉
YP1	20~80	0.8~0.4	FP1	20~90	0.6
YP2	20~90	1.6~0.8	FP2	20~90	1.2
YT	20~40	0.8~0.3	FX	20~70	0.4
FY	20~70	0.3			

主要规格型号及性能特点如下。

矩形金刚石修正片如图7.7-22所示，含金刚石层被热压在钢背上，通过螺栓固定在钢杆上。金刚石颗粒按链状布装，呈多链状，5~10条，形式上等于多支小链状金刚石笔的组合。

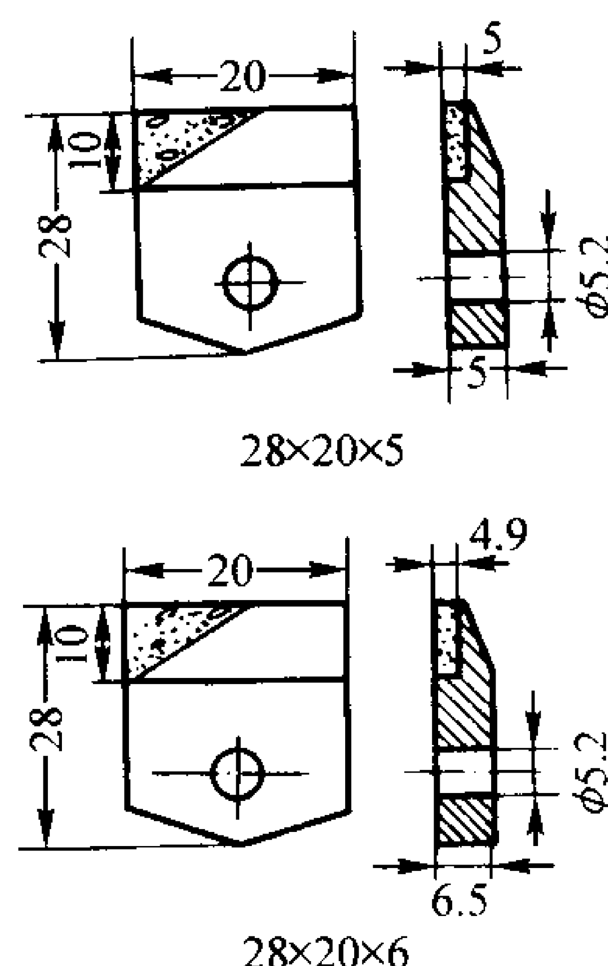


图 7.7-22 矩形金刚石修正片结构图

矩形金刚石修正片最大特点在于可以保证若干链的金刚石均处在于同一平面上。这对某些砂轮的修正及整形是很重要的。由于这种修正片采用横向压制，人们可以通过工装及布粉程序的控制，使小颗粒金刚石既成若干链状排列，又使所有链的金刚石处于同一平面上。CVD金刚石厚膜（0.5~1.0 mm）切割成条状制造的修正片更具特点（图7.7-23），金刚石截面始终一致，使修正参数稳定，并更容易保证金刚石在同一平面上。

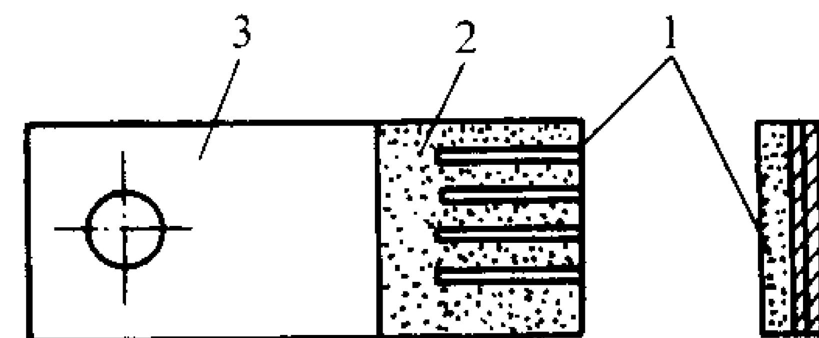


图 7.7-23 CVD 金刚石修正片
1—金刚石；2—合金胎体；3—基体

（4）金刚石砂轮修正滚轮

现代机械工业朝高精度、高效率和自动化方向迅速发展。高精度金刚石滚轮与砂轮靠磨，使砂轮表面得以修正，并获得与金刚石滚轮相一致的、尺寸精确的形状，是近年发展起来的高效率高精度修正工具。

金刚石原材料：几十粒/克拉~200粒/克拉的优质天然金刚石，可以进行椭圆处理，也可以采用高强度人工合成金刚石。

制造方法：金刚石修正滚轮的结构主体是同轴回转体，且形状复杂。粉末冶金浸渗方法成为首选工艺。先在石墨模

内腔涂一层胶，颗粒状金刚石可取有序或无序粘贴在石墨模腔上。然后用离心法使骨架粉末充填整个模腔（在金刚石颗粒被粘结力许可下，用振实法也可以得到较密实的骨架粉末的填充）。然后置于中频感应炉或马弗炉中加热至浸渍合金熔点以上 50～80℃，将浸渍合金渗入骨架合金的孔隙中而成形。浸渍合金体积应略多于被浸渍粉体中孔隙的体积。图7.7-24 给出滚轮照片。

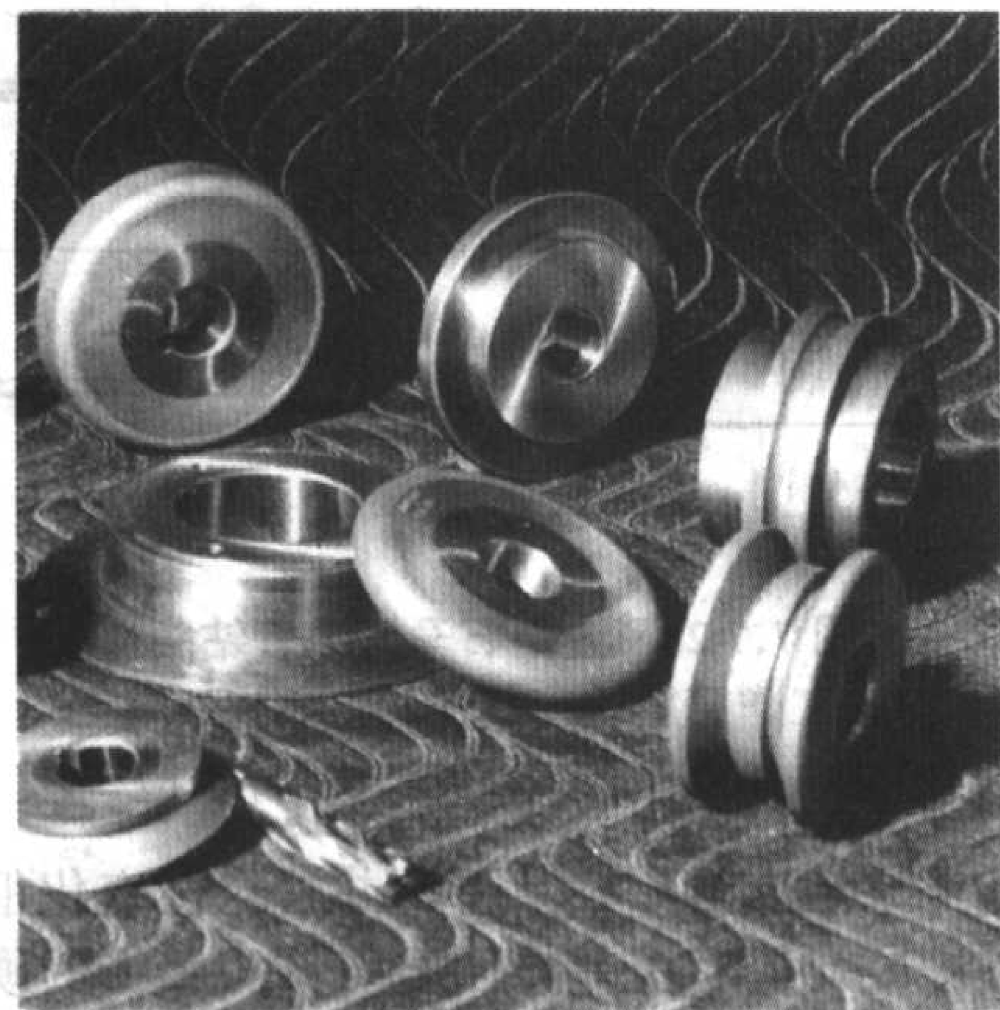


图 7.7-24 金刚石滚轮照片

胎体合金材料：金刚石滚轮在修正砂轮时同样受到砂轮磨粒的强烈磨损。所以一般应取耐磨的胎体材料，如以 WC 为骨架的材料。但顾及到骨架材料与浸渗材料之间的浸润性，且滚轮的金刚石颗粒一般仅利用尖刃 1/3 之内。因此，以 W 取代 WC 更为适宜。浸渗合金以 Cu－Sn 青铜为佳或加入少量 Co、Ni，如 Cu－Sn－Co、Cu－Sn－Ni 合金。理想的浸渗合金应该与骨架材料和金刚石有良好的浸润性，并不与骨架材料有可溶性和化学或合金化作用，以减少浸渗过程中粉体的收缩。

性能特点：金刚石滚轮利用滚轮型面上的金刚石颗粒与砂轮表面靠磨实现对砂轮的修正，使砂轮表面轮廓尺寸与滚轮相同。利用滚轮修正砂轮的效率高，双方对靠几秒钟便可完成，而且被修正砂轮表面形位尺寸精度高。粉末冶金浸渗方法制造的滚轮由于加热和浸渗过程不可避免的形变，其尺寸精度一般达几十微米。经过最后精修，达到微米级精度是很费力的，甚至难以达到的。微米级高精度金刚石滚轮应采用内电镀方法。电镀后的滚轮毛坯精度可达到 10 μm 以内，经过精修，成品滚轮尺寸精度可达到微米级。

规格型号：金刚石滚轮种类一般仅依所用金刚石以及其分布方式而区分。依金刚石颗粒大小，可分为粗粒度金刚石（几十粒/克拉）和细颗粒金刚石（200 粒/克拉）以及磨料级金刚石（24～100 目）。金刚石颗粒越粗，修正砂轮效率越高，磨削加工出工件的表面粗糙度越差。反之，金刚石颗粒越细，金刚石相应排列密集，加工出工件表面粗糙度好。以金刚石排列方式可分成为手植有序排列，手植无序排列以及随意撒布。手植有序排列可以严格控制每个修正圆周金刚石尖刃的重复系数，保证被修正砂轮表面纹道均匀，加工工件表面粗糙度均匀。

6.2 金刚石岩层钻头

利用金刚石的高硬度制造的金刚石硬地层钻头是现代克服深部硬地层，加速地质、石油勘探的有力工具。金刚石原材料从天然金刚石到高温高压合成金刚石、金刚石聚晶体的发展，促使金刚石钻头的更新换代。20 世纪前半叶，天然金刚石制造的金刚石钻头在硬地层石油和地质钻探中，占据统治地位。到了 20 世纪下半叶，高温高压合成金刚石及金刚石聚晶制造的金刚石钻头已成为地质钻头和石油钻头的主体。

（1）金刚石石油钻头

1）磨削型金刚石石油钻头　金刚石原料：粗颗粒磨料级（24～46 目）合成金刚石，或每克拉 100～200 粒天然金刚石等。

制造方法：热压和振实浸渍被优先用于此类石油钻头的制造，当使用磨料级合成金刚石或钻冠唇形简单时，最好采用热压法（如图 7.7-25 所示），以保证胎体合金紧密包镶住细小金刚石颗粒。但当钻冠唇面形状较为复杂时，只好采用松装浸渍方法（见本章 4.5）。

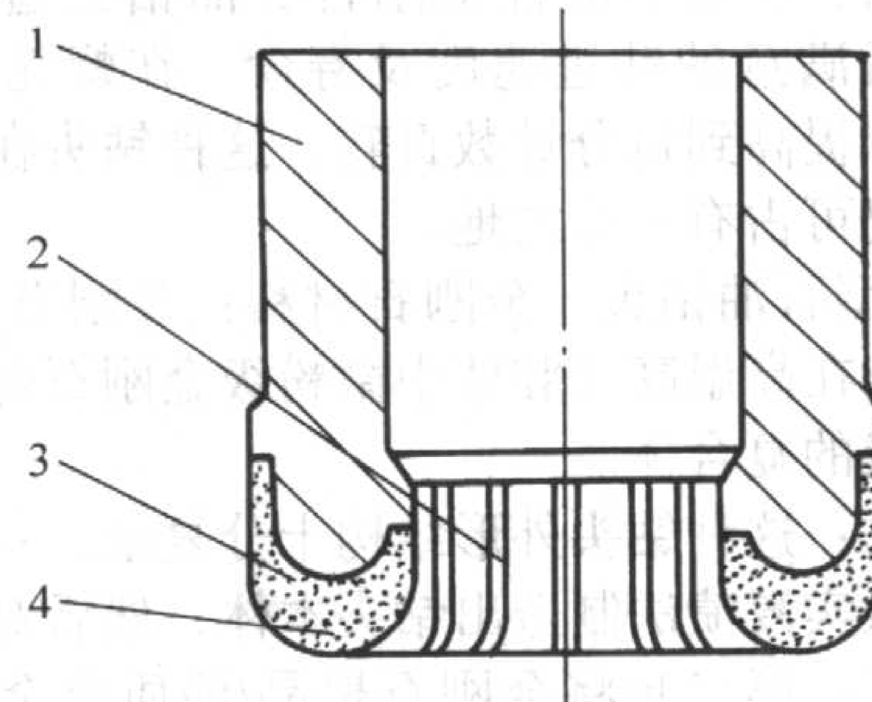


图 7.7-25 磨削型石油硬地层取芯钻头

1—钢体；2—水槽；3—非工作层；4—金刚石层

胎体合金：磨削型石油钻头一般用在深部硬地层和其他类型石油钻头无法对付的硬地层。由于岩性坚硬、研磨性大，加上高压泥浆的冲刷，钻头的胎体承受极强烈的磨损。为保护较细粒的金刚石免于过早脱落，提高胎体耐磨性是十分必要的。热压钻头应用 WC 基合金。WC 的体积含量可在 30%～60%。粘结合金可由 Cu、Ni、Co、Sn、Mn 等组成。振实浸渍钻头应以 WC 为基本骨架，或 WC＋1%～5%Co 或 Ni 为骨架，以 Cu－15%Sn 青铜、6－6－3 青铜等为浸渍剂。

性能特点：研磨性金刚石石油钻头金刚石颗粒细小，破碎岩层效率低。而深部硬地层（一般在几百米，一千多米，甚至 2～3 km）钻机转速低，所以钻进速度很慢，每小时钻进速度经常达不到 1 m。但这样的硬地层是其他类型的石油钻头所无法克服的。

2）切削研磨型金刚石石油钻头　金刚石原料：ϕ2～6 mm圆柱状聚晶金刚石，长度 5～10 mm，或每克拉 5～50 粒天然金刚石。这种聚晶金刚石是在高压腔体中成形，每次可以布装多粒，其磨削比虽然远低于车刀级聚晶金刚石，但对付一般石油硬地层仍显示出良好性能。

制造方法：以小柱状聚晶金刚石为原料，若用热压方法制造，容易造成聚晶体倒伏和偏斜。振实浸渍方法则为制造此种钻头的最佳方法。聚晶体的布装类似天然金刚石颗粒，先在石墨膜的腔体上打上与金刚石大小相应的小锥眼，称为金刚石出刃锥眼。天然金刚石颗粒或小柱状聚晶金刚石以粘胶固定在小锥眼上。金刚石布装后用骨架粉末来填充。经振实并加上钻体（如图 7.7-26），可送入中频感应炉或马弗炉加热浸渍。

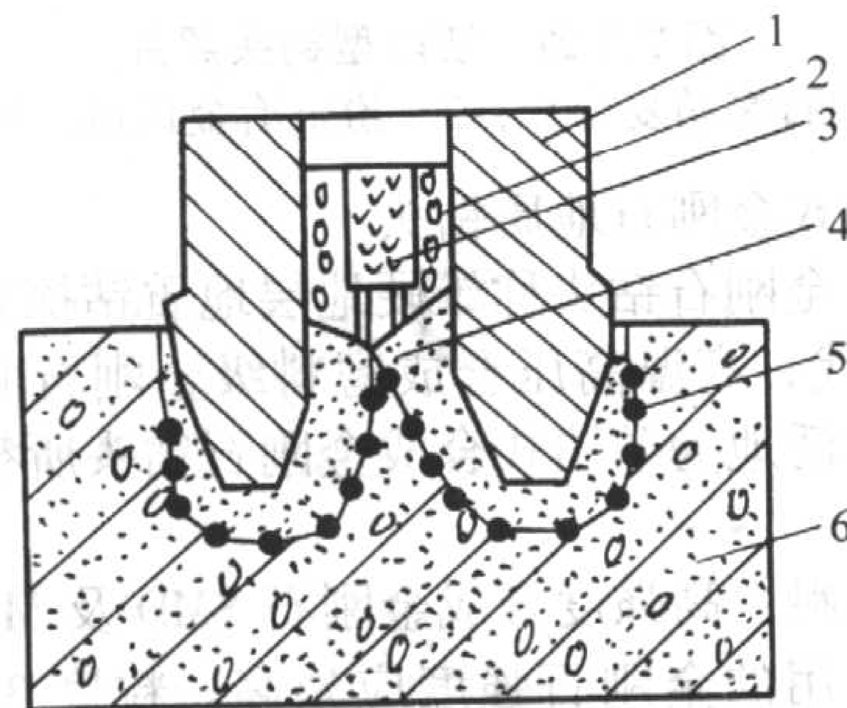


图 7.7-26 表镶钻头浸渍模具组装示意图

1—钢体；2—芯模；3—粘结金属；
4—骨架料；5—金刚石；6—模具

胎体合金：切削研磨型的石油钻头用于中硬石油地层钻进时，既有对岩层的切削作用，又有研磨作用。所以要求小柱体聚晶体或金刚石有良好的出刃。当伸出锥眼的出刃部分磨损时，胎体合金能相应磨损，以保持自磨出刃。而柱状聚晶体大部分已被胎体牢固包镶住，所以允许胎体相对上述磨削型钻头易于被泥浆研磨，胎体硬度可低一点。以铁粉为骨架或Fe+10%~30%WC为骨架，浸渍低熔点Cu-Sn青铜是较好选择。

性能特点：切削研磨性金刚石石油钻头适用于中硬地层，可以获得满意的钻进速度及寿命。在蜗轮钻具的配合下，转速可以提高到每分钟数百转。这种钻头在石油硬地层钻进工程中仍可占有一席之地。

3）切削型石油钻头 金刚石材料：金刚石聚晶/硬质合金复合片，或在高温高压腔体中微粉级金刚石与硬质合金衬底压制烧结成的复合体。

制造方法：这种钻头外形结构十分复杂，一般分二步制造。首先用振实浸渍法制造出钻头本体，然后对本体进行必要的切削加工。第二步将金刚石聚晶/硬质合金复合片焊到钻头本体上。在钻头结构合适的情况下也可以采取浸渍法一次成形。设计好石墨模型腔，将复合片布装在要求的位置上，然后充填上WC基等骨架粉末，经振实浸渍，可获得整体石油钻头。

胎体材料：切削型钻头完全依靠聚晶金刚石刃口对岩层切削。聚晶金刚石基本上不埋入钻头本体中，即钻头本体几乎不参加钻进岩层的作用，仅需考虑承受泥浆的冲刷。浸渍的钻头体可以敷设表面耐磨层，如增加WC，而内层完全可以使用Fe基等廉价材料。

性能特点：以聚晶金刚石为切削刃，这种钻头在钻进中硬地层时比过去常用的牙轮钻进有更高的钻进速度和更长的寿命。图7.7-27给出切削型钻头照片。

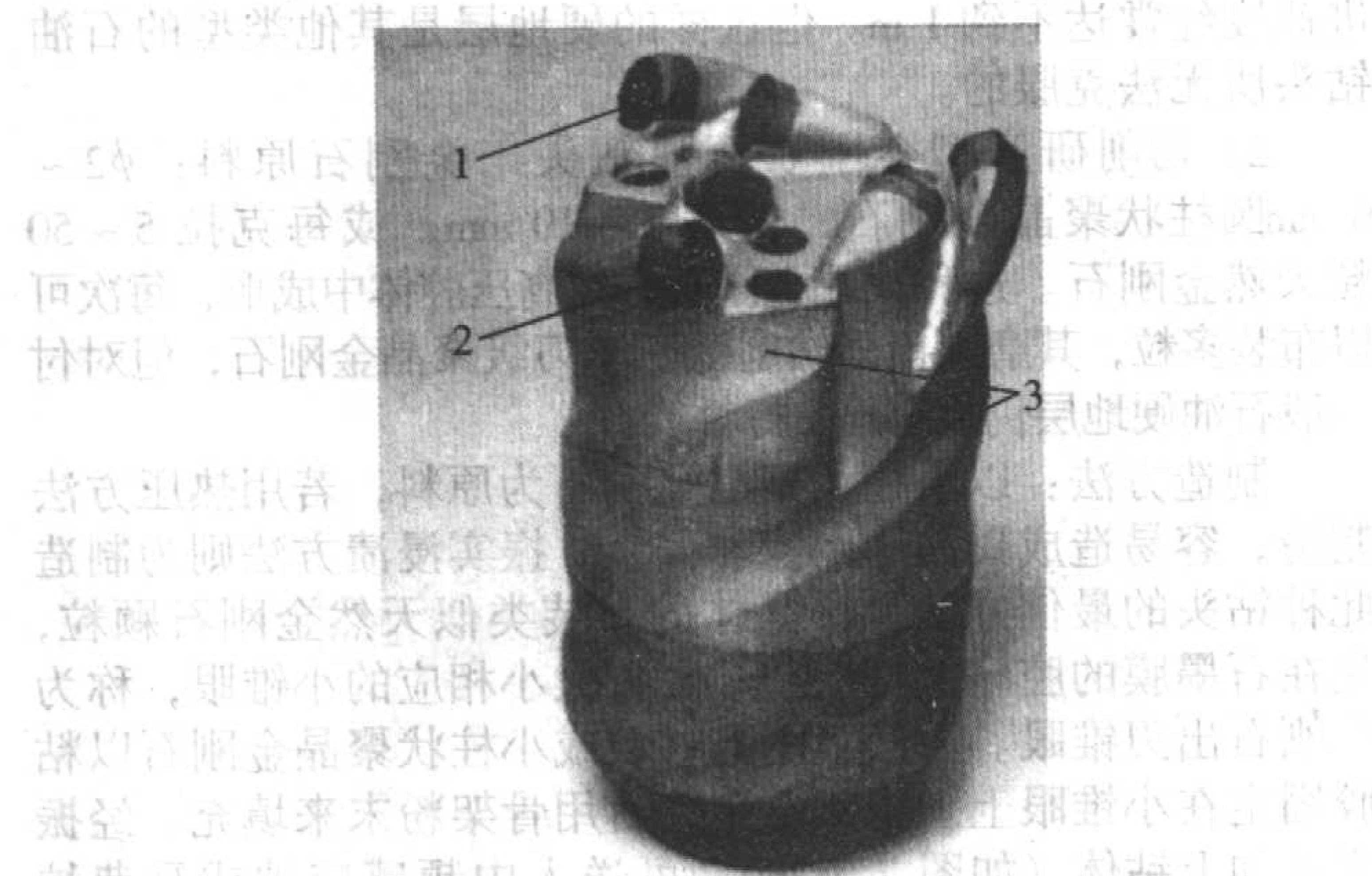


图7.7-27 切削型钻头照片
1—金刚石聚晶复合片；2—粉末冶金钻冠；3—钢体

（2）孕镶式金刚石地质钻头

表镶天然金刚石钻头称雄硬地层地质钻探几十年，直到20世纪50年代，高温高压合成磨料级金刚石问世，硬地层地质钻探便广泛地为孕镶式合成金刚石钻头所替代。钻头结构见图7.7-28。

金刚石材料：高强度合成金刚石SMD及MBD_4－MBD_{12}。岩层越硬，采用的金刚石强度应越高。粒度35/40目至80/100目，细小的金刚石80/100目仅适用于坚硬且致密的地层。

制造方法：中频感应加热热压是制造磨料级金刚石钻头的最佳选择。模具很简单，由模芯和阴模两部分组成。阴模选用高强度石墨，模芯可以用一般电极石墨。金刚石和胎体合金粉末按比例混合后，布装于模腔中。钢体同时也是粉体的压头，在热压过程中与粉体烧结焊接在一起。钻头水口可用粘土质陶瓷预成形，也可用不含金刚石的胎体合金，然后铣削或磨削而成。

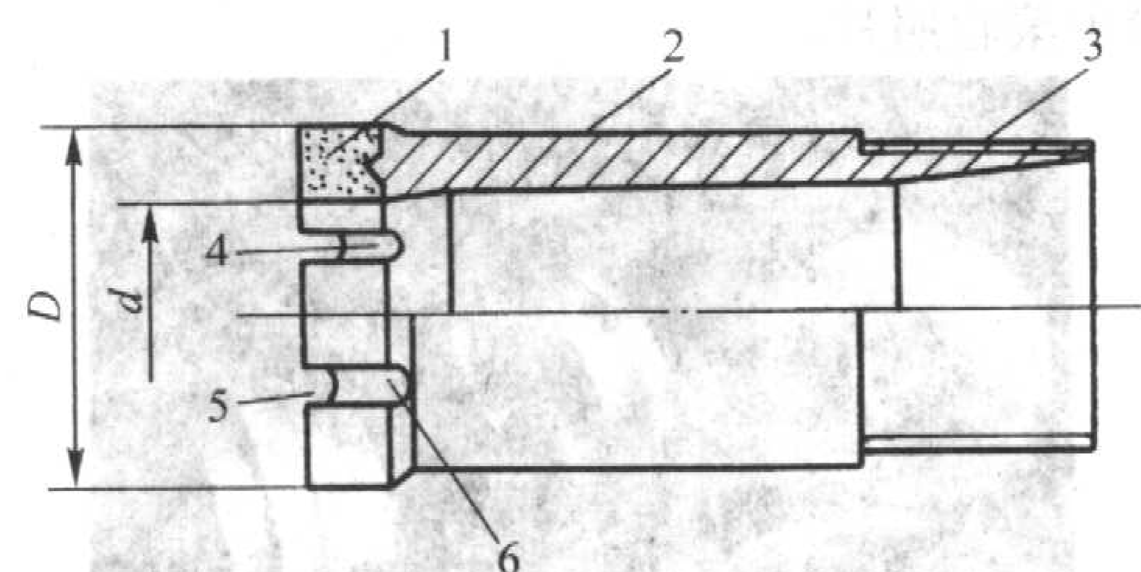


图7.7-28 金刚石孕镶单管钻头
1—工作层胎体；2—钢体；3—螺纹；
4—内水槽；5—水口；6—外水槽

胎体性能：地质岩层在数百米井段岩性变化很大，对金刚石钻头的冲刷研磨状况差异明显。钻头胎体的硬度（耐磨性）应该与之相适应，一般在25~50HRC之间。WC的含量是调整胎体硬度（耐磨性）的最好办法。表7.7-13给出胎体成分配比与硬度变化的关系。

表7.7-13 胎体成分配比与硬度变化的关系

材料配比（质量分数）/%	热压温度/℃	胎体性能		
		硬度HRC	抗弯强度/MPa	密度/$g\cdot cm^{-3}$
72WC+25Cu+3Co	1 180~1 200	约55	700	13.0
55WC+10Ni+35Cu	1 160~1 180	约45	1 250	11.5
35WC+5Ni+5Mn+2Co+53Cu	960~980	约35	850	11.2
29WC+5Ni+5Mn+3Co+58Cu	960~980	约30	830	11.3

性能特点及规格：表7.3-14给出地质钻头的规格。廉价的合成金刚石孕镶钻头的大量供应，促使现代钻探小口径化：以ϕ76 mm钻头开孔，以ϕ66 mm、ϕ56 mm、ϕ46 mm钻头为主要口径。钻头的小口径化促使钻机转速从原转盘钻机（200~300 r/min）转换为高速液压钻机（300~1 200 r/min）。高速钻机弥补了磨料级金刚石钻头每转进尺小的缺陷，实现了硬地层快速钻进。

钻头结构选用原则是地层越硬，选用强度越高的金刚石，并降低胎体硬度。地层软或岩层结构松，则选用粗颗粒金刚石，并加大金刚石浓度，提高胎体硬度。坚硬而致密的打滑岩层，则金刚石应偏细，浓度减少，胎体偏软，并可以加多水口，减少钻头的有效工作面。

（3）墙体钻孔薄壁工程钻头

随着混凝土构件、墙体、石材的钻孔加工日益增多，薄壁工程钻头（图7.7-29）的用量已超过地质、矿山岩层钻探。薄壁工程钻头钻进的对象与地质岩层相近。所以该钻头应该是地质钻头的延续。选用的金刚石原料，制造方法，胎体成分均与地质钻头相近。薄壁工程钻头特点如下：①钻头壁薄（2.5~5 mm），同轴度要求高；②回次钻进孔浅，一般在一米以内，钻机钻速高；③被钻进材料变化大，包括砖体、水泥钢筋构件、混凝土、石料等，要求钻头适应性广。表7.7-15给出金刚石工程薄壁钻头规格。

表 7.7-14　地质钻探金刚石钻头规格

公称直径/mm	胎体尺寸/mm		钢体尺寸/mm		总长度/mm	水口	
	外径 D	内径 d	外径 D	内径 d		数量/个	尺寸/mm
28	$28^{+0.5}_{+0.3}$	17±0.1	27±0.1	$22.5^{+0.2}_{+0}$	80	2~3	5×5
36	$36.5^{+0.5}_{+0.3}$	21.5±0.1	35±0.1	$29^{+0.2}_{+0}$	90	2~4	5×5
46	$46.5^{+0.5}_{+0.3}$	29±0.1	45±0.1	$38^{+0.2}_{+0}$	90	3~6	5×5
59	$59.5^{+0.5}_{+0.3}$	41.5±0.1	58±0.1	$51^{+0.2}_{+0}$	120	6~8	5×5
75	$75^{+0.5}_{+0.3}$	54.5±0.1	73±0.1	$65.5^{+0.2}_{+0}$	120	8~10	5×5
91	$91^{+0.5}_{+0.2}$	$68^{+0.2}_{+0.1}$	89±0.1	$81^{+0.2}_{+0}$	120	10~12	5×5

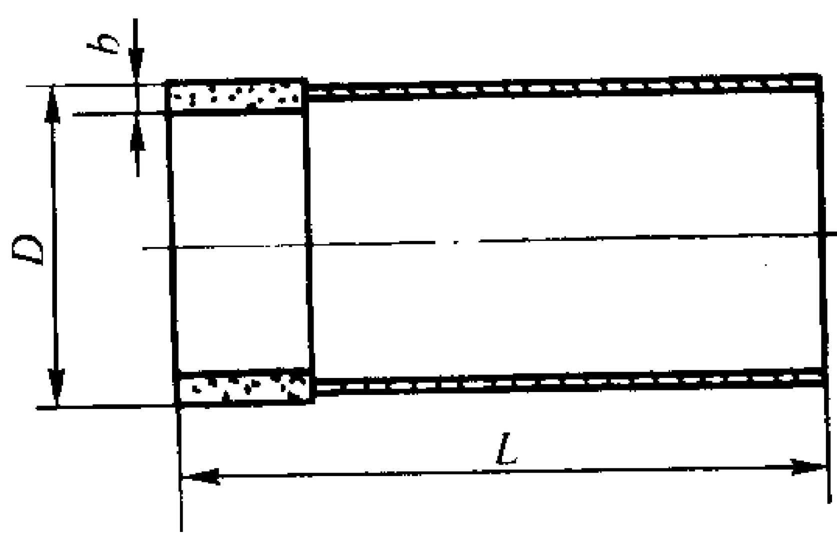


图 7.7-29　薄壁工程钻头示意图

表 7.7-15　常用金刚石工程薄壁钻头规格

外径/mm	内径/mm	水口数量/个	外径/mm	内径/mm	水口数量/个
36	31	4	124	116	12
44	38	6	140	131	14
58	52	6	157	149	14
76	69	8	180	170	16
88	80	10	210	200	16
107	89	12			

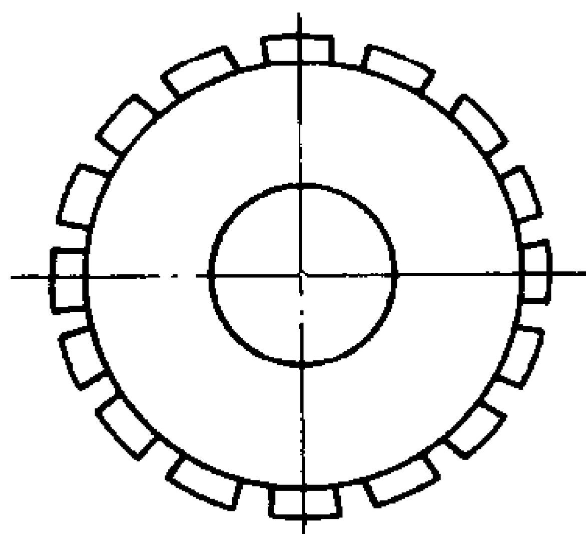
6.3　金刚石锯切工具

金刚石锯切工具用于石材、半导体、玻璃、陶瓷、钢筋混凝土等非金属坚硬材料的切断落料及切槽。尤其是在石材生产和建筑工程，金刚石锯片占据了重要地位，成为世界工业金刚石的主要消耗。占整个工业金刚石消耗量的四分之一以上。按形状分类，金刚石锯切工具可以分成周边连续式圆锯片（一般在 ϕ250 mm 以下）、大直径镶焊锯片、排锯片、带锯片、绳锯等。

（1）周边连续式圆锯片

金刚石原料：切割坚硬材料选用 MBD_{10} ~ SMD 优质合成金刚石。切割一般建材陶瓷用一般强度 MBD_6 ~ MBD_8 合成金刚石即可。被切割材料结构疏松时，可选用较粗金刚石，如30#/40#。切割坚硬致密材料，选用较细金刚石，甚至可用140/170目。

制造方法：周边连续式小圆锯片，厚度较薄，为1~2 mm。一般采用冷压烧结或加压烧结。当生产量很少，不值得加工钢模，可直接用石墨模热压。热压锯片性能优于冷压烧结，只是大批生产时成本偏高。冷压烧结制造小型圆锯片，应先制备金属基体，一般由107、65Mn等冷轧钢板冲制成形，如图7.7-30所示。基片周边经过清洗后，置于压制模



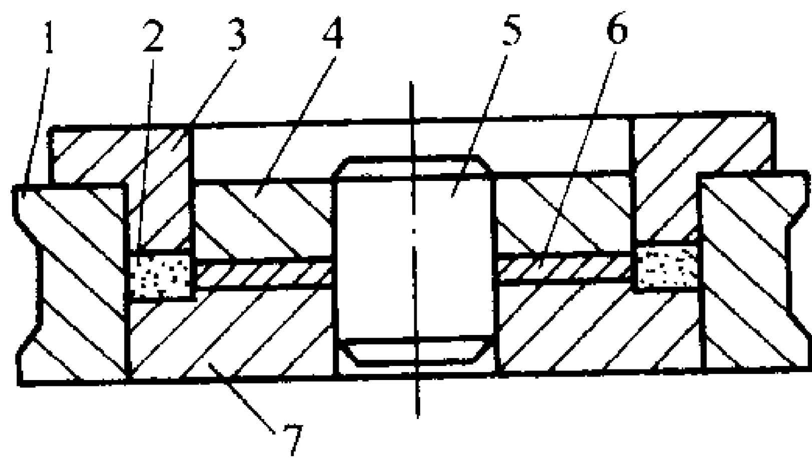


图 7.7-30　模具结构示意图
1—阴模；2—压制层；3—压头；4—模芯；5—芯轴；6—基体；7—底板

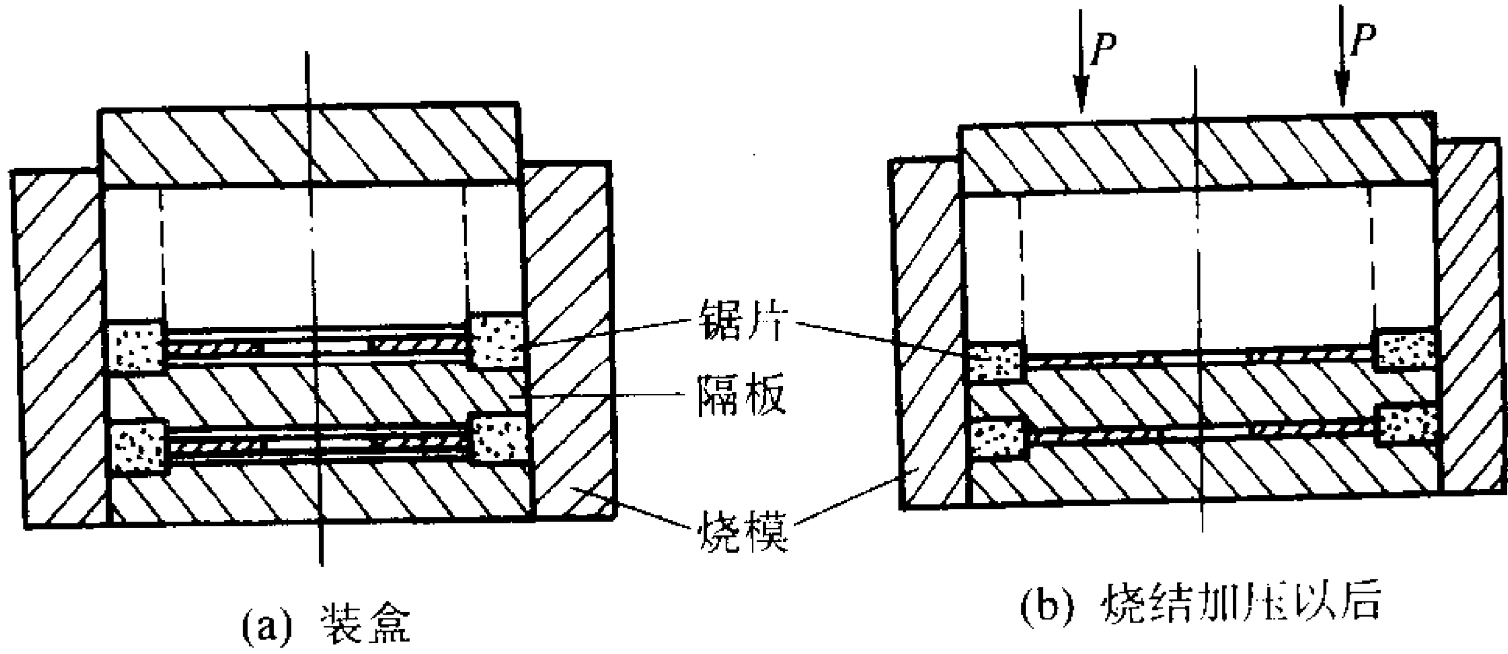


图 7.7-31　烧结装夹示意图

体中（热压法用石墨模具），一般采用限高压制，使压坯厚度一致。

冷压后锯片坯（如图7.7-31所示）叠装在增碳烧结罐中，可以在一般箱式炉中烧结。如果采用有 H_2 气保护的连续式烧结炉，制品质量更高。若在 H_2 气保护钟罩炉中烧结，制品又承受钟罩炉体自重的压力，促使冷压坯收缩致密，锯片性能提高。

胎体成分：Cu-Sn青铜（如Cu-15%Sn，Cu-10%Sn）是胎体主要成分。加入少量Ag，可使锯片有更好的自锐性，切割时更为锋利，但使材料成本提高，所以一般只在坚硬玉器加工中才使用。对量大面广的建材陶瓷和石材锯切，可在胎体中添加Ni、Mn、Co甚至Fe。表7.7-16给出常见圆锯片的胎体成分。

表 7.7-16 典型冷压锯片胎体配方（质量分数） %

配比	Cu	Sn	Ag	Ni	Mn	Co	Fe，Zn	烧结温度/℃
玉雕片	80	15	5					840
干切片	50			6	6	11	27	850
	56	6		8	5	25		850
	56	6		8		30		870
	26	4		66	4			870
	36	6		12			46	890
湿切片	62	5		12	4	3	10，4	850

（2）金刚石节块的制造

对于外圆直径大于 250 mm 的金刚石锯片，是先制造不同弧形的金刚石节块，然后焊接到锯片基体上。这种制造步骤也适用金刚石排锯条。金刚石锯片节块一般采用冷压－热压法制造，以提高金刚石锯片的寿命。合金胎体采用更为耐磨的材料，以适应更恶劣的工作条件。节块与钢基体的焊接采用高频加热银焊或激光焊，以提高焊接强度。

金刚石原料：大直径金刚石锯片，工作时有很高的线速度，应选择高强度的金刚石 SMD_{25}、SMD_{30} 或 MBD_8、MBD_{12}。相应的美国 GE 公司牌号 MBS、MBS－70 及 De Beers 公司牌号 SOA80、SDA100 等。金刚石的粒度应选择粗颗粒，如 25/30、30/35、35/40、40/50 目。

胎体成分：金刚石锯片加工材料对象变化很大，与之相适应的金刚石节块的胎体成分也是多种多样。对比钻头和锯片的工作条件，金刚石锯片切割石材及其他硬质材料时，均在充分的冷却水冲刷下进行，使切削下的岩粉充分排除。相比之下，钻头在钻孔时，如几百米深地质钻探，切削下的岩粉很难排出，出现岩粉对钻头胎体的严重磨蚀。所以，如果金刚石钻头和金刚石锯片工作对象是相同的岩石，而钻头应选更硬更耐磨的胎体，应提高胎体中 WC 的含量。而金刚石锯片中 WC 添加量较少，甚至不加。表 7.7-17 给出常见的若干种金刚石锯片节块胎体成分。

节块冷压：热压金刚石节块之前增加冷压预成形工序，主要目的是减少热压石墨的腔体高度，减少石墨模消耗，并使节块热压工序易于控制。一般压力 100～200 MPa，使粉块成形即可。冷压压力不宜太大，不然模腔将严重磨损。为减少模腔磨损，可以添加润滑剂。冷压模的上下模冲的弧形面应与热压模冲型面一致。节块厚度一般为 8～10 mm，可以采用如图 7.3-32a 所示为多片压制，也可采用如图 7.3-32b 的单片压制。冷压钢模的选材及设计可参照粉末冶金模具一般设计原则。

表 7.7-17 常见金刚石锯片节块成分配比

编号	合金元素（质量分数）/%						
	Co	Cu	Sn	Ni	WC	Zn	Fe
1	100						
2	66	17	3	1	13		
3	30	42	4	11.5	8.5		4
4	19	30	6.5	4.5			40
5	20	37	11	32			
6	60	20	3	10	7		

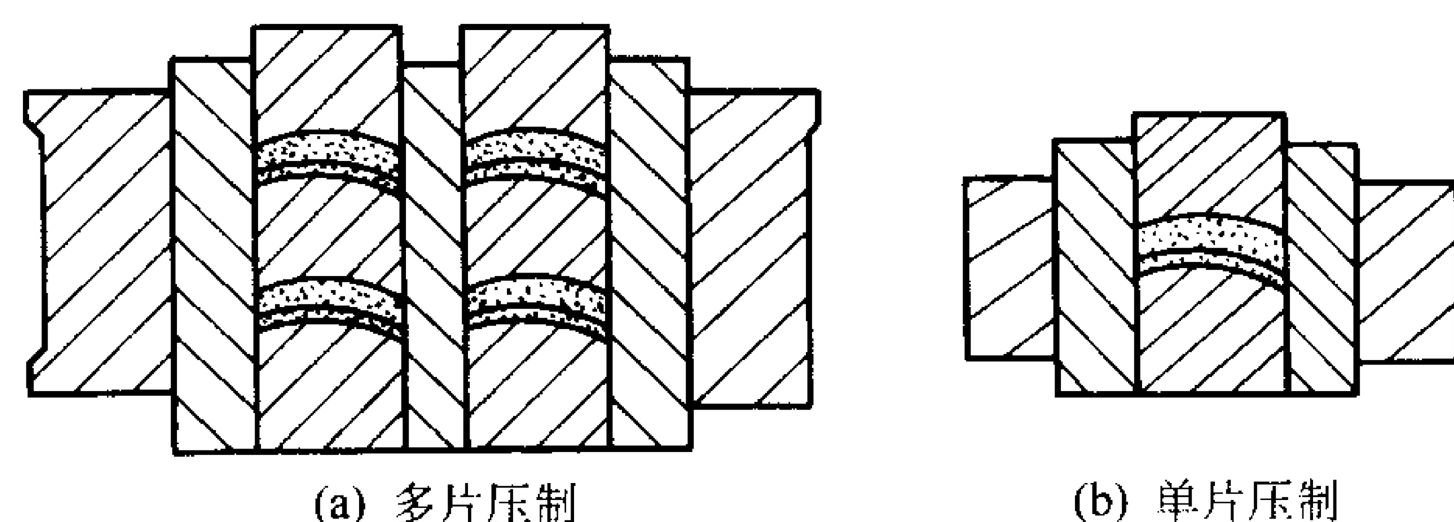
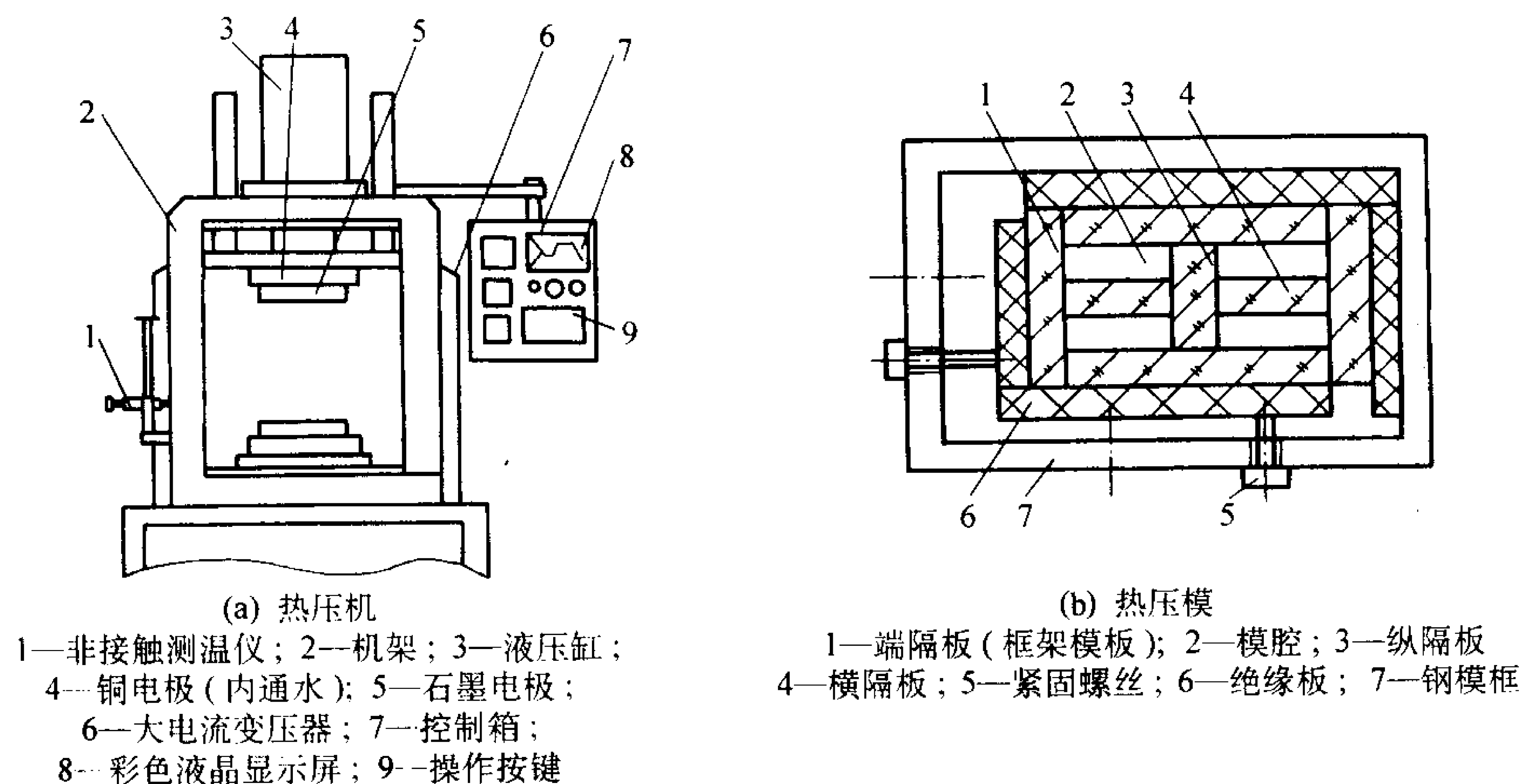


图 7.7-32 节块冷压模具示意图

节块的热压：由于金刚石锯片节块的横截面均为矩形，热压模具以拼块为宜。图 7.7-32 示出典型的锯片节块的模具结构。该结构可以实现同时双向热压 4 个节块。热压压力应低于石墨压头的抗压强度（< 4 000 MPa），在适宜的热压压力下，采取等高压制以保证节块的高度一致。为此应控制构成石墨模的各部件尺寸加工精度，各拼块均应采取磨加工。每一节块的粉体称量也应准确，并避免粉末加入模腔时的流失。

锯片节块热压一般选用电阻式热压机，如图 7.7-33 所示。电流通过铜电极 4 经石墨垫块 5 施加到石墨模上、下压块，而使大电流通过整个模体而加热。这时通过上、下压块的电流密度最大，致使上、下压块温度远高于腔体。温度控制则以腔体为准。热压加热的同时宜加上压力。初压力的大小可以是终压力的 2/3～3/4。当温度达到预定热压温度时，加上终压力，保温保压数分钟即可。热压温度依胎体成分而异，一般控制在粘结相熔化温度以上 50～100℃为佳。



(a) 热压机
1—非接触测温仪；2—机架；3—液压缸；4—铜电极（内通水）；5—石墨电极；6—大电流变压器；7—控制箱；8—彩色液晶显示屏；9—操作按键

(b) 热压模
1—端隔板（框架模板）；2—模腔；3—纵隔板；4—横隔板；5—紧固螺丝；6—绝缘板；7—钢模框

图 7.7-33 节块热压机与热压模示意图

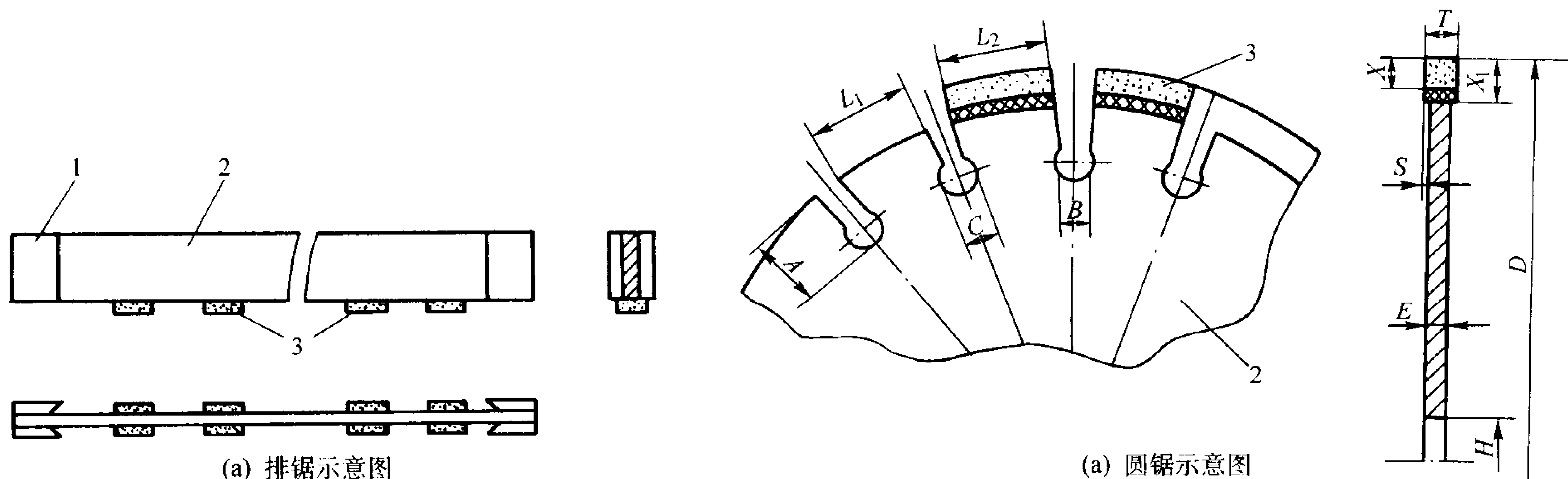
节块的清理与磨弧：为增强节块与钢基体的焊接强度及金刚石锯片尺寸的精度，热压后的节块应清除热压飞边和毛刺，并用专用磨弧机磨去热压黑皮，使焊接弧面与钢基体弧面吻合，同时也进一步控制节块的尺寸精度。

节块与钢基体的焊接：金刚石节块与钢基体的焊接在专用焊机中进行。焊机的动力部分提供高频电源，功率 10～30 kW，频率 300～500 Hz。焊机的机械部分保证钢基体匀称回转，并准确夹持节块，实现准确、高质量焊接。锯片焊接用钎焊料，见表 7.7-18。

表 7.7-18　常用锯片银基焊料

牌号	成分（质量分数）/%	熔化温度/℃	焊接强度/MPa
银片 303	Ag45，Cu30，余 Zn	660～725	约 300
银片 313	Ag50，Cu15.5，Ge18，Zn16.5	625～635	约 430
银片 314	Ag35，Cu26，Ge18，Zn21	605～700	约 450

图 7.7-34 示出节块在排锯基体和大直径圆锯片基体上焊接位置。



(a) 排锯示意图　　(a) 圆锯示意图

图 7.7-34　排、圆锯示意图

1—装卡夹头；2—锯板；3—金刚石节块

6.4　金刚石磨具

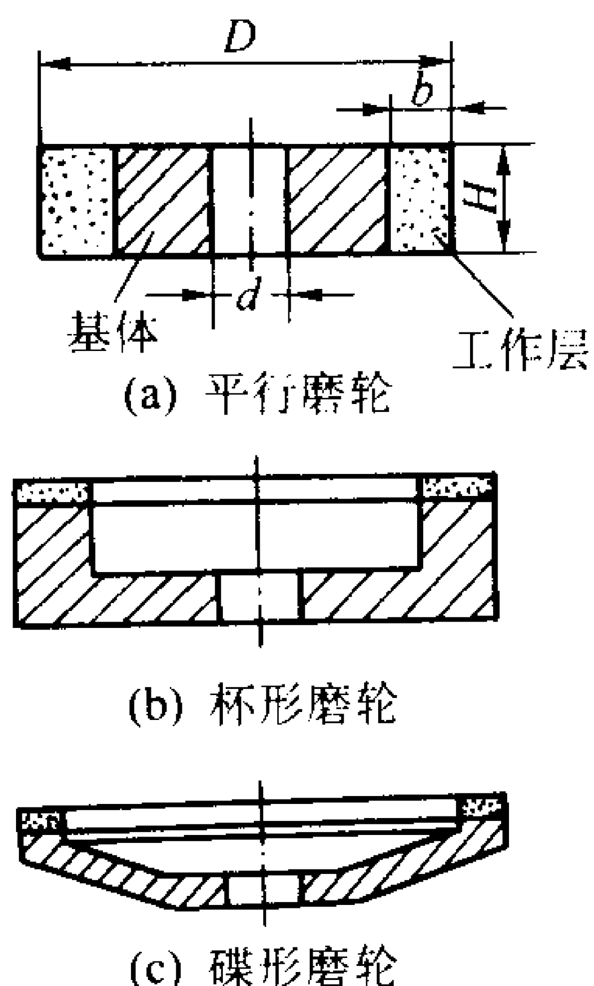
金刚石磨具用途很广，是钻孔、切割、研磨、抛光坚硬材料及其制品不可缺少的工具。如硬质合金、玻璃、工业陶瓷、耐火材料、石材、建筑材料及半导体等制品采用金刚石模具加工，具有制品尺寸精度高、质量好、表面粗糙度好、加工效率高、磨具寿命长等特点。

目前金刚石磨具结合剂有金属、陶瓷、树脂和橡胶等多种材料。采用金属结合剂中有粉末冶金烧结成形和电镀、焊接等工艺。粉末冶金工艺在金刚石磨具的制造中不占据重要位置。

粉末冶金制造的金刚石磨具从结构形式可分为磨轮、磨棍、磨盘、珩磨条。

（1）粉末冶金金刚石磨轮

从金刚石轮外形结构上看有普通磨轮（如图 7.7-35 所示），包括平行磨轮、杯形磨轮和碟形磨轮，对工件的外圆、平面、侧面、倒边等进行研磨、精磨、抛光。图 7.7-36 示出成形磨面，通过磨削加工，可获得高精度曲面。



(a) 平行磨轮

(b) 杯形磨轮

(c) 碟形磨轮

图 7.7-35　普通金刚石磨轮

金刚石磨轮在磨削硬质材料制品过程中，细小的磨屑在充足的冷却液冲刷下排屑充分，对金刚石磨轮胎体的研磨性很小。为了促使钝化的磨粒及时脱粒，以达到金刚石磨粒的自出刃，磨轮的胎体合金的耐磨性应降低并采用棱角多强度略低的金刚石。

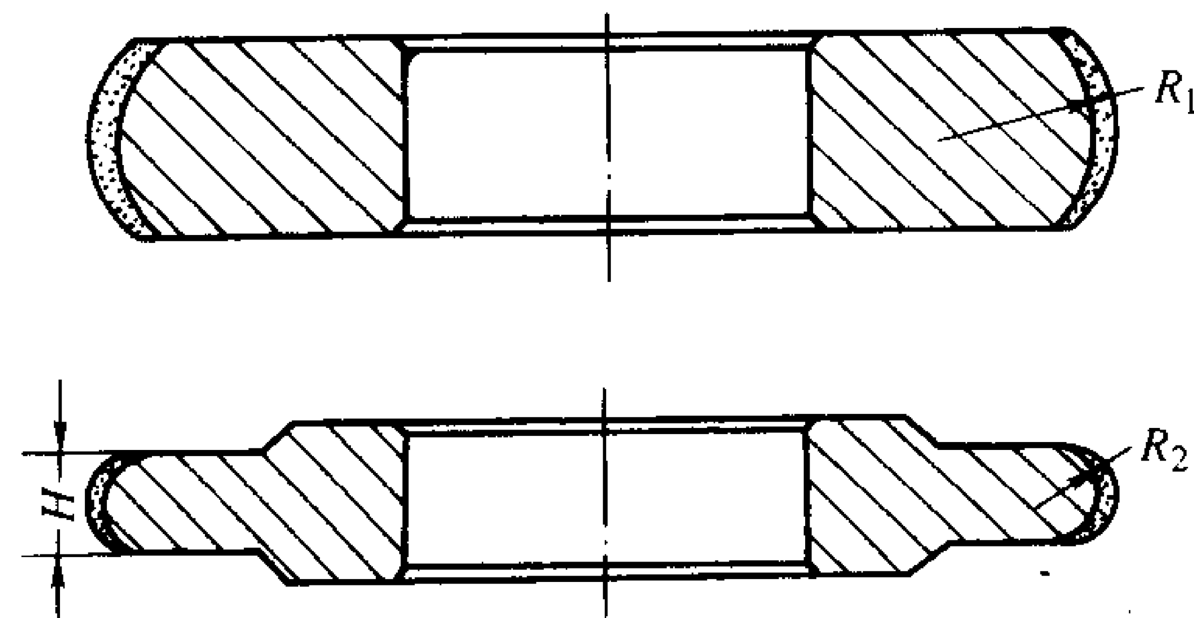


图 7.7-36　成形金刚石磨轮

胎体合金选择：对于磨削坚硬且强度高的硬质合金的金属基金刚石砂轮，一般均选 Cu 基合金为胎体，如 Cu－10% Sn、Cu－15% Sn 合金。为了促使磨轮的自锐性，还可以加入粒状石墨等易于磨损的添加物。对于磨削玻璃、陶瓷等硬脆材料，磨屑相对粗大，对磨轮胎体合金的研磨性增大，应在保证磨轮自锐性的前提下，增强胎体合金对金刚石的包镶力成为必要。可在 Cu－10% Sn、Cu－15% Sn 合金中添加少量 Co、Ni、Mn 以提高胎体的强度。

金刚石和金刚石浓度选择：磨削硬质合金的磨轮自锐性成为首先考虑的问题。晶形好，强度高的金刚石，当其尖刃磨损后，磨削力严重恶化而增大磨削压力，造成工件发热、烧伤。应选用低强度、多棱角 RVD 型合成金刚石，在磨削硬质合金时，通过金刚石颗粒自身的破碎、蹦脱而实现磨轮的自锐。金刚石的浓度应偏低，如 25，50，35。对于磨削陶瓷、玻璃、半导体材料，应选择略好的金刚石，如 MBD_4～MBD_8。金刚石浓度应略为提高，如 100，75。

制造工艺：由于金刚石磨轮品种繁多，每一种制品产量少，所以冷压烧结经济效益不佳。粉末冶金热压法由于石墨模易于加工，成为首选工艺。金刚石磨轮的金刚石层与基体

可以在热压时烧焊在一起，也可以单独热压出含金刚石的环圈，然后与基体（钢基或铝基）机械镶合或胶结起来。磨轮坯还需经最后清理、加工、调动平衡才能出厂应用。

（2）金刚石研磨盘与磨辊

金刚石研磨盘与磨辊广泛用于石材（花岗岩、大理石、水磨石等）和耐火材料的表面磨削和研磨、抛光。研磨盘和磨辊都是由形状大小不同的金刚石孕镶块与钢基体组合而成。图7.7-37和图7.7-38分别示出研磨盘和研磨辊的结构图。从图可见，研磨盘和研磨辊的制造技术实际上是孕镶块制造及孕镶块在基体中布装设计的组合技术。

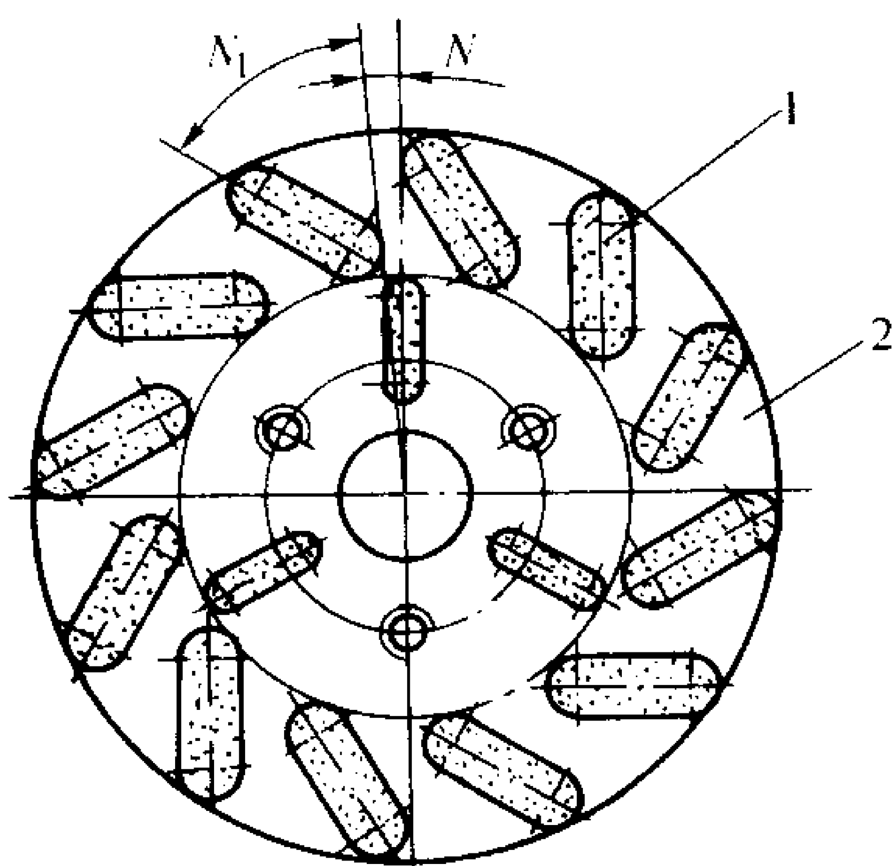


图7.7-37　金刚石研磨盘结构示意图

1—金刚石孕镶块；2—钢体

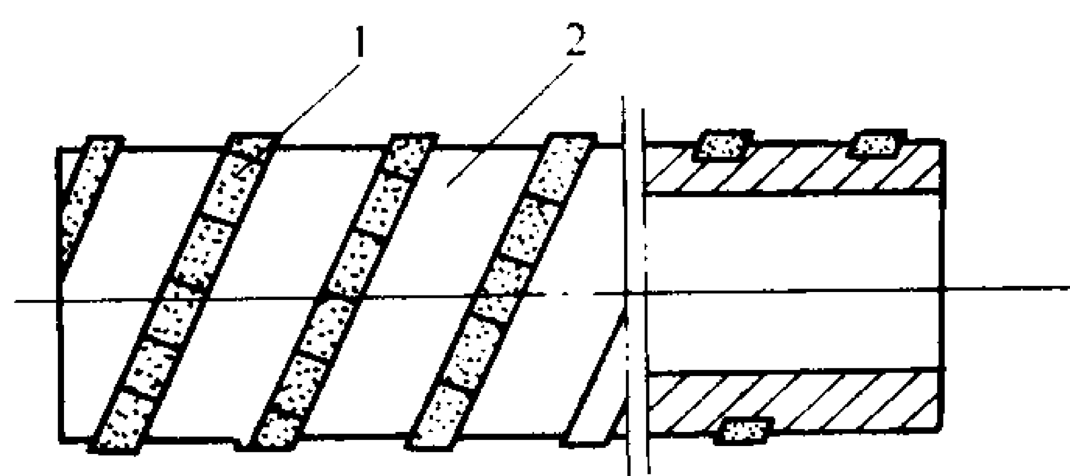


图7.7-38　金刚石研磨辊结构示意图

1—金刚石孕镶块；2—钢体

金刚石原材料：金刚石磨盘加工石材，从大理石、白云石到花岗石，硬度变化很大。在30/40～80/100#的RVD、MBD_4、MBD_6、MBD_8系列中，随加工对象硬度增加，选用较高强度金刚石。金刚石浓度为35～75。研磨辊一般加工较高硬度的石材、陶瓷、耐火材料、玻化砖，应选用高强度金刚石MBD_8、SMD或De Beers的SDA85、SDA100。

胎体合金及孕镶块制造：研磨盘与研磨辊孕镶块的制造类似锯片节块和修正片的方法。将金刚石孕镶层热压在不同形状的钢基体上。磨辊的孕镶块应按螺旋形展开。胎体成分以Cu－Sn合金添加Ni、Co、Mn等提高胎体的强度。对于加工韧、软石材研磨盘的孕镶块可适量加入WC，以增加胎体耐磨性，有助于提高工具的寿命。

研磨盘与磨辊的组合：研磨盘基体与孕镶块的组装广泛采用机械卡固，一般在孕镶末端预留螺纹（图7.7-39）以便于与基体连结。改变孕镶块的形状（圆形、矩形、弧形）和大小，可以设计组装多种多样的研磨盘。

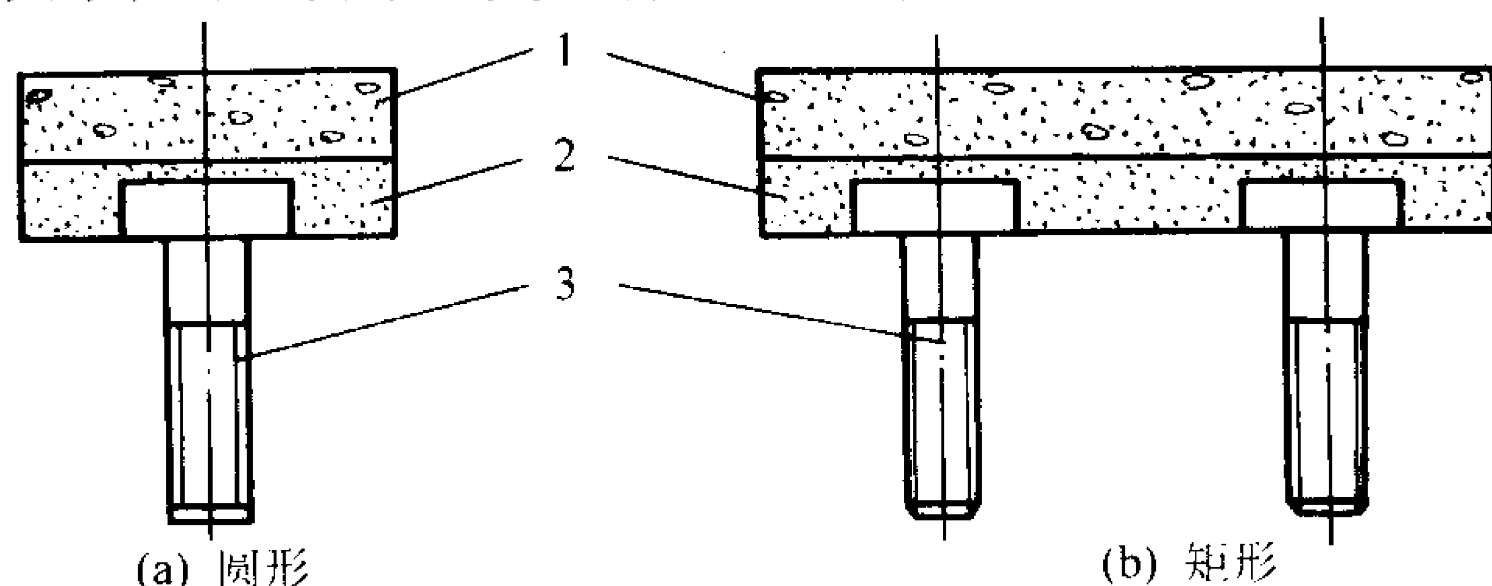


图7.7-39　研磨盘金刚石孕镶块结构图

1—金刚石层；2—非金刚石层；3—螺纹

（3）金刚石珩磨条

金刚石珩磨条用于铸钢件内孔的珩磨。在珩磨操作中，珩磨条运动线速度很小，珩磨条表面温度不会高到造成金刚石与铁发生反应。金刚石锉刀和金刚石珩磨条是为数不多的可用于钢铁材料加工的金刚石工具。图7.7-40给出珩磨条结构示意图。

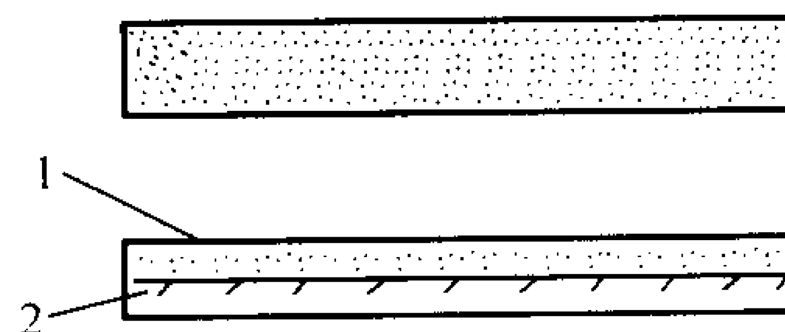


图7.7-40　珩磨条结构示意图

1—金刚石层；2—非金刚石层

金刚石材料：使用中等强度合成金刚石MBD_4～MBD_8，50/60～100/120目，金刚石浓度50～100。

胎体合金：Cu－10%Sn、Cu－15%Sn合金是金刚石珩磨条的主体成分。在粗珩磨条中可加少量WC、SiC以增加胎体的耐磨性和强度。而在精珩磨中，增加一些脆性材料，如石墨等有助于金刚石颗粒更新自锐。

制造工艺：制造珩磨条方法有冷压烧结和热压法二种。冷压烧结制造珩磨条胎体相对密度低，有20%～30%孔隙。珩磨工件时有排屑的优点，生产效率高、成本低。采用烧结法应注意的是，珩磨条因含金刚石层和不含金刚石层烧结时收缩率不同而会发生形变，甚至弯曲。在非金刚石层加入适量与金刚石粒度相同的SiO_2，可以有效地克服形变。热压法制造珩磨条与前述多种热压金刚石工具一样，胎体对金刚石包镶较好，工具寿命高。其研磨锐利性可通过添加物来改善。热压珩磨条的石墨模具可以类似锯片节块那样以电阻加热进行热压，也可以像制造修正片那样用石墨块拼模在中频炉中加热。

编写：林增栋（北京市粉末冶金研究所）

第8章 纳米材料与机械合金化

1 纳米材料

对钠米材料的研究可追溯到1861年人们对胶体体系(1~100 nm)的研究。当时人们并没有发现这一尺度上的粒子体系所具有的独特性质，这些性质不同于微观的原子和分子，又不同于宏观物体。直到1961年，日本的久保（Kubo）及其合作者在研究金属纳米粒子时提出了著名的久保理论，指出纳米粒子所具有的独特的量子限域现象，从而引起人们的极大兴趣，并开始意识到这一尺寸范围内的粒子体系是介于微观与宏观之间的一个新的物质层次。从此，各个领域的科学家们积极进行探索，20世纪70~80年代，纳米尺寸体系的结构和特性得到较为系统的研究。1990年7月，在美国巴尔的摩召开的第1届纳米科学技术学术会议上，正式提出纳米材料科学作为材料科学的一个新的分支。之后，在全世界范围内掀起研究纳米材料的热潮，纳米材料的制备技术与性能研究不断取得新的进展，并且在某些方面取得了可喜的应用。通过与其他学科的交叉渗透，纳米材料研究的范畴不断扩大，出现了纳米磁性材料、纳米光学材料、纳米介电材料、纳米催化材料、纳米生物医用材料、高性能纳米陶瓷、纳米金属与合金、纳米复合材料、纳米敏感材料及纳米图案材料，等等。

1.1 纳米材料的概念

“纳米”（nm）是一个长度的度量单位。1 nm = 10^{-9} m，即1 nm = 10 Å。1 Å相当于一个原子的尺寸，即1 nm相当于10个原子的尺寸。以“纳米”来命名材料是在20世纪80年代，作为一种材料的定义，把纳米尺度限制在1~100 nm范围。广义的纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围（1~100 nm)或由它们作为基本单元构成的材料。纳米单元按维数可以分为三类：①零维，指空间三维尺度均在纳米尺度，如纳米尺度颗粒、原子团簇等；②一维，指在空间有两维处于纳米尺度，如纳米丝、纳米棒、纳米管等；③二维，指在三维空间中有一维处在纳米尺度，如超薄膜、多层膜等。因为这些单元往往具有量子性质，所以对零维、一维和二维的基本单元分别又有量子点、量子线和量子阱之称。纳米材料大部分都是用人工制备的，属于人工材料，但是自然界中早就存在纳米微粒和纳米固体。例如天体的陨石碎片，人体和兽类的牙齿都是由纳米微粒构成的。此外，浩瀚的海洋就是一个庞大超微粒的聚集场所。

一般称直径小于1 nm的粒子为原子簇。含有千百万个原子的超微粒子通常也称为纳米粒子，它的尺度大于原子簇，小于通常的微粒，一般在1~100 nm之间，它是一般电子显微镜看不见的粒子。当把宏观大块物体细分成超微粒子后，在一定的尺寸下，它显示出许多奇异的特性，即它的力、电、热、光、磁、化学性质与传统固体相比有显著不同。

物理学上的“超微”含义并非单纯的尺寸微小，它具有特定的含义：从功能材料的角度出发，当固体颗粒尺寸逐渐减小时，量变到一定程度发生质变，即物理化学性质发生突变。如果颗粒尺寸小于光波波长，则金、银、铜、锡等金属微粒失去原有的光泽而呈黑色，这是由于光吸收引起的。磁性超微颗粒在尺寸小到一定范围时，会失去铁磁性，而表现出顺磁，也称为超顺磁。总之，当颗粒尺寸减小到一定临界尺寸时，在光、电、磁、热及催化等性质上与大块物质有明显差异。这时，我们可以说颗粒尺寸进入超微粒的范畴了。“超”的含义是表明它与大块物质相比较具有显著不同的性质。通常人们所说的微粉，仅仅是尺度较小，但是物理化学性质与大块物体差别不大。应当特别指出的是，超微粒子性质出现质变的临界尺寸大小与所研究的特定物理化学性质、材料种类及使用环境条件有关。换句话说，超微颗粒的尺寸上限可在一个较大的范围变动。但就一般而言，在室温，物理化学性质发生显著变化的颗粒尺寸，多数处于0.1 μm以下，因而从功能材料角度出发，可以将超细微粒尺寸的上限定为0.1 μm，即100 nm。目前机械法粉碎获得颗粒的尺寸一般只能到1 μm。超微粒子是指超越常规制粉手段所获得的微粒。因此1 μm可作为超微粒的上限，笼统地说超微粒尺寸在1~1 000 nm之间（小于1 μm）。大于1 μm就是通常的微粉，小于1 nm的粒子称为原子族。通过研究发现超微粒子的特殊性质主要取决于它的表面效应、尺寸效应和量子效应等。

纵观纳米材料的发展历史，大致可以划分为三个阶段，第一阶段（1990年以前）主要是在实验室探索用各种手段制备各种材料的纳米颗粒粉体和合成块体（包括薄膜），研究评估表征的方法，探索纳米材料不同于常规材料的特殊性能。对纳米颗粒和纳米块体材料结构的研究在20世纪80年代末期一度形成热潮。研究的对象一般局限在单一材料和单相材料，国际上通常把这类纳米材料称纳米晶（nanocrystalline）或纳米相（nanophase）材料。第二阶段（1994年以前）人们关注的热点是如何利用纳米材料已挖掘出来的奇特物理、化学和力学性能，设计纳米复合材料。通常采用纳米微粒与纳米微粒复合（0-0复合)，纳米微粒与常规块体复合（0-3复合）及发展复合纳米薄膜（0-2复合），国际上通常把这类材料称为纳米复合材料。这一阶段纳米复合材料的合成及物性的探索一度成为纳米材料研究的主导方向。第三阶段（从1994年到现在)，纳米组装体系（nanostructured assembling system）、人工组装合成的纳米结构的材料体系或者称为纳米尺度的图案材料（patterning materials on the nanometre scale）越来越受到人们的关注。它的基本内涵是以纳米颗粒以及纳米丝、管为基本单元在一维、二维和三维空间组装排列成具有纳米结构的体系，纳米颗粒、丝、管可以有序地排列。其中包括纳米阵列体系、介孔组装体系、薄膜嵌镶体系。如果说第1阶段和第2阶段的研究在某种程度上带有一定的随机性，那么第3阶段研究的特点则是强调按人们的意愿设计、组装、创造新的体系，有目的地使该体系具有人们所希望的特性。

1.2 纳米材料的种类

按照材料的几何形状特征，可以把纳米材料分为：①零维的原子团簇、纳米颗粒（粉体)；②一维的纳米纤维（丝、线、管、棒)；③二维的纳米薄膜（带材)；④三维的纳米块体材料（结构)；⑤纳米复合材料。

1.2.1 原子团族

原子团簇是在20世纪80年代新发现的一类化学物种。原子团族是指几个至几百个原子的聚集体（粒径小于或等于1 nm)，如Fe_n、Cu_nS_m、C_nH_m（n和m都是整数）和碳簇（C_{60}、C_{70}、富勒烯）等。

原子团簇不同于有特定大小和形状的分子、分子间以弱结合力的松散分子团簇和周期性很强的晶体，原子团簇的形状可以是多种多样的，它们尚未形成规整的晶体，除了惰性

气体外，它们都是以化学键紧密结合的聚集体。

原子团簇可分为一元原子团簇、二元原子团簇、多元原子团簇和原子团簇化合物。一元原子团簇包括金属团簇（如Na_n、Ni_n等）和非金属团簇。非金属团簇可分为碳簇（如C_{60}、C_{70}和富勒稀等）和非碳簇（如B、P、S、Si簇等）。二元原子团簇包括In_nP_m、Ag_nS_n等。多元原子团簇有$V_n(C_6H_6)_m$等。原子簇化合物是原子团簇与其他分子以配位化学键结合形成的化合物。

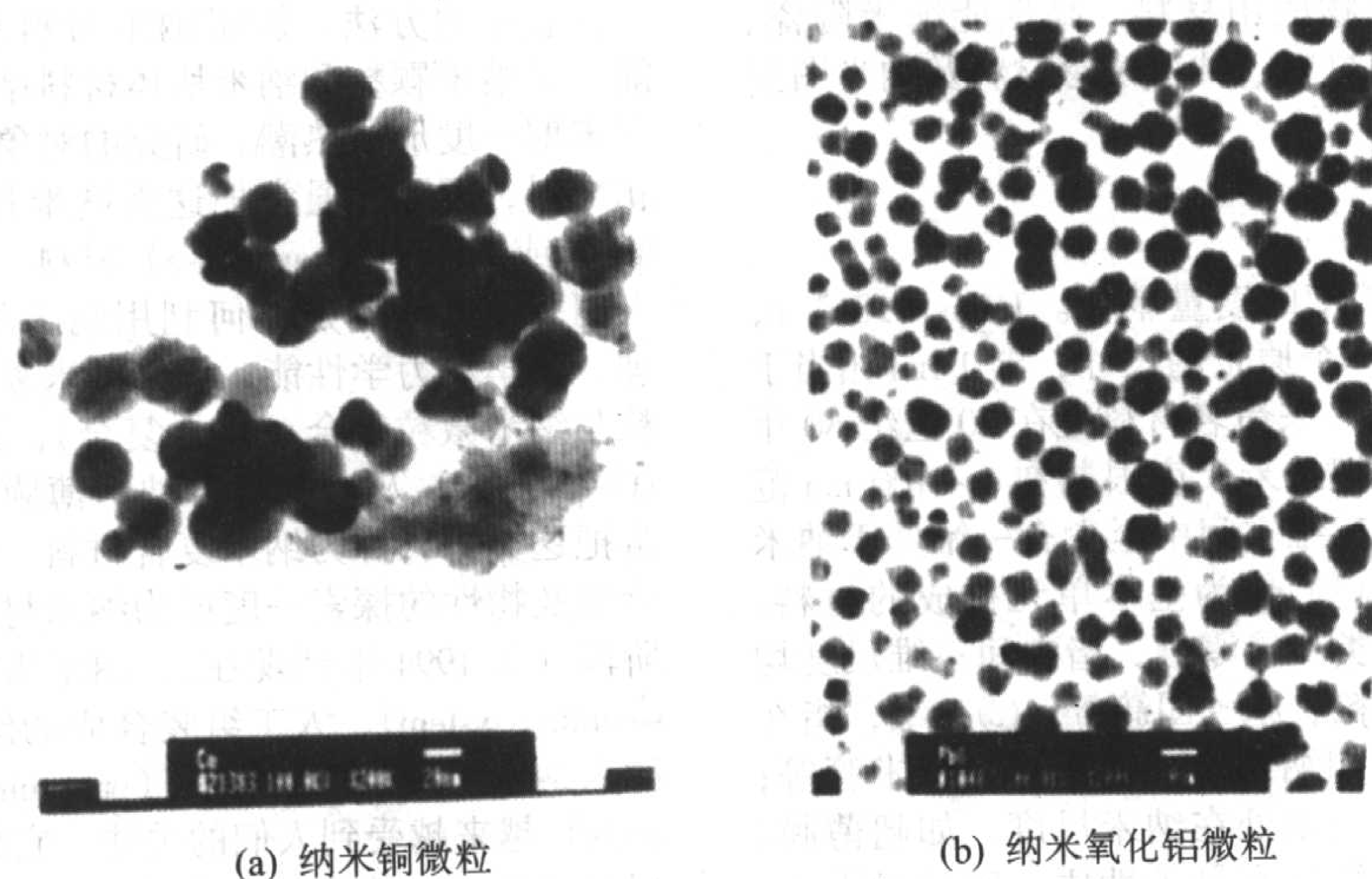
绝大多数原子团簇的结构不清楚，已知有线状、层状、管状、洋葱状、骨架状、球状等等。

原子团簇有许多奇异的特性，如极大的比表面使它具有异常高的化学活性和催化活性、光的量子尺寸效应和非线性效应、电导的几何尺寸效应、C_{60}掺杂及掺包原子的导电性和超导性、碳管和碳葱的导电性等等。

当前能大量制备并分离的团簇是C_{60}及富勒烯。20世纪80年代美国斯莫雷教授（Smalley）用激光烧蚀法获得了金属原子团簇。1985年斯莫雷与英国的科洛托教授（Kroto）等人在瑞斯（Rice）大学的实验室采用激光轰击石墨靶，并用苯来收集碳团簇，用质谱仪分析发现了由60个碳原子构成的碳团簇峰度最高，通称为C_{60}；由C_{60}紧密堆垛组成了第三代碳晶体。它的发现大大丰富了人们对碳的认识。80年代末期，由60个碳原子组成的像足球的结构引起了人们极大的兴趣，掀起了探索C_{60}特殊的物理性质和微结构的热潮。研究结果发现，C_{60}的60个碳原子排列于一个截角20面体的顶点上构成足球式的中空球形分子。它由32面构成，其中20个六边形，12个五边形，C_{60}的直径为0.7 nm。制备C_{60}常用的方法是采用两个石墨棒在惰性气体（He、Ar）中进行直流电弧放电，并用围于炭棒周围的冷凝板收集挥发物。这种挥发物中除了由60个碳原子构成的C_{60}外，还含有C_{70}、C_{20}等其他碳团簇。进一步研究表明，构成碳团簇的原子数（称为幻数）为20、24、28、32、36、50、60和70的具有高稳定性，其中又以C_{60}最稳定。因此，可以用酸溶液去除其他的碳团簇，从而获得较纯的C_{60}，但往往在C_{60}中还混有C_{70}。

1.2.2　纳米微粒

纳米微粒是指颗粒尺寸为纳米量级的超细微粒，它的尺度大于原子团簇（cluster），小于通常的微粉。纳米微粒的粒径一般在1～100 nm之间，有人称它为超微粒子（ultra-fine particle），也有人把超微粒范围划为1～1 000 nm。纳米微粒是肉眼和一般显微镜看不见的微小粒子。大家知道，血液中的红细胞的大小为200～300 nm，一般细菌（例如，大肠杆菌）长度为200～600 nm，引起人体发病的病毒尺寸一般为几十纳米，因此，纳米微粒的尺寸为红细胞和细菌的几分之一，与病毒大小相当或略小些，这样小的物体只能用高倍的电子显微镜进行观察，如图7.8-1所示。



(a) 纳米铜微粒　　(b) 纳米氧化铝微粒

图7.8-1　纳米微粒的扫描电镜照片

当小粒子尺寸进入纳米量级（1～100 nm）时，其本身具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应，因而展现出许多特有的性质，有催化、滤光、光吸收、医药、磁介质及新材料等方面有广阔的应用前景，同时也推动基础研究的发展。如20世纪60年代，Ryogo Kubo等人指出，金属超微粒子中电子数较少，因而不再遵守Fermi统计。小于10 nm的纳米微粒强烈地趋向于电中性，这就是Kubo效应。它对微粒的比热容、磁化强度、超导电性、光和红外吸收等均有影响。正因为如此，有人试图把纳米微粒与基本粒子、原子核、原子、分子、块体物质、行星、恒星和星系相提并论，认为原子团簇和纳米微粒是由微观世界向宏观世界的过渡区域，许多生物活性是由此而产生和发展的。

1.2.3　纳米纤维

纳米纤维是指在材料的三维空间尺度上有两维处于纳米尺度的线（管）状材料，通常是直径或管径为纳米尺度而长度较大。随着微电子学和显微加工技术的发展，使纳米纤维有可能在纳米导线、开关、线路、高性能光导纤维及新型激光或发光二极管材料等方面发挥极大的作用，是未来量子计算机与光子计算机中最有潜力的重要元件材料。在此介绍目前非常热门的纳米纤维：纳米丝、纳米线、纳米棒、纳米碳管及纳米电缆。

（1）纳米丝、纳米线、纳米棒

纳米丝、纳米线、纳米棒是实心的准一维纳米材料，长度比直径通常要大得多，可以是宏观量级。纳米丝、纳米线、纳米棒三者之间的区分并不严格，通常将长径比（长度与直径的比值）较大的称为纳米丝，长径比较小的称为纳米棒，有人将分界限尺度定为1 μm。习惯上将半导体或金属的纳米线称为量子线。

纳米丝（棒）的制备方法主要为模板法，以分子夹层或腔作膜板来制备纳米线。利用激光刻蚀也能形成纳米量子线。日本松下、美国标准计量局及佛罗里达大学等在该方面作了许多工作，利用脉冲激光方法成功地制备了硅的一维纳米线（SiNW）和氮化硼纳米管。利用该方法合成的一维纳米材料具有产量大、纯度高、直径均匀等特点。不过纳米尺度下的刻蚀已达激光刻蚀的极限。

1999 年 7 月，美国加利福尼亚大学洛杉机分校与惠普公司合作研制成功 100 nm 芯片，美国明尼苏达大学和普林斯顿大学于 1998 年成功制备量子磁盘，这种磁盘是由磁性纳米棒组成的纳米阵列体系，密度已达 10^9 bit/cm^2。

（2）纳米电缆

纳米电缆具有多种物质组成的同轴纳米线状结构。法国、日本等国科学家于 1997 年、1998 年相继研制成功同轴纳米电缆。这种纳米级电缆的"内芯"是纳米丝，外面包覆着厚度为纳米级的绝缘层，其几何结构类似于普通的同轴电缆。1996 年，我国开始研制同轴纳米电缆，并成功合成出各种纳米电缆。最近两年，国内应用溶胶－凝胶法与碳热还原法相结合的方法以及纳米液滴外延等技术，首次合成出"内芯"为碳化钽的纳米电缆，外包覆层为绝缘体 SiO_2。纳米电缆的研制成功，将为人类制造肉眼看不见的微型器件和微型机器人发挥重要作用。

结构复杂的纳米电缆 BCN/SiO_2/SiC 可由激光蒸发法制备，靶体由 BN、C、SiO_2、Li_3N 的混合粉末压制而成。这种结构同时具有纳米线和纳米管的特征，有希望成为可同时满足力学、电学、热学、光学等方面各种特殊要求的纳米材料。

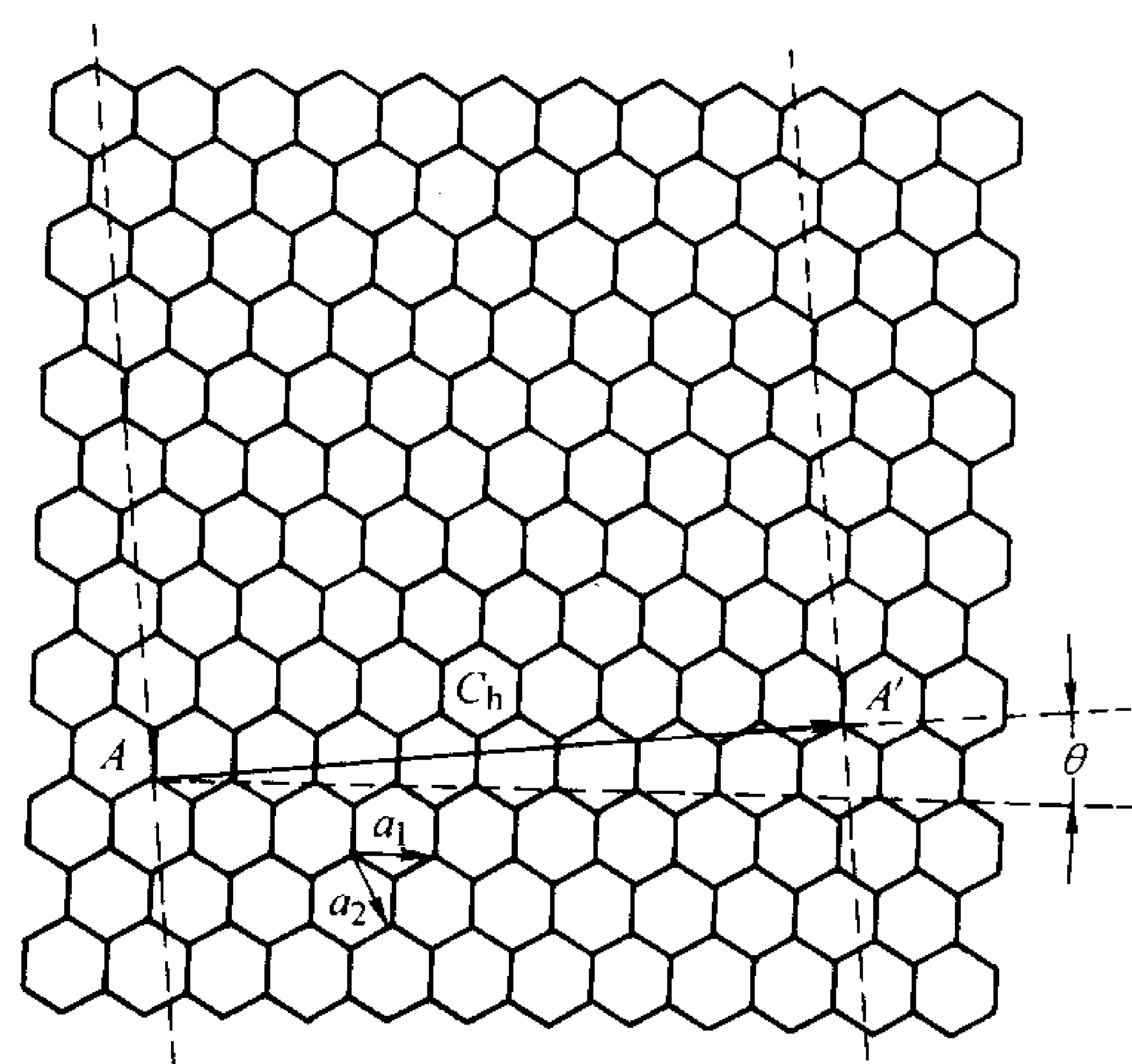
（3）碳纳米管

自 1991 年日本学者发现碳纳米管以来，由于其奇特的物理、化学性质和潜在的应用前景而日益受到人们的关注，使碳纳米管成为新一维纳米材料的研究热点。中国科学院物理研究所用 CVD 方法制备出长度达 2 mm 的碳纳米管阵列；北京大学用电弧方法制备的单层碳纳米管，制作出世界上最细、性能最好的扫描探针，由此获得精细的热解石墨的原子形貌。此外还有其他一系列纳米管，如硅纳米管、氮化硼纳米管、氮化镓纳米管及硫化钨纳米管等。

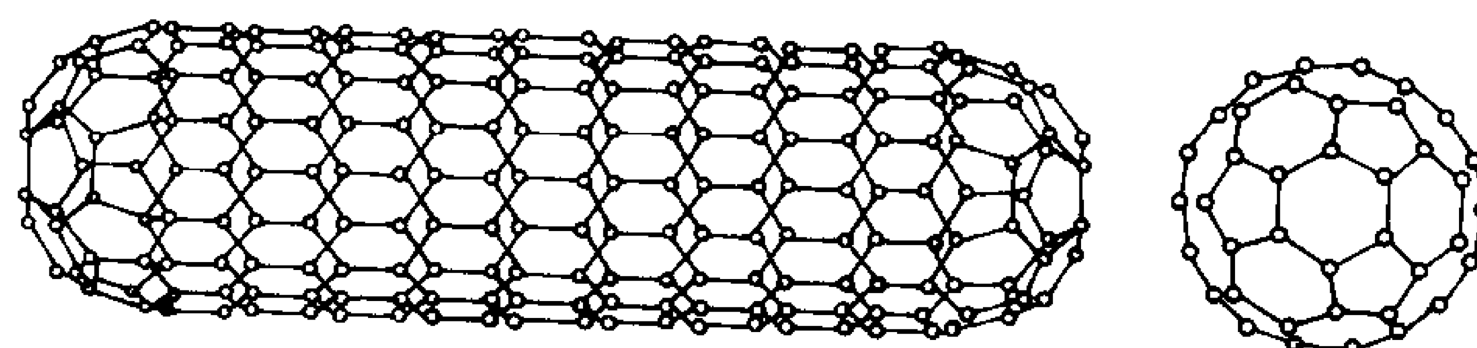
1）制备　碳纳米管的制备主要有直流电弧法、催化法和激光法。北京大学有关人员发现，在阴极中掺杂 Y_2O_3 可以大大提高阴极沉积物中的碳纳米管的含量，同时，他们和中国科学院电镜中心合作，对电弧法合成碳纳米管横截面结构的高分辨电镜研究显示，碳纳米管的实际结构比理想模型复杂得多，它有理想同心石墨片圆柱形的结构，很多是卷曲石墨结构，结构中存在大量位错，而且横截面是多边椭圆形。中国科学院物理研究所采用独特的方法，获得高密度、高纯度、大面积、高取向的离散纳米管列阵，被国际同行公认为一种全新的制备方法。

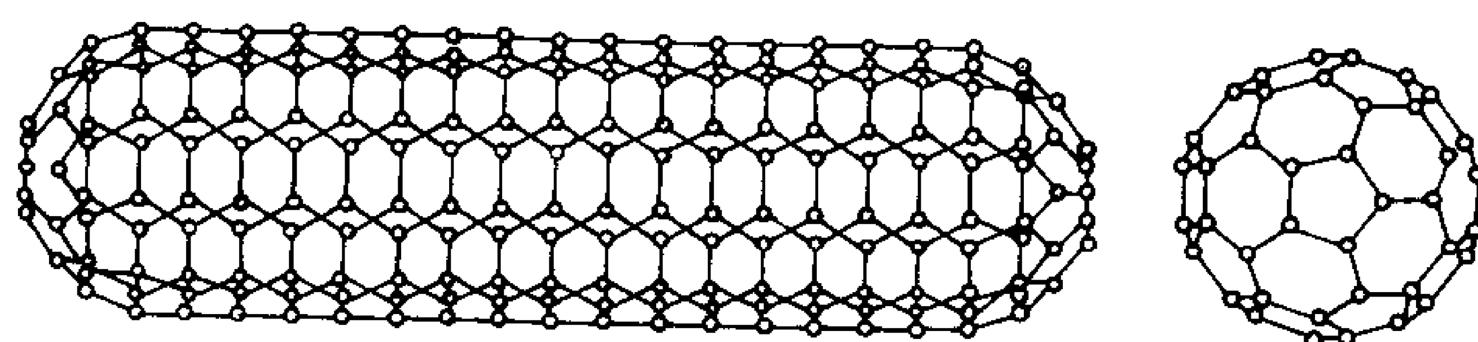
2）结构　碳纳米管是由类似石墨结构的六边形网格卷绕而成的中空的"微管"。如图 7.8-2（a）所示，如果卷绕轴的取向不同，所得碳管的结构就不同，完全由图中矢量 C_h 的取向决定。C_h 称为手性矢量。a_1、a_2 是石墨的结构矢量，C_h 的取向可由 C_h 与 a_1 的夹角 θ 来表示。卷绕时使 A 与 A' 重叠，由此构成的平面与管轴垂直。当 $\theta = 0°$ 时，碳的六边形的一对顶角水平地围绕管轴排布，称作锯齿结构，如图 7.8-2（b）所示。当 $\theta = 30°$ 时，碳的六边形的一对边水平地围绕管轴排布，称作扶手椅结构，如图 7.8-2（c）所示。而当 θ 在 0° ~ 30° 之间时，称为手性结构，如图 7.8-2（d）所示。管的封口处为富勒烯结构。

碳纳米管分为单层管和多层管。多层管由若干个层间距约为 0.34 nm 的同轴圆柱面套构成。碳纳米管的径向尺寸较小，管的外径一般在几纳米到几十纳米；管的内径更小，有的只有 1 nm 左右。而碳纳米管的长度一般在微米量级，相对其直径而言是比较长的。因此，碳纳米管被认为是一种典型的一维纳米材料。单壁碳纳米管在生长时，有的纳米管环绕成蛇形管，形成了环形纳米管。但没有发现这种管的起始端、重叠处或末端。其典型直径在 300 ~ 500 nm，纳米管线的宽度与其他普通纳米管线类似为 5 ~ 15 nm。由于纳米管有导电性，环形纳米管在研究电子传输中的根本的基础性问题



(a) 卷曲成碳管的石墨平面


(b) 锯齿结构


(c) 扶手椅结构

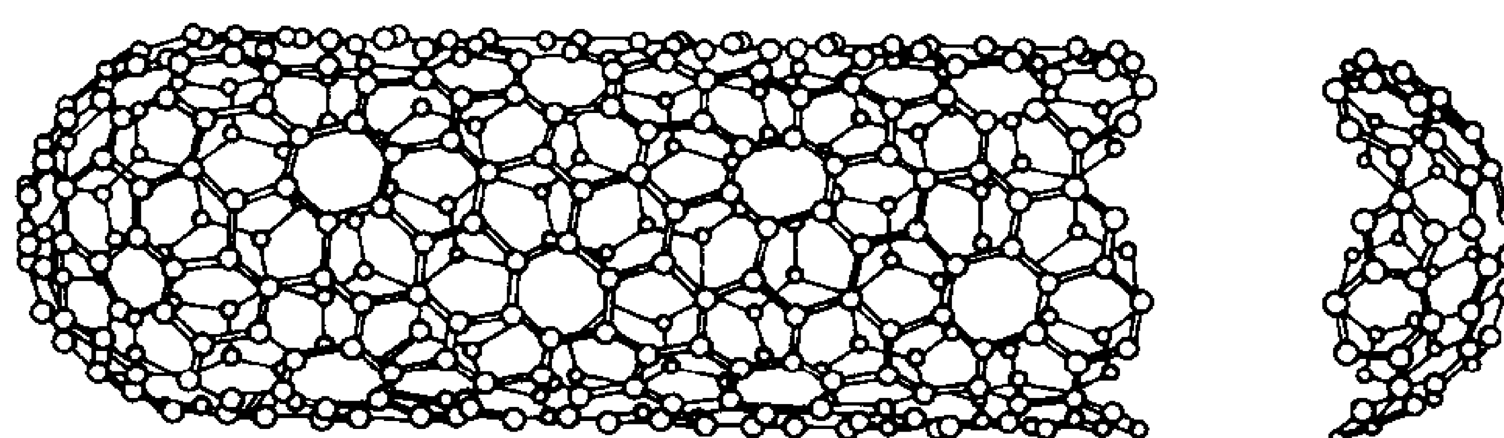

(d) 手性结构

图 7.8-2　碳纳米管的结构

令人感兴趣。这一发现使科学家有机会在纳米尺寸上研究电子如何在环上移动，认识纳米级导电物理机理。

3）性能　碳纳米管自 1991 年被发现，特别是单层碳纳米管的发现和宏观量的合成成功，使之成为物理学、化学和材料科学等学科中最前沿的研究领域之一。由于其独特的结构，碳纳米管的研究具有重大的理论意义和潜在的应用价值。如：其独特的结构是理想的一维模型材料；巨大的长径比使其有望用作坚韧的碳纤维；同时它还有望用作分子导线、纳米半导体材料、催化剂载体、分子吸收剂和近场发射材料等。科学家们预测碳纳米管将成为 21 世纪最有前途的一维纳米材料、纳米电子器件材料和新一代平板显示材料。

碳纳米管的性能，特别是电学性能和力学性能的研究，已有许多理论计算结果。但是由于多层碳纳米管结构的复杂性，大多数理论计算都是以单层碳纳米管为研究对象来进行的。碳纳米管的性质与其结构密切相关。就其导电性而言，碳纳米管可以是金属性的，也可以是半导体性的，甚至在同一根碳纳米管上的不同部位，由于结构的变化，也可以呈现出不同的导电性。此外，电子在碳纳米管的径向运动受到限制，表现出典型的量子限域效应；而电子在轴向的运动不受任何限制。因此，可以认为碳纳米管是一维量子导线。除了奇特的导电性质之外，碳纳米管还有非凡的力学性质。理论计算表明，碳纳米管应具有极高的强度和极大的韧性。由于

碳纳米管中碳原子间距短、单层碳纳米管的管径小，使得结构中的缺陷不易存在，因此单层碳纳米管的弹性模量据估计可高达5 TPa，其强度约为钢的100倍，而密度却只有钢的1/6。因此，碳纳米管被认为是强化相的终级形式，人们估计碳纳米管在复合材料中的应用前景将十分广阔。

4）碳纳米管的应用　碳纳米管可作为模板用于一维纳米线的合成，在纳米管的内腔中可以填充一些表面张力低的材料，如硫、硒、铯等，可以得到单一物质的纳米线，也可以填充金属化合物而得到复合的纳米线。碳纳米管可作为填充材料直接用于制造纳米复合材料，如金属基复合材料、陶瓷基复合材料和聚合物基复合材料。

碳纳米管在金属基或有机聚合物基中形成复合材料，能稳定存在并具有强化作用。经高压冷压、真空烧结、真空退火等工艺处理所得到的铜基复合材料，具有良好的减摩耐磨性能。有些金属基碳纳米管复合材料具有高的硬度，有可能成为提高纳米硬质合金强度和韧性的新途径。以碳化硅为基体的碳纳米管复合材料，其韧性比纳米碳化硅陶瓷的韧性高10%。纳米管还作为某些氧化物陶瓷高温超导的添加剂，使超导体的某些性能有较大的提高。由于碳纳米管表面的特殊结构，在有机聚合物中具有良好的相容性，很容易制造聚合物基复合材料，已成功地制造出力学强度较高的尼龙复合材料和聚甲基丙烯酸甲酯复合材料。

碳纳米管可用作信息技术材料。利用碳纳米管在硅片、石墨等薄膜材料上形成阵列式结构，制造超高清晰度平板显示器；作为信息写入和读出的探针，其信息写入和读出的点可达1.3 nm，从而实现信息的超高密度存储，给信息存储技术带来革命性的变化。而由单层碳纳米管制成的水溶胶具有三阶光学非线性性质，使得单层碳纳米管在光信息处理过程中具有潜在的应用价值。

碳纳米管作为高能电池电极材料。由于单层碳纳米管不溶于水或有机溶剂而限制了对其化学性质的研究，氧化作用则可将该端头打开并转化为羧基，从而可与其他化学试剂发生反应。如利用浓硫酸和浓硝酸的化合物氧化单层碳纳米管，在碳管端头形成羧基，通过羧基和氨基的反应，在单层碳纳米管的端头连接上十八烷基胺或十四烷基苯胺，这些经过修饰的碳纳米管可溶于氯仿、二氯甲烷及芳香烃溶剂等。羧基化的单层碳纳米管涂布在玻碳电极表面，可制成单层碳纳米管修饰的电极，作为锂离子电池负极材料，其特殊的组织结构有利于锂离子的嵌入与迁出，又可防止溶剂化锂离子嵌入引起石墨层剥离而造成负极材料的损坏。不论作为单独电极材料，还是添加型电极材料，碳纳米管都能提高电极的导电性、负极材料嵌入锂离子的容量和稳定性。碳纳米管可用作超级电容，其比表面积大，精度高，导电性好，微孔大小可通过合成工艺加以控制，因而是一种理想的双层电容器电极材料。其在不同频率下测定的电容容量为102 F/g（1 Hz）和49 F/g（1 Hz），是目前已知的最大容量的电容器。

1.2.4　纳米薄膜

纳米薄膜是指由尺寸在纳米量级的晶粒（或颗粒）构成的薄膜以及每层厚度在纳米量级的单层或多层膜，有时也称为纳米晶粒薄膜和纳米多层膜。其性能强烈依赖于晶粒（颗粒）尺寸、膜的厚度、表面粗糙度及多层膜的结构，这也就是当今纳米薄膜研究的主要内容。纳米薄膜是受到纳米材料的启发才产生的，其中的确也体现了一定的纳米结构特征。与普通薄膜相比，纳米薄膜具有许多独特的性能，如具有巨电导、巨磁电阻效应、巨霍尔效应等。例如，美国霍普金斯大学的科学家在SiO_2-Au的颗粒膜上观察到极强的高电导现象，当Au颗粒的体积百分比达到某临界值时，电导率增加了14个数量级；纳米氧化镁甸薄膜经氢离子注入后，电导率增加8个数量级。另外纳米薄膜还可作为气体催化（如汽车尾气处理）材料、过滤器材料、高密度磁记录材料、光敏材料、平面显示材料及超导材料等，因而越来越受到人们的重视。目前，纳米薄膜的结构、特性、应用研究还处于起步阶段，随着纳米薄膜研究工作的发展，更多的结构新颖、性能独特的薄膜必将出现，应用范围也将日益广阔。

按薄膜的构成和致密程度，纳米薄膜又可分为颗粒膜与致密膜。颗粒膜是纳米颗粒粘在一起，中间有极为细小的间隙的薄膜。致密膜指膜层致密但晶粒尺寸为纳米级的连续薄膜。纳米颗粒膜和普通膜相比有显著的结构特征，因而成为制造敏感元件，尤其是集成化和平面化敏感元件的重要材料之一，也成为制造新型多功能传感器的主要材料。

按纳米薄膜的应用性能，纳米薄膜大致可分为以下几种：纳米磁性薄膜、纳米光学薄膜、纳米气敏膜、纳米滤膜、纳米润滑膜及纳米多孔膜等。

1.2.5　纳米块体材料

纳米块体材料是将纳米粉末高压成形或烧结，或控制金属液体结晶而得到的纳米材料。由大量纳米晶粒或纳米微粒在保持表（界）面清洁条件下组成的三维系统，其界面原子所占比例很高，微观结构存在长程有序的晶粒结构与界面无序态的结构。图7.8-3为纳米晶材料的微观结构。纳米块体材料与传统材料不同，表面和界面不再只被看成为一种缺陷，而是成为一重要组元，从而具有高热膨胀性、高比热容、高扩散性、高电导性、高强度、高溶解度及界面合金化、低熔点、高韧性和低饱和磁化率等许多异常特性，可以在表面催化、磁记录、传感器以及工程技术上有广泛的应用，可作为超高强度材料、智能金属材料等。所以，纳米块体材料成为当今材料科学、凝聚态物理研究的前沿热点领域。

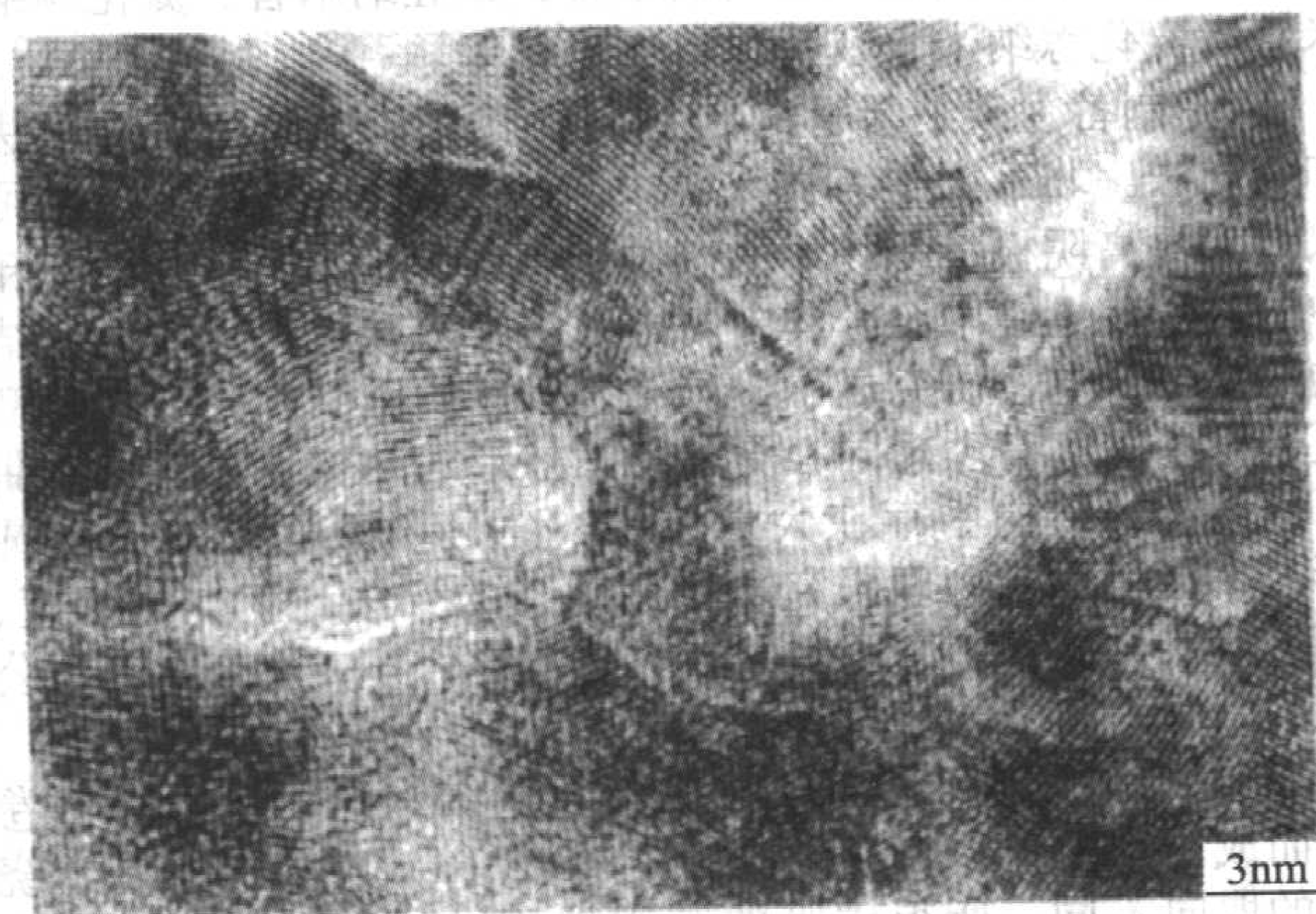


图7.8-3　Fe-Cu纳米晶材料的高分辨图象

纳米块体材料的研究是在团簇和纳米粒子的研究基础上并在实际应用中发展起来的。20世纪80年代初，德国萨尔兰大学的格莱特教授（H.V.Gleiter）等人首先提出，将采用惰性气体冷凝法制得的具有清洁表面的纳米粒子在超高真空条件下加压，得到致密的块体纳米晶粒材料。发现这种块体具有很高浓度的界面组元（600 m^2/cm^3），相邻纳米粒子间的相对取向是无规则的，所有晶界内的原子间距各不相同。其后，美国的西格（Siegel）等又将构成材料的组元微粒概念加以扩大，把由晶态、准晶态的金属、陶瓷和复合体的纳米粒子经压实或烧结而得到的物质统括入纳米块体这一范畴。随后又发现了诸如纳米陶瓷的塑性形变等一些异常性能，从而引起重视和普遍关注。

当前很多纳米块体材料都是采用在高纯惰性气体中蒸发、冷凝，然后将其原位压实固结的方法。但这种方法工艺设备复杂，制成的样品质量只有数十毫克，且存在微孔隙，难以获得技术上需要的大块样品。为使纳米材料既有利于理论研究，又能在实际中拓宽其使用范围，探索高质量的三维

大尺寸块状致密纳米样品的制备技术，已成为纳米材料研究的关键问题之一。有人采用金属蒸发凝聚－原位加压成形法获得了相对密度达98%、晶粒尺寸为10 nm左右的纳米铜和钯样品。

近年来，利用机械合金化方法制备纳米粉末材料，结合多种不同的压制成形技术，如微波处理、等离子体烧结、热压实、热挤压及振动波压实等，可以合成出高致密度和低污染的纳米晶体样品，如Fe-29Al-2Cr等金属间化合物，能满足力学性能和实际应用的要求。

非晶晶化法是近年来发展极为迅速的一种制备块状纳米材料的新工艺。在纳米软磁材料的制备方面应用最为广泛。值得指出的是，国外近年来十分重视块体非晶的制备研究工作。继有人采用真空吸铸法及合金射流法制备出Mg-La-TM、Zr-Al-TM系非晶块体之后，近几年日本的研究人员在非晶三原则指导下，又成功地采用合金射流成形及深过冷与合金射流成形相结合的方法制备了多种厚度不一的非晶块体。北京科技大学的何国、陈国良等最近也采用合金射流成形法获得ϕ8 mm的$Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$非晶块体，这些研究结果为非晶晶化法制备块体纳米材料注入了极大生机。

从实用化角度来看，今后一段时间内，绝大多数纳米晶样品的制备仍将以非晶晶化法和机械合金化法为主，它们发展的关键是压制过程的突破。此外在机械合金化技术中，尚需进一步克服机械合金化过程中所带来的杂质和应力的影响。

另外，电沉积技术和熔化快凝技术等也得到发展，可以直接制备大尺寸纳米晶材料。快凝技术还可制备直径在厘米量级的非晶态合金样品。

1.2.6 纳米复合材料

根据国际标准化组织给复合材料所下的定义，复合材料是由两种或两种以上物理和化学性质不同的物质组合而成的一种多相固体材料。在复合材料中，通常有一相为连续相，称为基体；另一相为分散相，称为增强材料。分散相是以独立的相态分布在整个连续相中，两相之间存在着相界面。分散相可以是纤维状、颗粒状或是弥散的填料。复合材料中各个组分虽然保持其相对独立性，但复合材料的性质却不是各个组分性能的简单加和，而是在保持各个组分材料的某些特点基础上，具有组分间协同作用所产生的综合性能。由于复合材料各组分间“取长补短”，充分弥补了单一材料的缺点，从而产生单一材料所不具备的新性能，开创了材料设计方面的新局面。

“纳米复合材料”的说法起始于20世纪80年代晚期，由于纳米复合材料种类繁多和纳米相复合粒子所具有的独特性能，一旦出现即为世界各国科研工作者所关注，并看好它的广泛应用前景。纳米复合材料是由两种或两种以上的固相至少在一维以纳米级大小（1～100 nm）复合而成的复合材料。这些固相可以是非晶质、半晶质、晶质或者兼而有之，而且可以是无机物、有机物或二者兼有。纳米复合材料也可以是指分散相尺寸有一维小于100 nm的复合材料，分散相的组成可以是无机化合物，也可以是有机化合物，无机化合物通常是指陶瓷、金属等，有机化合物通常是指有机高分子材料。当纳米材料为分散相，有机聚合物为连续相时，即是聚合物基纳米复合材料。

纳米复合材料与常规的无机填料/聚合物复合体系不同，不是有机相与无机相的简单混合，而是两相在纳米尺寸范围内复合而成。由于分散相与连续相之间界面积非常大，界面间具有很强的相互作用，产生理想的粘接性能，使界面模糊。作为分散相的有机聚合物通常具有刚性棒状高分子结构，它们以分子水平分散在柔性聚合物基体中，构成有机聚合物/有机聚合物纳米复合材料。作为连续相的有机聚合物可以是热塑性聚合物或热固性聚合物。聚合物基无机纳米复合材料不仅具有纳米材料的表面效应、量子尺寸效应等性质，而且将无机物的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与聚合物的韧性、加工性及介电性能糅合在一起，从而产生许多特异的性能，在电子学、光学、机械学、生物学等领域展现出广阔应用前景。无机纳米复合材料广泛存在于自然界的生物体（如植物和动物骨质）中，人工合成的无机纳米复合材料目前成倍增加，不仅有合成的纳米材料为分散相（如纳米金属、纳米氧化物、纳米陶瓷、纳米无机含氧酸盐等）构成的有机基纳米复合材料，而且还有如石墨层间化合物、粘土矿物－有机复合材料和沸石有机复合材料等。

纳米复合材料的构成形式，概括起来有以下几种类型：0－0型、0－1型、0－2型、0－3型、1－3型、2－3型等主要形式。①0－0复合。即不同成分、不同相或不同种类的纳米微粒复合而成的纳米固体或液体，通常采用原位压块、原位聚合、相转变、组合等方法实现，具有纳米构造非均匀性，也称为聚集型，在一维方向排列成纳米丝，在二维方向排列成纳米薄膜，在三维方向排列成纳米块体材料。目前，聚合物基纳米复合材料的0－0复合主要体现在纳米微粒填充聚合物原位形成的纳米复合材料。②0－2复合。即把纳米微粒分散到二维的纳米薄膜中，得到纳米复合薄膜材料。它又可分为均匀弥散和非均匀弥散两类。有时，也把不同材质构成的多层膜也称为纳米复合薄膜材料。③0－3复合。即纳米微粒分散在常规固体粉体中，这是聚合物基无机纳米复合材料合成的主要方法之一，填充纳米复合材料的合成从加工工艺的角度考虑，主要是采用0－3复合形式。④1－3复合。主要是纳米碳管、纳米晶须与常规聚合物粉体的复合，对聚合物的增强有特别明显的作用。⑤2－3复合。无机纳米片体与聚合物粉体或聚合物前躯体的复合，主要体现在插层纳米复合材料的合成，从目前纳米复合材料的发展状况看，2－3复合是发展非常强劲的一种复合形式。

1.3 纳米材料的性质

1.3.1 纳米材料的基本物理效应

当粒子尺寸进入纳米量级（1～100 nm）时，其本身具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应，因而展现出许多特有的性质，在催化、滤光、光吸收、医药、磁介质及新材料等方面有广阔的应用前景。

(1) 小尺寸效应

当超细微粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时，晶体周期性的边界条件将被破坏；非晶态纳米微粒的颗粒表面层附近原子密度减小，导致声、光、电磁、热力学等物性呈现新的小尺寸效应。例如，光吸收显著增加并产生吸收峰的等离子共振频移；磁有序态向磁无序态转变；超导相向正常相的转变。人们曾用高倍率电子显微镜对超细Au颗粒（2 nm）的结构非稳定性进行观察，实时地记录颗粒形态在观察中的变化，发现颗粒形态可以在单晶与多晶、孪晶之间进行连续转变，这与通常的熔化相变不同，并提出了准熔化相的概念。纳米粒子的这些小尺寸效应为实用技术开拓了新领域。例如，纳米尺度的强磁性颗粒（Fe-Co合金，氧化铁等），当颗粒尺寸为单磁畴临界尺寸时，具有很高的矫顽力，可制成磁性信用卡、磁性钥匙、磁性车票等，还可以制成磁性液体，广泛地用于电声器件、阻尼器件、旋转密封、润滑、选矿等领域。纳米微粒的熔点可远低于块状金属。例如2 nm的Au颗粒熔点为600 K，随粒径增加，熔点迅速上升，块状Au为1 337 K；纳米银粉熔点可降低到373 K，此特性为粉末冶金工业提供了新工艺。利用等离子共振频率随颗粒尺寸变化的性质，可以改变颗粒尺寸，控制吸收边的位移，

制造具有一定频宽的微波吸收纳米材料，可用于电磁波屏蔽、隐形飞机等。

（2）表面效应

表面效应是指纳米微粒的表面原子与总原子之比随着纳米微粒尺寸的减小而大幅度增加，粒子表面结合能随之增加，从而引起纳米微粒性质变化的现象。对于球体来说，其表面积与直径平方成正比，体积与直径的立方成正比，故球体的比表面积与直径成反比，即随直径变小，球体的比表面积显著增大。表7.8-1列出了纳米微粒的尺寸与表面原子数的关系。

表 7.8-1 纳米微粒的尺寸与表面原子数的关系

纳米微粒的直径 d/nm	原子总数 N	表面原子所占比例/%
10	3×10^4	20
4	4×10^3	40
2	2.5×10^2	80
1	30	99

表7.8-1中数据说明：纳米微粒的粒径越小，表面原子所占比例越大。纳米微粒表面的原子与块体表面的原子不同，处于非对称的力场，为了保持平衡，纳米微粒表面总是处于弹性应力的状态，具有比常规固体表面过剩许多的能量，即处于高能状态。以热力学术语来说，它具有较高的表面能和表面结合能。从表7.8-2可以看出，随铜微粒粒径的减小，其表面能迅速增大。

表 7.8-2 纳米铜微粒的粒径与表面能

粒径 d /nm	Cu的比表面积 /$m^2\cdot g^{-1}$	表面原子与全部原子之比	一个粒子中的原子数	比表面能 /$J\cdot mol^{-1}$
100	6.6		8.46×10^7	5.9×10^2
20		10		
10	66	20	8.46×10^4	5.9×10^3
5		40	1.06×10^4	
2		80		
1	660	99		5.9×10^4

这种能量主要来自于：表面原子缺少近邻配位的原子，它极不稳定，并且具有强烈的与其他原子结合的能量。这种高能量的表面原子，不但引起纳米粒子表面原子输运和结构的变化，同时也引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化，在化学变化、烧结、扩散等过程中，将成为物质传递的巨大驱动力，同时还会影响到纳米微粒的相变化及晶形稳定性等平衡状态的性质。

（3）量子尺寸效应

所谓量子尺寸效应是指当粒子尺寸下降到接近或小于某一值（激子玻尔半径），费米能级附近的电子能级由准连续变为分立能级的现象。纳米微粒存在不连续的被占据的高能级分子轨道，同时也存在未被占据的最低的分子轨道，并且高低轨道能级间的间距随纳米微粒的粒径变小而增大。针对这种现象，日本科学家久保研究了导体的能级间距与金属的颗粒直径的关系式：

$$\delta=\frac{4}{3}\times\frac{E_F}{N}\propto\frac{1}{d^3}$$

式中，δ 为能级间距；E_F 为费米能级；d 为超微粒直径；N 为总电子数。

宏观物体包含无限多个原子，即所含电子数 $N\to\infty$，于是 $\delta\to0$，说明宏观物体的能级间距几乎为零，其电子能谱是连续能带；当粒子尺寸减小，N 较小，δ 有一定值时，即电子能级间有了一定间距，能级发生分裂，由宏观物体的连续电子能谱裂变成不连续能谱。当 δ 值较小时，纳米微粒可能是半导体；当 δ 值较大时，纳米微粒可能是绝缘体。

当热能、电场能或者磁场能比平均的能级间距还小时，便会呈现一系列与宏观物体截然不同的反常特性，称之为量子尺寸效应。量子尺寸效应带来的能级改变、能级变宽，使微粒的发射能量增加，光学吸收向短波方向移动，直观上表现为样品颜色的改变。如 Cd_3P_2 微粒降至约1.5 nm时，其颜色从黑变到红、橙、黄，最后变为无色。量子尺寸效应带来的能级改变不仅导致了纳米微粒的光谱性质的变化，同时也使半导体纳米微粒产生较强的光学三阶非线性响应。

（4）宏观量子隧道效应

电子具有粒子性又具有波动性，具有贯穿势垒的能力，称之为隧道效应。近年来，人们发现一些宏观物理量，如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等亦显示出隧道效应，称之为宏观的量子隧道效应。量子尺寸效应、宏观量子隧道效应将会成为未来微电子、光电子器件的基础，或者它确立了现在微电子器件进一步微型化的极限，当微电子器件进一步微型化时必须考虑上述的量子效应。例如，在制造半导体集成电路时，当电路的尺寸接近电子波长时，电子就通过隧道效应而溢出器件，使器件无法正常工作，经典电路的极限尺寸大约在0.25 μm。

1.3.2 纳米材料的特性

（1）力学性能

1）强度与硬度 许多实验表明，与传统材料相比，纳米结构材料的力学性能有显著的变化，一些材料的强度和硬度成倍地提高。例如晶粒尺寸为14 nm的Pd试样，其0.2%屈服强度为250 MPa，而50 μm的粗晶Pd材料为52 MPa；粒径为6 nm的Cu的硬度比粗晶试样增长500%。其他一些材料如Ni、Fe、Nb_3Sn、Fe-B-Si、TiO_2 等都显示了相似的结果。

大量的实验表明，纳米结构材料硬度的变化（强度的测量值较少）可以总结出以下两点：

① 总体来说，硬度随着粒径的减小而增大；

② 当晶粒尺寸很小时，硬度随着粒径的减小而降低，即表现出反Hall-Petch关系式。

对于纳米结构材料力学性能的理解还没有形成比较系统的理论，仍然需要做大量的理论和实验工作。

2）超塑性 一般认为，陶瓷具有超塑性应该具备两个条件：①较小的粒径；②快速的扩散途径（增强的晶格、晶界扩散能力）。纳米陶瓷具有较小的晶粒及快速的扩散途径，所以有望具有室温超塑性。最近研究发现，随着粒径的减小，纳米 TiO_2 和ZnO陶瓷的形变率敏感度明显提高。由于这些试样气孔很少，可以认为这种趋势是细晶陶瓷所固有的。最细晶粒处的形变率敏感度大约为0.04，几乎是室温下铅的1/4，表明这些陶瓷具有延展性，尽管没有表现出室温超塑性，但随着晶粒的进一步减小，这一可能是存在的。

（2）热学性能

纳米微粒的熔点、开始烧结温度和晶化温度均比常规粉体低得多。由于颗粒小，纳米微粒的表面能高，表面原子数多，纳米颗粒表面原子近邻配位不全，活性大，体积远小于大块材料，熔化时所需增加的内能比大块材料小得多，这就使得纳米微粒熔点急剧降低。例如，大块Pb的熔点为600 K，而20 nm球形Pb微粒熔点降低288 K；纳米Ag微粒在低于373 K开始熔化，而常规Ag的熔点为1 173 K左右。Wronski计算出Au微粒的粒径与熔点的关系，结果如图7.8-

4 所示，由图可看出，当粒径小于 10 nm 时，Au 的熔点急剧下降。

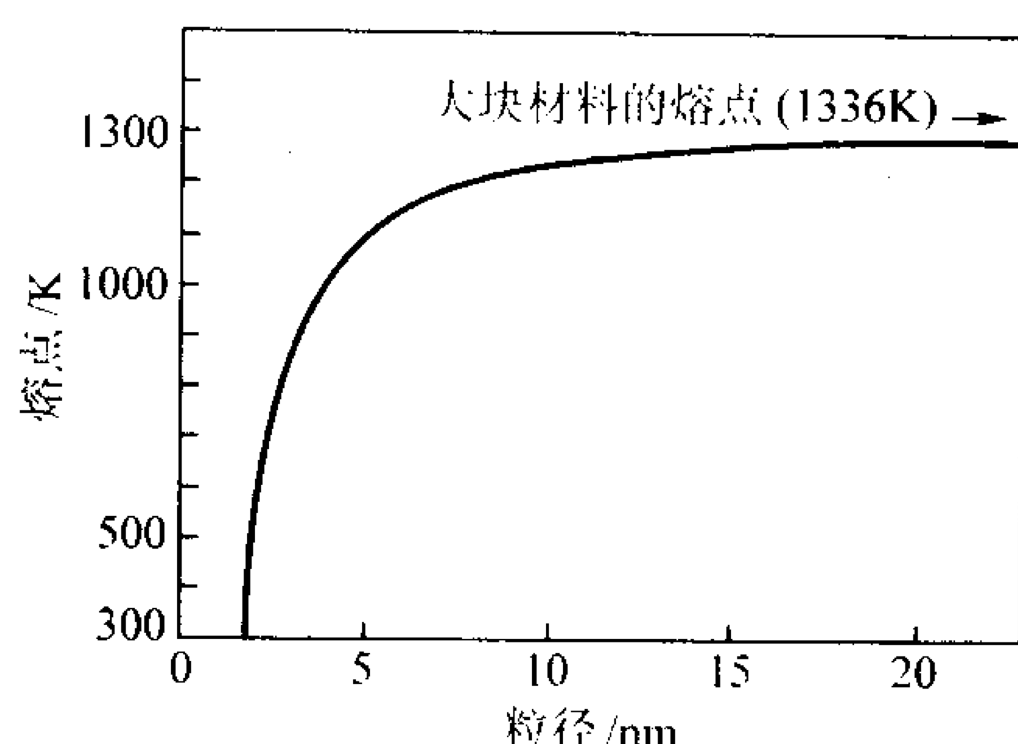


图 7.8-4　Au 纳米微粒的熔点与粒径的关系

所谓烧结温度是指把粉末先用高压压制成形，然后在低于熔点的温度下使这些粉末互相结合成块体，密度低于或接近常规材料的密度。纳米微粒尺寸小，表面能高，压制成块材后的界面具有高能量，在烧结中高的界面能成为原子运动的驱动力，有利于界面中的孔洞收缩和空位团的湮没，因此，在较低的温度下烧结便能达到致密化的目的，即烧结温度降低。例如，常规 Al_2O_3 烧结温度在 2 073 ~ 2 173 K，在一定条件下，纳米 Al_2O_3 可在 1 423 ~ 1 773 K 烧结，致密度可达 99.7%。常规 Si_3N_4 烧结温度高于 2 273 K，纳米 Si_3N_4 烧结温度降低 673 ~ 773 K。纳米 TiO_2 在 773 K 加热呈现出明显的致密化，而晶粒仅有微小的增加，致使纳米微粒 TiO_2 在比大晶粒样品低 873 K 的温度下烧结就能达到类似的硬度。

非晶纳米微粒的晶化温度低于常规粉体，传统非晶氮化硅在 1 793 K 晶化成 α 相，纳米非晶氮化硅微粒在 1 673 K 加热 4 h 全部转变成 α 相，纳米微粒开始长大的温度随粒径的减小而降低。

(3) 磁学性质

纳米微粒的磁性特征是奇异的超顺磁性和较高的矫顽力。纳米微粒的尺寸大小不同，其磁特征不同。纳米铁氧体的磁性研究表明，20 nm 的纯铁微粒的矫顽力是大块铁的 1 000倍，但当铁微粒的尺寸小到 6 nm 时，其矫顽力反而降低到零，表现出所谓的超顺磁性。铁系氧化物纳米微粒在粒径不同时，具有程度不同的磁性，当粒径小于 10 nm 时呈现超顺磁性；当粒径小于 30 ~ 50 nm 时，纳米材料的矫顽力 H_C 和剩余磁化率 M_r 随粒径的减小而迅速下降；粒径在 50 ~ 200 nm之间时，H_C 和 M_r 均达到最大值，具有单畴特性。但当粒径继续增大时，铁氧体颗粒由单畴向多畴转变，H_C 和 M_r 随粒径增大而缓慢下降。纳米 Ni 微粒也具有奇异的超顺磁性或较高的矫顽力，粒径为 85 nm 的 Ni 微粒，具有较高的矫顽力，而当粒径小于 15 nm 时，其矫顽力趋于零，这说明此时的 Ni 进入超顺磁状态，如图 7.8-5 所示。当然，纳米微粒的属性不同，其表现超顺磁性和矫顽力的粒径有所不同。

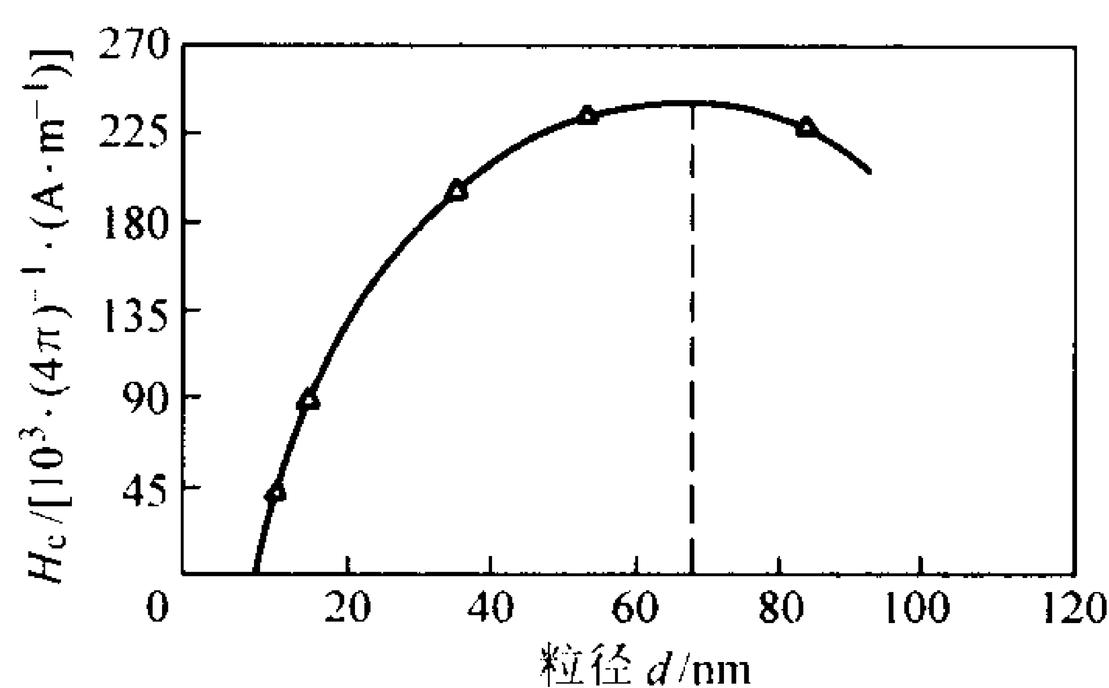


图 7.8-5　Ni 微粒的矫顽力 H_c 与颗粒直径 d 的关系

纳米材料磁性的另一个特征就是磁致性，即磁致冷和磁致电阻。磁致冷性质是纳米材料比常规材料的熵变量较大的外在表现，研究表明，含纳米铁磁性相钆镓石榴石具有较高的磁致冷温度。铁基纳米晶磁条带具有磁致电阻效应，通过环向或横向磁场退火使带（条或膜）中感生环向或横向的磁各向异性，并能够观察到磁致电阻大幅度变化的现象。此外，纳米材料的磁性质还与掺杂元素的种类和含量有关。

(4) 光学性质

纳米材料的光学性质主要有光谱迁移性、光学吸收性、光学发光性和光学催化性。光谱迁移性就是纳米材料的荧光发射峰发生蓝移或者红移。由于纳米粒子的量子尺寸效应导致纳米微粒的光谱峰值向短波方向移动的现象，称为蓝移；相反，由于纳米微粒的表面与界面效应引起的谱峰值向长波方向移动的现象，称为红移。蓝移主要是由于载流子或激子或发光离子受量子尺寸效应影响而导致其量子能级分裂显著，带隙加宽引起的；而红移是由于表面与界面效应引起纳米微粒的表面张力增大，使发光粒子所处的环境变化致使粒子的能级改变，带隙变窄所引起的。对多孔 Al_2O_3 负载纳米 Cr_2O_3 复合体系的光吸收带峰位的可变性研究表明：当这种复合体系制备的热裂解温度较高时，该复合体系的光吸收峰发生蓝移；当用氢气对这种复合体系进行还原处理时，该体系的光吸收峰发生红移。对稀土 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 纳米材料和微米材料荧光特性研究表明：纳米 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 的发射荧光谱存在明显的蓝移，从 618 nm 蓝移到 610 nm。

光学吸收性主要表现在纳米材料对光的不透射性和不反射性。在外观上，对金属而言，纳米粒度大，则纳米微粒的颜色较灰和浅黑，随着纳米级粒度减小，均趋向黑色，纳米级粒度越小，黑色深度越大。例如，当 Au 的微粒被细分到小于可见光波长的尺寸时，会失去常规 Au 的光泽而呈现黑色；光泽性较高的 Pt 当制成为纳米微粒时，却为铂黑。研究发现，纳米 Al_2O_3 粉体对 250 nm 以下的紫外光具有很强的吸收能力；纳米 TiO_2 对 400 nm 以下的紫外光具有较强的吸收能力；Fe_2O_3 纳米粉体对 600 nm 以下的光有良好的吸收能力。这些强吸收光的纳米材料都具有实际用途。

纳米材料对红外光吸收谱的研究表明，随着纳米晶粒尺寸的减小，红外吸收峰趋于宽化。这是因为随着粒径减小，纳米晶的比表面积增大，表面原子所占比例增大，界面原子与内层原子的差异导致了红外吸收峰的宽化。此外，由于纳米晶的表面存在大量的断键，产生的离域电子在表面和体相之间重新分配，使该区域的力常数增大，键的强度增大，从而导致红外区的吸收频率上升，红外吸收峰发生蓝移。

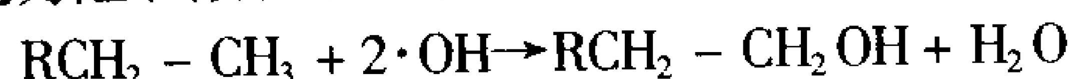
纳米材料具有光学发光性质，包括光致发光和电致发光两种现象。纳米 Si 薄膜受到 360 nm 激发光的激发可产生荧光，不同处理方式所得的纳米 Si 薄膜的荧光峰位置有所变化，出现红移和蓝移。稀有金属纳米材料也有光致发光现象，纳米 $Gd_2O_3:Eu$ 和 $Y_2O_3:Eu$ 的光致发光性质与常规的 $Gd_2O_3:Eu$ 和 $Y_2O_3:Eu$ 的性质有很大的差异，纳米 $Gd_2O_3:Eu$ 和 $Y_2O_3:Eu$ 表现出很强的介观效应。以溶胶 - 凝胶技术合成的 $LiYSiO_4:Ce^{3+}$ 发光体，其激发峰位于 317 nm，发光峰位在 390 nm。

纳米材料由于比表面积大，表面活性点多，光催化活性高，而表现出较强的光催化性质。研究表明：溶胶 - 凝胶法制备粒径为 20 ~ 40 nm 的球形粉体 TiO_2，比普通的 TiO_2 粉体具有较高的光催化水中甲基橙降解的速率，因表面含有较多的羟基而具有很强的光催化活性。纳米材料可利用自然光催化降解有机化合物污染物，最终生成为无毒、无味的 CO_2、H_2O 和一些简单的无机化合物。

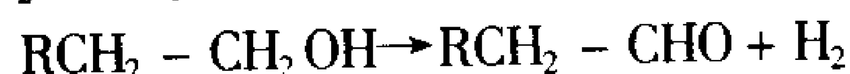
(5) 催化性质

催化就是利用自身的特殊结构和性质促使其他物质快速

进行化学变化的一个过程或者是催化剂本身的一种性质。纳米材料具有多种催化性，可以是热催化、光催化等。最具有光催化性能的纳米材料就是纳米 TiO_2，1972年《自然》杂志发表的关于 TiO_2 电极可进行光分解水的论文，标志着一个多相光催化新时代的开始。TiO_2 是一种n型半导体材料，在太阳光下进行光化学反应，尤其是在紫外线的照射下，TiO_2 固体表面生成空穴（h^+）和电子（e^-）。空穴（h^+）使 H_2O 氧化，电子（e^-）使空气中的 O_2 还原，产生了氧化能力较强的·OH基团，有机物可被其氧化、分解，最终分解为 CO_2 和 H_2O。例如，对脂肪族有机物，·OH可将其氧化为醇，进一步氧化为醛、酸，最后脱羧生成 CO_2，其反应步骤如下：



$$RCH_2-CH_3+2\cdot OH \rightarrow RCH_2-CH_2OH+H_2O$$



$$RCH_2-CH_2OH \rightarrow RCH_2-CHO+H_2$$



$$RCH_2-CHO+H_2O \rightarrow RCH_2-COOH+H_2$$



$$RCH_2-COOH \rightarrow RCH_3+CO_2$$

每降解一个碳原子，生成一个 CO_2，如此重复循环，直到脂肪族有机物完全转化为 CO_2 为止。当对纳米光催化剂进行掺杂时，更能有效增强其氧化能力。

纳米金属微粒具有更强的催化性能，负载有1 nm Rh的催化剂可使难以打开的烯烃双键顺利进行氢化反应。金属复合纳米材料具有更强的催化选择作用，以粒径小于100 nm的Ni和Cu-Zn合金的纳米颗粒为主要成分制成的催化剂可使有机物氢化的效率达到传统Ni催化剂的10倍，纳米的Fe、Ni与 $\gamma-Fe_2O_3$ 混合经烧结可以代替贵金属而成为汽车尾气净化的催化剂。

1.4 纳米材料的制备

纳米材料的制备包括纳米粉体、纳米块体、纳米膜、纳米复合材料的制备技术，其制备方法可按不同形式进行分类。

1）按纳米材料的形成形式分类　从小到大的构筑式，即由原子、分子等出发制备纳米材料，一般在气相或溶液相中进行纳米材料的合成；从大到小的粉碎式，即由常规块材制备纳米材料，主要以固相物态形式进行纳米材料的合成。

2）按纳米材料制备过程的变化形式分类　有化学方法、物理方法和综合方法等，如表7.8-3所示。

表7.8-3　纳米材料制备方法分类

纳米材料类别	化学法	物理法	综合法
纳米粉体	沉淀法（共沉淀、均相沉淀） 化学气相凝聚（CVC），水热法 相转移法 溶胶-凝胶法	惰性气体沉积法 蒸发法 激光溅射法 真空蒸镀法 等离子蒸发法 球磨法 爆炸法 喷雾法 溶剂挥发法	辐射化学合成法
纳米薄膜材料	溶胶-凝胶法 电沉积法 还原法	惰性气体蒸发法 高速粒子沉积法 激光溅射法	超声沉淀法
纳米晶体和纳米块体	非晶晶化法	球磨法 原位加压法 固相淬火法	激光化学反应法
无机-有机纳米复合材料	原位聚合法 插层法	共混法	辐射化学反应法

3）按纳米材料制备过程的物态分类　有气相制备方法、液相制备方法和固相制备方法。下文将以这种分类方式，主要介绍纳米粉体的制备方法。

1.4.1 气相合成方法

迄今为止，超微粉的制备工艺已经有了长足的发展，其工艺方法也多种多样。其中气相工艺由于所制粉体颗粒细、团聚少，因此备受人们的重视。而气相工艺又有多种，按粉粒形成过程中有无气相化学反应可以将其分为蒸发-冷凝和气相反应两大类；按其加热方式又可分为电阻加热法、化学火焰法、等离子法及激光法等。无论哪一种气相制取工艺，都必须具备以下5个基本要素：①气源——可以是固态或液态的蒸发（升华）源，也可以是气态的反应物；②热源——提供蒸发（升华）或发生化学反应的能量条件，能量需求主要表现在：系统及气源的温升、热效应 ΔH（ΔH 为蒸发热或反应热）、系统向环境的热损失；③气氛——可能是真空，也可能为惰性或氧化性的气体；④工艺参数监控系统——主要是工作室内温度、压力及气体流量等的监控；⑤粉体的收集系统。

概括地说：制备纳米材料的气相法主要包括物理气相沉积法和化学气相沉积法，前者在整个纳米材料形成过程中没有发生化学反应，是借助各种物理方法使常规材料强制性地达到纳米粒子的程度，主要用于制备各种金属纳米微粒；化学气相沉积法是借助物质的化学变化而达到纳米微粒形成的目的，这是制备多元素纳米材料的常用方法，诸如金属氧化物、碳氮化合物以及复合型纳米材料的制备等。

（1）物理气相沉积法

第一种物理气相沉积法是利用各种热源促使金属等块体材料蒸发汽化，然后冷却沉积而得纳米材料，如图7.8-6所示。在低压的氩、氦等惰气体中加热金属，使其蒸发后形成超微粒（1~1 000 nm）或纳米微粒，这是一种属于物理气相沉积法中的气体冷凝法。加热方式有以下几种：①电阻加热法；②等离子喷射法；③高频感应法；④电子束法；⑤激光法。这些不同的加热方法使得制备出的超微粒的数量、品种、粒径大小及分布等存在一些差别。受热蒸发的物质（例如，金属、CaF_2、NaCl、FeF_2 等离子化合物、过渡族金属氮化物等）置于坩埚内，通过电阻加热器或石墨加热器等加热装置逐渐加热蒸发，产生原物质烟雾，由于惰性气体的对流，烟雾向上移动，并接近液氮的冷却棒（冷阱）。在蒸发过程中，由原物质发出的原子与惰性气体原子碰撞因迅速损失能量而冷却，这种有效的冷却过程在原物质蒸气中造成很高的局域过饱和，导致出现均匀成核过程。在接近冷却棒表面的区域内，纳米微粒逐步沉积，最后在冷却棒表面上积聚，用聚四氟乙烯刮刀刮下并收集而获得纳米粉体。如果高真空中蒸发的金属原子沉积在流动的油面上形成超微粒子，

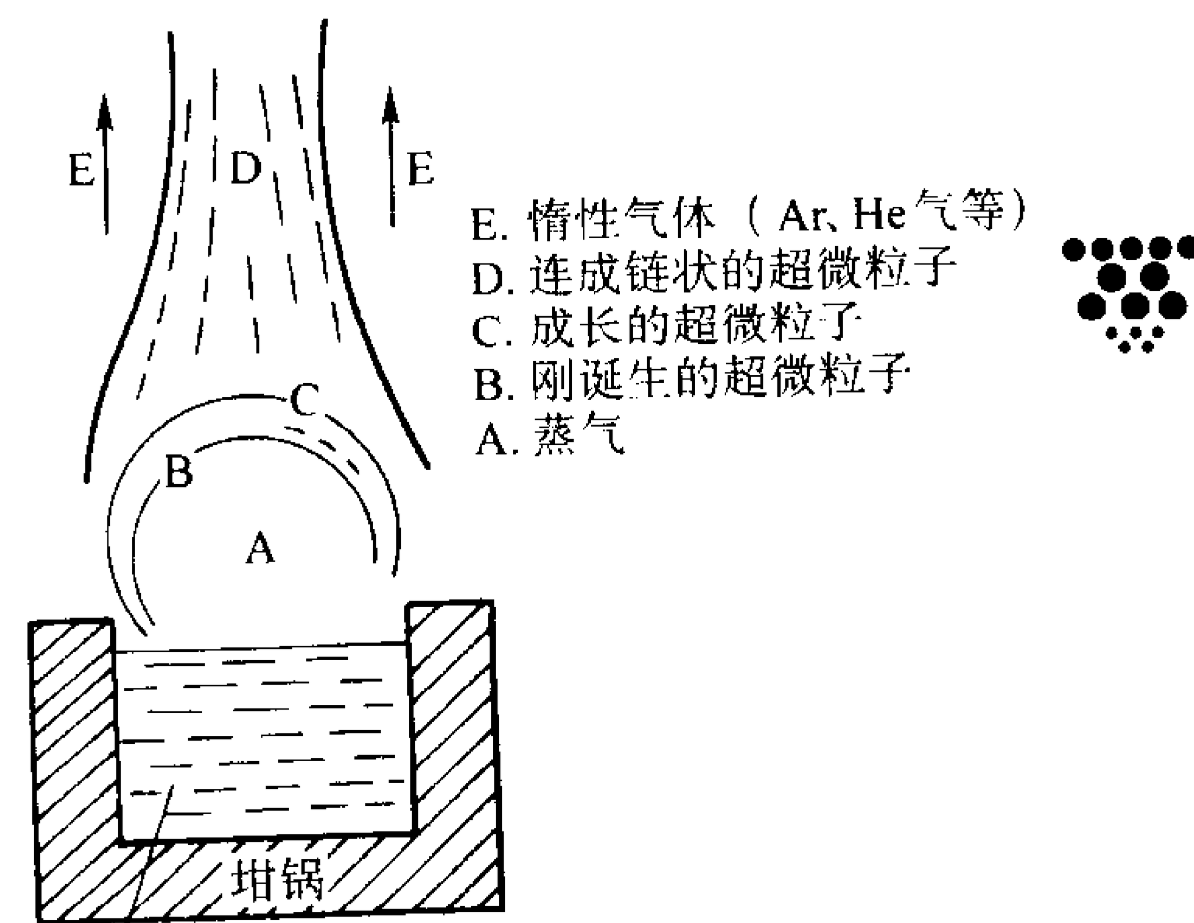


图7.8-6　蒸发冷凝法制备纳米微粒示意图

则纳米微粒平均粒径小、粒径均匀、分布窄；微粒分散在油中，粒径的尺寸可控，即通过改变蒸发条件来控制粒径大小，例如蒸发速率、油的黏度、圆盘转速等。此法用于制备各种金属纳米微粒，是一种比较好的物理方法。

物理气相沉积法中另一种有效方法是电极溅射法。用两块金属板分别作为阳极和阴极，阴极为蒸发用的材料，在两电极间充入惰性气体，电极间施加一定的电压，由于两极间的辉光放电使惰性气体（如氩等）形成离子，离子在电场的作用下，冲击阴极靶材表面，使靶材原子从其表面蒸发出来形成超微粒子，并在附着面上沉积下来。纳米粒子的大小及其分布主要取决于两电极间的电压、电流和气体压力。靶材的表面积愈大，原子的蒸发速率愈高，获得的纳米微粒的量愈多。这种方法有以下优点：①可制备多种纳米金属粉体，包括高熔点和低熔点金属；②能制备多元素的化合物纳米微粒，如 $Al_{52}Ti_{48}ZrO_2$ 及金属合金等；③通过加大被溅射的阴极表面可提高纳米微粒的收获量。

第三种有效的物理气相沉积法是活性氢－熔融金属反应法。含有氢气的等离子体与金属间产生电弧，使金属熔融，电离的 N_2、Ar 等气体和 H_2 溶入熔融金属，然后释放出来，在气体中形成金属超微粒子，用离心收集器、过滤式收集器使微粒与气体分离而获得纳米微粒。此种制备方法的优点是超微粒的生成量随等离子气体中的氢气浓度增加而提高。这种方法也可以作为化学气相沉积方法来制取陶瓷超微粒子，如 TiN 及 AlN，此时将掺有氢的惰性气体改为采用氮气，被加热蒸发的金属为 Ti、Al 等即可。

（2）化学气相沉积法

气态下，通过物质间的化学变化合成纳米粉体材料。这种方法可以制备氧化物、硅化物、碳化物等纳米粉体材料。

1）等离子方法　等离子体是一种高温、高能量密度，由电子、离子、原子与分子组成的电中性的带电导体。它可以由惰性、中性、氧化性和还原性等两种或两种以上不同气体形成等离子体等。等离子法是化学气相沉积方法中常用的一种方法。它是用等离子体作热源来提供纳米材料合成过程中所需能量的一种新工艺。等离子体作为热源，有以下明显的优点：①温度高——等离子炬中心可达到 10 000℃；②活性高——等离子体是处于高度电离状态的气态物质，这种条件对发生化学反应无疑是十分有利的；③气氛纯净清洁——等离子体是纯净气体电离而产生，故不像化学火焰会含有未燃烧完全的炭黑及其他杂质（这一点对制备高纯度粉体是很重要的）；④温度梯度大——等离子体的反应器的温度梯度非常大，所以很易获得高过饱和度，也很易实现快速淬冷。

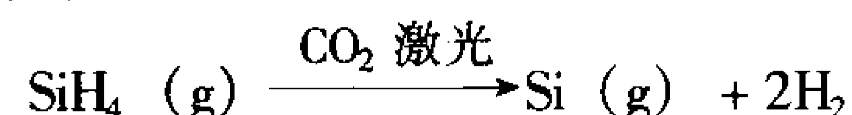
等离子体发生技术主要有：直流电弧等离子体、射频感应等离子体、常压微波等离子体。在各种等离子体制备纳米材料技术中，组合式等离子体方法是人们所乐于采用的用射频等离子与直流等离子的组合方式。它克服了射频等离子体不稳定问题，其实质就是用一个小的直流等离子炬作为一台大的射频等离子发生装置的点火器，从而避免了射频电弧不稳定的缺点。

组合式等离子制取纳米微粒有三种方式：①等离子蒸发法，使大颗粒金属和气体流入等离子室生成金属超微粒子；②反应性等离子蒸发法，使大颗粒金属和气体流入等离子室，同时通入反应性气体，生成化合物超微粒子；③等离子体化学气相沉积法，使化合物随载气流入等离子室，同时通入反应性气体，生成化合物超微粒子。

组合等离子制取纳米微粒方法有以下几个特点：①纳米微粒的纯度较高。产生射频等离子体时没有采用电极，不会有电极物质（熔化或蒸发）混入等离子体而导致等离子体中含有杂质；②等离子体所处的空间大，气体流速比直流等离子体慢，致使反应物质在等离子空间停留时间长，物质可以充分加热和变化；③可以使用非惰性气体（反应生成气体），因此可以制备化合物超微粒子，使产品多样化。

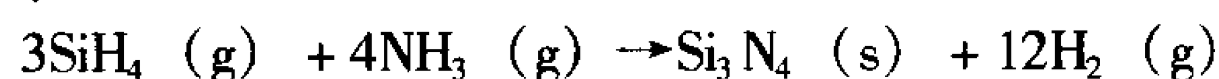
2）激光诱导化学气相沉积法　这是近几年兴起的制备纳米微粒的优异方法。该法具有粒子表面清洁、大小可以精确控制、无粘结、粒度分布均匀等优点，并容易制备出几纳米至几十纳米的非晶态或晶态纳米微粒。制备的纳米材料品种可以是单质、化合物和复合材料的超微粉末。激光法制备纳米微粒的基本原理是利用反应气体分子（或光敏剂分子）对特定波长激光束的吸收，引起反应气体分子激光光解、激光热解、激光光敏化和激光诱导等化学反应，控制合成工艺条件（激光功率密度、反应池压力、反应气体配比和流速、反应温度等），从而获得超细纳米粒子。

激光气相化学沉积法合成氮化硅等纳米粉体材料的化学原理是用连续输出的 CO_2 激光辐照硅烷气体分子（SiH_4），硅烷分子很容易热解：

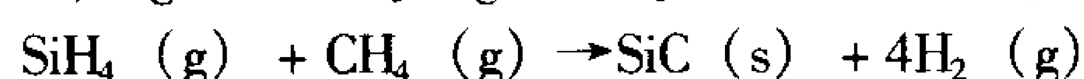


$$SiH_4\ (g) \xrightarrow{CO_2\ 激光} Si\ (g) + 2H_2$$

热解生成的气相硅 Si（g）在一定的温度和压力下开始成核和生长，形成纳米微粒用 SiH_4 除了能合成纳米硅微粒以外，还能合成 SiC 和 Si_3N_4 纳米微粒，粒径可控制在几纳米至几十纳米，粒度分布可控制在很窄的范围内。合成反应如下：



$$3SiH_4\ (g) + 4NH_3\ (g) \rightarrow Si_3N_4\ (s) + 12H_2\ (g)$$



$$SiH_4\ (g) + CH_4\ (g) \rightarrow SiC\ (s) + 4H_2\ (g)$$



$$2SiH_4\ (g) + C_2H_4\ (g) \rightarrow 2SiC\ (s) + 6H_2\ (g)$$

1.4.2　液相合成方法

液相法合成纳米颗粒因具有颗粒表面活性好、工业化生产成本低以及可精确控制产物组成等优点，因而具有较大的发展前景，是目前制备氧化物纳米颗粒的常用方法。尽管这方面的技术应用取得了一定的进展，并且已经使部分纳米材料诸如纳米碳酸钙、硅基氧化物等形成产业化，但总体上仍处于实验室研究或小规模生产阶段，在制备技术研究中还存在硬团聚、粒径大小不均匀、纯度低以及性能不够稳定等问题。

液相法制备纳米材料可简单地分为物理法和化学法两大类。①物理法：将溶解度高的盐的水溶液雾化成小液滴，使其中盐呈球状均匀地迅速析出，从而得到超细金属盐微粒。为了使金属盐快速析出，可以通过加热干燥使水分迅速蒸发，或者采用冷冻使水结成冰，在低温下减压升华成气体脱水，最后得到超细金属盐化合物。有时进一步将这些超细金属盐加热分解，即可得到该金属的氧化物纳米微粒。②化学法：在水溶液中通过水解等化学反应生成沉淀物，这些沉淀物是氢氧化物、碳酸盐、氧化物等，将沉淀物加热即可制成粉状纳米材料。当前液相化学合成法已实现纳米材料的工业化生产。

（1）沉淀法

包含一种或多种阳离子的可溶性盐溶液，当加入沉淀剂（如 OH^-、$C_2O_4{}^{2-}$、$CO_3{}^{2-}$ 等）后，或于一定温度下使溶液发生水解，形成不溶性的氢氧化物或无机盐类，从溶液中析出，将溶液中原有的阴离子洗去，经热分解即可得到所需的氧化物粉料。沉淀法又分共沉淀法和均相沉淀法。

1）共沉淀法　含多种阳离子的溶液中加入沉淀剂后所有离子完全沉淀的方法称共沉淀法。可分为单相沉淀和混合物共沉淀。沉淀物为单一化合物或单相固溶体时，称为单相沉淀；如果沉淀物为混合物时，称为混合物共沉淀。

2）均相沉淀法　一般的沉淀过程是不平衡的，但如果控制溶液中的沉淀剂浓度，使之缓慢地增加，控制过饱和度在适当的范围内，则溶液中的沉淀处于平衡状态，避免浓度不均匀现象，获得纯度高、粒度均匀的纳米颗粒，这种方法称为均相沉淀。通常，通过溶液中的化学反应使沉淀剂慢慢地生成，从而克服了由外界向溶液中加沉淀剂而造成沉淀剂的局部不均匀性并使沉淀剂不能在整个溶液中均匀反应的缺点。对于氧化物纳米粉体的制备，常用的沉淀剂尿素，其水

溶液在70℃左右可发生分解反应而生成NH_4OH，起到沉淀剂的作用，得到金属氢氧化物或碱式盐沉淀。如以$NH_3\cdot H_2O$为沉淀剂，用$MgCl_2\cdot 6H_2O$为原料，可以合成平均粒径为62 nm的立方晶型MgO球形纳米颗粒，其分散性良好且收得率较高。若以$MgCl_2$和$(NH_2)_2CO$为原料，通过均匀沉淀法则可以制得粒度分布均匀、平均粒径为30 nm的球形MgO纳米颗粒，其最佳工艺条件为：反应温度110～125℃，反应时间4～5 h，反应物摩尔配比为$MgCl_2:(NH_2)_2CO=1:4.5$，在450℃下煅烧4 h。

由于共沉淀法可在制备过程中完成反应及掺杂过程，因此较多地应用于功能陶瓷材料的制备。以H_2TiO_3、H_2O_2、NH_3和$Ca(NO_3)_2$为原料，以最佳配比，在冰浴条件下用共沉淀法合成$CaTiO_3$纳米颗粒，初级粉末经400℃、2 h煅烧后粒径小于10 nm，粒径与煅烧温度和时间成正比。以分析纯的$SbCl_3$和$Cd(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$为原料，H_2O_2作氧化剂，经400℃预烧后，在750℃成功地制备出烧绿石型复合氧化物$Cd_2Sb_2O_{6.8}$的纳米颗粒。近年来，采用共沉淀工艺制得ZrO_2-Y_2O_3、ZrO_2-MgO以及ZrO_2-Al_2O_3等。研究表明，在共沉淀法合成ZrO_2纳米颗粒的过程中，溶液的pH值、沉淀处理工艺、煅烧温度和干燥工艺等是影响沉淀及颗粒性能的主要因素。

通过对传统的共沉淀法进行改进，可以进一步提高纳米颗粒的制备效果。采用改进的共沉淀法可以由简单的起始原料合成半导体纳米粉体。例如，以$Fe(NO_3)_3$和$Zn(NO_3)_2$为原料，加入NaOH调节pH值，将混合物在100℃沸腾1 h，经离心、洗涤、烘干得初始纳米晶体，在100～800℃范围内煅烧1 h，得到浅棕红色、粒径为3～30 nm、均匀的$ZnFe_2O_4$纳米颗粒。在合成含氧酸盐纳米粉体的过程中，在共沉淀体系中加入某种表面活性剂，使沉淀颗粒表面形成保护层，从而减少颗粒表面非架桥羟基的存在，防止沉淀颗粒的凝聚生长，可以成功地制备出粒径小且粒径分布范围较窄的$PbTiO_3$纳米颗粒。目前，共沉淀法已被广泛用于制备钙铁矿型材料、尖晶石型材料、敏感材料、铁氧体以及萤光材料等。

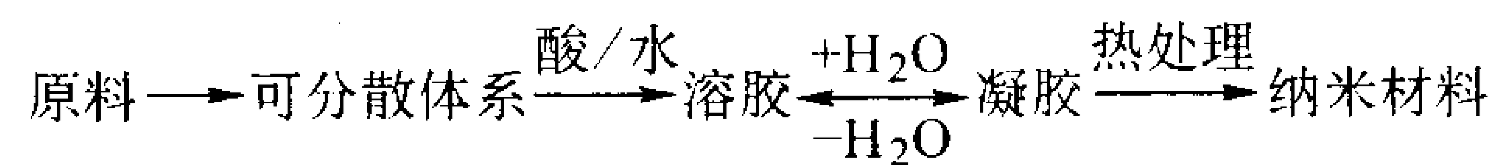
(2) 水热法

水热法就是将反应物和水在密闭容器中加热到高温高压时，反应物发生变化形成纳米微粒的过程。这里，反应物可以是金属盐、氧化物、氢氧化物以及金属粉末的水溶液或液相悬浮液等。可用于合成单分散的纳米粉体材料，尤其对功能陶瓷纳米粉体的合成，可以获得性能优异的纳米材料。利用水热法能够精确控制锆钛酸铅化学组成，得到晶粒尺寸为12～14 nm的纳米锆钛酸铅粉体材料，在水热法合成锆钛酸铅过程中，能够控制稳定的反应温度、防止在烧结过程中PbO挥发，提高了纳米粉体的纯度。同时能够避免一般液相合成技术中需要经过高温煅烧等可能混入杂质的步骤，通过控制一系列复杂的水热反应，便可控制锆钛酸铅颗粒尺寸、成分，甚至控制锆钛酸铅颗粒形状。水热法也能成功地合成硫化物半导体纳米颗粒，如利用水热技术在较低的温度和密闭高压环境条件下，合成ZnS纳米颗粒。将适量的分析纯Na_2S和$ZnCO_3$溶液混合后，在150℃下保温10 h，冷却后经过滤、洗涤及真空干燥得到平均粒径为6 nm的球形立方晶系ZnS，且粒径分布较窄。采用水热合成法合成纳米硅酸锆($ZrSiO_4$)，则能够提高这种纳米材料的品质。硅酸锆($ZrSiO_4$)具有较好的化学稳定性和相态稳定性，能耐钢水及碱性液的侵蚀，可用作特殊场合的高级耐火材料及陶瓷材料基体。在这些用途中，常常要求使用较细且纯度高的$ZrSiO_4$粉体。在硅酸锆粉末制备工艺研究中，由SiO_2和ZrO_2固相反应形成$ZrSiO_4$的温度高达1 500℃以上。

在水热法的基础上，以有机溶剂代替水，在新的溶剂体系中设计新的合成路线，可以扩大水热法的应用范围。以乙醇为溶剂，将纯度为99.9%的$Ce(NO_3)_3\cdot H_2O$配成溶液，并置于有聚四氟乙烯作内衬的不锈钢容器内加热至130℃，保温12 h，冷却后用乙醇洗涤、烘干得到黄色的立方晶系CeO_2球状纳米颗粒，平均粒径为7 nm，粒径分布窄，其晶化度比用水作溶剂的要高。通过选择苯、甲苯或乙二醇二甲醚等非水溶剂，利用溶剂热合成技术在较低的温度下还可以合成出CdS、In_2S_3、Sb_2S_3、CoS_2以及SnS_2等硫化物纳米颗粒。

(3) 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法就是采用特定的纳米材料前驱体在一定条件下水解，形成溶胶，然后经溶剂挥发及加热等处理，使溶胶转变成网状结构的凝胶，再经过适当的后处理工艺形成纳米材料的一种方法。用于制备纳米材料的基本工艺过程示意如下：



$$\text{原料}\longrightarrow\text{可分散体系}\xrightarrow{\text{酸/水}}\text{溶胶}\underset{-H_2O}{\overset{+H_2O}{\rightleftharpoons}}\text{凝胶}\xrightarrow{\text{热处理}}\text{纳米材料}$$

溶胶-凝胶法在制备功能陶瓷等纳米材料方面有广泛的应用。以$ZrCl_4$和水合无机盐为原料，用此法合成了稳定的四方多晶体ZrO_2粉。该粉在550℃煅烧2 h后粒径为40 nm，且在高于1 220℃、压力为23 MPa条件下烧结1 h，密度可达到理论密度。以由醋酸铅、$Ca(NO_3)_2$和钛酸丁酯为原料，采用溶胶-凝胶法成功地制备具有良好的铁电、压电、热释电及光学特性的(Pb, Ca)TiO_3纳米粉体材料，这些纳米颗粒呈椭球状，粒径为30～50 nm，分散性好。用类似的手段合成$BaTiO_3$纳米颗粒，Ti/Ba摩尔比对纳米粉体的存在方式有一定的影响，在该比值近似为1时，$BaTiO_3$颗粒主要以团聚体形式存在，平均粒径33 nm左右，随着粒径的增大，晶体结构由立方钙钛矿向四方钙钛矿结构转变。为防止纳米粉体的团聚，可以加入一种硬脂酸分散剂，合成的Y_2O_3纳米颗粒系立方晶系，粒径为7～10 nm，粒径分布窄、分散性好、无硬团聚现象产生。用溶胶-凝胶法可合成高纯$ZrSiO_4$粉末，粒度在100 nm以下，具有分散性好、无团聚或少团聚、晶粒结晶良好、晶面完整等特点，可明显改善相应陶瓷材料的性能。

近年来，溶胶-凝胶法也作为一种有效方法被应用于制备金属/非晶基体复合纳米材料。采用溶胶-凝胶技术制得Ni/SiO_2复合纳米颗粒时，先将$Si(OC_2H_5)_4$的乙醇溶液与$Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$按一定比例混合，在$Ni/(Ni+SiO_2)=7\%$，Ph=4条件下形成溶胶。随后，凝胶缓慢蒸发脱水，并将其研磨成粉，在高温还原气氛中进行还原，结果形成了粒径为5 nm的复合纳米颗粒。以$FeCl_3$为原料，选择合适的溶胶-凝胶工艺得到Fe/Si摩尔比高达4.5:1的均匀凝胶，通过控制SiO_2的含量和热处理温度来控制颗粒的相结构和晶粒尺寸，从而制得Fe/SiO_2复合纳米颗粒。

溶胶-凝胶技术制备纳米粒子时，纳米粒子大小、晶型、形状以及产率等有很多影响因素。以$BaTiO_3$纳米粉体的制备为例，溶胶-凝胶技术体系的溶剂、加水量、陈化时间和煅烧温度等因素对粉体的形成过程和微观结构都有显著的影响。不同的溶剂类型能够改变胶凝时间，加水量的多少会影响醇盐水解缩聚物的结构，陈化时间的长短直接改变晶粒的生长状态，煅烧温度的变化对粉体的相结构和晶粒大小有重要的作用。通过研究反应过程的物理化学变化并优化制备工艺，可以得到晶粒小、分散性好、低团聚的$BaTiO_3$纳米粉体。

以钴源辐射溶胶-凝胶能方便地合成纳米材料。中国科技大学通过溶胶-凝胶γ射线法在室温下成功地合成了在锐钛矿结构的二氧化钛基体中负载银纳米晶复合物。向水中加入溶解有钛酸四丁酯的异丙醇，并加入几滴浓硝酸以保持pH=2.5，制成溶液。将此溶液搅拌1 h，然后加入$AgNO_3$溶

液。$AgNO_3$ 溶液的 pH 由硝酸调至 2.5，混合后的溶液再搅拌 0.5 h，经老化 1 h 后得到了无色透明的水凝胶。使用不同浓度或不同体积的溶液制成有不同 Ag、TiO_2 比的溶胶。在 2.59×10^{15} Bq 场中，用不同剂量的 ^{60}Co 的 γ 射线照射得到的水溶胶，照射后生成了透明的棕色水凝胶。干燥、粉碎、洗涤后得到二氧化钛-银纳米复合物。通过 XRD 及 TEM 检测表明，在二氧化钛（锐钛矿）中存在着粒径分布窄、平均粒径 5 nm 的银纳米晶。适当地控制条件，还可用此方法制备其他陶瓷金属纳米复合物。

氧化物纳米晶复合材料具有诱人的应用前景，但合成较为困难，而以改性的溶胶-凝胶法能够方便地合成得到。但在溶胶-凝胶中加入对合成的纳米材料可进行表面修饰的有机化合物，能够合成稳定性高的粒径分布窄的氧化物纳米晶复合材料。采用硬酯酸凝胶合成了 $SrMg_xTi_{1-x}O_3$（$x=0.1\sim0.6$）纳米晶复合材料，在 160℃将硬酯酸熔融，加到定量的氢氧化锶、钛酸四丁酯中，然后将溶液冷却至 90℃，加入钛酸四丁酯，进一步冷却使之缓慢生长凝胶。于 850℃在空气中煅烧凝胶 0.5～4 h，得到粒径 17.8～139.3 nm 的 $SrMg_xTi_{1-x}O_3$ 粉末。经 X 射线衍射及 X 射线光电子能谱检测发现，这种纳米材料粒径越小、表面缺陷及化学吸附氧量越大，具有 P 型半导体特性，很可能适于制作氧敏元件。

传统的溶胶-凝胶过程中的干燥是暴露于大气环境下，或放在烘箱中蒸发干燥，其主要缺点是蒸发干燥过程中，由于凝胶中气液界面的形成，在凝胶的孔中因液体表面张力的作用产生一个弯月面，随着蒸发干燥的进行，弯月面消退到凝胶本体中，作用在孔壁上的力增加，使凝胶的骨架塌陷，导致凝胶收缩团聚，使粒径长大，所以一般干燥法难以得到粒径小的超细粉体。为解决上述问题，在溶胶-凝胶法的发展中，出现了超临界流体干燥技术。超临界流体是处于临界温度（T_c）和临界压力（P_c）之上介于气体和液体之间的流体。它兼有气体、液体的双重性，即密度接近液体，黏度又与气体相似。超临界流体干燥技术是利用液体的超临界特性，在超临界点以上气液界面消失的流体状态下，分子间相互作用减小，液体的表面张力下降，使液体的压力高于其饱和蒸气压，从而使液体无需形成气液界面而直接转化为无气液相界的流体。不存在气液界面，表面张力和毛细管作用力也被消除。因此把溶剂在其超临界状态下抽提除去，便可制得超微粒的高表面金属氧化物或多组分的金属氧化物，而且超临界状态下的液-固分离不会对纳米微粒产生严重的团聚。干燥而得的粉体材料具有良好的热稳定性，且具有收集性好、制样量大、溶剂回收率高和样品纯等特点。利用这种干燥方法得到 Mn-Zn 纳米铁氧体的粉料，这种材料的矫顽力 $H_C=1.003\ kA\cdot m^{-1}$，比饱和磁化强度 $M_s=79\ A\cdot m^2\cdot kg^{-1}$。以廉价无机盐为原料，采用溶胶-凝胶法结合超临界流体干燥技术，制备纳米级 TiO_2，实现了干燥晶化一步完成。制得晶型为锐钛矿型，并具有纯度高、热稳定性好、失重小和粒度分布均匀等特性。在这种超临界干燥技术中，由于水的临界温度和压力较高，且在超临界条件下易引起凝胶化，因而又发展了不使用水凝胶而使用乙醇形成醇凝胶的溶胶-凝胶-超临界流体干燥技术制备纳米材料的方法。

(4) 微乳液法

微乳液是两种互不相溶的液体形成的热力学稳定的、各向同性的、外观透明或不透明的分散体系，由水溶液、有机溶剂、表面活性剂及助表面活性剂构成，一般有水包油型和油包水型以及近年来发展的连续双包型。作为微反应器的微乳液，能够合成纳米材料，特别是近年来利用 W/O 型微乳液合成纳米材料的技术得到了很大的发展。作为表面活性剂，主要有阴离子型 AOT（丁二酸二（2－乙基己基）酯黄酸钠）、SDS（十二烷基磺酸钠）；阳离子型 CTAB（十六烷基三甲基溴化铵）以及非离子型 TritonX（聚氧乙烯醚）。作为助表面活性剂是一些中等碳链长度的脂肪醇。这种方法的实验装置简单、操作方便，并且可以人为控制粒径，因此在纳米颗粒的制备中具有极其广泛的应用前景。微乳液制备纳米材料的特点在于：微反应器的界面是一层表面活性剂分子，在微反应器中形成的纳米微粒因这层界面膜隔离而不能聚结，是理想的反应介质。由于微乳液的结构从根本上限制了颗粒的生长，使纳米颗粒的制备变得很容易。通过选择不同的表面活性剂即可对纳米微粒的表面进行修饰，并能够控制微粒的粒径大小。但助表面活性剂以及表面活性剂的存在，在某种程度上，对纳米微粒的纯度有一定影响，甚至影响纳米材料的某些性能。

自从 1982 年首次成功地用肼的水溶液在含有金属盐的微乳液中制备出单分散（粒径 3～5 nm）的金属铂、钯、铷和铱的纳米微粒以来，现已发展了多种多样的微乳液制备纳米材料的方式方法，AOT/异辛烷/H_2O 微乳液体系是其中较为常见的制备纳米粉体材料的一种微乳液体系，体系中很多因素影响到制备的纳米粉体的产率、纳米晶型、粒子的大小等。体系中纳米微粒组分的反应浓度对纳米微粒有显著的影响，当反应物之一过剩时，反应物离子碰撞几率增大，成核过程比反应物等量时要快，生成的纳米颗粒粒径也就越小。选择合适的表面活性剂对纳米颗粒的生成亦至关重要。阴离子表面活性剂对微乳液法合成纳米粉体材料也有直接的影响，由 AES（脂肪醇聚醚磺酸钠）或 K_{12}（十二烷基硫酸钠）和丁醇组成的微乳液可得到平均颗粒粒径小于 20 nm，平均晶粒度只有 6 nm 左右的均匀分散的 SnO_2 颗粒。控制微乳液体系的反应条件，还能够合成金属掺杂的纳米半导体微粒，其平均粒径只有 3～11 nm。

目前，用微乳液技术合成纳米颗粒主要包括纳米催化剂、半导体材料、磁性材料、陶瓷材料以及超导材料。以微乳液法制备以 SiO_2 或 ZrO_2 为载体的纳米铑催化剂，具有很高的催化性能。采用的微乳液是 NP-5/环己烷/氯化铑水溶液。非离子表面活性剂 NP-5 在有机相中的浓度是 0.5 mol/L；氯化铑水溶液的浓度是 0.37 mol/L，微乳液中的水相体积分数是 0.11。在 25℃时，向上述微乳液中加入肼后即形成铑化合物的微粒。然后，向该体系中加入稀的氨水溶液使之成为乳浊液，再加入正丁醇锆或硅酸四乙酯的环己烷溶液，并在强烈的搅拌下，加热到 40℃，此时形成的 ZrO_2 或 SiO_2 吸附铑化合物以黄色沉淀析出。在经分离、洗涤、干燥、煅烧、高温氢气还原等工序得到负载型纳米铑催化剂。通过研究 CO_2 催化加氢反应来评估催化剂的活性，与传统方法制备的铑负载型催化剂比较时发现，微乳液法制备的纳米铑负载型催化剂催化活性高，催化温度低。这可能与纳米微粒粒径小、比表面大、粒径分布窄，微粒表面有着特别的形态有关，而这是特殊的微乳液制备方法赋予的。有人对微乳液法制备纳米微粒技术作过总结，认为微乳液是一种特殊的稳定性混合液体，用于制备纳米微粒时，其技术关键点如下。①必须选择一个适当的微乳液体系。首先要选定用来制备纳米材料的化学反应，从而决定选用什么物质作为试剂，然后要选择一个能够增容有关试剂的微乳体系。显然，该体系对有关试剂的增容能力越大越好，这样可期望获得较高的收率。另外，构成微乳体系的组分（有机相、表面活性剂和助表面活性剂）不能与试剂发生反应，也不能抑制设定的化学反应。例如，为了得到纳米 α-Fe_2O_3 微粒，当用 $FeCl_3$ 水溶液作为反应试剂时，就不能选择 AOT 等阴离子表面活性剂，因为它们能与 Fe^{3+} 反应，产生不需要的沉淀物。为了正确选定微乳液体系，必须在选定组分后研究体系的相图。②选

择适当的沉淀条件以获得粒径小、粒径分布好的纳米微粒。在选定微乳液体系后，就要研究影响生成纳米微粒的因素，这些因素包括水和表面活性剂的浓度、相对量、试剂的浓度以及微乳液中的界面膜的性质等。其中水和表面活性剂的相对比例是一个重要因素，因为微反应器的大小就是由这两种因素决定，也是决定纳米微粒大小的因素。③选择后处理的条件以保证纳米微粒聚集体的均匀性。经过化学反应沉淀、洗涤、干燥后收集的纳米微粒总是以某种具体形式出现，这种集聚体应是软团聚的集聚体而不是硬团聚体，在后续的使用加工中容易分散成纳米微粒。

(5) 模板法

由于纳米微粒表面缺陷多、表面积大、表面自由能高等因素使体系难以稳定。以聚合物为模板的组装方法，可以将纳米微粒限制在聚合物的基体结构中，从而提高纳米微粒的稳定性。作为模板的聚合物有两类：一是仅作为分散剂，不含有效的官能团，在纳米粒子的形成过程中，与纳米粒子只产生物理作用如磺化聚苯乙烯，纳米粒子 CdS、Fe_2O_3 被限制在磺化聚苯乙烯的网络中；另一类是含有有效的官能团（如巯基、酸酐等），合成的纳米粒子分散在这类聚合物中，利用纳米粒子表面的官能团与聚合物有效基团的键接作用，使纳米粒子受到保护。

1.4.3 固相合成方法

固相合成的纳米材料主要是纳米粉体材料和纳米结构材料。固相合成纳米材料的方法主要有传统工艺中的高能球磨法和快淬法。利用球磨设备对混合的宏观尺寸的物体进行球磨，以达到物体尺寸细化的目的，形成合金或者混合物。球磨的对象可以是单质金属、金属合金、无机矿物、有机聚合物等。当利用球磨法进行金属合金化制备新相金属合金时，这种方法又叫做机械合金化法。在以球磨法制备纳米材料时，目前都限于制备纳米相结构的纳米材料，其中以机械合金化为主。对 Co_xCu_{100-x}（$x=10$，25，50，60，75，90）体系进行了机械合金化，用高分辨率电子显微镜（HREM）和场发射透射电子显微镜（FEGTEM）研究表明：纳米晶 $Co_{25}Cu_{75}$ 固溶体微结构具有均匀性特征。在机械合金化 20 h 以后，全部混合物一律显示为面心立方相。HREM 显示用机械合金化法制备的超细粒子材料含有高密度缺陷，位错基本上是60型，晶粒间界在结构上有序，弯曲并轻微变形，类似于在 NC-Pd 中所观察到的。X－射线光谱（EDXS）证明过饱和固溶体确已形成，显示 Co 和 Cu 固溶体是纳米级均匀分散体系。硅铁和硅镍纳米复合物也可以分别用球磨铁或镍与无定形硅的混合物合成得到，用球磨引起的固态交换反应和随后在氢气流中还原处理制备出具有不同金属体积分数的金属－硅纳米复合物。在含镍混合物中，当氧化镍被还原成镍时，氧直接从氧化镍中转换成氧化硅，当氧化镍比率较大时，其过量部分依靠 H_2 流中热处理进行还原。镍结晶体在碾磨加工中可以达到纳米尺寸，并在热处理过程中没有明显长大现象。同样的工艺条件应用于含铁混合物中引起更多元的反应路径，从而防止三价铁完全转换为铁。机械合金化期间能够发生固－气反应形成纳米晶，在氮气氛中球磨金属钽，在球磨过程中钽与分子氮发生固－气反应形成氮化钽。试验结果显示晶粒尺寸 5～20 nm 的纳米结构 Ta_2N 是在氮气氛中研磨钽粉而生成，由电子衍射图也检测到少量 Ta_3N_5。氮化钽是氮化学吸附于研磨得到的净洁金属表面形成的。目前通过反应球磨方法制备 NiAl-AlN 复合材料的抗蠕变强度已达到 Ni 基单晶高温合金，制备 NiAl 基复合材料已成为提高 NiAl 合金性能最有希望的途径。

机械合金化的反应机理一般分为两大类：一是界面原子逐渐扩散反应机制；二是机械碰撞诱发的自蔓延反应（也称为爆炸反应、燃烧合成反应、自维持反应）机制。在机械合金化反应中，反应产物依赖于扩散过程而不依赖于整体成分，一般为非平衡产物。对于第二类反应机制来说，当粉末达到临界的精细结构时，机械碰撞诱发粉体发生激烈的化学反应，并释放大量的热量，反应产物在瞬间大量生成。大量的放热为平衡相的生成提供了有利的条件，因而反应产物为平衡态的化合物。球磨过程中引入了大量的应变、缺陷以及纳米量级的微结构，可以使材料远离平衡态。因此，由该法制得的材料往往具有异于常规方法所得材料的物理性能。例如，在室温下以 α-Fe_2O_3 和 ZnO 粉体为原料，通过高能球磨合成的铁酸锌纳米晶、锂铁氧体纳米粒子以及合成作为高性能碱性蓄电池的纳米氢氧化镍等。利用乙醇锰与有机化合物在室温甚至更低温度下研磨，经热分解和酸处理等手段最终可得到粒径为 20～30 nm 的 $\gamma-MnO_2$ 纳米微粒。

固相纳米合成法在以球磨法制备纳米结构材料时，具有规模大、产量高、工艺简单易行等特点，但是要制备出分布均匀的纳米级材料却不是一件容易的事。球磨时需要注意的一个环节，就是介质的表面和界面的环境污染问题，空气气氛中的氧、氮与球磨介质的化学反应，会使机械合金化金属掺杂，影响性能。这时，可采取一些防护措施，诸如真空封密、手套箱操作、尽量缩短球磨时间等，或者以一些惰性气体加以保护。当然环境气氛的存在有时是有利的，可以在金属球磨过程中掺杂和加入陶瓷组分，形成纳米陶瓷复合材料。

1.4.4 其他合成方法

(1) 爆炸法

利用炸药的爆炸法能实现物质的转化或相变，是近年来逐渐受到重视的一个领域。用负氧炸药爆炸法合成的纳米金刚石是一种较新的具有实用前景的纳米材料。在爆炸产生的高压和高温下，炸药分子的一部分碳可转化成尺寸为 3～10 nm 左右的球状纳米金刚石微粒，同时有弯曲的片状石墨和非晶状态碳小球生成。这种金刚石微粒是在高速度和远离平衡状态条件下生成的，使其具有一系列特殊的物化性质，可形成高度缺陷的金刚石结构。由于炸药爆炸的化学反应过程极快而且相当复杂，要对爆炸中炸药分子分解和反应过程进行在线分析十分困难。

(2) 燃烧合成法

燃烧合成是相对于自蔓延高温合成而提出的。可采用硝酸盐水溶液－有机燃料混合物为原料，在较低的点火温度和燃烧放热温度下，简便、快捷地制备出多组分氧化物粉体。该方法具有以下优点：利用原料自身的燃烧放热即可达到化合反应所需的高温；燃烧合成速率快，使形成的粉末不易团聚生长，能够合成比表面积高的粉体；液相配料，易于保证组分的均匀性。

采用燃烧合成法可制备超细铁氧体 MFe_2O_4（M = Ba，Mn，Fe，Mg，Ni，Zn…）。金属的硝酸盐与燃料 $C_2H_6N_4O_2$ 按摩尔比为 1:2.5 混研成膏体或以尽可能少的水溶解，置于耐热玻璃容器，然后放入马弗炉中，膏状物（溶液）发生熔化（沸腾）、脱水、分解，并产生大量的气体（N_2、H_2O、CO_2 等），最后物料变浓、膨胀成泡沫状，充满整个容器并伴随有炽热的火焰。火焰持续约 2 min，整个燃烧过程可在几分钟内结束。燃烧合成所用的硝酸盐－肼类有机燃料（肼的衍生物，有 N－N 键）混合物具有放热特性，通常是非爆炸方式的氧化还原放热反应。这些燃料的共同特点是含有元素 N，在较低的温度分解，产生可燃气体。另一方面，硝酸盐也含有 N，且可溶于水，这样可通过溶液获得良好的组分均匀性。配料时使用硝酸盐的水合物更好些，它可以降低混合物体系的可爆性。

燃烧合成工艺中，燃烧火焰温度是影响粉末合成的重要因素之一。火焰温度影响燃烧产物的化合形态和粒度等，燃烧火焰温度高则合成的粉末粒度较粗。燃烧反应的最高温度与混合物的化学计量比有关，富燃烧体系温度要高些，贫燃料体系温度低，甚至发生燃烧不完全或硝酸盐分解不完全的现象。此外，点火温度也影响燃烧火焰温度，加热点火温度高时，燃烧温度也高，使粉末粒度变粗。因此可通过控制原材料种类、燃料加入量以及点火温度等控制燃烧合成温度，进而控制粉体的粒度等特性。

1.5 纳米材料的应用

纳米材料的应用可以具有多种形态，目前常见的有纳米粉体、纳米固体、纳米结构材料等几种。主要应用的是比表面积与活性特别高的纳米粉体，它可以显著地提高材料的性能，而用于下述领域。

1.5.1 催化剂

纳米材料的比表面积大，表面所占的体积分数大，表面的键态和电子态与颗粒内部不同，表面原子配位不全等导致表面的活性位置增加，表面活性中心多，这就使纳米颗粒具备了作为催化剂的基本条件。同时纳米材料的表面效应和体积效应决定了它具有良好的催化活性和催化反应选择性。目前在高分子聚合物氧化、还原及合成反应中可直接用纳米态铂黑、银、铜、氧化铝、氧化铁等做催化剂，大大提高反应效率；利用纳米镍作为火箭固体燃料反应催化剂，燃烧效率可提高100倍。纳米材料催化剂的催化反应选择性表明，镍粒径在5 nm以下时，反应选择性发生急剧变化——醛分解得到控制，生成乙醇的选择性迅猛上升。TiO_2 对一些聚合反应具有明显的催化作用，可用于马来酸酐的催化聚合。磁性纳米铁粒子可制成 Ziegler-Natta 催化剂用于烯烃的聚合，形成磁性纳米复合聚合物材料。以粒径小于100 nm的镍和铜-锌合金的纳米微粒为主要成分制成的催化剂可使有机物氢化的效率提高到传统镍催化剂的10倍。纳米的铁、镍与 γ-Fe_2O_3 混合轻烧结体可以代替贵金属而成为汽车尾气净化的催化剂。有人预计，纳米颗粒催化剂在下一世纪很有可能成为催化反应的主要角色。

利用纳米材料的光催化性质成功地制备了光催化剂，这是一类具有很大应用潜力的特殊催化剂。采用纳米微粒作为光催化剂的理论基础在于：通过量子尺寸限域造成吸收边的蓝移；由散射的能级和跃迁选律造成光谱吸收及发射行为结构化；与体材料相比，量子阱中的热载流子冷却速率下降，量子效率提高。纳米二氧化钛所具有的量子尺寸效应使其导电和价电能级变成分立的能级，能隙变宽，导电电位变得更负，而价电电位变得更正。这使其获得了更强的氧化还原能力，这对催化反应是十分有利的。许多研究者在纳米二氧化钛光催化有机废水和大气中的有机污染物方面进行了大量的研究工作，结果发现二氧化钛作为催化剂可以处理卤代脂肪烃、卤代芳烃、有机酸类、酚类、硝基芳烃、取代苯胺等，以及空气中的诸如甲醇、丙酮等有害污染物，用于处理废水和改善环境是一种行之有效的方法。光电催化中研究最多的是光分解水的反应 $H_2O \rightarrow H_2 + O_2$，其中以在纳米半导体材料表面负载贵金属、金属氧化物或在半导体表面修饰染料、导电高聚物等来逐步提高光分解水的效率的方法较多。如果纳米材料的光催化活性能使光分解水的效率成几倍或几十倍地增大，那将会对太阳能的光化学存贮起巨大的推动作用。

1.5.2 陶瓷材料

纳米颗粒表面能高，表面原子数多，这些表面原子近邻配位不全，活性大，因此纳米颗粒熔化时所需的内能较小，这使其熔点急剧下降，一般为块体材料熔点的30%～50%。纳米材料具有烧结温度低、流动性大、渗透力强、烧结收缩大等烧结特性，可作为烧结过程的活化剂使用，以加快烧结过程、缩短烧结时间、降低烧结温度。而且纳米材料在低温下烧结就可获得质地优异的烧结体（如 SiC、WC、BC 等），不用添加剂仍能保持其良好的性能。例如普通钨粉需在3 000℃高温时烧结，而当掺入0.1%～0.5%的纳米镍粉后，烧结成形温度可降低到1 200～1 311℃。

通常的陶瓷是借助于高温高压使各种颗粒融合在一起制成的。纳米颗粒压成块材后，颗粒之间的界面具有高能量，在烧结中高的界面能释放出来成为额外的烧结驱动力，有利于界面中孔洞收缩和空位团的湮没，因此在较低温度下烧结就能达到致密化的目的，且性能优异。由于烧结温度低，制成的烧结体晶粒较小，因此特别适用于电子陶瓷制备，如利用纳米钛酸钡颗粒烧结可提高片式电容器和片式电感器的各项性能。纳米陶瓷具有塑性高、硬度高、耐高温、耐腐蚀、耐磨的性能。

纳米级弥散相的存在使复合陶瓷产生了优异的强韧化效果，尤其是强度和温度性能，这是微米分散相陶瓷难以比拟的。

1.5.3 增强增韧材料

刚性无机粒子填充聚合物材料可以提高聚合物材料的刚性、硬度和耐磨性等性能，但普通的无机粉体填料填充聚合物材料在提高这些性能的同时大都会降低聚合物材料的强度和韧性。纳米无机材料由于粒径小、比表面大，在聚合物复合材料中，与基体材料间有很强的结合力，不仅能提高材料的刚性和硬度，还可以起到增韧的效果。例如，在环氧树脂和不饱和树脂中适当地加入纳米 TiO_2，可以使材料的缺口冲击韧度成倍增加。纳米材料经特殊的表面化学改性后，填充到废旧电视机外壳材料中，不仅可以增强增韧废料，使其使用性能达到甚至超过好料的水平，而且改性后材料的伸缩率降低，流变性能更好，大大改善了材料的加工性能，提高了成品率。把 Al_2O_3 纳米微粒加入到橡胶中，提高了橡胶的耐磨性和介电特性。Al_2O_3 纳米颗粒加入到普通玻璃中，明显降低玻璃的脆性。在 Al 合金中加入 Al_2O_3 纳米粒子，结果晶粒大大细化，强度和韧性都有所提高。利用激光诱导气相沉积法合成的平均颗粒15 nm的非晶 Si_3N_4 纳米粉末作为增强剂，纯度为99.6%、粒径为20 nm的铝粉作基体以粉末冶金技术制备了1%（体积分数）纳米 Si₃Ns4 颗粒增强的铝基复合物，该复合物的屈服强度和拉伸强度均大于纯铝样品，说明加入 Si_3N_4 纳米颗粒后性能得到了增强。

1.5.4 抗磨减摩材料

纳米材料具有耐磨损、减小摩擦的性质。纳米无机单质粉体、纳米无机盐粉体、纳米氧化物和氢氧化物粉体、纳米陶瓷粉体、纳米金属硫化物以及纳米有机高分子微球等都可作为抗磨减摩的润滑材料使用，而且润滑效果均很好。碳化硼/钨多层纳米结构之电镀铬，摩擦系数低到令人吃惊的地步。降低摩擦系数，有助于提高轴承、轴套和转动零件的使用寿命。用10～20 nm的铜粉、镍粉和铋粉添加到石蜡基础油中进行抗磨减摩性能实验，发现这种石蜡的摩擦系数至少可降低8%，摩擦宽度至少可降低35%，某些情况下甚至可降低到50%。纳米微粒的抗磨减摩机理可能是通过以下三条途径实现：一是通过类似“微轴承”作用，减小摩擦阻力，降低摩擦系数；二是在摩擦条件下，纳米微粒在摩擦副表面形成一个光滑保护层；三是填充摩擦副表面的微坑和损伤部位，起到修复作用。由于纳米粉体的团聚性，在润滑油中很难分散成纳米级粒子，非纳米级无机粉体的分散，不仅不能抗磨减摩，反而会促使磨损。同时，纳米粉体在空气中易氧化不稳定，为此，需将纳米粉体进行表面改性，使其吸附一层油溶性表面活性剂，提高在空气中的物理稳定性，增加纳米粉体在油中的可分散性，从而改进油品的摩擦性能。粒径小于20 nm的 Ag_2S 微粒有良好的润滑和抗磨作用，经二烷基二硫代磷酸（DDP）有机化合物表面修饰的 Ag_2S 纳

米微粒稳定性好，油品分散性好，在有机介质中可分散成透明溶液。这种溶液在高速钢基底上制备成膜，具有较强的摩擦学特性。表面修饰 Ag_2S 纳米微粒的摩擦作用机制是，在较低负荷下表面修饰层起主要作用，在较高负荷下 Ag_2S 纳米核起主要的承载和减摩抗磨作用。表面修饰对纳米材料的摩擦行为有一定影响，DDP 修饰的粒径为 7 nm 的 PbS 纳米微粒，从室温到 773 K 温度范围均具有良好的摩擦学性能，未修饰的 PbS 纳米微粒在 773 K 时具有和修饰纳米微粒相近的摩擦学性能，而低于此温度时，未修饰的 PbS 的摩擦学性能较差。

1.5.5 磁性材料

纳米结构材料与常规多晶和非晶材料在结构上，特别是磁结构上有很大的差别，而在磁性方面有其独特的性能。①永久性磁性材料。纳米晶粒属单磁畴结构的粒子，它的磁化过程完全由旋转磁化进行，即使不磁化也是永久性磁体，因此可用它作永久性磁性材料。②磁记录材料。磁性纳米晶粒具有单磁畴结构，矫顽力很高，用它作磁记录材料可以提高信噪化、改善图象质量。③磁流体。当磁性材料的粒径小于临界尺寸时，就变得具有顺磁性——称之为超顺磁性，这时的磁相互作用弱。利用这种超顺磁性可作磁流体。磁流体具有液体的流动性和磁体的磁性，它在工业废液处理、材料密封等方面应用前景广阔。磁流体是由纳米颗粒包覆一层长链有机表面活性剂，高度弥散于一定基液中，而构成稳定的具有磁性的液体，是典型的纳米复合材料，它可以在外磁场作用下运动，因此具有其他液体所没有的磁控特性。常用的磁性液体采用粒径小于 10 nm 的铁氧体颗粒制成，它的饱和磁化强度大致低于 32 A/m。

1.5.6 光电转化材料

纳米材料的特殊光学性质和光电化学性质，在日常生活和高科技领域具有广泛的应用前景。已有的研究表明，利用半导体纳米材料可以制备出光电转化效率更高的、即使在阴雨天也能正常工作的新型太阳能电池。传统的非晶膜太阳能电池的工作电极主要由半导体材料组成，工作电极同时要担负吸收光能和产生、传导光生电荷两个功能，因而不可避免地存在着工作电极易于被光腐蚀（如选择禁带窄半导体材料）或损失大量可见光能（如选择禁带宽半导体材料）的弱点，而且其稳定性问题也不易解决，所以转换效率较低。近年来提出了一种全新概念的太阳能液体电池，它采用由覆盖染料薄膜的半导体纳米 TiO_2 多孔膜作为太阳能电池的工作电极，由染料承担吸收光和给出电荷的作用，半导体纳米 TiO_2 多孔膜则承担支撑染料、接受激发态染料给出的电荷和传导电荷的作用，它涉及的是半导体的多数载流子，克服可能的由晶体缺陷引起的复合不敏感问题，由此可以改变传统的太阳能电池电极的弱点，大大提高光电转换效率和稳定性。这种新型结构的太阳能电池工作时没有净变化，只是将太阳能转换为电能，因此该光电转换体系有利于提高太阳能的效率，具有十分喜人的应用价值，已引起了许多科技工作者进行理论探索和开发应用研究。

1.5.7 医用材料

纳米材料与生物体在尺寸上有着密切的关系，例如构成生命要素之一的核糖核酸蛋白质复合体的线度在 15 ~ 20 nm 之间，生物体内各种病毒的尺寸也在纳米材料的尺度范围内。由蛋白质和酯肪酸组成的细胞膜在内部结构和细胞所依赖的外流体之间起着分子屏障作用，它通过开启和关闭自身微孔控制每个活细胞分子的出入。依据仿生原理，用纳米 SiO_2 进行细胞分离、用纳米 Au 进行定位病变治疗等均在或将在生物医学领域发挥作用。

磁性纳米颗粒作为药剂的载体，在外磁场的引导作用下集中于病灶部位，有利于提高药效。在 10 nm 的 Fe_3O_4 纳米颗粒表面包覆聚苯乙烯，包覆物与癌细胞的抗体（此抗体只与癌细胞结合）结合后置于含有癌细胞的骨髓液中，包含有抗体和包覆物的磁性颗粒将与癌细胞结合，随后利用磁分离装置很容易将癌细胞从骨髓中分离出来，其分离度可达到 99.9% 以上。采用纳米金颗粒制成金溶胶，接上抗原或抗体便能进行免疫学的间接凝集试验，用于快速诊断。如将金溶胶妊娠试剂加入孕妇尿液中，未妊娠呈无色，妊娠则显著呈红色，仅用 0.5 g 纳米金即可制备 10 L 的金溶胶，可测 1 万人次，其判断结果清晰可靠。

纳米材料还可以制作生物陶瓷，在医学生物领域可制成具有生物活性的人造牙齿、人造骨、人造器官等。采用纳米颗粒进行复合制备的磷酸钙骨水泥，与肌体亲和性好，无异物反应，并且材料具有可降解性，能被新生骨逐步吸收。纳米生物活性钙磷酸盐材料，具有极好的生物活性、极强的骨生长诱导能力、可控生物降解性、极大的表面积等特性，具有纳米生物活性钙磷酸盐涂层的合金硬组织替换材料，可用于各种承重硬组织部位病变和损坏后的替换。纳米生物材料不仅在硬组织修补和替换方面，而且在药物缓释材料、疾病检测等医学领域均能发挥巨大的作用和影响。

1.5.8 防护材料

有些纳米材料（如 TiO_2、MgO 等）的透明性好，且具有优异的紫外线屏蔽作用。在制备某些保护材料时添加少量（一般不超过含量的 2%）这样的纳米材料，能大大减弱紫外线对这些防护材料或产品的损伤作用，使之更具有耐久性和透明性。若将其涂于表面诸如皮肤、玻璃、塑料、金属、漆器甚至磨光的大理石表面上，可充分体现出防晒、防污、耐刮、耐磨、防火等作用。因此这种纳米材料广泛用于护肤产品、包装材料、外用面漆、木器保护、农用塑料薄膜以及天然和人造纤维等方面。

1.5.9 储氢材料

纳米晶金属氢化物和碳纳米管、纳米纤维等都是一类新型的储氢材料，其显著的吸氢性能是由其合适的内部微观结构与表面结构决定的。完全晶化的充氢合金的微结构是 15 ~ 20 nm 的纳米晶体，其最大的吸氢容量约为 3%（质量分数）。对短时间碾磨所得的 Mg_2Ni 纳米复合材料的研究表明：最佳的吸氢含量为 3.53%（质量分数），在较短的机械合金化持续时间内也能制得较好的吸氢 - 脱氢性能的纳米材料，而基于 Mg、Mg_2Ni、FeNi 和 $LaNi_5$ 的各种纳米晶金属氢化物甚至在低温也显示出快速吸氢与脱氢动力学特性。采用一种特殊微结构和合适的催化剂可使轻金属用于储氢，用催化剂改性的纳米晶合金粉极易吸氢，不需预激活。金属镁与不同含量的纳米材料 $LaNi_5$ 可构成 Mg-$LaNi_5$ 复合材料。研究结果表明：含 30%（质量分数）$LaNi_5$ 成分的复合材料具有最佳的吸附 - 脱附特性，在 573 K 氢压 1 MPa 下氢化时，显示 4.25%（质量分数）的吸氢能力。纳米晶金属氢化物在比常规金属氢化物低得多的温度及 $(1 \sim 10) \times 10^5$ Pa 的压力下具有较高氢含量 [5% ~ 6%（质量分数）]，可以作为氢的存取器件。碳纤维是另一种重要的储氢材料，纳米碳纤维储氢量可达 10%，并且这种碳纤维，能够吸收 40%（质量分数）的氢气，在室温下，可释放出其中的 80% 的氢气。纳米材料优秀的储氢性能是材料成分、表面性能、显微结构、晶粒尺寸等综合因素的结果。

作为化学能，氢因质轻、反应活性强、热值高等特点，成为未来有益于环境的一种重要能源。它不但比热容大，而且燃烧的主要副产品为无害的水蒸气。尽管在如何获得氢和使用氢方面仍然有很多障碍，但氢能源理论研究对今后能源结构的调整具有重要和预见性的意义。

1.5.10 传感器材料

纳米材料具有高比表面积、高活性和特殊的物理性质，

致使它对外界环境（如温度、光、湿气等）十分敏感，外界环境的改变会迅速引起其表面或表面离子价态和电子运输的变化，即引起其电阻的显著变化。纳米材料的这种特有性能使之成为在传感器方面最有应用前途的材料，利用它可研制出响应速度快、灵敏度高、选择性好的各种不同用途的传感器。例如，利用生物纳米传感器可获取生命体内各种生化反应的生化信息和电化学信息。

另有研究表明，纳米 SiO_2 光学纤维对波长大于 600 nm 的光的传输损耗小于 10 db/km，此值比普通 SiO_2 材料的光传输损耗小许多。纳米金属微粒以晶格形式沉积在硅表面后，可以成为高效电子元器件及高密度信息存储材料；作为光存储材料时，纳米材料的存储密度明显高于同类常规材料。利用纳米材料对紫外光的吸收特性制作的日光灯管不仅可以减少紫外光对人体的损害，而且可以提高灯管的使用寿命，所以纳米紫外吸收材料在灯管制造业中有很好的应用前景。

2 机械合金化工艺、材料及应用

2.1 概述

机械合金化是 20 世纪 60 年代末由 J.S.Benjamin 及其合作者发展起来的。一种制备特殊合金粉末的高能球磨技术。不同种材料的混合粉末球磨时被磨球碰撞，初期产生塑性变形冷焊合，形成复合粉，经进一步球磨，发生扩散和固态反应形成合金粉。该技术最初用于制备镍基氧化物弥散强化合金，70 年代被用于燃气轮机叶片和涡轮盘材料，已有 MA754、MA738、MA6000 等商业牌号。后来，该技术又被用于铁基 ODS 合金粉的研究开发，如正在开发的 MA956 用于玻璃腐蚀环境及抗中子辐照肿胀的 MA957 核燃料包壳材料。与此同时，机械合金化技术在轻质铝基合金粉末的生产上也获得广泛应用，70 年代初研究的 IN9052、IN9021、905XL 也获得商业应用，80 年代人们又考虑用该技术制备铝基耐热材料，先后研究了 Al-Fe-Ni、Al-Fe-Ce 系材料，以及 Al-Ti、Ti-Al 基合金。

近年来机械合金化技术被广泛用于合成新材料。一些生成热为正的材料体系在液相和固相均不互溶，一些熔点相差悬殊的材料，也难以用传统的熔炼技术制备均匀的合金，而机械合金化可以实现两相或多相不固溶成分的均匀混合，因此，被用于生产 Fe-Cu、Cu-Pb、Al-In、Mn-Bi、Cu-Pb-Sn 及 Cu-Ru 电触头材料。特别是 Mg-Tm（Tm = Fe、Ti、Ni、Cu）等超耐蚀合金的开发更引起人们极大的兴趣，目前正在用该技术不断合成新型合金。

机械合金化技术合成新材料的另一应用是制备金属间化合物，人们渴望用该方法改善 TiAl、NiAl、Ti_3Al、Ni_3Al 金属间化合物结构材料的性能。然而更引人注目的应用还是用机械合金化技术合成具有功能性质的化合物，如永磁材料 $Nd_2Fe_{14}B$、$Sm_{20}Fe_{70}Ti_{10}$，储氢材料 Mg_2Ni，超硬材料 SiC 和 TiB_2。特别是用它可以制备一些平衡状态的只在高温或高压下存在的金属间相，如 γ-NbSn、B_2-PdAl、γ-Dy_2S_3 等，这些材料可能具有特殊的性质。

机械合金化技术最引人注目的应用是制备亚稳非晶体、过饱和固溶体以及纳米级晶体材料。1979 年，White 用机械合金化制备超导材料 Nb_3Sn 时发现，球磨后的粉末经扩散退火转化成非晶结构。1981 年首次报道了 Co-Y 金属间化合物经高能球磨获得非晶合金。1983 年，Koch 等由 Ni 和 Nb 的单质混合粉经机械合金化直接得到非晶态合金。

20 世纪 90 年代是机械合金化全面发展时期，全世界有上百家研究机构从事该领域的研究工作，对几百种材料开展了研究，重点是过饱和固溶体、金属间化合物、储氢材料、磁性材料、超硬材料、难溶金属材料及固相和液相不互溶的合金材料，特别在非晶、纳米晶、亚微晶材料的研究方面报道甚多。

综上所述，机械合金化是一种制取非平衡状态材料的加工技术，其有以下特性：

1）制备细小弥散的第二相（通常为氧化物）颗粒；
2）扩展固溶度；
3）细化晶粒达到纳米级；
4）合成奇异晶和准晶相；
5）开发非晶相；
6）使有序金属间化合物无序比；
7）使难以形成合金的元素合金化；
8）在低温下引发化学（置换）反应。

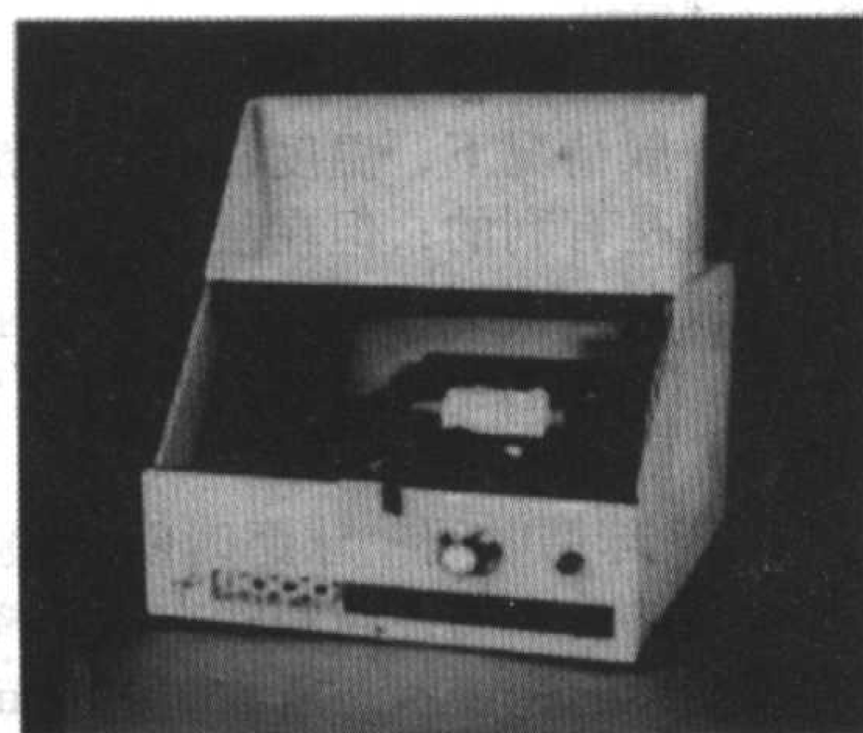
2.2 机械合金化工艺及设备

球磨的过程是，将初始粉末（两种或多种元素粉、合金粉或金属间化合物粉末等）按适当的比例混合以后，与球磨体（钢球或硬质合金球等）一起装入球磨机中进行球磨。控制球料比、球磨机转速、球磨时间和温度，以得到性能符合要求的粉末。

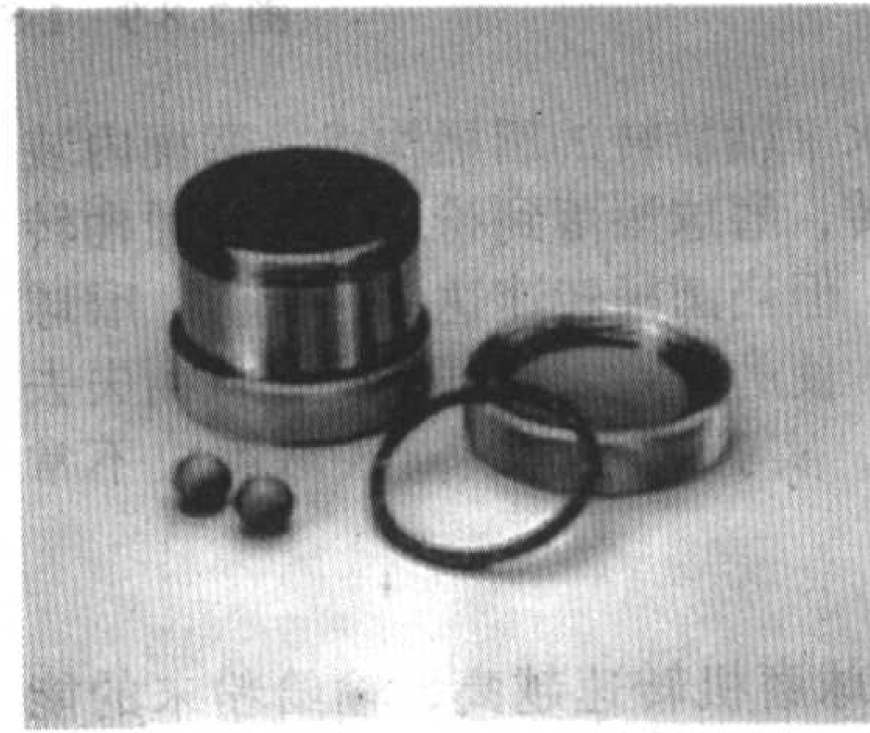
2.2.1 机械合金化设备

机械合金化用的球磨机，目前有振动式、行星式、搅拌式和滚筒式 4 种。

振动式球磨机，如 SPEX 型球磨机（图 7.8-7），一次只能球磨几十克粉末，多用于实验室。通常只有一个装料瓶，装上粉料和磨球后固定在球磨机的夹具上，以每分钟几千次的频率来回振动，并伴随装料瓶两端的横向运动，即装料瓶的运动轨迹呈“8”字形。装料瓶的每次振动使得磨球撞击粉末和瓶的底部，从而实现球磨和粉末的混合。这种球磨机属于高能球磨机，通过装料瓶的振幅（大约 5 cm）和速度（大约 1 200 r/min）相配合，使磨球的速度很高（大约 5 m/s），其撞击力很大。这种球磨机的新机型设计有两个装料瓶以提高球磨生产率，并带有强制冷却装置，从而允许长时间的球磨。制作装料瓶的材料有多种，包括硬质钢、氧化铝、硬质合金、氧化锆、不锈钢、氮化硅等。一种典型硬质合金装料瓶及垫圈和磨球如图 7.8-7b）所示。



(a) 球磨机全貌

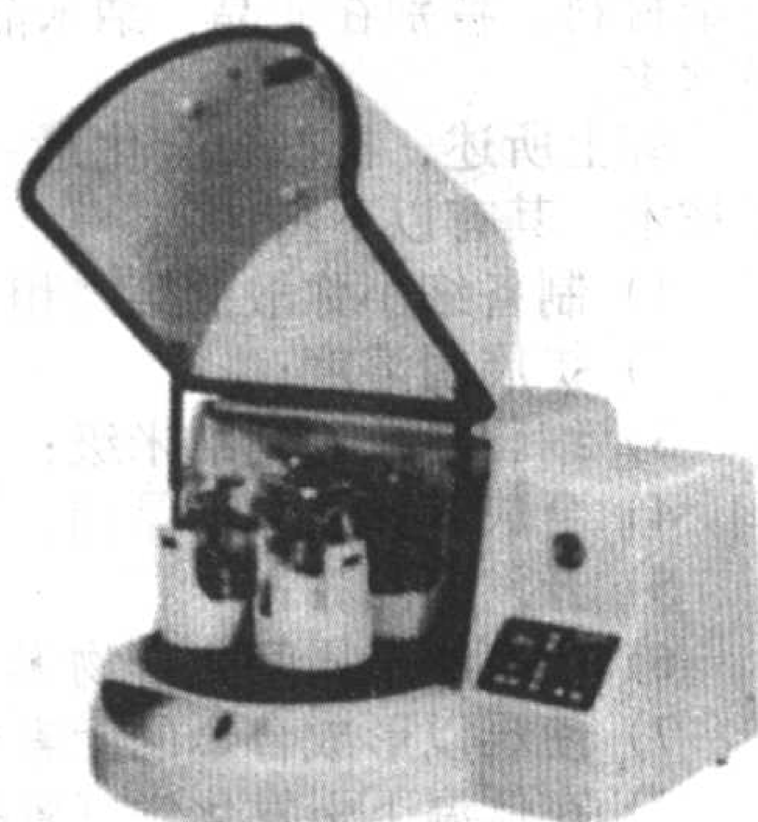


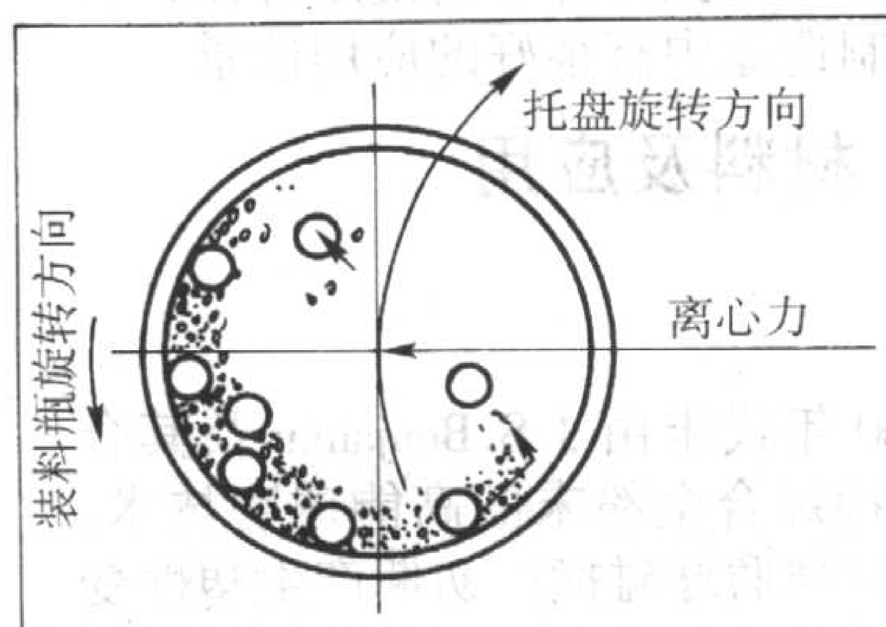
(b) 硬质合金装料瓶及磨瓶

图 7.8-7 SPEX 8000 型振动式球磨机

另一种普遍使用的球磨机是行星式球磨机，一次能球磨数百克粉末，如图7.8-8所示。行星式球磨机以其装料瓶的运动如同行星而得名。这些装料瓶安装在一个旋转的托盘上，并通过一种特别的装置驱动其绕自身的轴旋转。装料瓶自身旋转和随托盘旋转所产生的两个离心力同时作用在瓶内的粉料和磨球上，迫使磨球在装料瓶内壁上滚动而产生摩擦力，磨球还会穿过瓶内空间撞向对面瓶内壁而产生撞击力。一台行星式球磨机上有两个或4个装瓶位置。装料瓶和磨球的材料有以下几种：氮化硅、刚玉、氧化锆、铬钢、镍铬钢、碳化钨等。尽管行星式球磨机中磨球的线速度比振动式球磨机高，但振动式球磨机中磨球的撞击频率却比行星式球磨机高得多，因此，与振动式球磨机相比，行星式球磨机仍为低能球磨机。

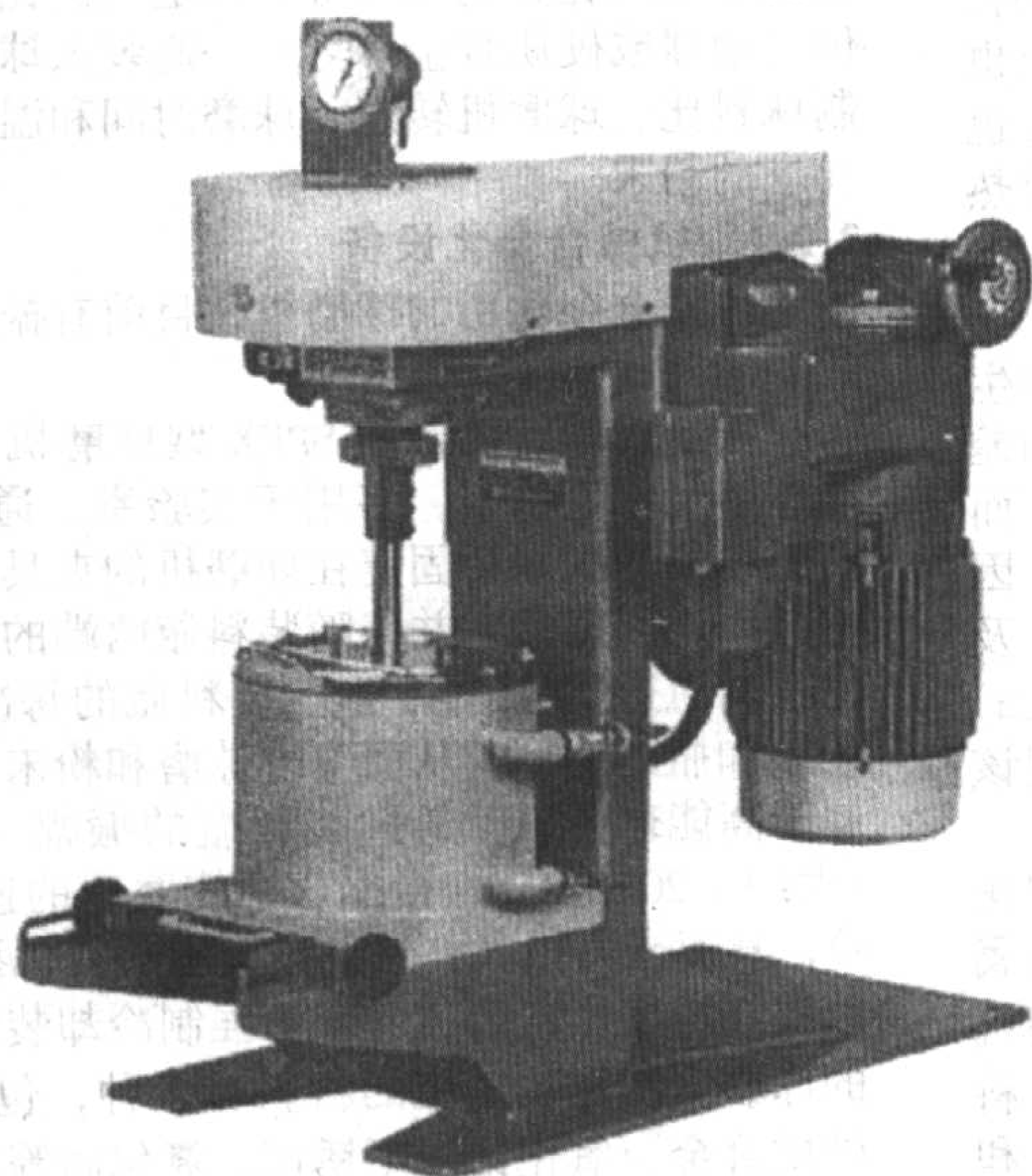
搅拌式球磨机是一种可以产生高能量的球磨机，由1个立式圆桶和伸入圆桶内的1组叶轮组成，叶轮之间呈适当角度，如图7.8-9所示。粉料和磨球装入圆桶，圆桶固定不动，叶轮在电机的带动下高速旋转，搅拌磨球和粉料，使球与球、球与容器内壁、球与叶轮及搅拌轴之间发生碰撞，因而粉末受到撞击和剪切。根据球磨桶容积的不同，搅拌式球磨机1次的球磨量可以从几百克到几十千克不等。球磨桶可以用不锈钢或不锈钢加耐磨的内衬制成，磨球也可以用不锈钢、铬钢、硬质合金、碳化硅、氮化硅、氧化铝及氧化锆等制作。

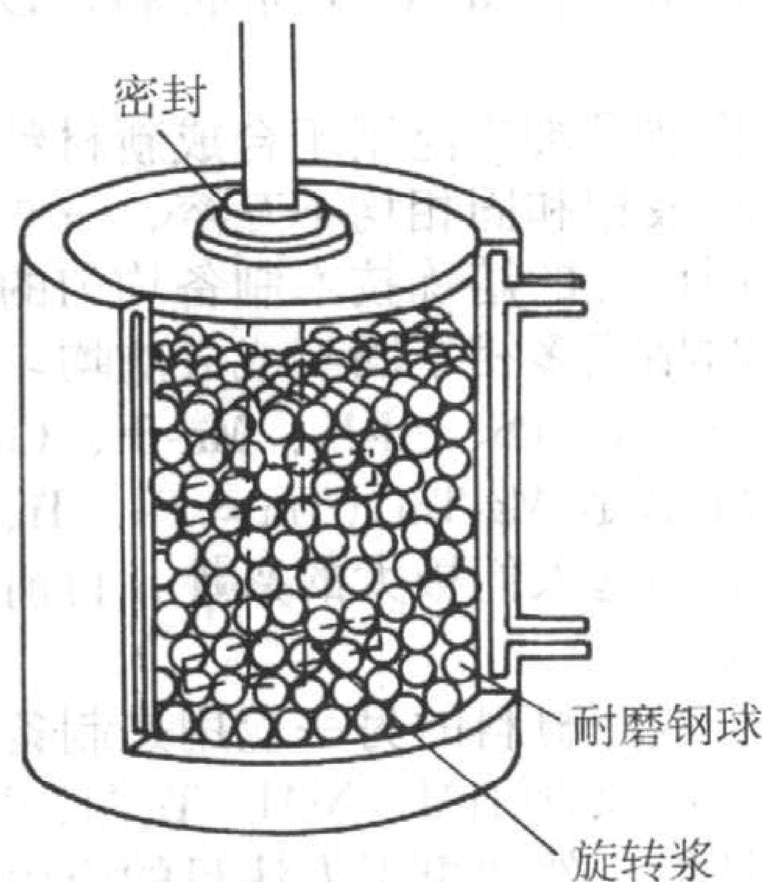

(a) 球磨机全貌



(b) 装料瓶中磨球运动示意图

图7.8-8　Fritsch P5型行星式球磨机


(a) 球磨机全貌



(b) 搅拌轴上旋转壁的分布示意图

图7.8-9　1-S型搅拌式球磨机

滚筒式球磨机是由绕水平轴旋转的圆桶构成，圆桶内装粉料和磨球。随圆桶的旋转，磨球滚落到粉末上。随圆桶转速的提高，球磨速度提高。但当圆桶转速达到一定值，磨球受到的离心力超过其重力，使磨球附着在桶壁上，从而失去对粉末的球磨作用。因此，实验研究中滚筒式球磨机不常用。

2.2.2　球磨工艺参数

1）球磨速度　通常，球磨机转速越高，输给粉末的能量越高（滚筒式球磨机例外）。然而，实际球磨机的最大转速一方面受球磨机本身设计的限制，另一方面受球磨时允许温升的限制。球磨机转速越高，装料容器升温越快，温度越高。一般情况下，温度越高对于粉末各组元的扩散均匀化和合金化是有利的；但在某些情况下，温度升高将加速在球磨时形成的过饱和固溶体和其他亚稳相的分解，因而是不利的。因此应根据球磨时的温度要求来选择合适的球磨速度。

2）球磨时间　球磨时间是最重要的工艺参数，根据所要得到的粉末的性质和状态来选择。通常以粉末颗粒达到冷焊和断裂的稳定状态所需要的时间来确定。球磨时间与球磨机类型、球磨速度、球料比、球磨温度、粉末性质等有关。

3）球料比　球料比即球的质量与粉末的质量之比，是

一个很重要的参数。球料比对球磨时间影响很大，球料比越高，所需的球磨时间越短。不同的研究者选取的球料比往往相差很大，小到球料比为 1:1，大到球料比为 200:1。人们通常选取的球料比为 10:1 或 20:1。

4）装料量　球磨是靠球对粉末的撞击来实现，装料容器中必须有足够的空间供球与粉末自由运动，因此装料容器中球与粉末的装入量很重要。如果装料量太少，则生产效率低；反之装料量太多，球没有足够的运动空间，对粉末的撞击能量则低。通常装料量以占容器容积的 30% ~ 50% 为宜。

5）球磨气氛　球磨气氛关系到粉末的污染和氧化，因此装料容器须抽成真空，或抽真空后充入惰性气体（如氩气或氦气）进行保护。高纯度的氩气常作为球磨气氛使用。往容器装粉和取粉须在手套箱中进行，手套箱中反复抽真空和充氩气。

6）磨球尺寸　磨球尺寸对球磨效率也有影响。显然，大直径的球撞击粉末时将给粉末传递更多的能量，但在装球量一定时，球的直径越大，球的数量越少，碰撞次数减少，总的碰撞能量降低。常用的磨球直径应为 6 ~ 10 mm。

7）球磨温度　球磨温度是决定粉末状态的一个重要因素。温度影响粉末中各组元的扩散速度，较高的温度既有利于粉末各组元的扩散均匀化和合金化，也会加速过饱和固溶体和亚稳相的分解。但高的球磨温度可能增加非晶化的动力，也可能使已形成的非晶晶化。因此，要得到一定的粉末组织，必须将球磨温度控制在合适的范围。

8）球磨过程控制剂　球磨过程控制剂即润滑剂或活化剂，用来加入到混合粉末中，可减小球磨时的冷焊作用。球磨过程控制剂通常是那些充当表面活性剂的有机化合物，它被吸附在粉末颗粒表面，减小颗粒之间的冷焊并减小颗粒的表面张力，从而阻止粉末的粘球和凝聚，加速粉末的细化。球磨过程控制剂的用量为粉末的 1% ~ 5%（体积分数）。常用的球磨过程控制剂有甲醇、乙醇、己烷、硬脂酸等。

2.3　机械合金化原理

2.3.1　机械合金化的基本原理

机械合金化过程是将初始粉末与球磨介质（钢球或硬质合金球）一起按一定比例放入球磨机中球磨。球与球、球与桶在碰撞时捕获粉末，使其发生塑性变形。粉末受到镦粗并产生剪切变形，如图 7.8-10 所示。

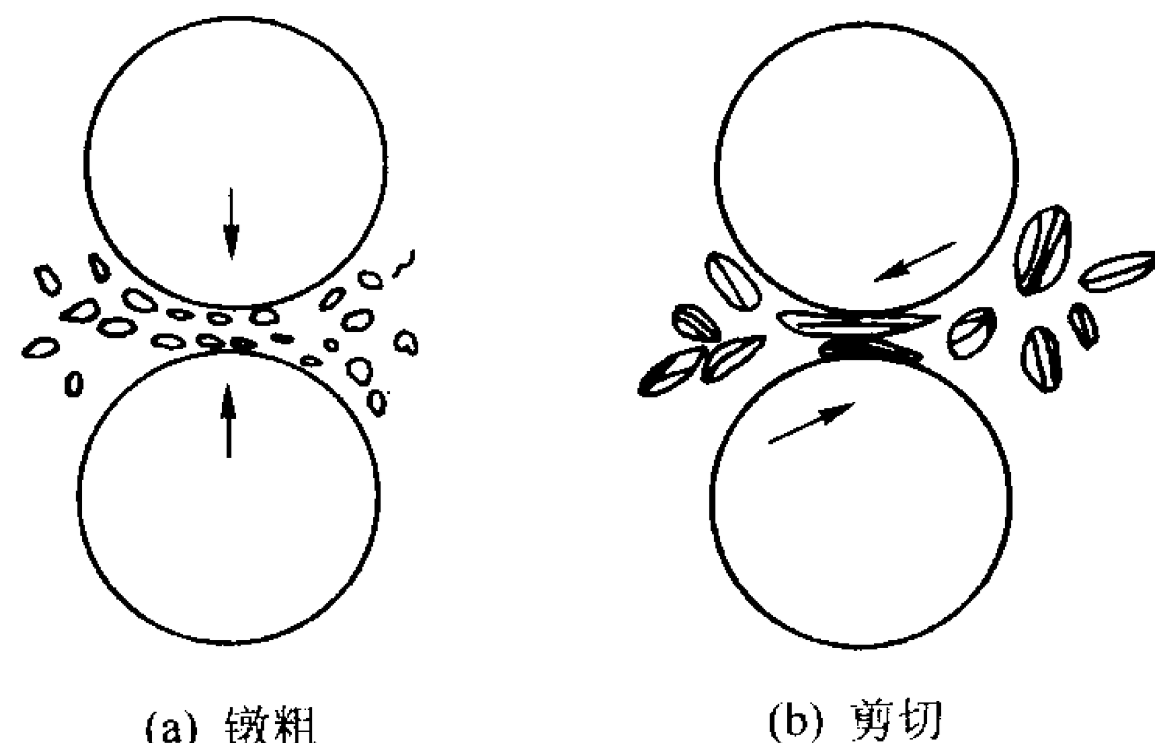


图 7.8-10　粉末变形示意图

粉末被变形后，两种粉末经塑性变形冷焊在一起，形成复合粉。多次变形之后，复合粉组织细化，并发生扩散或固态反应均匀化。在初始阶段，两组分先形成复合体，进一步球磨时，复合粉内组织细化，并在边界发生扩散或形成新相，逐渐吞食两组元而长大。在球磨后期，由于球磨时粉末变形的不均匀性，总有些较大颗粒残留在新相的基体上，需进一步球磨和扩散形成均匀化的合金粉末。

由于球磨条件（如球磨速度、球的大小及材质、装球量、球料比等）不同，粉末的碰撞变形能、组织结构变化及体系温升也不同，从而影响溶质的传输及相变的热力学与动力学过程，因此也决定相变产物及合金化速度，见图 7.8-11。

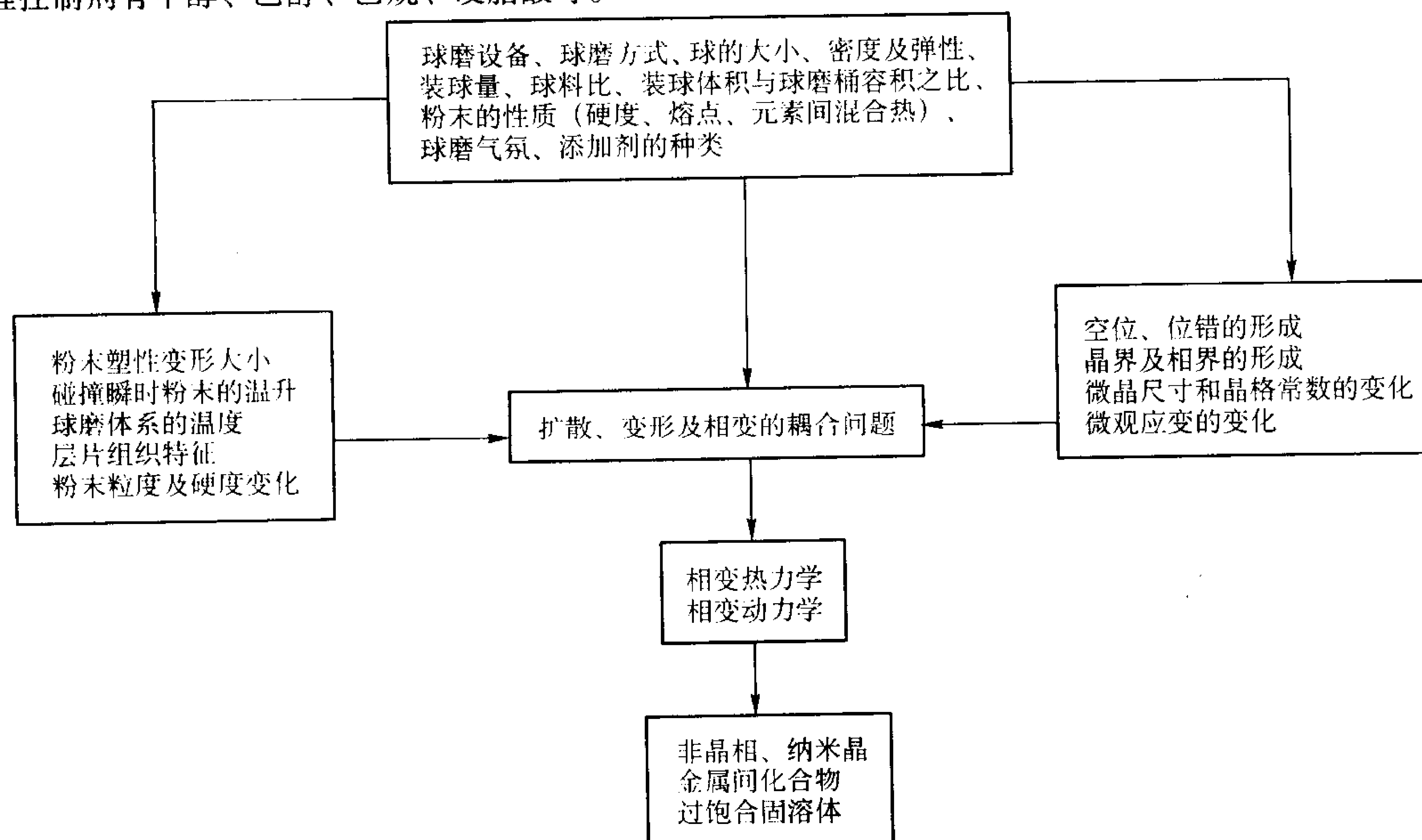


图 7.8-11　球磨条件对粉末结构及相转变的影响

2.3.2　机械合金化过程中粉末颗粒尺寸及形貌的变化

在高能球磨过程中，粉末颗粒不断被轧扁、冷焊、断裂、再冷焊。当两个钢球相互碰撞时，少量粉末被捕获在两球之间，球的撞击力使粉末产生塑性变形，导致加工硬化和断裂，从而产生新的表面使粉末颗粒能够焊接在一起，致使颗粒尺寸增大。由于在球磨初期，粉末颗粒较软（如果使用塑性 - 塑性或塑性 - 脆性材料组合），焊接形成大颗粒的趋势大，导致粒度范围变宽，其中一些颗粒的尺寸可以达到初始粉末粒度的几十倍。此时，复合粉颗粒具有层片结构的特点，它由各种初始组分结合而成。随着塑性变形的继续，粉末颗粒被加工硬化产生断裂，使粉末颗粒的尺寸不断减小，颗粒内部的层片间距减小，而层片数量增加，颗粒内部的组织不断细化。当达到平衡时，颗粒尺寸及各相尺寸趋于稳定，如图 7.8-12 所示。此时，每个粉末颗粒都包含初始粉末的各

个组分，且其比例与初始粉末各组分的比例相同。由于应变能的积累，粉末颗粒的硬度已增加到最大值，并趋于稳定。

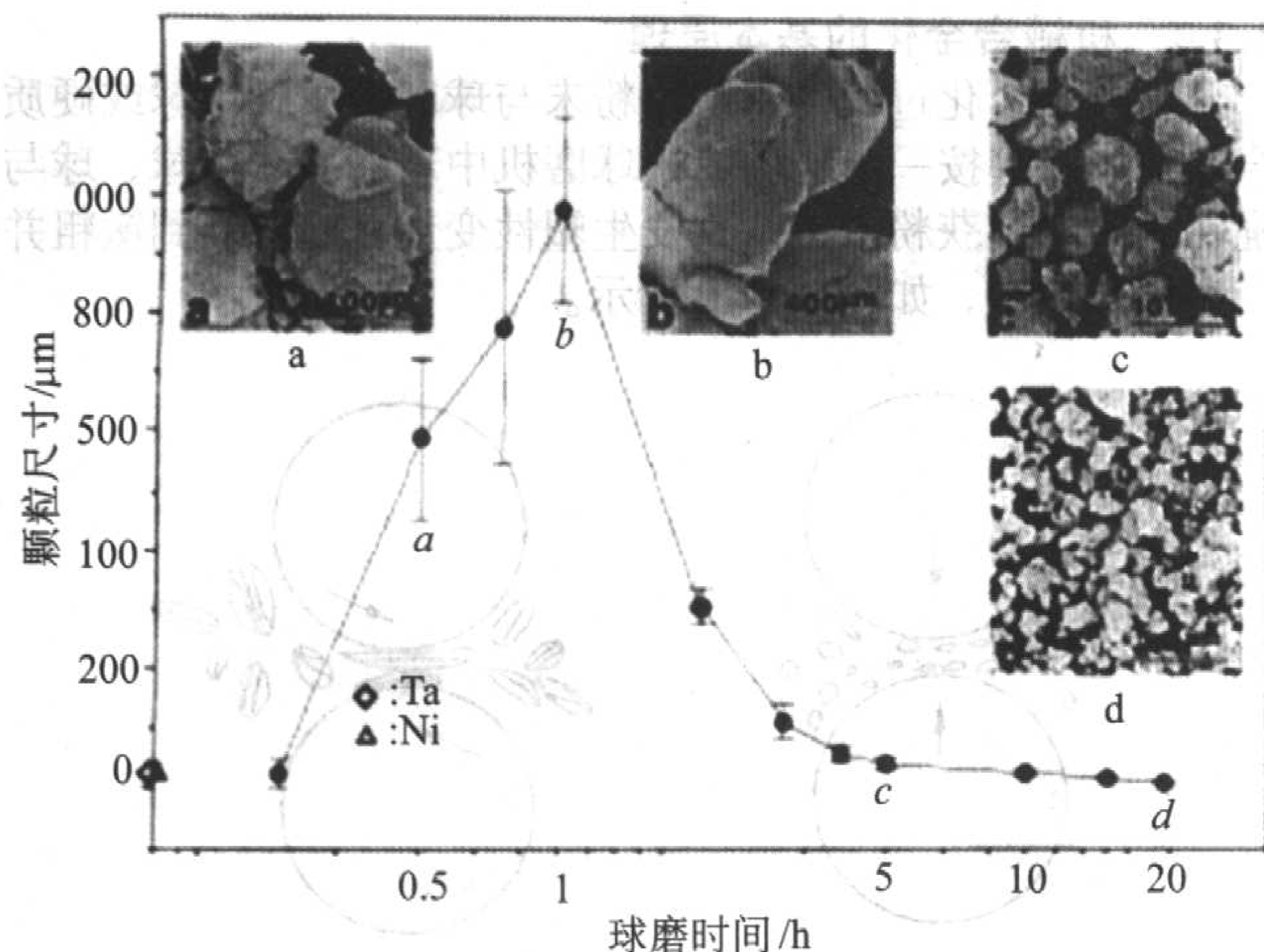


图 7.8-12　球磨过程粉末颗粒尺寸的变化

在机械合金化过程中，粉末颗粒产生明显变形。这可以从大量的晶体缺陷如位错、空位、堆垛层错的出现和晶界的增加得到证明。这些缺陷的出现促使溶质元素向基体中扩散。另一方面，细化的粉末组织减小了扩散距离。球磨时温度的升高也有利于扩散，各个组元之间通过扩散产生真正的合金化。这种合金化是在室温下发生的，有时可能需要将球磨过的粉末置于较高的温度下进行退火以完成合金化，尤其是在形成金属间化合物的时候。

在任何系统中，形成一定粉末组织所需要的时间与初始粉末粒度、各组分的性质、用于球磨的特定设备以及设备的运行参数有关。在大多数情况下，粉末组织（颗粒尺寸、晶粒大小、层片间距等）的细化速率与球磨时间大致成对数关系（如图 7.8-13 所示）。从几分钟到几个小时，粉末内的层片

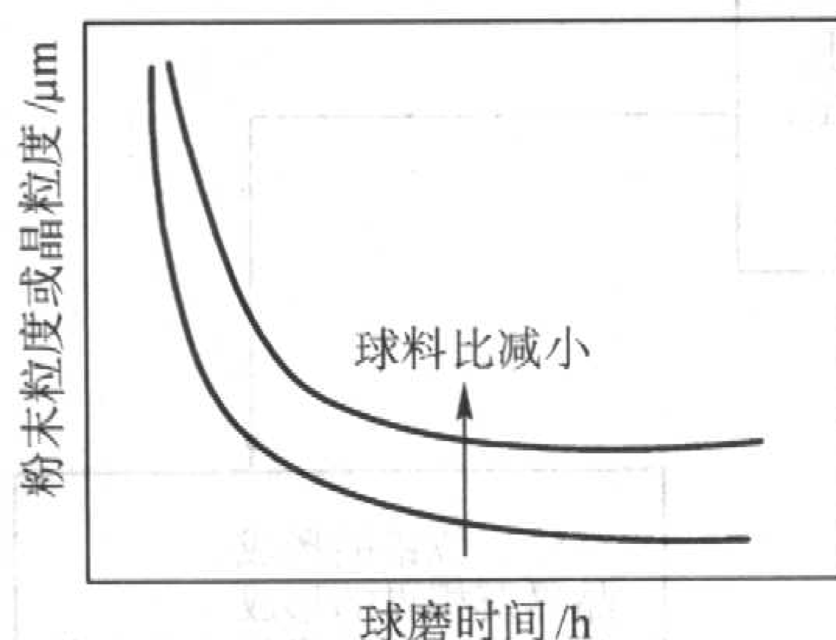


图 7.8-13　球磨过程粉末粒度与晶粒度的细化

间距减小到亚微米级，晶粒尺寸则减小到纳米级或出现非晶，这正是机械合金化被广泛用于制备纳米晶和非晶材料的原因。

2.4　机械合金化粉末

2.4.1　粉末颗粒的层片组织

机械合金化时粉末组织结构的变化对合金化的进程和速率甚至相应产物影响很大，因为合金化的完成，要靠扩散达到均匀化。扩散距离的缩短及扩散接触面积的增加必然导致扩散速度的增加和合金化时间的缩短。

两种粉末在高能球磨后获得复合粉的组织结构取决于粉末的性质与工艺条件。

当两种粉末均有较好的塑性时，球磨过程中一般都形成两种粉末的层片组织，见图 7.8-14。当进一步球磨时粉末的层片组织细化。

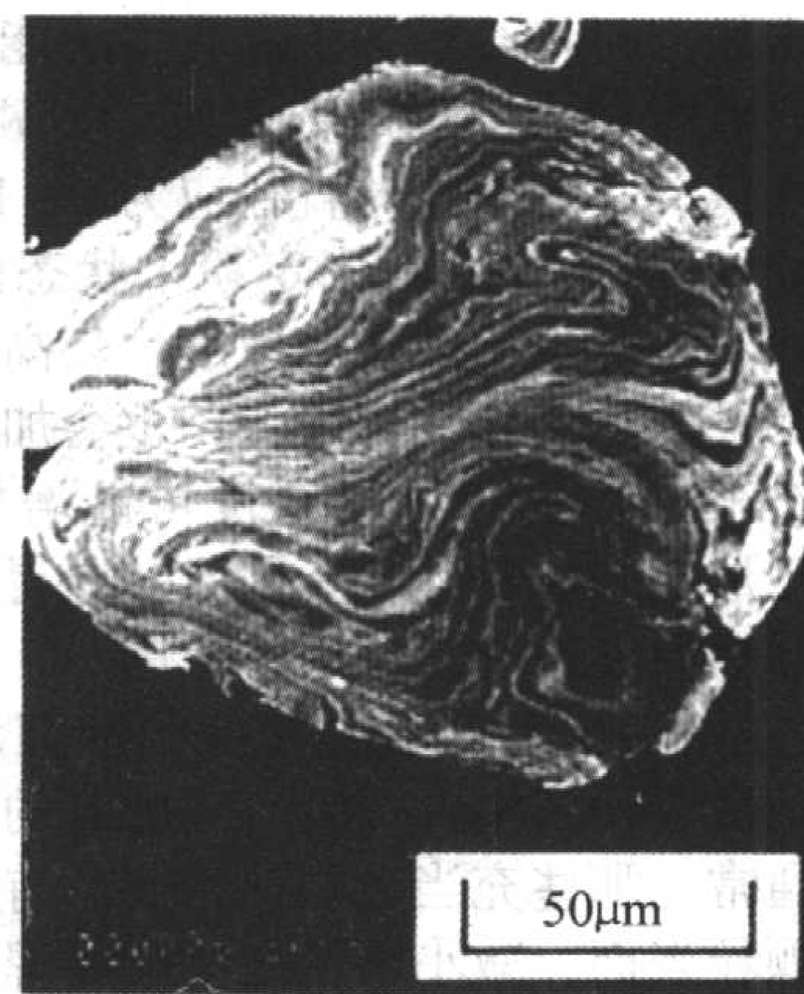
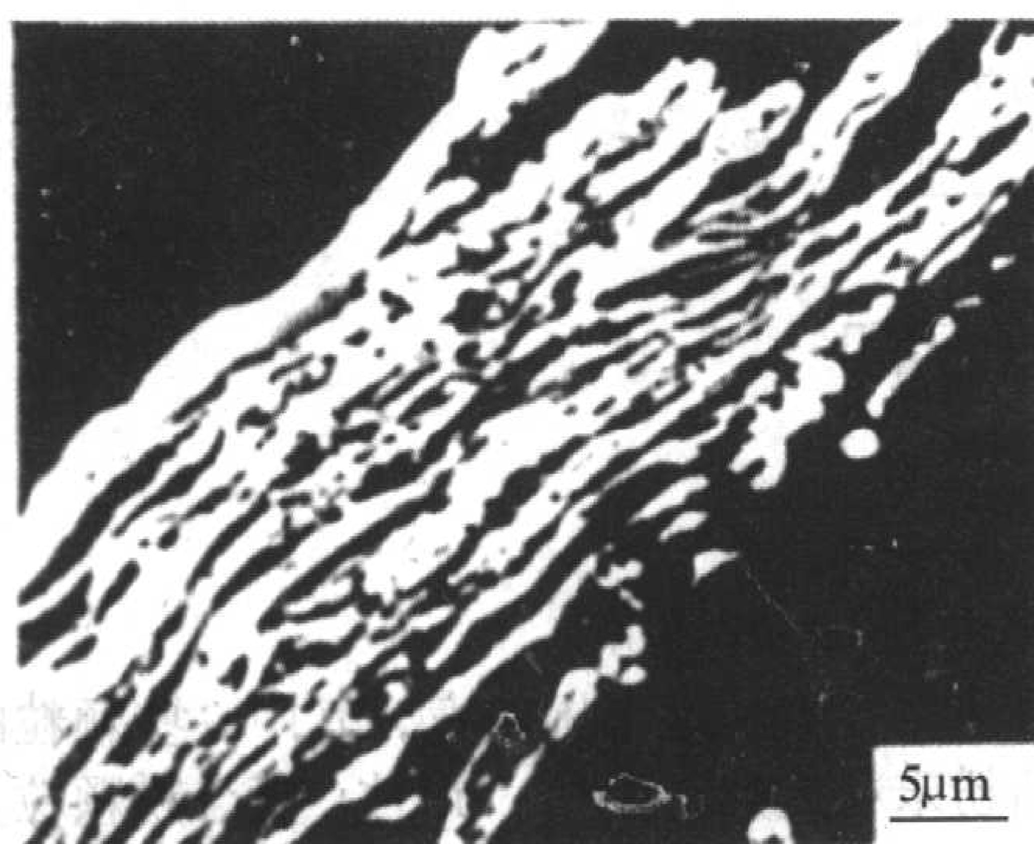


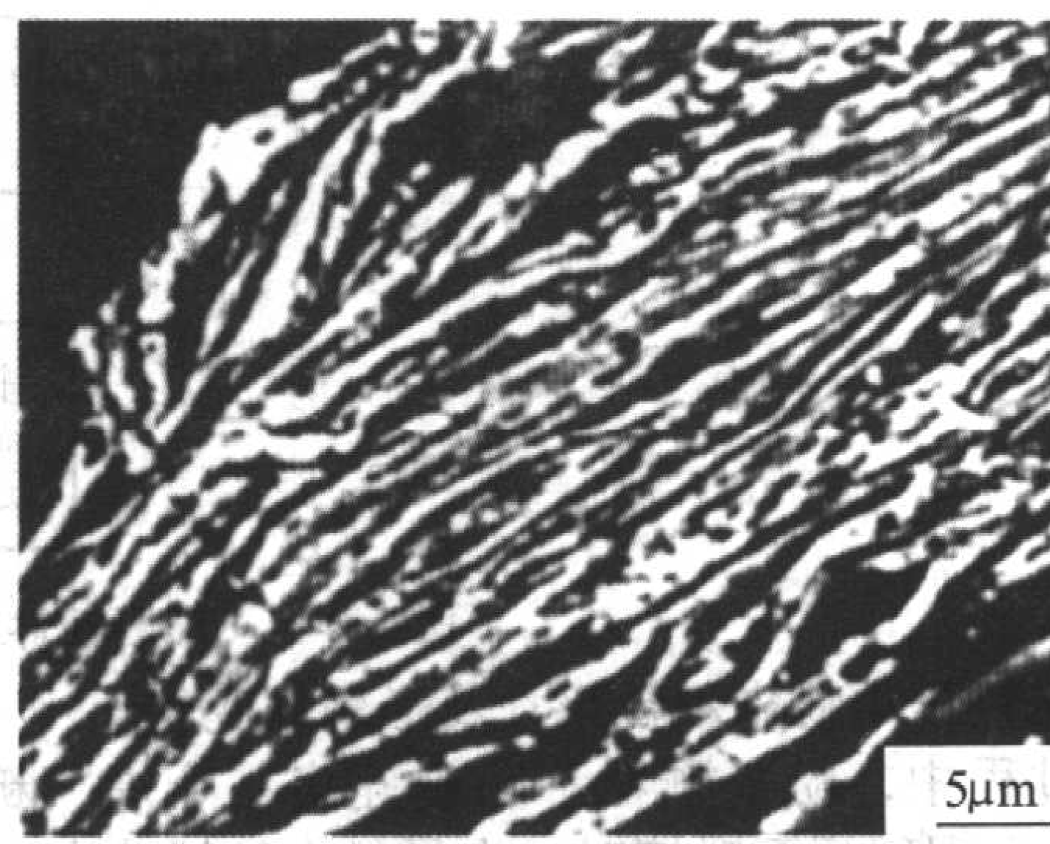
图 7.8-14　Ag-Cu 粉末球磨过程形成的层片组织

球磨工艺条件对层片组织的影响较大。图 7.8-15 为 $Ni_{50}Ti_{50}$ 在不同球磨条件下球磨 15 min 时粉末组织的背散射电子像，呈亮衬度的为 Ni，暗衬度的为 Ti。可见粉末的层片组织随球磨条件的不同差异很大。采用截线法可以测定层片厚度。图 7.8-16 为球磨转速对 $Ni_{50}Ti_{50}$ 粉末层片组织细化的影响，可见增大球磨转速可大大减小层片厚度；转速减小时，层片厚度随球磨时间变化较慢。

粉末的物理性质和力学性质也影响层片组织形成过程。粉末的密度和流动应力愈大，粉末的应变愈小，在同一工艺条件下，层片组织细化愈慢。如图 7.8-17，Ni-Mo 比 Ni-Ti 的密度略大，流动应力相当，因此 Ni-Mo 组织细化略慢，而 Cu-Al 的密度和流动应力均比 Cu-Cr 低，故 Cu-Al 的组织细化快。



(a) n=400 r/min, V_b/V_t=0.5



(b) n=400 r/min, V_b/V_t=0.25

图 7.8-15　$Ni_{50}Ti_{50}$ 合金在不同球磨条件下球磨 15 min 时的层片状组织

n—转速；V_b/V_t—装球体积与球磨桶容积之比

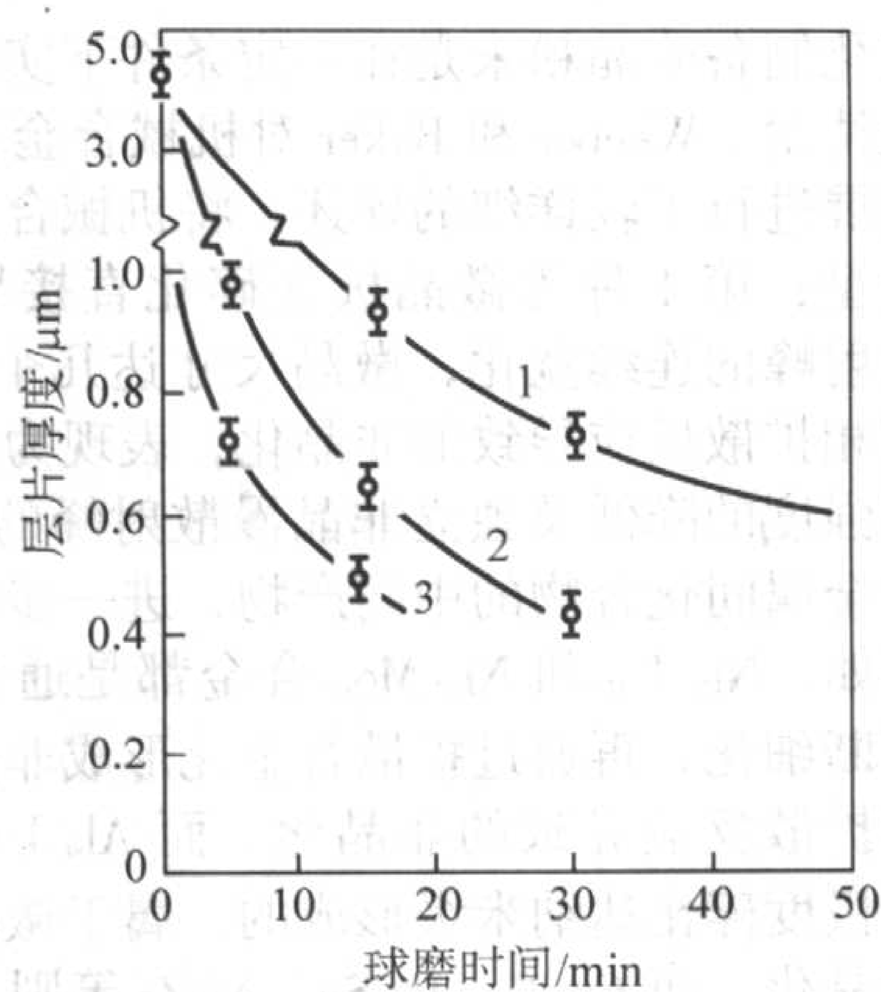


图 7.8-16　$Ni_{50}Ti_{50}$ 球磨粉末层片厚度随球磨时间的变化

1—n = 100 r/min；2—n = 250 r/min；3—n = 400 r/min

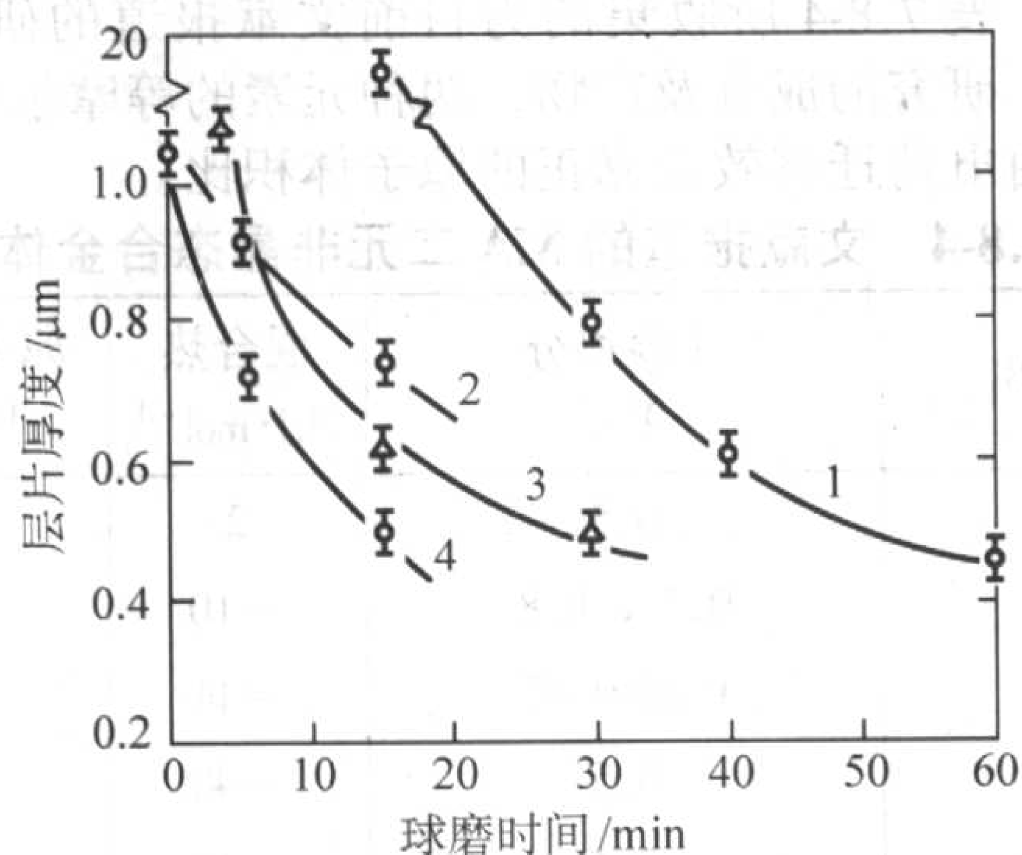


图 7.8-17　不同合金球磨粉末层片厚度随球磨时间的变化

1—$Ni_{62}Mo_{38}$；2—$Ni_{50}Ti_{50}$；3—$Cu_{49}Cr_{51}$；4—$Cu_{30}Al_{70}$

由塑性与脆性粉末组成的混合粉末，在球磨初期，塑性相变成层片状，而脆性相破碎细化，被塑性相封闭，分布于塑性相的层片间隙中。进一步球磨，塑性相的层片细化，层片间距减小，最后形成脆性相颗粒在塑性相基体上的均匀弥散分布，如图 7.8-18 所示。机械合金化氧化物弥散强化合金便属于这种情况。

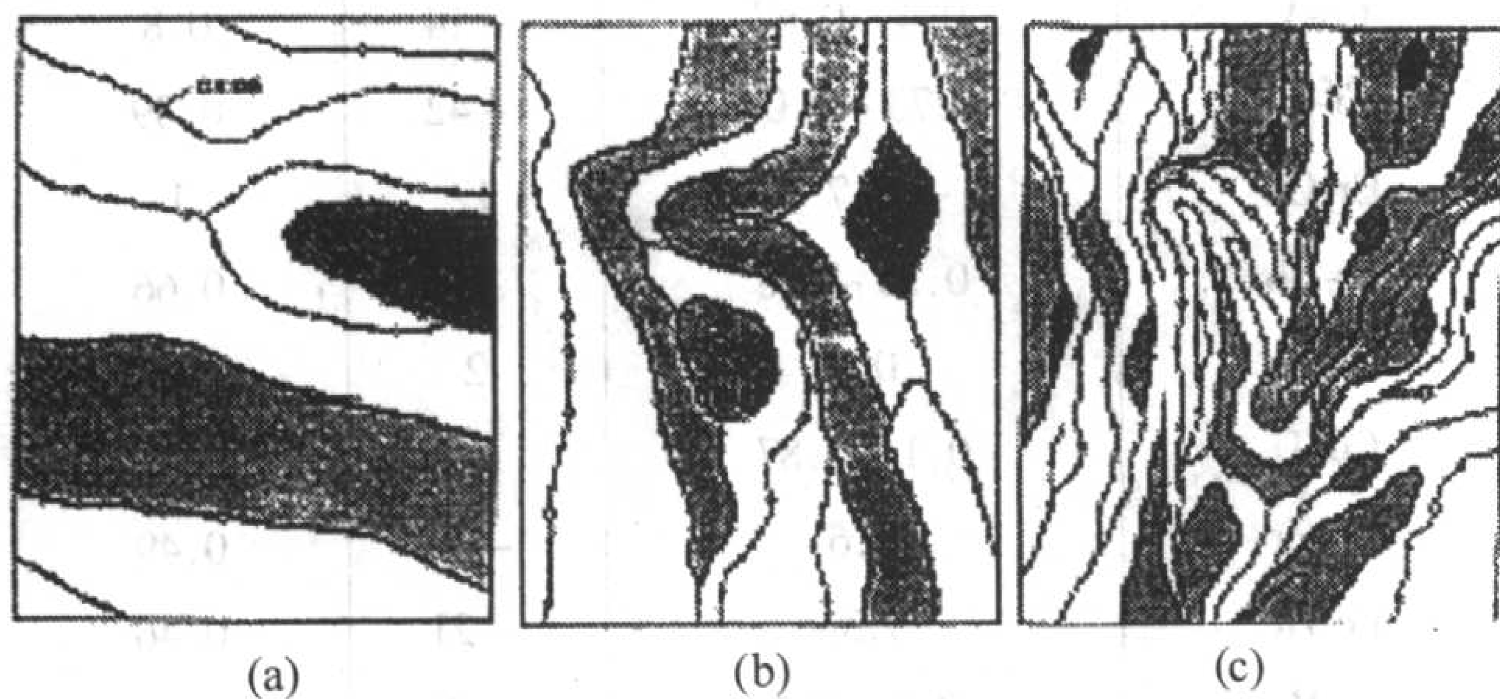


图 7.8-18　塑性－脆性粉末球磨过程中组织变化示意图

实验表明两脆性材料在球磨时也能合金化，但不能形成层片组织，而是形成较软相在较硬相中的镶嵌结构，如 Si-Ge、Mn-Bi。

2.4.2　粉末微观结构的变化

机械合金化时，两种粉末发生塑性变形，使粉末的微晶尺寸和晶格常数均有较大变化，同时，扩散均匀过程也表现出固溶度的变化，这些变化影响合金化进程。

图 7.8-19 为 $Ni_{50}Ti_{50}$ 单质混合粉末经不同时间球磨后的 X 射线图谱。可以看到，随着球磨的进行，表现为衍射峰强度的降低和衍射峰的宽化，在长时间球磨后，结晶峰完全消失，出现了宽展的非晶漫射峰，表明已完全非晶化。

图 7.8-20 为微晶粒度与球磨时塑性变形能 E_t 的关系，可见 E_t 愈大，微晶粒度愈小。图 7.8-21 综合了 250 r/min 转速时 $Ni_{50}Ti_{50}$ 混合粉各种结构参数随球磨时间的变化规律。

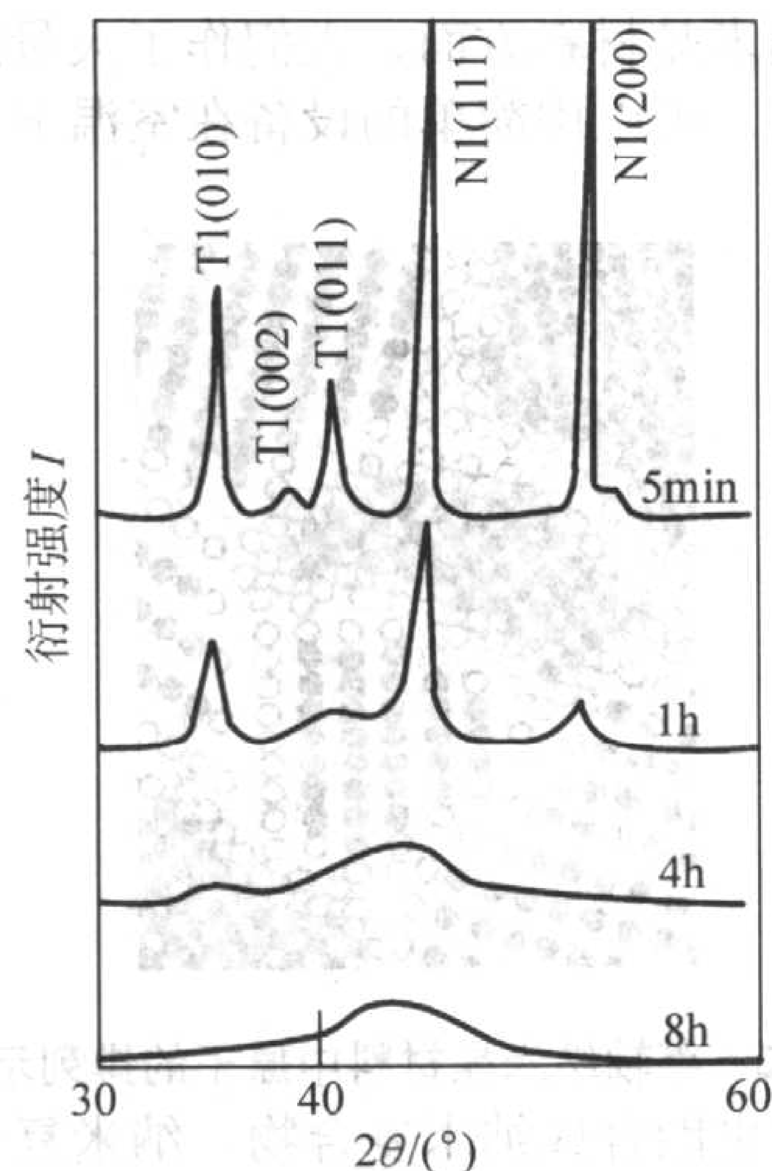


图 7.8-19　$Ni_{50}Ti_{50}$ 单质混合粉在 250 r/min 时球磨不同时间的 XRD 谱线

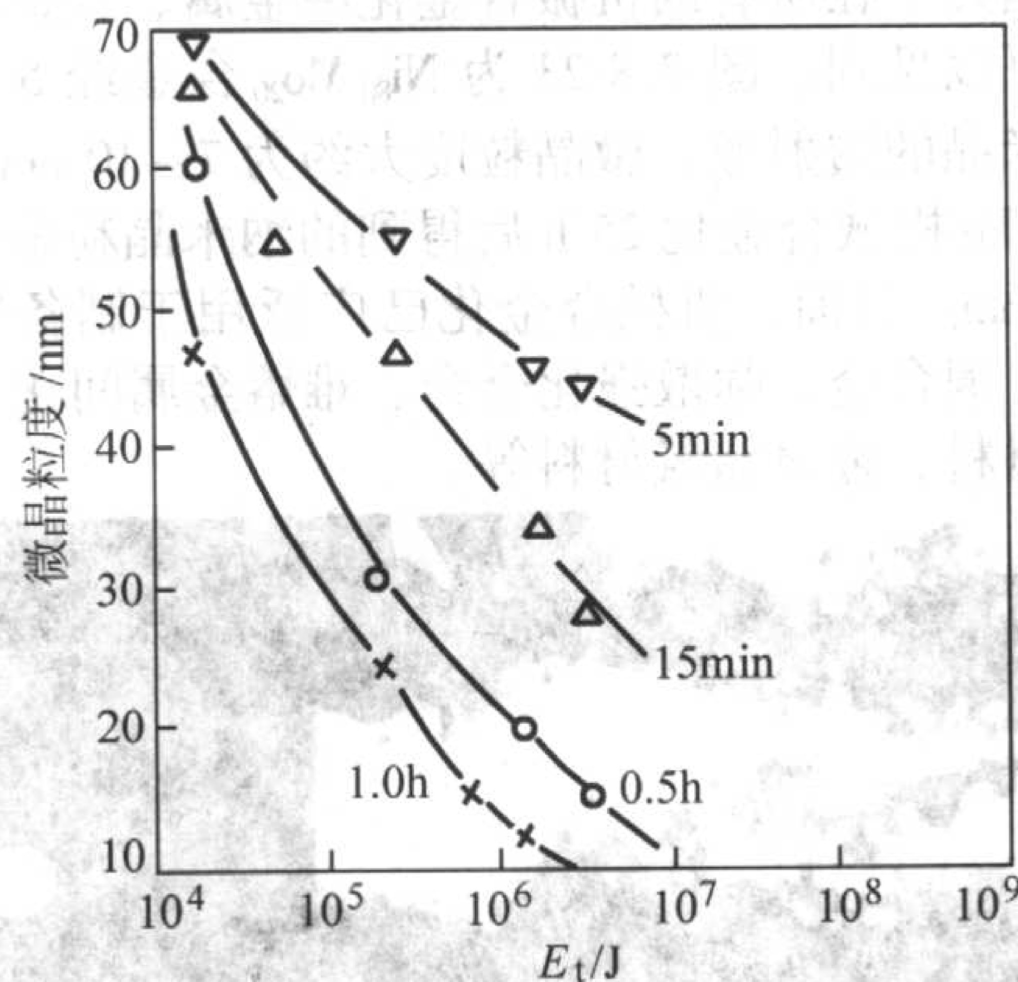


图 7.8-20　$Ni_{50}Ti_{50}$ 合金中镍的微晶粒度与塑性变形能 E_t 的关系

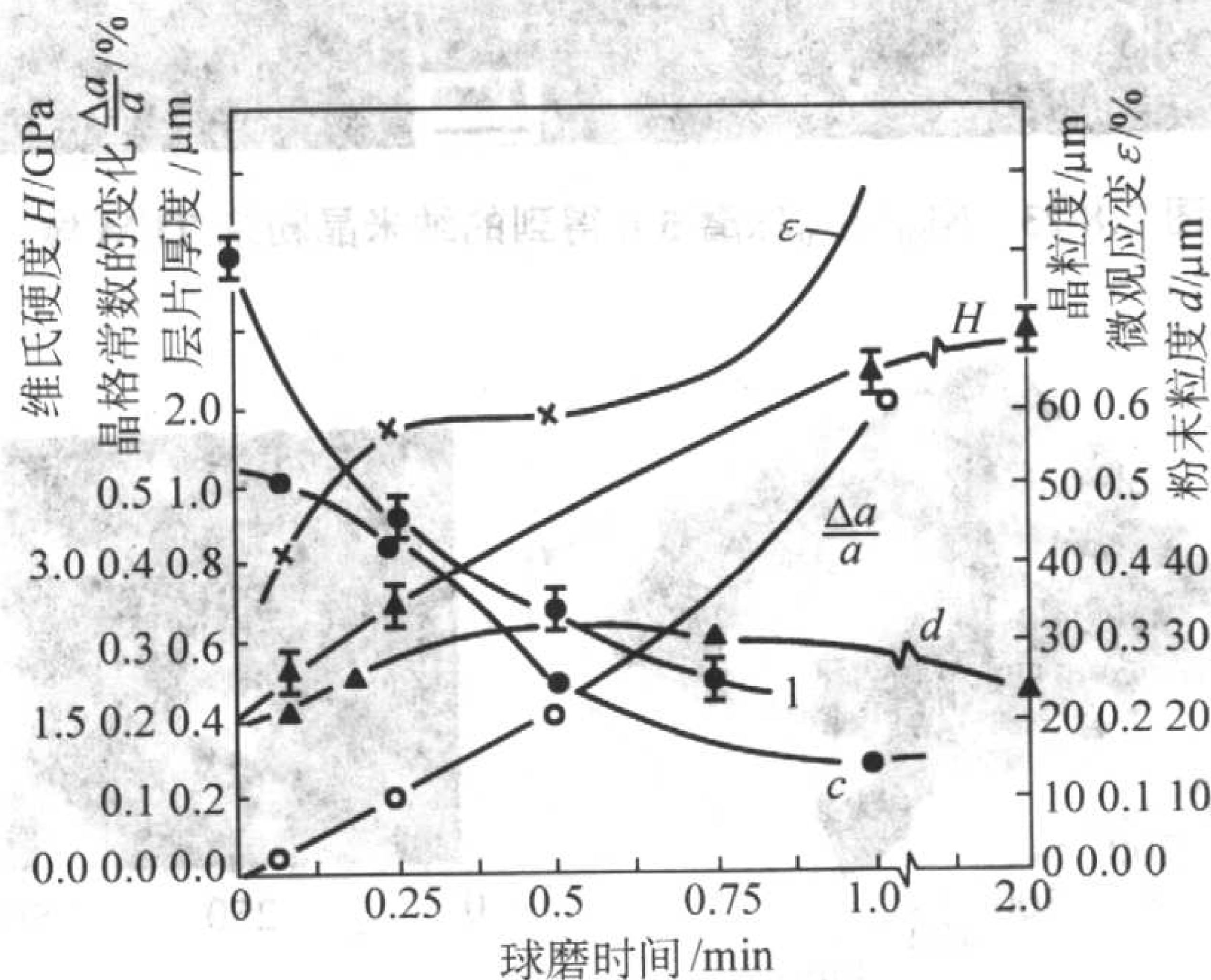


图 7.8-21　$Ni_{50}Ti_{50}$ 粉末组织结构参数随球磨时间的变化（n = 250 r/min）

H—维氏硬度；$\Delta a/a$—晶格常数的变化；l—层片厚度；c—微晶粒度；ε—微观应变；d—粉末粒度

2.4.3　机械合金化制备纳米晶粉末

纳米晶材料是指晶粒尺寸在 1～100 nm 的材料。由于晶粒特别细小，纳米晶材料中的很大一部分原子处于晶界上（图 7.8-22），以致纳米晶材料表现出许多优异的性能，如高强度、高硬度、高的扩散速率等。自 1984 年 Gleiter 等采用惰性气体蒸发与原位压制方法获得纳米晶金属以来，有关纳米晶材料的制备研究受到人们的极大关注。1990 年，Schlup 等发表了用机械合金化制备纳米晶材料的论文。此后，在机

械合金化制备纳米晶材料方面，人们作了大量的研究。机械合金化的优点是，可以用简单的设备在室温下制备纳米晶粉末材料。

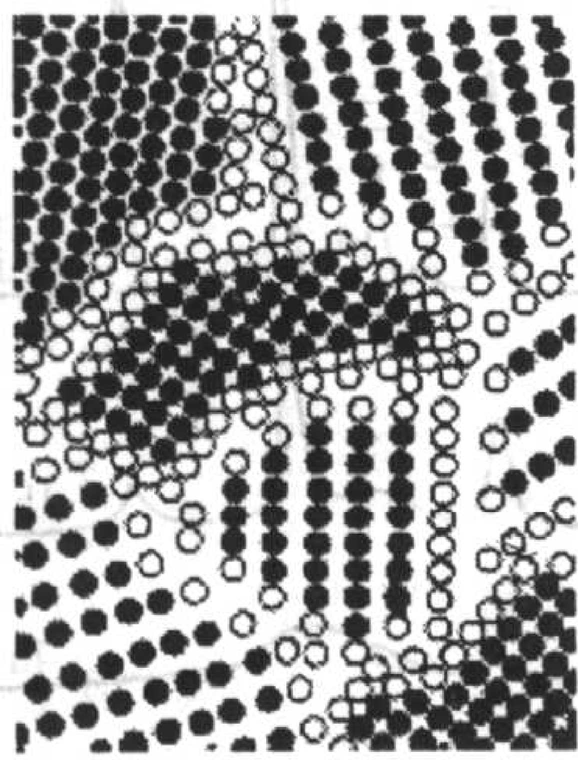


图 7.8-22 等轴纳米晶材料中原子的排列示意图

机械合金化也能合成纳米复合物。纳米复合物还可以通过将机械合金化得到的非晶在低温下结晶而得到。纳米复合物的一个重要特点是可以阻止或减小晶粒的长大。

纳米晶几乎在所有的机械合金化纯金属、合金和金属间化合物中可以见到。图 7.8-23 为 $Ni_{80}Mo_{20}$ 合金经 5 h 球磨后得到的纳米晶的透射像，微晶粒度大约为 7～10 nm。图 7.8-24 为 Ti 和 Fe 机械合金化 25 h 后得到的纳米晶粉末像，微晶粒度约 50 nm。目前，机械合金化已广泛用于制备纳米晶高强铝合金、铜合金、弥散强化合金、难熔金属间化合物以及新型磁性材料、金属储氢材料等。

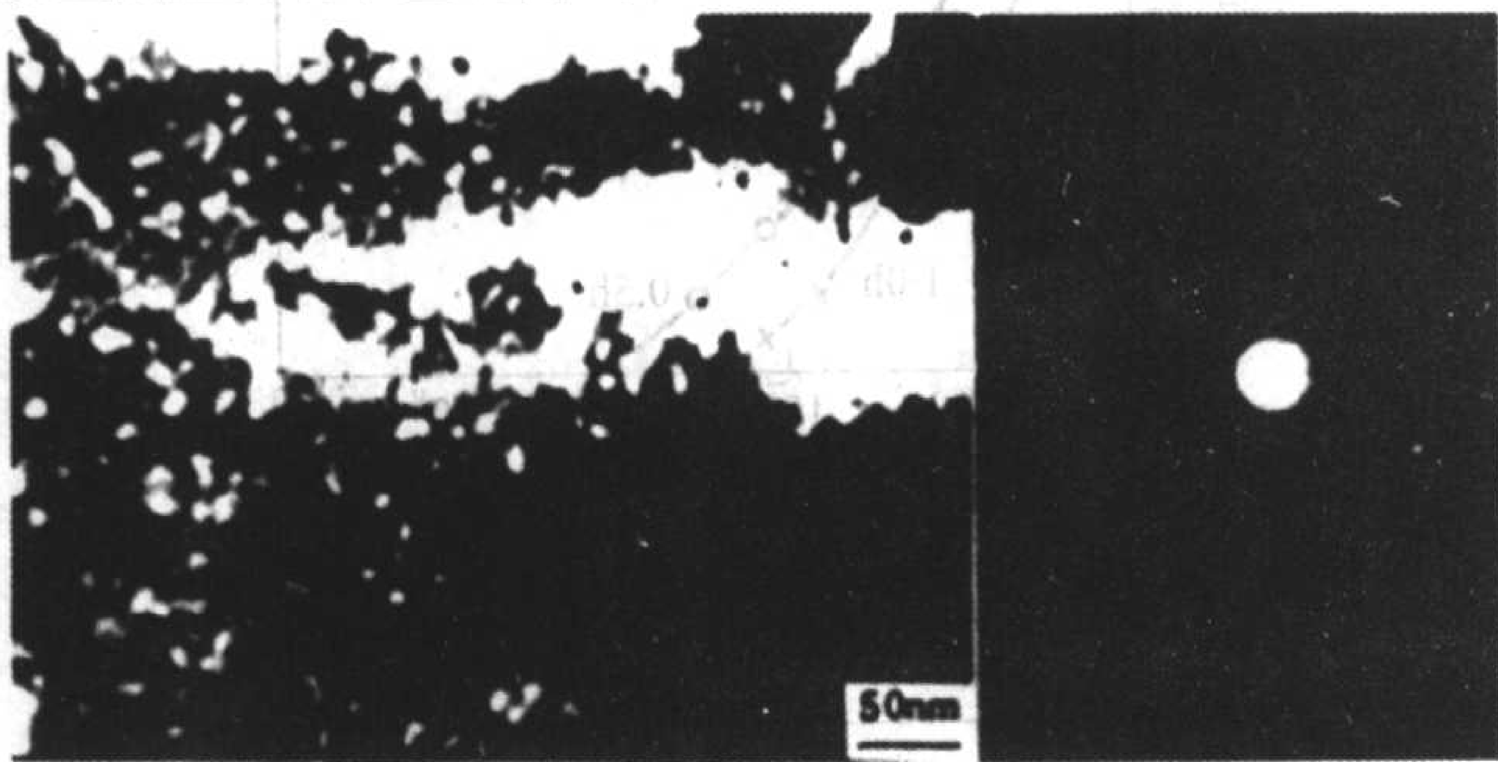


图 7.8-23 $Ni_{80}Mo_{20}$ 球磨 5 h 得到的纳米晶粉末 TEM 像

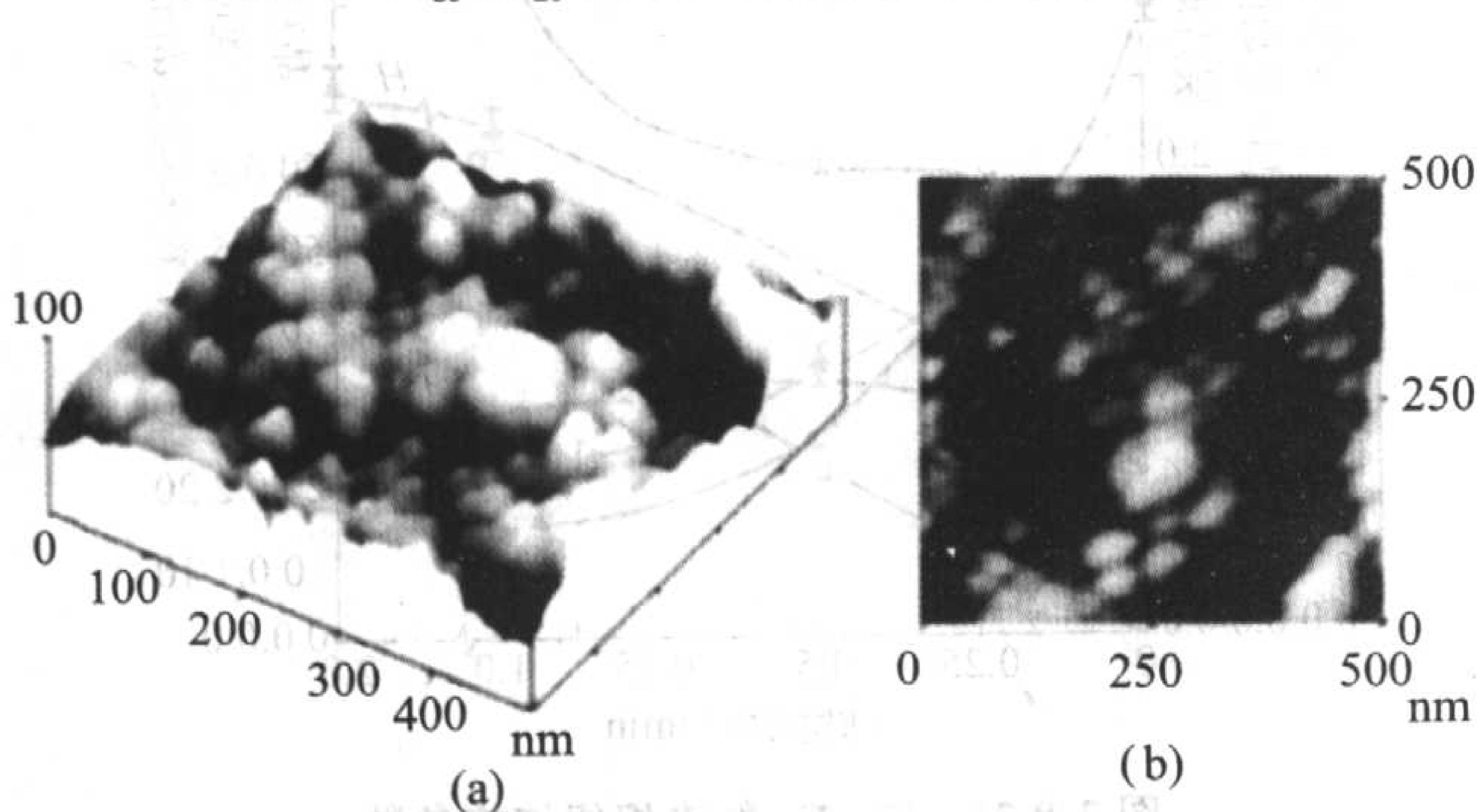


图 7.8-24 Ti 和 Fe 机械合金化 25 h 得到的纳米晶粉末像

2.4.4 机械合金化制备非晶粉末

非晶合金（亦称为金属玻璃）具有高强度、良好的弯曲延展性、高断裂韧性、良好的抗腐蚀性和理想的软磁性等。在众多的制备非晶合金方法之中，机械合金化是大量制取非晶合金粉末的比较经济的方法。

目前，高能球磨制备非晶合金的方法可分为两类：①多元混合粉或不同合金混合粉的机械合金化（Mechanical alloying，简记 MA），在球磨过程中有组分的转移；②单一组分材料的机械研磨（Mechanical milling 或 Mechanical gringding，简记 MM 或 MG），一般是金属间化合物的机械研磨，在球磨过程中无组分的转移。

机械合金化制备非晶粉末是在一定条件下实现的，其机理目前还不太清楚。Weeber 和 Bkker 对机械合金化实现非晶合金的研究进展进行了较详细的评述，将机械合金化非晶化反应分 3 种类型：第 1 种为微晶极度碎化直接导致的非晶化，表现为衍射峰的连续宽化，微晶尺寸达几个纳米；第 2 种为多层膜固相扩散反应导致的非晶化，表现为晶体衍射峰的移位和衍射强度的降低及独立非晶漫散射峰的出现；第 3 种为首先形成金属间化合物的中间产物，进一步球磨转化为非晶合金。例如，$Ni_{50}Ti_{50}$ 和 $Ni_{62}Mo_{38}$ 合金都是通过球磨形成层片组织并不断细化，再通过扩散合金化形成非晶相。这属于多层膜固相扩散反应导致的非晶化。而 $Al_{80}La_{20}$ 的非晶化是由微晶尺寸极度碎化达纳米级形成的，属于微晶极度碎化直接导致的非晶化。而 Cu-Ti、Fe-Sn、Ni-Zr 等则是首先形成金属间化合物的中间产物，进一步球磨转化为非晶合金。

机械合金化方法制备的二元非晶态合金的数量目前无法完全统计，表 7.8-4 所收集的为目前文献报道的研究结果。表中给出了研究的成分及产物，两种元素的等摩尔原子混合热，以及由电荷迁移效应修正的原子体积比。

表 7.8-4 文献报道的 MA 二元非晶态合金体系

合金系 A_xB_{1-x}	实验成分 $X=$	混合热 /kJ·mol^{-1}	原子体积比 V_{sm}/V_{la}
Ag-Cu	0.5	2	0.69
Al-Cr	0.75，0.8	－10	0.72
Al-Fe	0.83-0.67	－11	0.71
Al-Hf	0.5	－40	0.73
Al-Nb	0.5	－18	0.92
Al-Ta	0.1～0.9	－21	0.92
Al-Ti	0.45～0.65	－30	0.95
Al-Zr	0.15～0.4	－44	0.71
B-Fe	0.4～0.5	－11	0.65
C-Fe	0.3-0.83	—	0.48
Co-Nb	0.8～0.9	－25	0.59
Co-Ti	0.8～0.85	－28	0.58
Co-V	0.4～0.67	－14	0.8
Cr-Zr	0.73～0.08	－42	0.39
Cr-Cu	0.7	12	1
Cr-Nb	0.25～0.8	－7	0.66
Cu-Ta	0.3	2	0.62
Cu-Ti	0.1～0.87	－9	0.66
Cu-Zr	0.6	－23	0.49
Fe-Hf	0.35	－21	0.46
Fe-Mo	0.5～0.7	－2	0.78
Fe-Nb	0.35～0.75	－16	0.6
Fe-Ti	0.6	－17	0.62
Fe-Zr	0.3-0.78	－26	0.42
Hf-Ni	0.35～0.85	－42	0.4
Mn-Zr	0.6	－15	0.49
Mo-Si	0.33	－18	0.77
Nb-Ni	0.2～0.69	－32	0.59
Nb-Si	10*wt*.%	－39	0.9
Nb-Sn	0.75	－5	0.67
Ni-Si	0.5，0.33，0.75	－23	0.55
Ni-Sn	0.75	－4	0.41
Ni-Ti	0.3～0.7	－35	0.57

续表 7.8-4

合金系 A_xB_{1-x}	实验成分 X =	混合热 /kJ·mol⁻¹	原子体积比 V_{sm}/V_{la}
Ni-V	0.3～0.5	－18	0.76
Ni-Zr	0.2～0.83	－51	0.38
Pd-Si	0.8～0.83	－37	0.73
Pd-Ti	0.24～0.54	－65	0.88
Pd-Zr	0.45～0.6	－117	0.56
Pt-Zr	0.5，0.33	－100	0.54
Rh-Zr	0.25	－72	0.7
Ru-Zr	0.21	－59	0.71
SI-Ta	—	－39	0.9
V-Zr	0.29	－4	0.57

表 7.8-4 中未列入三元系材料。人们曾对几种三元系材料进行了研究，如 Cu-Ti-Ni、Fe-Zr-B、Ti-Cu-Pb、Fe-Ni-B、Nb-Cu-Ge 等。用机械合金化制备多元非晶合金是一较有前途的方向，然而对于三元以上的多元合金的机械合金化机制尚研究不多。

表 7.8-5 收集整理了目前文献报道的数种金属间化合物及单质元素的实验结果，同时给出晶相与非晶相的自由能差及塑性变形储能。

表 7.8-5　文献报道的金属间相及单质元素的 MG 结果

平均成分	初始成分	混合物与非晶自由能差 /kJ·mol⁻¹	储存能 /kJ·mol⁻¹	产物	备注
$Mn_{62}Ti_{38}$	$Mn_2Ti + Mn_{52}Ti_{48}$	12.3	非晶		
$Cu_{43}Ti_{57}$	$CuTi_2 + CuTi$	10.4	非晶		
$Fe_{60}Ti_{40}$	$FeTi + Fe_2Ti$	13.5	非晶		
$Co_{60}Ti_{40}$	$CoTi + Co_2Ti$	13	非晶		
$Ni_{60}Ti_{40}$	$NiTi + Ni_3Ti$	15	非晶		
$Cu_{60}Zr_{40}$	$CuZr_2 + Cu_{51}Zr_{14}$	17.7	非晶		
$Ni_{40}Zr_{60}$	$NiZr_2 + Ni_{10}Zr_4$	12.3	非晶		
$Ni_{50}Zr_{50}$	$NiZr_2 + Ni_{11}Zr_5$	12	非晶		
$Au_{55}La_{45}$			非晶		
$Co_{50}Zr_{50}$			非晶		
Si			部分非晶	亚晶粒度 8 nm	
Ge			部分非晶	2.5～3.5 nm	
Ni_3Al			部分非晶	2 nm	
$NiZr_3$		12	2.9	非晶	
NiZr		3.6	4	非晶	
NiTi		5	非晶	5 nm	
SiRu			10	非晶	7 nm

2.5　机械合金化材料

2.5.1　过饱和固溶体材料

机械合金化方法是提高固溶体溶解度的重要方法之一。溶解度的提高以及晶体结构的变化，有利于材料力学性能的提高。通常，除了获得平衡态的固溶体以外，还可以获得非平衡态的过饱和固溶体；甚至对于在固态和液态不互溶的材料，如 Fe-Cu 体系等，通过机械球磨，同样可以获得具有一定固溶度的材料，从而获得具有不同性能的材料。因此，利用机械合金化的手段，可以根据材料的性能要求，对材料的组分任意组配，实现材料力学性能的优化。表 7.8-6 列出了不同材料体系的室温溶解度、最大溶解度以及经机械球磨后的溶解度数值。

表 7.8-6　不同材料体系的室温溶解度、最大溶解度以及经机械球磨后的溶解度数值

溶剂	溶质	溶解度		机械合金化后溶解度
		室温溶解度	最大溶解度	
Ag	Al	9.6	20.4	20
Al	Cr	0.0	0.37	5
	Fe	0.0	0.025	1.0
	Mn	0.4	0.62	18.5
	Ni	0.0	0.11	10
Al	Ti	0.0	0.75	3.0
Cd	Zn	3.1	4.35	50
Co	C	0.0	4.1	6
	Cr	4.0	43.0	40
	Cu	0.0	19.7	100
Cr	Co	4.9	53.0	30
Cu	Ag	0.0	5.0	100
	Al	18.6	19.7	18
	Nb	0.1	0.1	3
Fe	Ag	0.0	0.0	10
	Al	20.8	45.0	4
	B	0.0	0.0	4.0
	Cu	7.2	15.0	15
	Mg	0.0	0.0	20
	Ni	2.0	4.7	36
	Zn	0.0	42.0	25
	Zr	0.0	6.5	5
	Sn	0.48	1.1	24
	Ti	0.0	0.0	6
Mn	Co	4.0	38.0	50
Nb	Al	5.9	21	15.4
Ni	Al	7.5	21.2	0.5
Ni	Sn	0.0	10.6	17.5
	Ta	3.0	17.2	30
Ni	W	12.5	17.5	14
Ta	Al	0.0	4.0	33
Ti	Al	11.0	47.5	10
W	Fe	2.0	2.6	3.4

2.5.2　金属间化合物

机械合金化制备的金属间化合物晶粒度细小，晶体结构更加对称。通过机械合金化，可以获得亚稳晶体相以及晶体相，有利于提高材料的高温强度、硬度以及抗氧化和耐腐蚀性能，这是由于这种结构的材料中位错难以滑移的缘故。表 7.8-7 列出了不同体系的金属间化合物相结构和相应的制备工艺。

表 7.8-7　金属间化合物性能

化合物体系	相	结构	制备工艺
Ag-34.5Te	$Ag_{1.9}Te$		
Ag-40Te	Ag_3Te_2		
Al-Fe	Al_6Fe		MA＋300℃
Al-12.5Fe	Al_3Fe		MA/12 h＋500℃

续表 7.8-7

化合物体系	相	结构	制备工艺
Al-Mg	Al_3Mg_2	γ	
Al-4Mn	Al_6Mn	正交	MA
Al-Nb	Al_3NbAl-Sb	AlSb	
Al-Zr	AlZr	正交	
Be-Nb	$NbBe_{12}$		MA/72 h + 1 000℃/4 h
Co-25Ti	Co_3Ti	体心立方	
Cr-40C	Cr_3C_2		MA + 800℃/2 h
Cr-33Nb	Cr_2Nb		
Cu-20P	Cu_3P		
Cu-Zn	β	体心立方	
Fe-25Al	FeAl		
Fe-50Co	FeCo		
Fe-S	FeS		
Fe-Si	α-$FeSi_2$		MA + 300℃
Fe-Ti	FeTi		
Mg-33.3Ni	Mg_2Ni	六方	
Mg-Si	Mg_2Si	立方	
Mg-Sn	Mg_2Sn	立方	
Mn-50Bi	MnBi		
Mo-25Si	Mo_5Si_3		
Mo-66.7Si	α-$MoSi_2$		MA/6 min
Mo-66.7Si	$MoSi_2$		MA/210 h
Mo-66.7Si	$MoSi_2$		MA + 760℃/24 h
Nb-Al	Nb_3Al		MA + 800 ~ 950℃
Nb-25Al	Nb_3Al		MA + 1 500 K/30 MPa/3 ~ 4 min
Nb-Sn	Nb_3Sn		MA + 750 ~ 850℃
Ni-24Al	Li_2Ni_3Al		
Ni-40S	Ni_3S_2		
Ni-25Si	Ni_3Si_2		
Ni-40Ti	Ni_3Ti		
Pd-50Al	PdAl		
Pd-20Si	Pd_3Si		
Ti-Ni	Ti_2Ni		
Ti-50V	TiV	体心立方	
W-66.7Si	WSi_2		MA/210 h

2.5.3 金属储氢材料

利用机械合金化方法制备金属储氢材料，可以获得纳米晶和非晶结构，这种结构有利于改善储氢材料的吸放氢动力学和热力学性能。其基本原理是在保护性气体或液体中将微米级合金粉或组成合金的元素粉末，放入高能球磨机中长时间球磨，使合金粉末粉碎成纳米颗粒或合成纳米级颗粒。在此工艺基础上发展的反应球磨，也是获得纳米晶或非晶储氢材料的重要途径，尤其是在获得纳米晶镁基储氢材料方面获得很好的应用。表 7.8-8 是金属储氢材料的各种性能指标。

表 7.8-8 金属储氢材料储氢性能

储氢材料或氢化物	最大吸氢量（质量分数）/%	离解压 /MPa	离解温度 /℃	生成热 /kJ·mol^{-1}
$Ca_0Mn_{0.3}Ni_5$ − H	1.6	0.4	25	−26.8
$Ca_{0.5}La_{0.5}Ni_5$ − H	1.6	0.18	25	−37.2
$LaNi_5Co_{0.6}$	1.4	0.98	120	—
$LaNi_5Si_{0.6}$	1.4	0.97	120	—
$LaNi_5V_{0.6}$	1.4	0.98	120	—
MgH_2	7.6	0.1	290	−74.5
Mg_2NiH_4	3.6	0.1	250	−64.4
MgCuH	2.7	0.1	239	−72.8
Mg-10%Ni-H	5.7	0.5 ~ 0.6	343	−82.8
$Mg_2CaH_{3.72}$	5.5	0.1	350	−72.8
Mg_5Al_4	5.4	—	326	—
$Mg_{12}Ce_{1.3}$	3.8	—	341	−65
Mg_2Co	4.2	—	418	−108
Mg_2Cu	2.6	—	295	−72.9
Mg_2Cu	2.6	—	295	−72.9
Mg-26Cu	5.3	—	330	−78.3
Mg_6Pd	0.9	—	160	−80.3
MgH-5%V	5.6	—	310	−74.4
Mg-Ni-MnO_2	6.4	—	300	—
$MmNi_{4.5}Al_{0.5}H_{4.9}$	1.2	0.5	50	−29.7
$MmNi_{4.5}Al_{0.25}Mn_{0.25}$	1.3	0.25	30	−31.8
$MmNi_{4.5}Al_{0.3}Zr_{0.1}H_{5.0}$	1.2	0.9	30	−39.3
$MmNi_{4.5}Cr_{0.5}H_{6.3}$	1.4	1.4	50	−25.5
$MmNi_5H_{6.3}$	1.4	3.4	50	−26.4
$Mm_{0.5}Ca_{0.5}Ni_{4.5}Co_{0.5}$-H	1.6	3.0	96	−34.7
$Mm_{0.5}Ca_{0.5}Ni_5$-H	1.6	0.18	25	−31.0
ZrV_2	2.0	10^{-9}	50	−200.8
$ZrCr_2$	1.7	10^{-9}	50	−46.0
$ZrMn_2$	1.7	0.1	210	−53.1
Zr $(Fe_{0.5}Cr_{0.5})_2$	3.4	0.01	50	−49.1
$TiMn_{1.5}H_{2.47}$	1.8	0.5 ~ 0.8	20	−28.5
$TiCr_{1.8}H_{3.6}$	2.4	0.2 ~ 5	−78	—
$TiFeH_{1.9}$	1.8	1.0	50	−23.0
$TiFe_{0.9}Mn_{0.1}H_{1.9}$	1.8	0.5	25	−29.3
$TiFe_{0.8}Mn_{0.2}H_{1.9}$	1.9	0.9	80	−31.8
$TiCoH_{1.4}$	1.3	0.075	120	−57.7

注：Mm 为稀土类金属混合物。

2.5.4 磁性材料

磁性材料是一种重要的功能材料。随着现代科技的发展，提出了高技术磁性材料的概念。机械合金化方法是获得具有纳米晶和非晶结构的高性能磁性材料的重要方法，其典型操作是将两种以上的纯金属或者金属间化合物粉末按一定比例混合好，与直径 10 mm 的钢球一同放入球磨罐中，球磨十几个小时，即可获得纳米或非晶超细粉末。其本质是固相反应，即对固相实现无序化操作，使金属获得纳米晶或非晶结构。利用机械合金化方法制备磁性材料的优势在于，可制备利用传统的液相急冷法不能得到的新合金系非晶态材料。表 7.8-9 是利用机械合金化方法制备的磁性材料。

表 7.8-9 机械合金化磁性材料性能指标

组成	剩磁 B_r/T	矫顽力 H_c/kA·m^{-1}
Nb $(FeV)_{12}N_8$	—	870
$NbFe_{10.5}Mo_{1.5}N_x$	0.85 ~ 0.98	557.2 ~ 724.4
$NbFe_{10.5}V_{1.5}N_y$	0.57	7×10^5
$Sm_2Fe_{17}N_3$/α-Fe	—	680

2.5.5 硬质材料

硬质材料具有高硬度、高温稳定性、良好的热传导性以及抗腐蚀等性能，在诸多领域有着特殊的应用。利用机械合金化方法制备硬质合金材料，与传统的制备方法相比较，可以缩短生产周期、降低成本。表 7.8-10 列出了利用机械合金化方法制备的硼化物、氮化物及碳化物材料的相组成和制备条件等。

表 7.8-10 机械合金化硼化物、氮化物和碳化物硬质材料体系

材料体系	相	制备条件
Fe-20B	Fe_2B	MA/400 h（α-Fe）+800℃/2 h
Fe-50B	FeB	
Nb-50B	NbB	
Ni-B	Ni_3B	
Ti-B	TiB_2	
Al	AlN	氮气保护
B	BN	MA/140 h（氮气保护）+800℃1 h
Cu	Cu_3N	MA/60 h（氮气保护）
Fe	Fe_4N	
Fe	ε-Fe_3N	
Ga	GaN	氨中 MA300 h
Nb	NbN	
Ta	TaN	MA+580℃/72 h（氮气保护）
Ta	Ta_2N	MA+450℃/72 h（氨中保护）
Ti	TiN	MA
Ti	Ti（O，N）	
Ti-25Al	（Ti，Al）N	
V	VN	
V-30Cu	$(V_{0.7}Cu_{0.3})$ N	
Al-C	Al_4C_3	
Co-C	Co_3C	
Cr-C	Cr_3C_2	
Cr-21.5C	$Cr_{23}C_6$	MA+800℃/2 h
Fe-C	Fe_3C	
Fe-25C	Fe_3C	5 h
Mn-C	Mn_3C	
Ni-C	Ni_3C	
Re-C	ReC	
Si-C	β-SiC	MA/300 h
Ti-C	TiC	
V-30C	V_2C	MA
V-30C	V_2C	MA700 h+退火
W-50C	WC	
W-活性碳	WC	MA/310 h+1 000℃/1 h
Zr-C	ZrC	
Mg-Si	Mg_2Si	MA（氩气保护）

2.5.6 机械合金化材料应用实例

目前，利用机械合金化制备的金属材料获得了一定程度的应用。特别是在氧化物弥散强化的基础上，逐渐发展了分别以镍、铁和铝作为基体的材料。表 7.8-11 列出各种体系材料的应用范围。表 7.8-12 为美国商业牌号的氧化物弥散强化镍基、铁基高温合金的室温与高温力学性能指标。图 7.8-25 为用 MA754 镍基高温合金制造的气体透平发动机零件。

表 7.8-11 各种机械合金化氧化物弥散强化材料的应用

材料体系	应用
Ni 基	燃气涡轮盘叶片 涡轮盘刀片 氧化、腐蚀环境中的薄板 辐射管、散热器管 铜喷嘴导向片
Fe 基	燃气发动机燃烧室 真空炉部件 筐、托盘 热电偶套管
Al 基	航空部件（机身） 耐海水腐蚀部件
Mg 基	短路原电池 储氢材料

表 7.8-12 美国商业牌号的氧化物弥散强化镍基、铁基高温合金的室温与高温力学性能指标

合金	试验温度/℃	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	断面收缩率/%
MA6000	室温	1 220	1 253	7.2	6.5
	871	675	701	2.2	4.6
	982	445	460	2.8	1.9
MA754	室温	586	965	21	33
	871	214	248	31	58
	982	169	190	18	34
MA956	室温	517	655	20	35
	1 000	97	100	—	—
	1 100	69	72	12	30

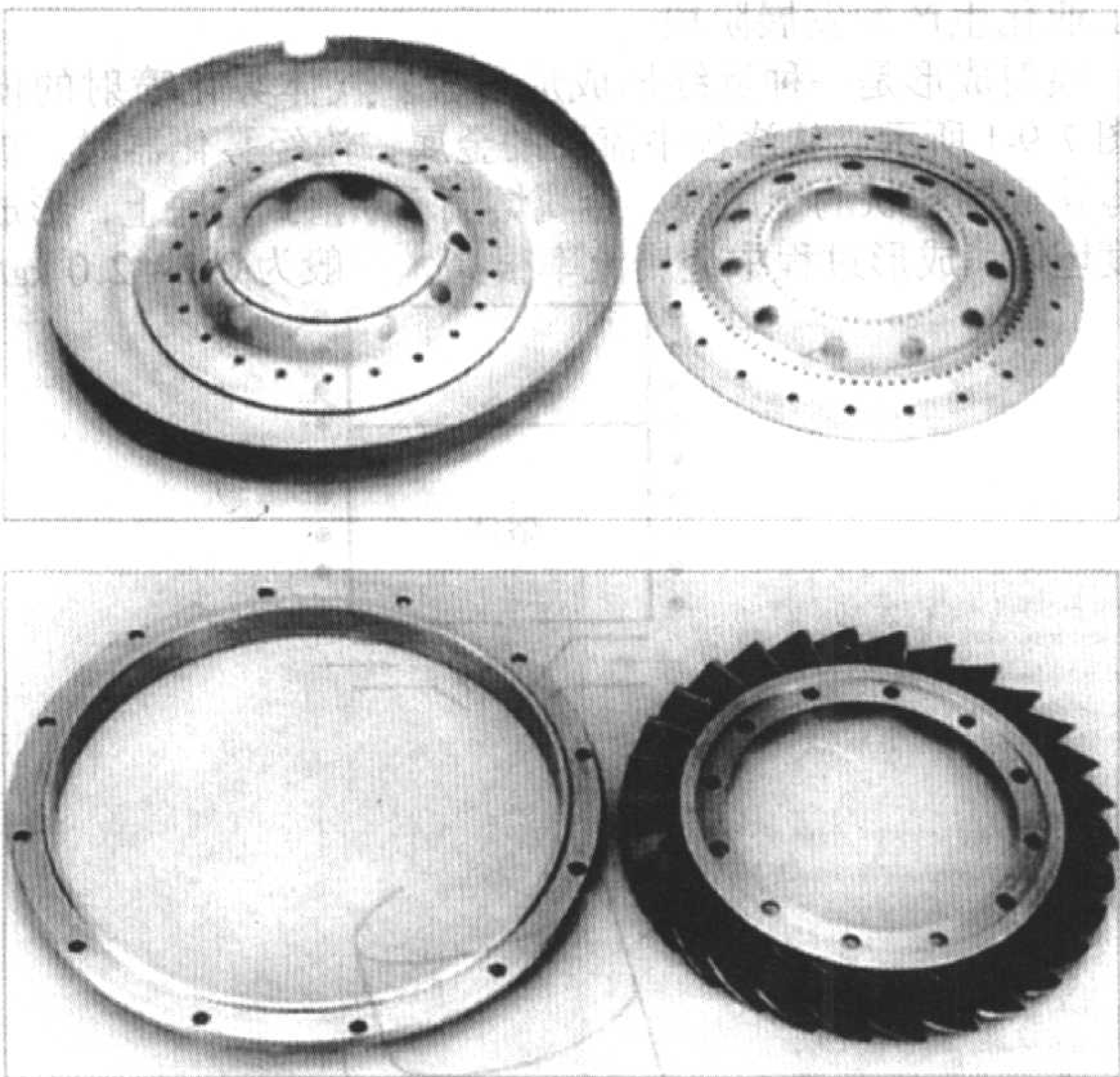


图 7.8-25 用 MA754 镍基高温合金制造的燃气透平发动机零件

编写：王尔德（哈尔滨工业大学）

第 9 章　喷射成形技术、材料及应用

1　概述

喷射成形技术是材料科学领域生产金属材料的一种新方法，由英国 Swansea 大学的 Singer 教授在 20 世纪 70 年代首次提出。当时，科学技术和现代工业迅速发展，对高性能金属材料的需求日益增加，故促进了传统铸锭冶金工艺的改进，新材料的开发及新材料制备技术的发展。快速凝固作为新材料制备技术的重要进展之一，直接促进了新一代金属玻璃、微晶和纳米晶合金的出现和发展。该技术能使材料的微观组织细化，宏观偏析和微观偏析减小，亚稳结构形成，脆性相减少，从而使材料获得优异的使用性能。但是，为了保证足够高的冷却速率，往往只能获得颗粒状或片状的小尺寸快速凝固材料，难以直接加工成产品，因此极大地限制了该材料的应用。而且它以粉末冶金工艺成形，本身存在氧化严重、工序复杂、成本高等缺点。采用喷射成形技术，既继承了快速凝固技术的优点，同时又解决了粉末冶金工艺的技术问题，因而该技术成为近年材料科学与工程领域的一个新的发展方向。

2　喷射成形技术的特点

喷射成形的特点在于，把金属的雾化过程与成形过程结合在一起，实现大尺寸快速凝固材料的一次成形，以最少的工序直接从液态金属中制取具有快速凝固组织、整体致密的高性能材料或半成品坯件。利用这项技术，不仅可以制取出许多高性能材料，而且可以大幅度提高传统材料的性能，同时不会明显增加材料的制备成本，并容易获得较高的产量。相对于传统铸造过程，喷射成形具有晶粒细小、宏观偏析和微观偏析小的特点；相对于粉末冶金技术，有冶金工序少，氧化程度小的特点。因此，喷射成形作为一种极具竞争力的快速凝固工艺，得到了世界各国材料科学与工程领域研究人员的广泛重视。20 多年来，喷射成形技术已被广泛应用于新技术、新材料的研制和开发。国外喷射成形铝合金、镁合金、铜合金、钢、磁性合金及镍基高温合金已进入工业化或半工业化生产的发展阶段。

喷射成形是一种近终形成形过程。气体雾化喷射的模型如图 7.9-1 所示。从浇包中流下的金属，流经雾化器时，被气体雾化成颗粒状的金属滴。金属熔滴不断落到基底上，形成高密度坯体。成形过程中金属流率很高，一般为 0.2～2.0 kg/s。

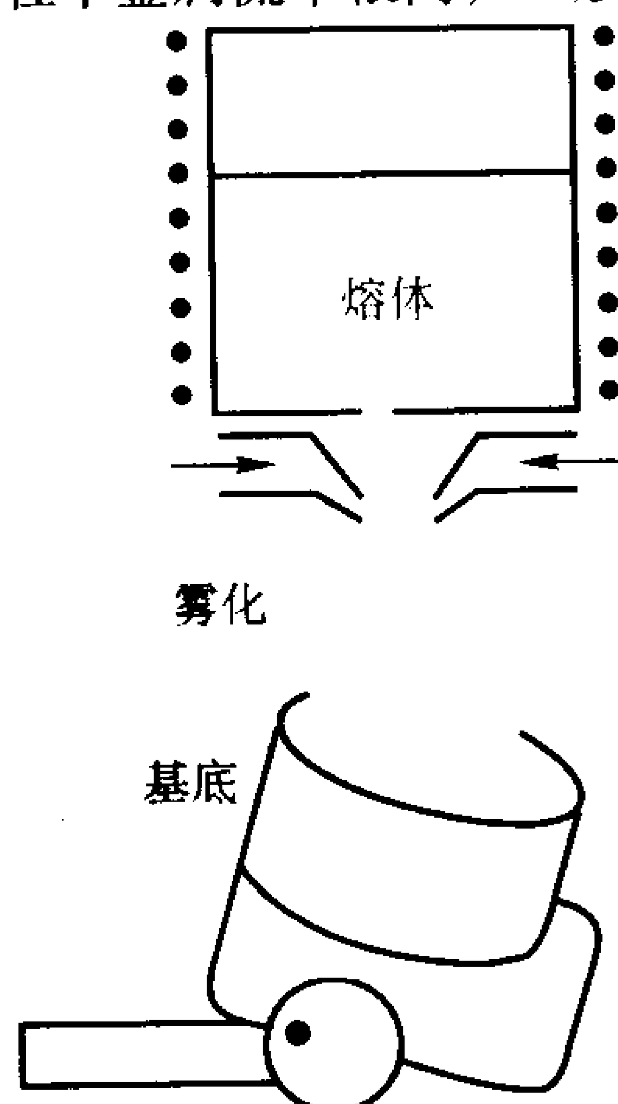


图 7.9-1　气体雾化喷射成形模型

实验研究和过程模拟表明，沉积前瞬间的固体含量在 0.5～0.8 之间。这样，在高速气体的作用下，材料的颗粒细小在喷向基底的几毫秒时间内实现。如果过程进行顺利，喷射材料质量的 80% 或更多将沉积在基底上，可以沉积成圆坯状，管状，带状或其他形状，尺寸可从几个毫米到几百毫米。沉积后，沉积体内单个颗粒范围内的凝固，随沉积体尺寸的不同，凝固时间也不同，凝固过程相对较慢，大约为 10～100 s，甚至更长。通过合理控制沉积和基底的运动，可以得到规则尺寸的沉积体。这种技术能够生产出微观机构优于锻造合金的铸件。

喷射成形在一些领域已经实商业应用。为进一步扩大现商业应用，需要了解和控制几个独立的工艺参数，包括熔体过热度、金属流率、气压、喷射运动、喷射高度（气体喷嘴距基底的距离）、基底运动（基底转速，运动速度和倾斜角度）等。

3　喷射成形的基本原理

喷射成形工艺过程如图 7.9-2 所示。熔融金属或合金液在保护气氛中被雾化成弥散分布的液态微粒（雾化方法可以是高压气体雾化或机械离心雾化），雾化后的液滴在高压气体或离心力的作用下，喷射到具有不同运动方式的金属基底表面，形成半固态薄层。经过雾化喷射过程中雾滴与气体的对流换热及沉积坯与基底的热传导，金属或合金液迅速冷却，从而凝固成具有不同形状和较高致密度的喷射成形金属实体。

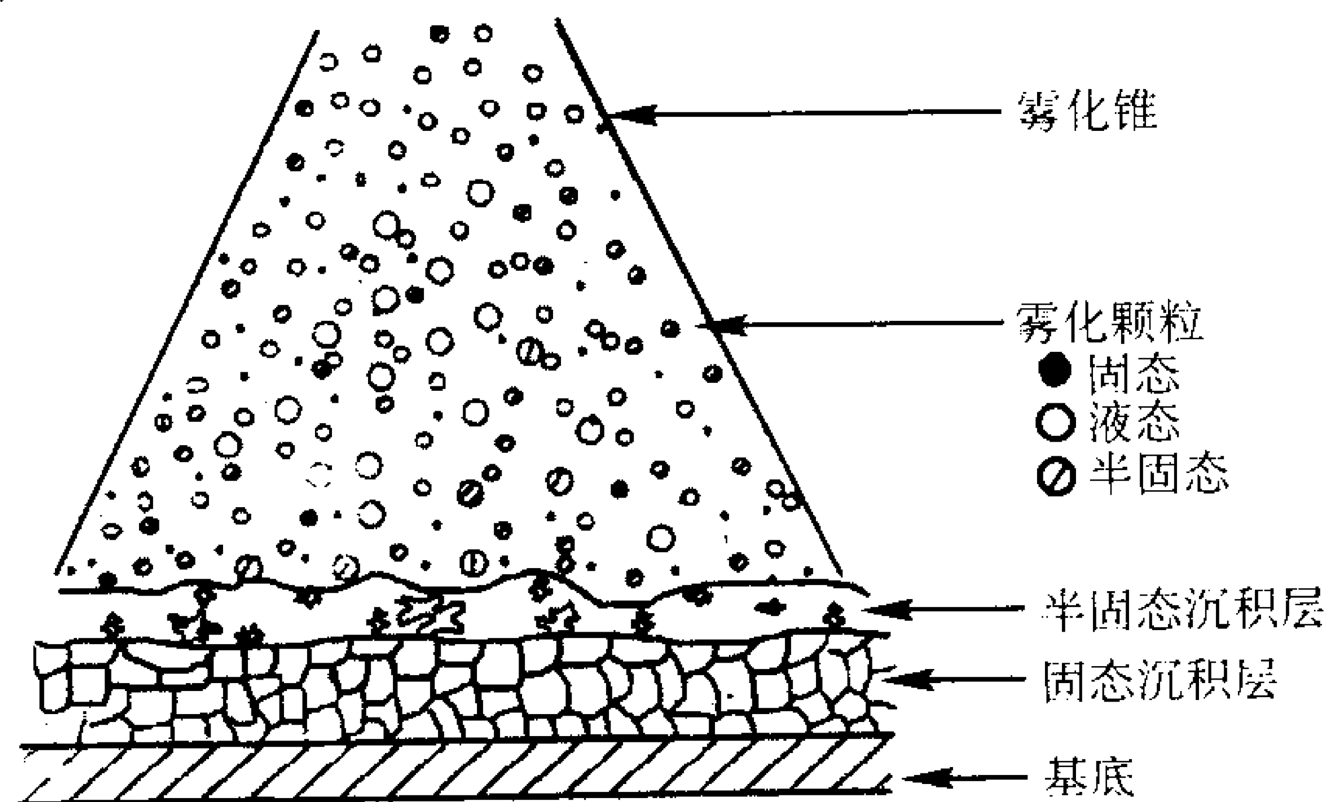


图 7.9-2　喷射成形快速凝固技术原理图

金属熔体经历雾化阶段的对流换热和沉积阶段的传导散热，冷却效果明显。雾化的金属液滴，其大小在一定尺寸范围内呈非对称统计分布。有的呈液态，而有的则为含有固态晶核的半液态滴。当它们高速冲击到高热导率的预坯基板时，已经形核的晶体结构被破碎成无数细小的过冷颗粒并附着于基板上（粒径约为微米级）。随着沉积过程的进行，成为后来沉积并被破碎颗粒的结晶核心，从而凝固结晶成一个具有细小晶粒结构的大块金属实体。这是一个动态快速凝固过程。控制和掌握雾化颗粒抵达沉积表面时的状态及在沉积表面控制并有效地保持适当厚度的半凝固液层，是得到高质量的复合层面的关键。Singer 对临界沉积条件作了专门分析，提出的临界条件为：

$$q/pv < 4[(T - T_1)h + H]$$

式中，p 为喷射流密度，即单位体积射流中金属的质量；q 为单位面积的传热速率；v 为沉积颗粒在垂直于沉积表面方向的速度；h 为金属的质量热容；H 为熔化潜热；T 为颗粒到达沉积表面时的温度；T_1 为金属固相线温度。

其中 $p\upsilon$ 代表金属向沉积表面沉积的速率，维持高的 $p\upsilon$ 值对沉积有利。而 q 值在沉积过程中是不断变化的，高的 q 值对提高液态金属转变成优质沉积面和发挥快速凝固的特点有利，使沉积向临界条件接近。随着沉积的进行，q 值迅速降低，由于沉积表面受较冷的喷射气流的强制对流冷却，冷速可达到 $10^4 \sim 10^6$ K/s。研究表明，为了维持临界沉积条件，设计能传送高密度的喷射流、保持良好的雾化气氛及控制预坯的装置是关键所在。喷射成形从根本上消除了颗粒边界上的难熔氧化膜问题，消除了粉末冶金合金的宏观偏析及粗大的一次析出结晶组织，得到各向同性材料。

4　喷射成形工艺的技术优势

喷射成形工艺是一种快速凝固技术，其技术优势表现如下。

1）含氧量低。喷射成形过程中，金属以熔滴状态存在的时间极短（10^{-3} s），且在惰性气体保护之中。沉积材料中氧含量低。

2）合金性能得到改进。与铸锭冶金工艺相比喷射成形具有晶粒细小均匀、偏析程度小、合金化元素固溶度高、易产生非平衡亚稳相等优点，而且该工艺克服了粉末冶金技术所难以解决的宏观偏析及粗大的一次析出结晶组织等问题。喷射成形材料的性能，如耐蚀、耐磨、磁性、强度、韧性等物理－化学及力学性能，比常规铸锻工艺生产的材料有较大幅度的提高。此外合金的热变形塑性大大改善，可进行同类铸造材料所不能完成的热变形成形。对某些合金还可以得到超塑性，为零件精密成形创造条件。

3）流程短，工序简化。可以减少中间工序的投资和能耗，经济性好。Fiedler 总结了采用 3 种工艺生产不锈钢管材的工艺流程，结果发现，采用喷射成形技术，可将管材的生产工序由普通铸造的 17 道和粉末冶金的 12 道缩减为 8 道。由于生产周期的缩短，劳动生产率提高，生产成本大幅度降低。

4）该技术具有广泛的通用性和产品的多样性。它不仅适合多种金属材料，如高、低合金钢，铝合金，高温合金，而且给新型材料如金属间化合物、复合材料及多层金属材料的研制提供了新的技术手段。此外，它还是一种合金、工艺和零件紧密结合，集成度很高的柔性制造过程。在特定的雾化器设计和适当雾化沉积参数的配合下，改变收集器的形状和赋予它一定的机械运动，可以直接成形饼（盘）、棒、管（环）和板（带）等接近零件实际形状的多种坯件和材料。

5）高的喷射沉积效率，有利于实现工业化生产。生产效率可达 25～200 kg/min，产品重量可达 1 t 以上。

5　喷射成形存在的主要问题

20 多年来，喷射成形技术得到世界上许多国家的研究机构和生产部门的广泛重视。尤其是 20 世纪 90 年代以来，无论是喷射成形技术的研究还是快速凝固材料的生产领域，均得到迅速的发展。然而，喷射成形技术也因存在不少问题而限制了该技术的进一步推广和应用。这些问题大致可归纳如下。

1）工艺参数难以确定。喷射成形过程中可控参数近 10 个，过程参数则多达数十个，而且各参数间相互制约、相互影响，给工艺参数的选择和优化带来一定的困难。如何快速准确选择工艺参数（尤其是一种新型合金的喷射成形工艺参数），是目前急待解决的问题之一。

2）操作困难。喷射成形过程中可控参数较多，给操作者带来诸多不便，因此提高该工艺的自动化水平，减轻操作人员的劳动强度，更为准确地控制工艺参数已是当务之急。

3）市场份额。喷射成形技术是在粉末冶金技术上发展起来的，但是作为较先进的喷射成形技术占领已经比较成熟的粉末冶金产品市场则不是一件容易的事情。尤其在发达国家，粉末冶金技术牢固占领着市场，如果喷射成形技术不能进一步降低成本，提高材料性能，则难以与粉末冶金技术相竞争。

4）过喷粉末的回收问题。目前进行的喷射成形技术研究结果表明，沉积坯的收得率最高为 90%，一般均保持在 50%～70% 之间，其余材料以过喷粉末的形式存在。除非采用粉末冶金工艺，否则无法有效利用过喷粉末。Sano 等人总结了 Al-Si 合金过喷粉末回收前后材料成本的变化。结果表明，如果将过喷粉末、表面切削加工等的材料损失成本计算在内，喷射成形的工艺成本只比粉末冶金工艺成本降低 6% 左右；如果能充分利用过喷粉末，则前者比后者成本可降低 22%。

6　喷射成形工艺参数的预测及优化

喷射成形工艺过程复杂，产品性能的好坏直接取决于喷射成形材料的组织结构；而对于成分确定的材料，其组织结构则由喷射成形工艺决定。另外，选择适当的工艺参数，不但可以改善沉积坯的几何外形，提高喷射成形材料的利用率和收得率，而且可以降低材料的污染程度及控制合金含氧量指标。因此，工艺参数的选择及优化是喷射成形技术需要解决的核心问题。

6.1　喷射成形的工艺过程

喷射成形过程包括一系列的工艺步骤，是一个复杂的工艺过程，其工艺参数的优化和选择比较困难。据近 10 年喷射成形技术的发展情况，其工艺参数的选择主要有两种方法：①实验测定法。通过大量的喷射成形实验找出最佳的工艺参数。②计算机模拟法。通过深入分析喷射成形各个阶段的物理意义，建立沉积坯质量与工艺参数间的数学模型，借助计算机模拟技术，计算出不同工艺参数对沉积坯质量的影响规律，进而确定最佳工艺参数。通过计算机模拟，还可对微观结构特征有所了解。

很多学者成功地建立了喷射成形数学模型，如 Mathur、Lavernia、Trapaga 和 Grant 等人均建立了数学模型。Drexel 大学建立的模型流程图如图 7.9-3 所示。这个流程图的参数可分为可控参数（例如金属过热度，气体压力和金属流率）和过程参数（例如气体速度场，颗粒尺寸分布，径向质量分布

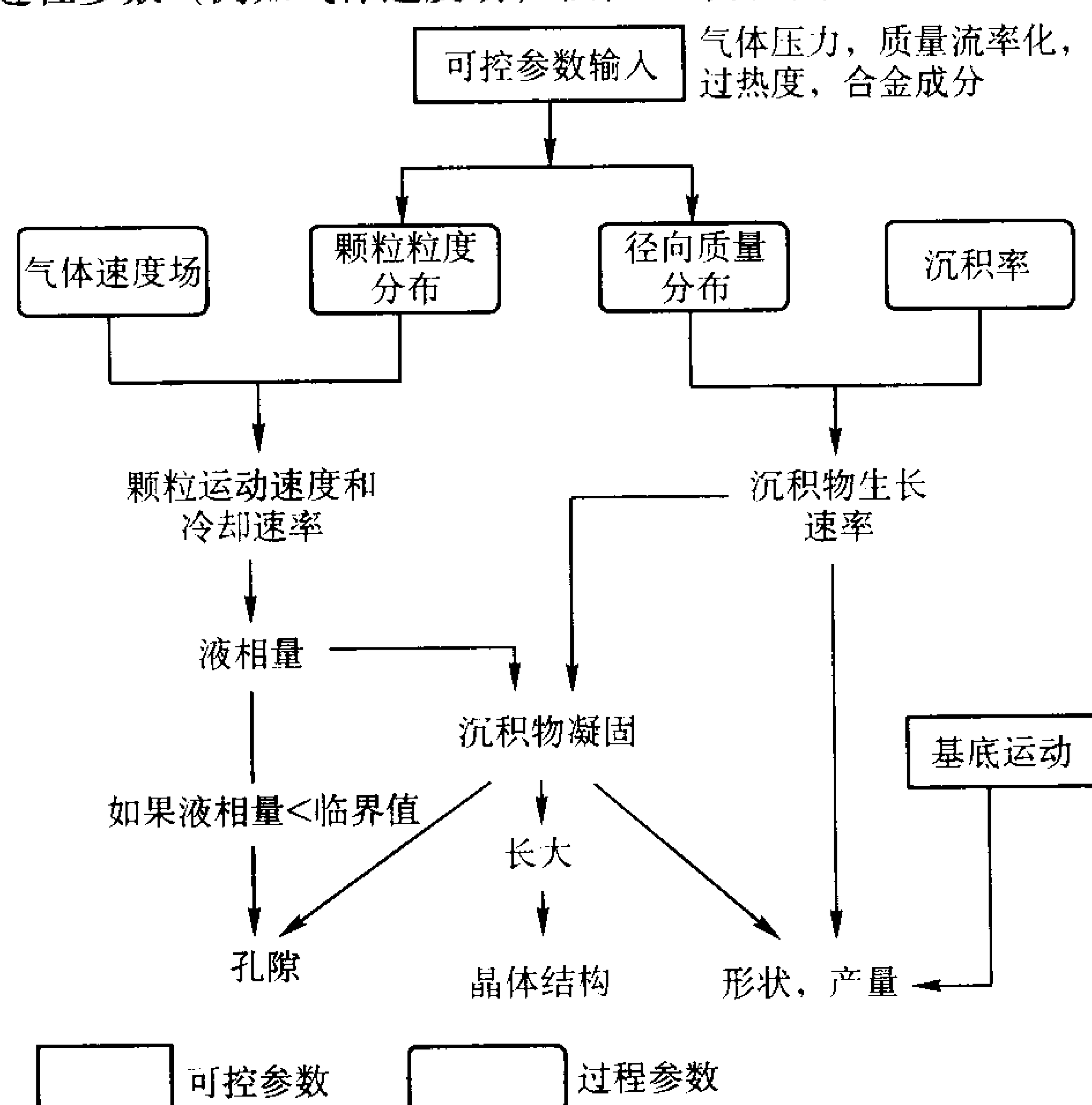


图 7.9-3　Drexel 大学描述经验输入和预测输出的喷射成形模型流程图

和沉积率)。目前，根据前几个参数还不能准确预测后几个参数的任何一个。喷射成形的雾化阶段类似于粉末生产的气体雾化，这已被 Lawley 详细阐述。Yule 和 Dukley 以及 Lavernia 和 Wu 使用数值技术预测了气体的流场，用物理方法估计了气体雾化的颗粒粒度，用经验方法预测了颗粒的粒度分布。然而，这些模拟方法用于模拟喷射成形的详细过程并不可靠，并且不能说明角度对颗粒密度的影响。

为克服这些困难，通过实验来研究喷射成形气体雾化所有过程参数是必要的。其中一个参数就是雾化沉积中的气体速度场，通常在没有熔融金属时用 Pitot 管测量。Drexel 大学和海军水面作战中心（NSWC）测量了颗粒粒度分布和径向质量分布，他们使用的合金是镍基合金 In 625、高强低合金钢和 Cu-6Ti 合金。他们在改制的设备上，通过在一定范围内调整气体压力、金属流率和过热度测量了这两个参数。改制设备的雾化室的高度增大了，能够保证落入环形收集器中的最大的颗粒完全凝固。分析结果表明，大部分喷射颗粒的直径随距喷射轴心的径向距离的增加而降低，如图 7.9-4 所示。作为比较，Uhlenwinkel 和 Bauckhage 实验研究了锡、钢和铜的颗粒尺寸分布和径向质量分布。

使用目前的热质传输技术，可以预测单个给定尺寸射向基底的熔滴的速度和冷却速率，通过研究雾化金属（颗粒粒度分布）的热容，可以计算喷向生长着的沉积物的熔滴的结合焓。如果假设沉积后可以迅速达到热平衡和化学平衡，则沉积前瞬间熔滴的液相含量$f_1(s)$可以计算出来。计算出来的$f_1(s)$是一个比结合焓更有意义的物理量。根据推测，喷射圆坯时，沉积坯表面的液相含量$f_1(d)$非常接近沉积前瞬间熔滴的液相含量$f_1(s)$。然而，对其他形状（例如管），沉积坯表面的液相含量可能低于沉积前瞬间熔滴的液相含量，这是因为沉积物旋离雾化金属锥时，沉积物会冷却。

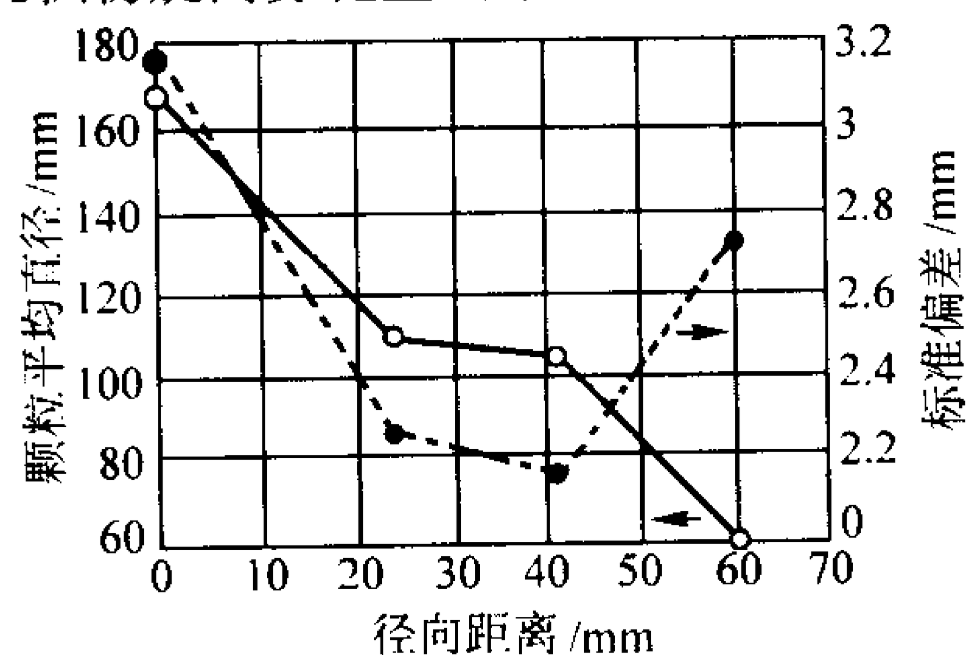


图 7.9-4 喷射 Cu6Ti 合金的颗粒平均直径和正态分布的标准偏差与径向距离的关系（质量流率比 0.68，金属流率 0.32 kg/s，过热度 120℃）

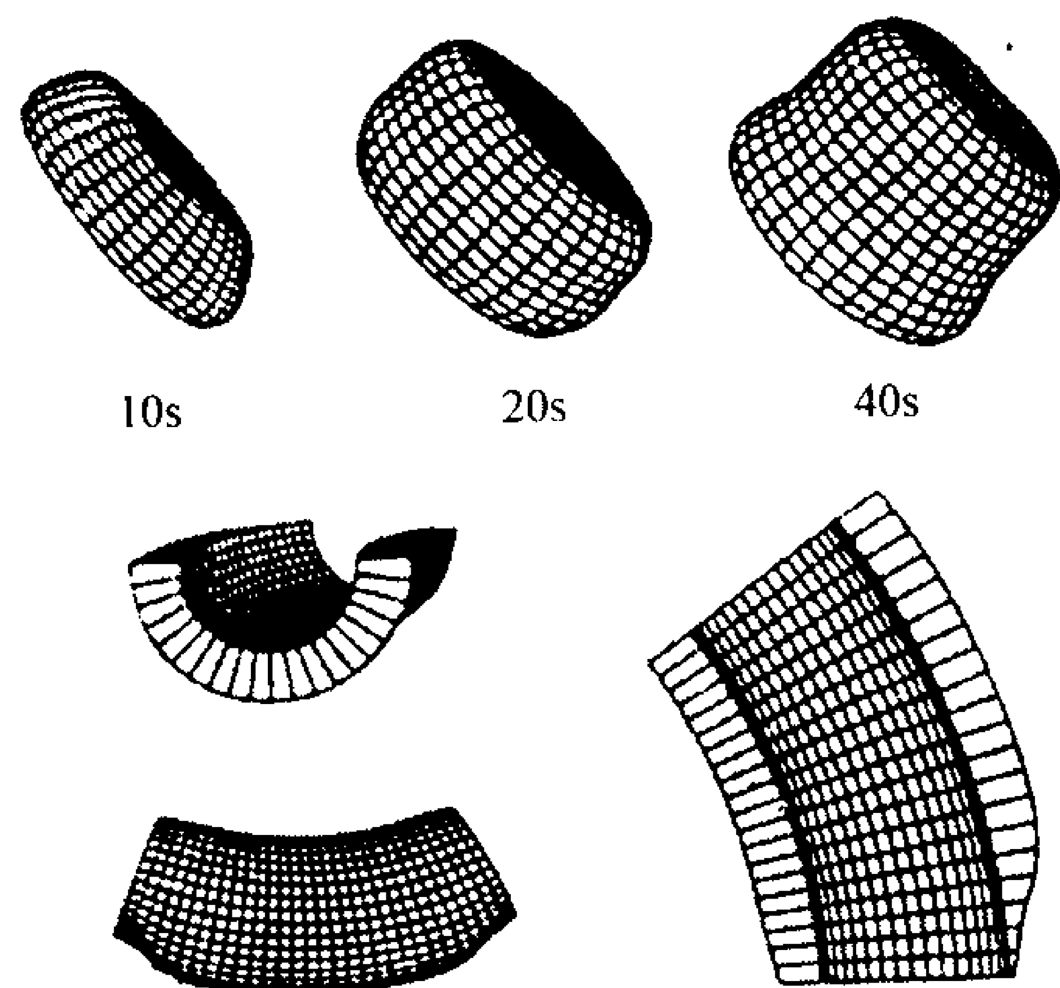


图 7.9-5 三维尺寸预测的喷射成形圆坯形状与沉积时间的关系及控制基底运动得到的直径 100 mm 圆管的形状

为了计算沉积物的生长，需要输入不同的参数，首先是在沉积表面上的每个点颗粒到达的数量和速度。通过研究一个可预测沉积面上所有点生长速率的三维模型来估计沉积效率。所预测的形状的再生图如图 7.9-5 所示。进一步研究，便可根据模拟结果控制基底运动得到所需的形状。例如，通过调整基底运动，可得到壁厚均匀一致的曲管。作出这些预测需要对射向基底的熔滴的沉积率有所了解。

对喷射成形冷却速率的评价，哈尔滨工业大学孙剑飞等提出利用综合冷却速率的概念表征和评价喷射成形的冷却和快速凝固效果。这是由于喷射成形的组织形成经历了雾化飞行过程中的快速凝固、沉积固结时半液态层中的凝固以及固态凝固阶段的缓慢冷却 3 个不同阶段，而不同阶段冷却速率的差别很大，用上述 3 个冷却阶段中的任何一个来表征喷射成形材料的冷却效果都是不合适的。快速凝固材料的一个基本特征是合金固溶度增大。因此，可以从材料固溶度或晶格常数变化的角度来评价材料的快速凝固效果。

6.2 喷射成形沉积物的冷却和凝固

喷射成形过程中熔滴以 50 ~ 100 m/s 的高速度到达沉积物表面，并与雾化气体发生强烈的热交换。在雾化气体强烈的冷却作用下，尺寸较小的雾滴，其过热和结晶潜能能够迅速散失而凝固成全固态的小颗粒；尺寸较大的雾滴，在喷射阶段可以保持完全的液相状态；而大部分中等尺寸的雾滴，在喷射过程中，飞行时间不足以散失掉全部的过热或结晶潜热，处于半凝固的过冷状态。如果合金的热导率高，则具有不同尺寸的雾滴撞击到沉积基底时，可以迅速达到热平衡，在沉积的表面形成半液态结构。初期一维热模型预测，沉积后的半液态结构的凝固主要由高速气体引起，只有有限的热量通过基底导出。热电偶测量证实了完全凝固的时间为 10 ~ 200 s 的预测值。以后的一些模型，定性证实了这个结果，如图 7.9-6。二维的热沉积模型考虑了边缘和上表面的气体冷却，并抓住圆坯冷却和凝固的主要特征，即沉积一小段时间后，上表面成为半熔融表面。对于更复杂的形状需要三维热模型，例如管材。管材沉积的热条件复杂，当管旋离金属雾化区时，管受到了额外的冷却。结果是在沉积前瞬间熔滴的液相含量相同时，相对于圆坯件，管件的沉积坯表面的液相含量较低。

喷射成形管材早期的二维模型考虑了这个形状的一个重要方面——基底对沉积表面温度不发生影响后，沉积表面温度与时间的关系。对于管材还有一个第二位但却相反的影响，即随着沉积管的生长，气流冷却效果降低，如图 7.9-7 所示。从图 7.9-7 可以看出二维模型的局限，半固态区的迅速减少，沉积后期气体冷却效果加大。坯件的模型如图 7.9-6 所示，可以看到沉积坯表面的液相含量接近沉积前瞬间熔滴的液相含量。

还应当注意，快速旋转的基底，特别是管材，使用热电偶测量有困难。然而，对线性喷嘴板件喷射，使用热电偶的方法可行。这些方法的实验结果与模型预测一致，如图 7.9-8 所示。

6.3 喷射成形工艺参数的选择及优化

在喷射成形过程的研究中有两个重要的过程参数，一个是射向生长着的沉积物颗粒的沉积效率；另一个是沉积体的致密性。根据上面的讨论，金属熔滴热模型能够预测单个熔滴在射向基底这一时刻的速度和焓。目前大部分模型忽略了不同方向的气体速度和颗粒粒度分布的不同。对不同方向的值的修正，现在有很多模型可以处理，但直到目前，预测值与实验结果仍有较大差异。对于到达沉积表面的颗粒有多少能够沉积？当颗粒粒度、喷射角和单个颗粒的液相含量和沉积表面的液相含量变化时，沉积率如何变化？什么因素影响沉积物的结构？等等，这些现象虽然不可预测，但均可通过实验研究来查明。

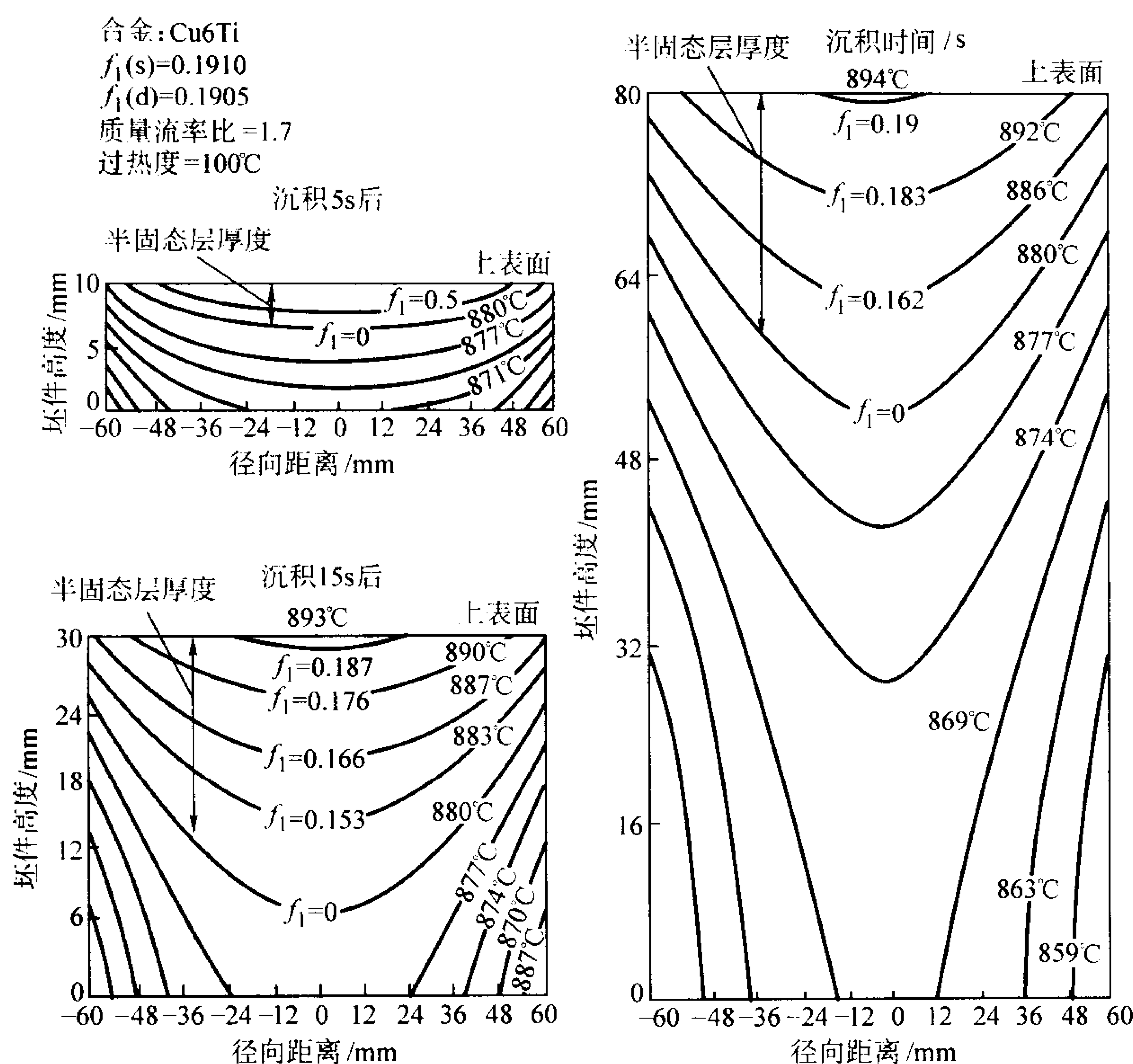


图 7.9-6　圆柱坯的预测等温线与沉积时间的关系

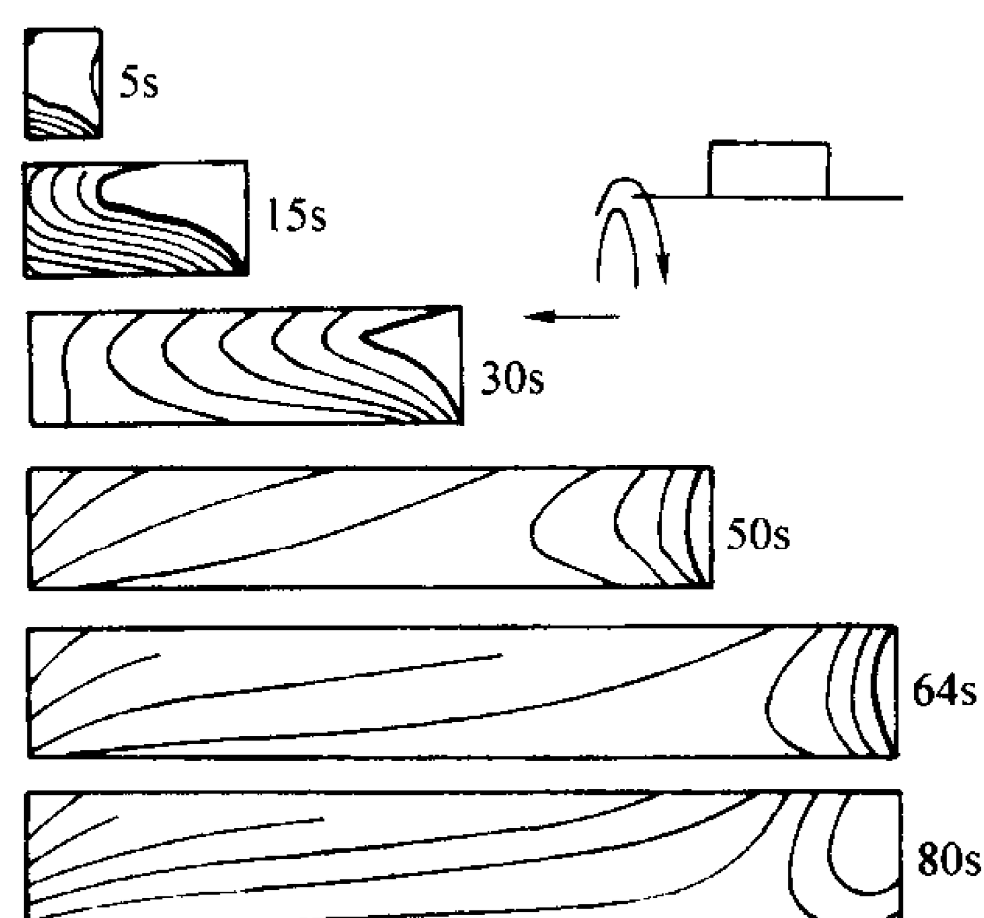


图 7.9-7　液相分率为 0.46 时 In625 管等温线与时间的关系

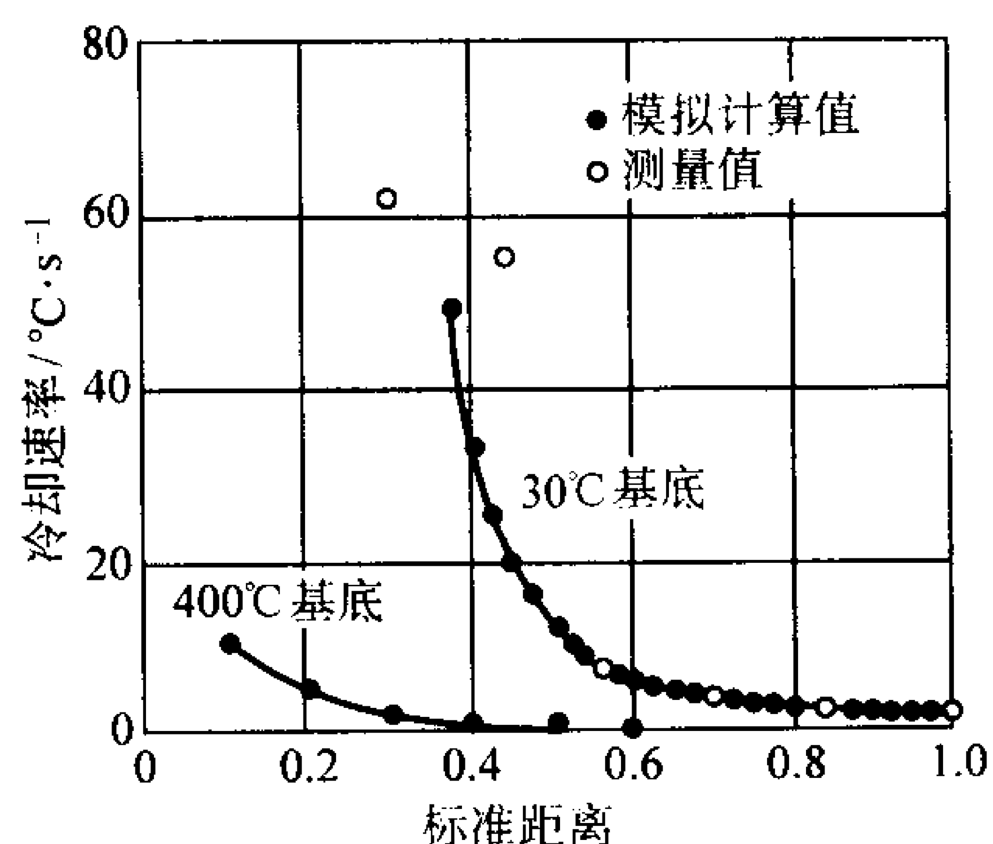


图 7.9-8　喷射成形金属激冷层冷却速率的计算值与测量值

(1) 沉积效率及影响因素

喷射成形时，大部分雾化液滴沉积的瞬间都处于半凝固状态，同时析出一些高熔点相，并以枝晶方式生长。熔滴的凝固和飞行时间只有几毫秒，按一般的枝晶生长模型，树枝晶尺寸为 1 μm。当半凝固态雾滴以 100 m/s 的速度撞击到沉积表面时，半固态的熔滴的枝晶发生断裂。这是研究喷射成形材料颗粒结构的基础。高速喷射引起的颗粒断裂过程类似于流变铸造。在流变铸造中，在高的剪切速度下，枝晶的凝固将引起树枝晶的断裂，变为玫瑰形颗粒，或在长时间的快速搅动下成为球状颗粒。流变铸造条件下，接近液态温度的低屈服应力的金属枝晶臂发生扭曲塑性变形。当枝晶壁弯曲超过 20°时产生大角度晶界，液相渗入大角度晶界引起颗粒间断裂。流变铸造铝合金的实验证明了这一点。因而，金属树枝晶的断裂原因不是脆断，而是由变形、再结晶和熔化引起的。

沉积表面的半固态金属，当搅动率下降时，其黏度快速增加，流动性快速降低。在高频高速冲击下，喷射成形材料流动性大，但在表面层以下的材料不会再受到高速液滴的撞击，这种类似液态的特征会迅速消失。对液相量较高的铝合金沉积表面进行照相，表明在高速撞击下，半固态表面的运动类似于下大雨时起的水泡。由于颗粒冲击不会深入到半固态材料的深处，所以这种类似液态的结构会迅速凝固。即使喷射成形坯件和管材高速旋转，沉积的形状通常仍能保持稳定。如果不是这样，喷射成形的过程就不能实现。

图 7.9-3 的模型可用于设计和分析一系列的实验。这个模型考虑了 3 个可控参数，用来控制沉积率及致密性这 2 个过程参数。据推测，沉积前瞬间的液相含量很可能是关键的过程参数。使用该模型对坯件和管材在较大的范围内选择过程参数沉积前瞬间的液相含量 $f_1(s)$ 进行了一系列的实验。使用图 7.9-3 的模型进行研究时，首先按照 100% 的沉积率对形状和尺寸进行预测，将这个预测的尺寸同测量尺寸相比较，估计沉积率，并将这些沉积率的值用于修改三维结构模型。这样，对模型不断修正，直到预测值同测量值相符。

图 7.9-9、图 7.9-10 显示了两组实验沉积率的测量结果与沉积前瞬间的液相含量 $f_1(s)$ 的关系。两次实验表明，得到最大沉积率的 $f_1(s)$ 在两次实验中是不同的。对 Cu-Ti 坯，最大的沉积率为 0.9 时，$f_1(s)$ 为 0.3；对 In625 管，最优的沉积率发生在 $f_1(s)$ 为 0.5 时。基底转动速度低时，离心力

减小，In625管的沉积效率增加。这是因为在高转速时，一些材料旋离基底。液相量高时沉积率减少也可用这个理由来解释。

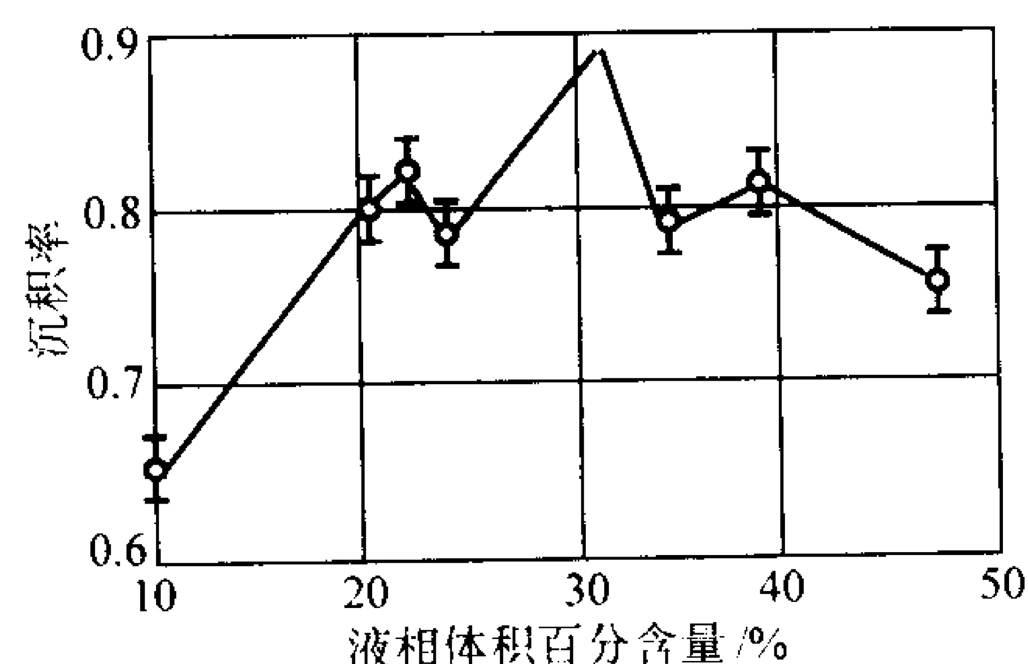


图7.9-9 喷射成形Cu-Ti合金坯沉积前瞬间液相百分率与沉积率的关系

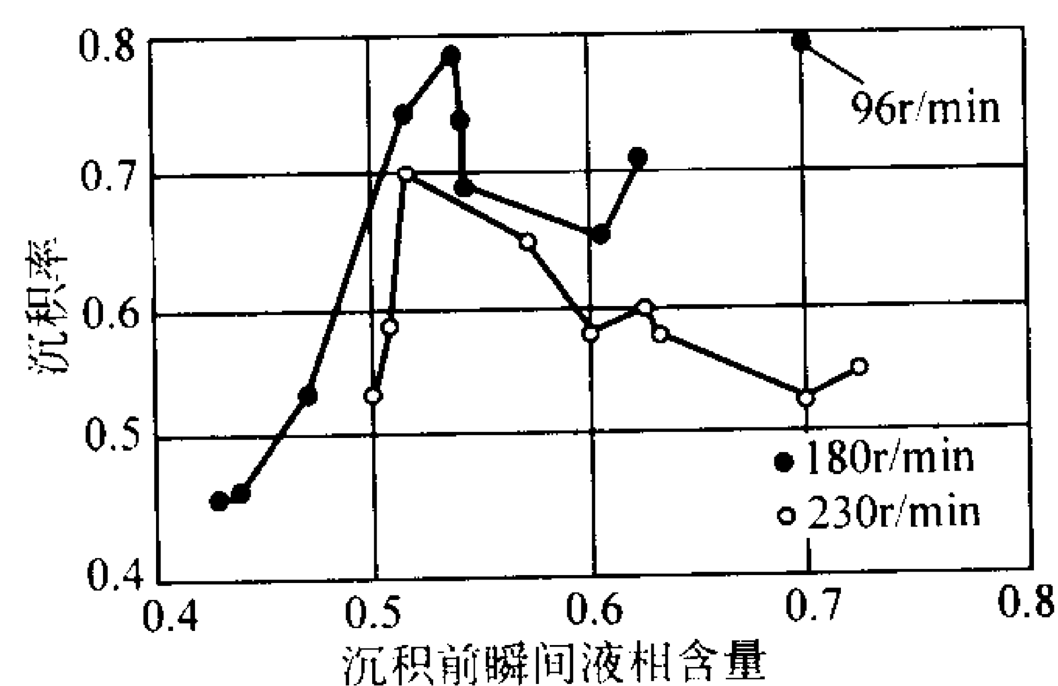


图7.9-10 两种不同转速的喷射成形In625管的沉积前液相量与沉积率的关系

(2) 致密性及影响因素

喷射成形材料中存在一定数量的孔隙，这些孔隙大小不一，形状各异，在沉积坯出现的部位也各不相同。孔隙的存在给材料的后续加工及材料的最终性能带来不利的影响。目前对喷射成形坯中孔隙的形成还没有统一的定论，比较一致的意见认为沉积坯孔隙有三种。第一种孔隙在颗粒间存在，约占材料体积的1%；第二种在沉积的冷区存在，即在基底上或在沉积物的边缘有大量的孔隙；第三种在热区存在，在此区可以发现大于沉积颗粒尺寸的球状孔隙。这三种孔隙引起的原因不同。

在沉积坯底部，由于冷却速率快，固相分率可达到100%，这就产生了互相连通的搭接式孔隙。在这种情况下，没有液相填充固相颗粒的空洞，因而没有发生真正的沉积。最近的模拟研究证明了这一点。这说明在基底上迅速得到半液态表面的重要性，也证实了冷却慢的基底对成功喷射成形的必要性。经验和研究不断证明，没有必要得到过细的颗粒，因为这将增加雾化颗粒的固相量，难以得到半液态的表面。使用绝热基底，或是预热的金属基底有利于得到半液态表面。通过切削加工，该类孔隙大部分可以消除。但在喷射沉积厚涂层时，必须使用预热的金属基底，例如在低碳钢上喷射不锈钢。

金属熔体在高速气流的冲击下雾化成弥散分布的液态雾滴过程中，气体会被颗粒卷吸而残存于沉积层中，被卷吸的气体在凝固过程中不能及时逸出，将会在沉积层中形成一种接近圆形且表面光滑的孔隙，可称为卷吸式孔隙。一般认为，卷吸式孔隙在喷射成形材料中是到处存在的，这种孔隙所占的体积在沉积材料孔隙中比例最大。高温合金没有孔隙或是热加工后孔隙消失间接证明了这个观点。高温合金的这个特点是因为氮气和高温合金中的氮化物形成元素发生反应（例如镍基合金中的铬和锆）。惰性气体（例如氩）喷射镍基合金形成的孔隙就不能够通过后续加工消除。强烈的变形能够消除孔隙，但如果气体没有同合金元素发生化合反应，在后续退火中孔隙还会出现。

粗大的球状孔隙发生在液相量较高的情况下，孔隙的尺寸大于颗粒尺寸。这些孔隙很可能是液相较多时由小孔结合形成的。热力学分析表明，孔的生长会产生更大的气体体积。

对曲率半径为几个微米的细小的分散孔，能明显降低截留气体的体积。大的气孔相对于小的气孔，界面附加压力的松弛将使在同样的截留气体体积的条件下，孔隙尺寸相对压力高时显著增加。

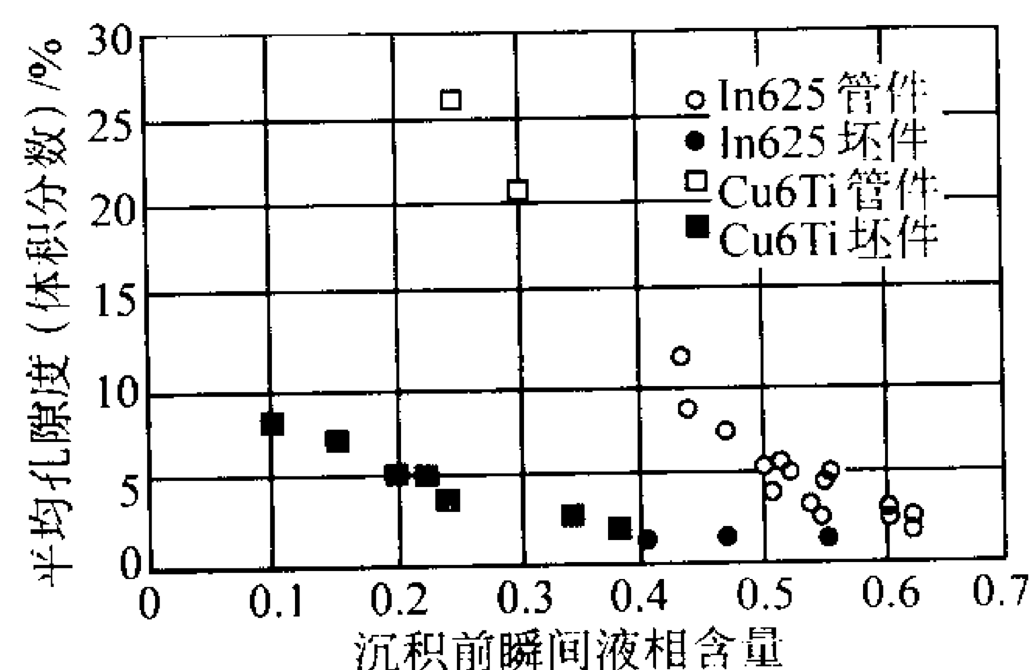


图7.9-11 Cu6Ti合金和In625合金沉积坯和管的平均孔隙度与沉积前液相量之间的关系

一系列的定量分析研究证实了高温合金In 625和Cu-Ti合金有低的孔隙度。图7.9-11表示了Cu-Ti合金坯和In625管的孔隙度与液相量的关系。可以看到随液相量增加，孔隙度下降。两种合金得到了相似的结果，但趋势不同。在$f_1(s)=0.1$时，坯的孔隙度只有8%，当$f_1(s)=0.8$时，孔隙度下降到1%。而喷射管材，当$f_1(s)=0.25$时，孔隙度高达25%，当$f_1(s)=0.6$时，孔隙度下降到3%。Lavernia和Wu分析了孔隙的数据，发现在沉积前瞬间液体含量较低的情况下，喷射成形材料的孔隙度大，孔隙度随温度增加而降低。但也有相反的报道，认为液相量高时孔隙度增加，例如铝合金以及惰性气体喷射的合金。一般认为，对于坯件，$f_1(s)=0.3$时孔隙度最小。显然，对于管材$f_1(s)$的值要高于坯件。坯和管的不同孔隙度表明，根据沉积度和孔隙度，为得到最优性能，管件的喷射热量一定要高于坯件。这两种形状的不同是由于沉积表面始终都在雾化金属锥下，如图7.9-6所示，热模型预测沉积表面液相量可迅速达到沉积前瞬间的液相量。对管形的喷射，由于旋转，沉积盘有一半时间要偏离雾化金属锥。当不处于雾化金属锥下的时候，高速气体仍然扫过沉积表面，对沉积表面有冷却作用。沉积坯表面的液相含量$f_1(d)$应小于沉积前瞬间熔滴的液相含量$f_1(s)$。这个现象表明，其控制作用的参数很可能是沉积表面的液体含量$f_1(d)$而不是沉积前瞬间的液相含量$f_1(s)$。因为喷射成形包括雾化和沉积两个过程，很可能是$f_1(d)$和$f_1(s)$的共同作用。目前，没有关于喷射成形的可靠的三维热模型。如果模型可靠，这个模型也一定既包括$f_1(d)$，也包括$f_1(s)$。沉积率和孔隙度也一定与这两个参量有关。目前的研究结果表明，将实验研究同模拟分析结合起来是相当必要的。

(3) 晶粒结构及影响因素

喷射成形材料具有快速凝固材料的微观特征，一是等轴晶结构细，二是偏析小，如图7.9-12和图7.9-13所示。熔滴－气体界面的热传导系数受熔滴尺寸和熔滴与气流间相对速度的强烈影响，因而沉积体的微观结构受熔滴沉积时的热力学和动力学状态控制。沉积坯表面在高速液滴或颗粒的撞击下，表面半液态层中的凝固生长的树枝晶可能发生断裂，使凝固组织得到细化，然后在凝固过程中发生颗粒长大。颗粒生长速率很慢，所以颗粒尺寸也很小。对于一定形状的沉积体，随喷射时液相量增加凝固时间延长。Annavarapu和

Doherty 用将铝合金 AA2014 和 Cu-Ti 合金重新加热到固液相区的方法，深入研究了喷射成形条件下树枝晶的生长，他们发现测量出的生长速率远小于所估计的树枝晶的生长速率。并且随雾滴中的固相分率的增加，生长速率下降。对其他合金颗粒生长的研究得到了类似的结果。但这个结果对高纯物不适用。高纯物随固相分率增加，生长速率增加，因为固相分率高时，扩散距离短。这一矛盾是由于喷射成形材料不纯的第二相颗粒阻碍了颗粒边界的运动。但目前这只是定性研究，需要定量研究以对沉积物各部分颗粒尺寸作出准确预测。喷射成形过程在使颗粒尺寸及结构变化的同时，也会引起微观偏析和宏观偏析降低。Biloni 和 Boettinger 对这一现象的研究作了回顾。快速凝固使微观偏析减少，并且高的固相含量使沉积物的凝固收缩减少，液体流动降低，所以也使宏观偏析减小。这些观点定性上与喷射成形实验相符。然而，定量测量宏观偏析和微观偏析的工作做得很少，这是一个需要继续研究的领域。

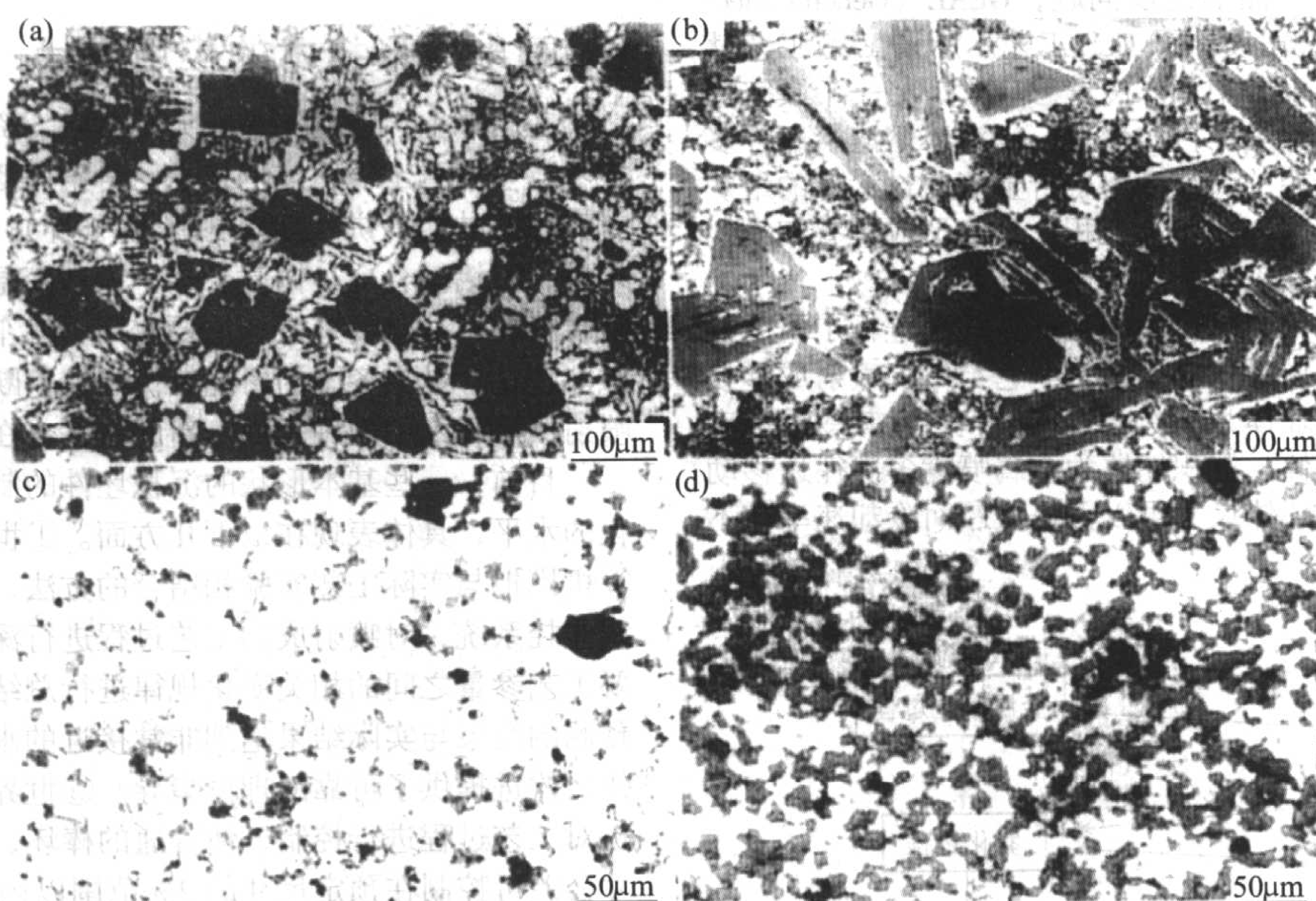


图 7.8-12　过共晶高硅铝合金显微组织

(a) Al-20%Si（普通铸造）；(b) Al-30%Si（普通铸造）；(c) Al-20%Si（喷射成形）；(d) Al-30%Si（喷射成形）

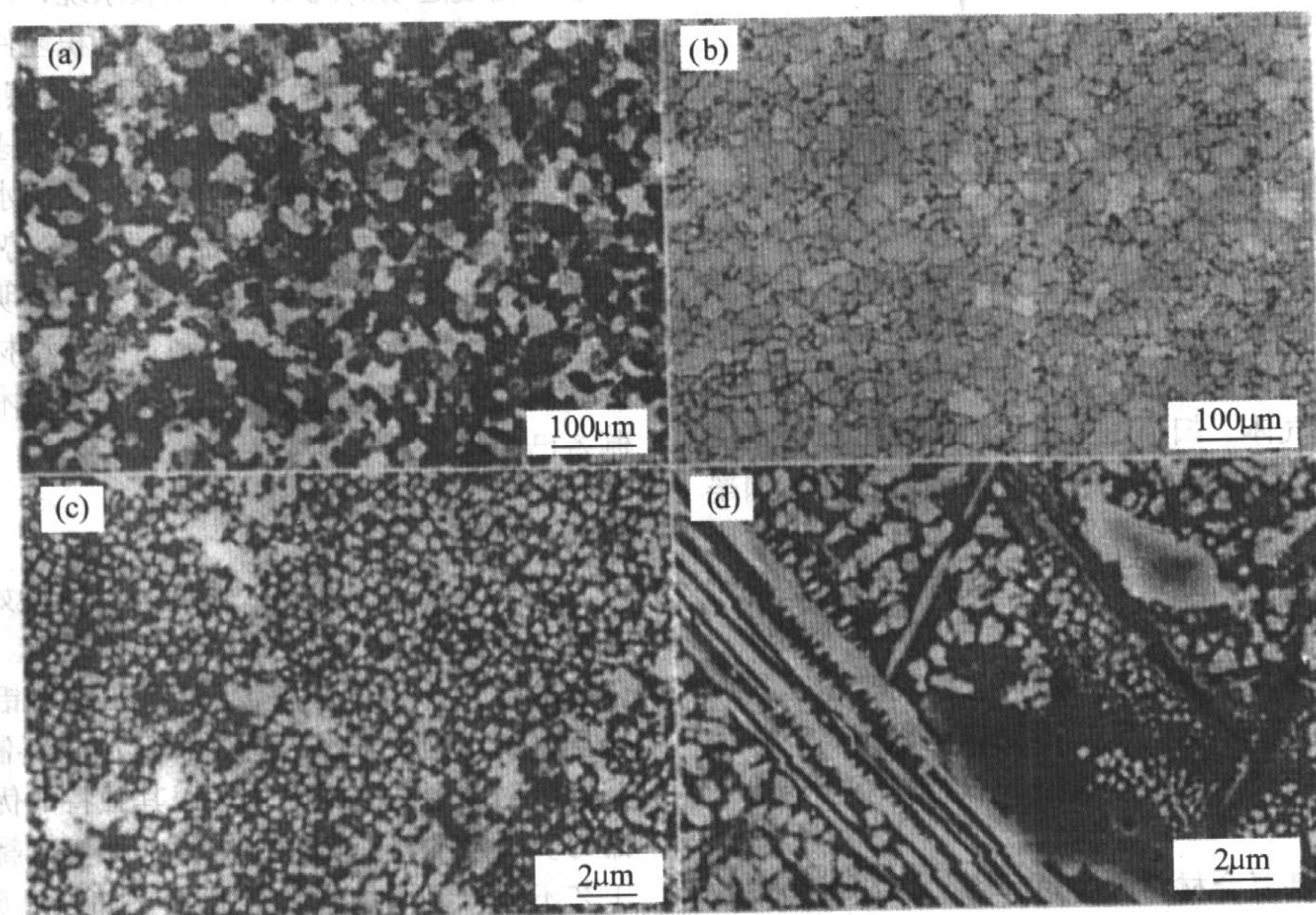


图 7.8-13　喷射成形高温合金的显微组织

(a) 喷射成形 K417 光学显微组织；(b) 喷射成形 GH742 光学显微组织；(c) 喷射成形 GH742 SEM 照片；(d) 普通铸造 GH742 SEM 照片

7　喷射成形的设备及工艺

喷射成形技术包括金属熔化、雾化和沉积 3 个主要工艺过程。喷射成形的设备相应包括熔化机构、雾化机构、沉积运动机构。此外，还应包括真空系统、供气系统、粉末收集系统、冷却系统、控制系统等设备。喷射成形的关键部位是气体雾化喷嘴和沉积雾化颗粒的沉积基底及控制基底运动的机械部分。

喷射成形的过程如图 7.9-14 所示。过程是在密闭的沉积室中进行。首先将金属熔化成有一定过热度的液态金属，然后进行气体雾化，用高速惰性气体冲击金属液流，使之分散，雾化成熔滴颗粒。在喷射过程中，金属液滴与气体发生

强烈的热交换，迅速冷却，随即直接沉积在具有一定形状的预坯上，从而获得致密的大块金属实体。把各种参数通过建立一定的模型联系起来（图7.9-3）。通过控制各个工艺流程中的参数，达到对沉积前瞬间熔滴的液相含量和速度以及沉积表面适当厚度的半凝固液层的控制，以获得不同形状、组织和性能的沉积体坯体。通过对喷射成形理论模型的描述，有助于对整个喷射成形过程中主要影响参数的掌握，指导喷射成形工艺的制定。

为解决喷射成形产品的纯度问题，GEAE（General Electric Aircraft Engines）公司设计了ECS工艺。所谓ECS工艺就是在原有的喷射成形设备中加入冷壁感应管，将一个真空感应熔化电极在熔渣精炼炉中再次熔化，以液体熔渣溶解许多陶瓷杂质。随后，受控的高纯度熔融合金流通过水冷的熔炉导流到喷嘴上，经雾化－喷射－沉积，最终形成具有细小均匀和微晶组织的不易断裂的优质预成形坯。

陈振华等人在雾化器的设计和运动方式上进行了研究并加以创新，发明了多层喷射成形技术。它与传统喷射成形技术的区别在于：沉积坯体为多次合成构成，因此其冷凝速率高于传统喷射成形坯体；沉积坯体为金属喷嘴多次往返移动喷射成形而成；管状坯体尺寸可以做得很厚而冷却速率却不受影响。

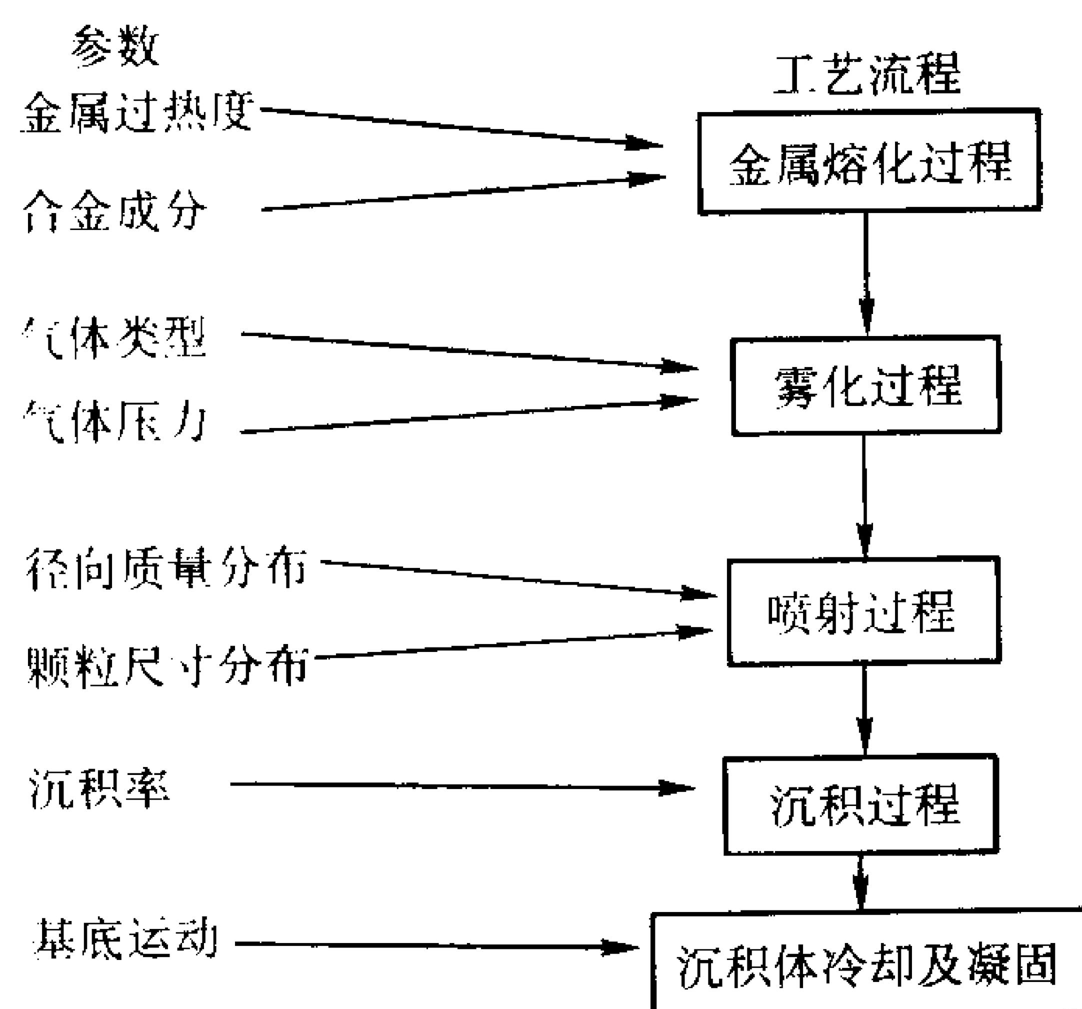


图7.9-14 喷射成形工艺过程

气体扫描工艺也是对喷射成形工艺的一种改进，它是通过气体扫描喷射装置来实现的。扫描喷嘴为双侧双排气孔，当一侧水平气孔喷出扫描气体时，另一侧下方气孔同时以一定角度向斜下方喷出气体。扫描压力是影响雾化锥扫描宽度的主要因素，压力越大，宽度越大。而气体喷射扫描的频率是由板坯的宽度尺寸决定的，板坯宽度越大，其扫描速度应越快，以保证沉积板坯表面金属熔膜的连续性，并使沉积时物质流中的液相比例越高，使沉积板坯的组织不一致分层，且具有较高的密度。徐映坤等人利用超声单喷嘴雾化工艺加气体扫描工艺喷射，采用适当的雾化压力和沉积距离，并经过轧制获得了表面状态及组织结构良好的双金属复合铝锡－钢板。

在喷射成形金属基复合材料制备过程中，存在增强颗粒分布不匀和颗粒利用率较低的问题。杨滨等人提出将增强相的生成置于熔化室合金熔体中完成，而不在现行通常的雾化室中生成，很好地解决颗粒在基体中弥散分布的问题，成功地开发出了一种熔铸－原位反应喷射成形新技术。该技术的突出优点是：颗粒在熔体内部原位反应生成，不存在颗粒损失问题，材料制备成本降低；颗粒在基体中分布均匀；可沿用现行喷射成形制备金属材料的各项工艺参数，设备无需作任何改动。利用熔铸－原位反应技术制备的TiC/Al-20Si-5Fe复合材料熔体的过程参见有关文献。从合金的扫描电子显微镜图像可以看出，复合材料中TiC颗粒分布均匀，初晶Si相平均尺寸小于2 μm。尤其令人感兴趣的是，在TiC/Al-20Si-5Fe合金相内生成有质量分数为5%以上的TiC颗粒，可以完全消除脆性针状的金属间化合物相，提高复合材料的力学性能。现行设备喷射成形TiC/Al-20Si-5Fe合金，其微观组织中的Al-Si-Fe三元金属间化合物常呈针状，这些针状金属间化合物恶化了合金的力学性能。

8 喷射成形技术的应用现状

在国际上，近几年来有大量文献、资料报道了喷射成形技术，可以看出喷射成形技术已得到广泛的应用。从形状上看产品的种类有饼（盘）、棒、管（环）、板等；从合金种类来看，有铝基合金、铜基合金、镍基高温合金、铁基合金及复合材料；从市场来看，主要应用于汽车、电子、航空等领域。现在，世界各国的研究者仍然在不断开发新产品，拓展喷射成形技术的应用领域，新的设备也在不断地制造出来。

目前，一些基本形状的沉积坯件的制备技术已达到产业化的水平，具体表现在以下几方面。①世界各国普遍采用计算机模拟与实际工艺实验相结合的方法，结合一些新型的在线监控系统，对喷射成形工艺过程进行深入研究，对一些重要工艺参量之间的相关变化规律进行总结，从而使目前模拟预测的结果与实际结果达到非常接近的水平，为实际工艺操作与改进提供了可靠的理论指导。②世界各国普遍采用计算机对工艺过程进行控制，使普通的棒坯、管坯、板坯等的尺寸公差可控制在预定尺寸的2%范围以内。与传统RS/PM工艺相比，充分发挥了一次近终形成形的优势，大大减少了后续加工的工作量。如果采用新型的模糊逻辑控制、同时配以可多自由度运动的沉积坯件接收系统，还可制备诸如变直径管件、弯管等异型沉积坯件。③沉积坯件的实收率已明显提高。在生产大直径棒坯时，沉积坯件实收率最高可达90%以上，而过喷粉末可作为副产品出售，基本上无材料浪费，材料制备成本已达到民用市场可接受的水平。④用喷射成形工艺制备的沉积材料呈多品种发展趋势，性能与传统的铸造、粉末冶金工艺所制备的材料相比有明显提高，且开发出一些传统工艺所不能或难以制备的新型材料。⑤设备的总体设计制造技术已基本定型，一些关键技术硬件、耐火材料的制备已趋稳定。

8.1 铝基合金

铝合金具有密度低、强度高、韧性好和耐腐蚀等优点，在航空航天工业中被广泛用作结构材料。但是传统的铸锭冶金技术已经无法满足航空、航天工业对铝合金在使用性能方面日益增长的要求，于是各种新型材料制备技术相继出现。其中喷射成形快速凝固技术以其独特的优点显示出旺盛的生命力。大量的研究表明，作为一种快速凝固技术，喷射成形工艺不但可以增加合金化元素（如过渡族元素Fe、Ni、Co、Zr、Mn和稀土元素等）在铝中的固溶度、细化组织、消除粗大的第二相质点和减轻偏析，而且还可克服粉末冶金工艺制取铝合金工序存在的复杂且氧化严重等缺点。目前采用喷射成形技术进行铝合金方面的研究工作主要集中在高强铝合金系（7000系、2000系），高比强、高比模量Al-Li合金系，耐热高强Al-Fe合金系铝基复合材料等等。

高强铝合金（7000系、2000系）以其优异的综合性能在商用飞机上的使用量已经达到飞机结构重量的80%以上，

因此得到国内外航空工业界的普遍重视。但是传统的材料制备工艺，已经无法满足现代航空航天技术对高强铝合金性能的使用要求。喷射成形制造的2000系和7000系铝合金，颗粒尺寸细小，相分布得到改善，喷射成形产品的抗破坏能力增强。特别是对含铁金属间化合物和过渡元素分布敏感的金属，其改善效果更好，使塑性、冲击韧性和疲劳抗力得以增加。

通过喷射成形调整合金成分可进一步增强7000系列铝合金的强度。例如，通过增加铝和镁的含量达到700～800 MPa的强度。并且这种成分的合金在同样的韧性条件下，强度得到30%的提高。因而这种新合金有替代7075和7050挤压和7050锻造的趋势。在T6热处理条件下，这种合金的断裂韧度为27～32 $MPa\cdot m^{1/2}$。相对于7 075，其疲劳抗力相应提高。

1997年，德国的PEAK公司开始利用3台带有接收器垂直下降装置的喷射成形设备，批量生产最大尺寸达ϕ300 mm×2 500 mm的过共晶Al-Si合金棒坯，日产12～16根，年产量目前已达3 000 t。这种过共晶Al-Si合金棒坯经过多道后续热加工后，被制成轿车发动机气缸内衬套（为德国Dailmer-Benz公司生产的号称世界上最先进的V6和V8轿车发动机中的标准部件产品）。由于该合金产量目前还不能满足Dailmer-Benz公司需求，PEAK公司除筹建一条全新的喷射成形生产线外，目前还联合英国Osprey公司共同生产这种过共晶Al-Si合金棒坯，年产量达400 t。1995年，日本Sumitomo Light Metals公司开始利用一台带有接收器垂直下降装置的喷射成形设备，生产最大尺寸达ϕ250 mm×1 400 mm的过共晶Al-Si合金棒坯，年产量目前已达1 000 t，主要供给日本Mazda公司制造轿车发动机中的一些关键部件使用，其中一个主要产品为mazda EUNOS800型轿车中Miller循环发动机中的叶片。

8.2　钢铁

（1）高速钢材料及制品

以丹麦Danish Steel Works公司为代表的企业，进行了喷射成形高速钢材料的研究，并且开发了用这些材料加工成的各种制品。喷射成形技术产品的优势在于，与传统RS/PM产品相比有较低的成本。该公司从1997年开始利用1台带有接收器水平运动装置的喷射成形设备，生产ϕ400 mm×1 000 mm、重达1 t左右的D2工具钢和T15高速钢棒坯，目前单班生产年产量已达2 000 t。由于采用这种工艺生产的工具钢、高速钢材料与传统铸造冶金、粉末冶金工艺相比，各项性能指标均有明显提高，被制成多种产品进入市场后受到广泛欢迎。该公司1999年已决定将上述材料由目前每天的单班生产改为3班生产，这样，年产量就可达到6 000 t。另外还将筹建1台全新的喷射成形生产设备，以期进一步扩大该类产品在欧洲的市场份额。但这种产品在欧洲市场上面临着来自传统RS/PM材料及制品的激烈竞争。传统RS/PM产品的优势在于拥有较完善的行业技术标准、质量检测体系及庞大的用户网络。国内与欧洲相比，大部分高速钢材料仍采用传统铸造法生产，高性能的RS/PM材料及制品尚未形成市场主流，因此为喷射成形高速钢材料及其制品的发展提供了一个相对宽松的环境。

（2）轧辊

1993年以日本Sumitomo Heavy Industry公司首次应用1台带有沉积器水平往复运动装置的喷射成形设备生产高铬铸铁、高碳高速钢轧辊辊套和高速钢/碳钢复合轧辊。与传统的轧辊相比，喷射成形制得的轧辊晶粒细小、无宏观偏析、组织均匀，从而改善了合金的抗热疲劳性能，轧辊的使用寿命得到很大的提高（为铸造轧辊的3～50倍）。良好的费效比使该类产品在市场竞争中占有明显优势。但是，在开发该类产品的过程中，技术上仍存在不容忽视的困难，迄今为止，除日本外还没有其他国家能制造出同类产品便是一个很好的例证。英国Forged Rolls公司、Osprey公司和Sheffield大学目前正在进行一项联合计划，通过将芯棒预热并采用多喷嘴和其他特殊技术，将轧辊合金直接复合到芯棒上，已生产出0.8G－3Cr、0.8C－5Cr冷轧辊和17铬铁－高速钢热轧辊的窄带复合轧辊。

（3）不锈钢管和复合管

瑞典Sandvik Steel公司从1991年开始在世界上首先应用1台带有水平运动管坯沉积装置的喷射成形设备，开发生产不锈钢管和复合钢管。该公司生产的典型产品Sanicro65镍基合金复合钢管是在普通碳钢或Cr、Mo低合金钢芯材和管材上喷射沉积一层Sanicro65合金而制成的。这种工艺成功解决了垃圾焚化炉烟气中Cl离子对管道的严重腐蚀问题，其使用寿命大大高于无涂层的高抗腐蚀合金和经热喷涂的管材，而且十分经济，主要应用在欧洲的一些垃圾处理焚烧场废物焚烧炉中水冷壁和过热器蒸汽管道。

（4）大直径特殊钢钢坯

为评估喷射成形技术在工业化生产钢坯方面的可行性，由欧洲4个公司合作进行了1项研究。该研究计划目标是生产直径达ϕ400 mm，重达1.2 t的钢锭。为了提高沉积收得率，采用双雾化喷嘴，分别制备了8种合金，其中大量工作集中在D2（1.5%C，13%Cr，1%Mo，1%V）冷加工工具钢上。对所有材料进行评估的结果表明，喷射成形可以提供相当于或优于重熔材料的组织，并且其坯料性能与粉末冶金产品性能相近。坯料的可锻性明显提高，易于加工成最终产品。

8.3　铜合金

德国Weiland公司和瑞士Swiss Metall Boillat公司从1991年开始进行喷射成形铜合金产品的开发。两个公司利用共同拥有的1台带有沉积器垂直下降装置的喷射成形设备，生产多种铜合金棒坯，其最大尺寸可达ϕ300 mm×2 000 mm。产品主要应用于弹簧、连接器和电触头。

Cu15Ni8Sn合金与铜铍合金相比主要是切削加工性差，在喷射成形过程中添加适当的元素，可获得良好的切削加工性能。这种合金可以取代昂贵的铍青铜Cu-2B-Pb合金，用于制造连接器和弹簧。

采用喷射成形工艺制备的高锡含量青铜合金，锡的含量可以高达14%。这种合金集高强度、耐摩擦、高电导率和好的冷热加工性能于一身，其冷变形后还具有弹性模量低、流变性能高的特性，这种综合特性使该合金可用来制造弹簧。

CuCrZr合金是典型的焊接电极合金。喷射成形CuCrZr合金，改善了电极的性能，提高了其使用寿命。传统的合金电极会在热镀锌钢板表面形成Cu-Zn层，使得电极的工作寿命大大下降。喷射成形过程中添加Al_2O_3粒子可以减轻这种作用。

采用喷射成形技术制备的Cu-Cr-Zr-Mg合金，通过对合金进行形变热处理之后的维氏硬度、拉伸断裂行为和室温导电性的研究表明，合金的强度和导电性的综合性能良好。

8.4 高温合金

(1) 宇航环形件

高温合金喷射成形宇航环形件应用的产业化所经历的时间最短，Howmet公司从引进Osprey容量250 kg半生产型设备到产业化仅用了10余年。其原因主要是：①应用对以涡轮发动机机匣之类典型零件为主，其工作处于静止状态，主要承受应力水平较低的静载荷和热负荷，对于冶金质量和组织性能的要求相对容易达到，鉴定认证周期较短。②选择适用的合金为几种长期普遍使用的中等强度涡轮盘合金，如IN718、Waspaloy等，虽然这些合金也是复杂合金化的，但Al + Ti的含量较低，γ′相的体积分数约为30%。零件生产的变形处理工艺及与组织性能的关系均有系统充分的研究。在常规工艺生产的合金中（特别是大尺寸锭型）存在的严重偏析、变形塑性恶化以及晶粒控制等问题，在喷射成形的合金中比较容易解决。③产业化应用的主要竞争对手是常规工艺生产的材料。环形件生产是一种多工序的复杂过程，且成品材料收得率低。喷射成形直接从液体金属雾化沉积接近零件实际形状的环形坯，工序大大简化，费用降低约30%。

Howmet公司超越了小型坯的实验研究阶段，利用喷射成形技术积累的经验和成果，直接引进成熟的Osprey装置和技术。集中力量于零件最终成形工艺的研究开发和冶金质量以及组织性能的控制，确定环形坯直接热等静压投入使用和热等静压再经环形轧制后使用两种工艺路线，大大缩短了研制周期，从而能以高的技术起点加速产业化的发展。Howmet公司已经制成不同型号发动机的环形件多种，环形件最大尺寸为ϕ850 mm×500 mm，有的已进行使用试验。为了满足市场需要，Howmet与P&W发动机公司合资成立了喷射成形国际公司，把原装置容量扩大到400 kg，同时新建了1台3 t容量的环形坯专用雾化沉积装置。最大能够提供ϕ1 500 mm的环形沉积坯，年产量可达500 t。

(2) 航空、航天涡轮盘

喷射成形高温合金用于航空发动机涡轮盘，是喷射成形技术产业化应用中少数技术要求高、难度大的应用实例之一。高性能发动机的涡轮盘，均由复杂合金化的高强度镍基合金制备。由于严重的成分偏析和热加工性能恶化，使采用常规的变形手段无法加工成形。20世纪70年代美国GE和P&W发动机公司投巨资大力发展粉末高温合金技术，采用氩气雾化快速凝固工艺，把合金元素的偏析限制在单个粉末颗粒以内。不同的粉末固化方法如热等静压、超塑性等温锻造等近终成形工艺，可节约大量贵重金属。针对粉末冶金工艺特别对合金成分进行微量调整，其性能优于一般的变形合金，能满足高性能发动机的需要，把涡轮盘制造技术大大推进一步。但1980年热等静压粉末高温合金涡轮盘破坏引发的飞行事故，对高温合金的发展产生了深远影响。20多年来，美国政府、空军和发动机公司投入大量资金坚持不懈地以提高盘件使用的安全、可靠性为中心，对粉末涡轮盘技术进行全面的改进，进一步严格并完善了生产技术体系、质量保证和检验体系，促进粉末涡轮盘逐步走向成熟。即使如此，喷射成形涡轮盘的研制已成为今后发展的方向，其原因在于，有充分的理由相信，它完全有可能以较低的费用制造出性能、质量与粉末盘相当的喷射成形涡轮盘。GE公司抓住影响合金可靠使用的纯洁度这个关键问题，从电渣重熔和水冷导流管相结合的方案入手加以解决。GE与Osprey、ALD合作，于1995年建成半工业性涡轮盘柱形坯专用的雾化沉积装置，获得了高纯洁度的液体金属流。用电子束纽扣锭熔炼方法（EBBM）对沉积坯进行纯洁度检验为零夹杂，优于经真空感应+电渣重熔+真空自耗3次熔炼的变形涡轮盘。据称，生产型装置的建设也在筹划中。形成喷射成形涡轮盘生产能力，只需要专用喷射成形装置的建设，而不需要另外投资，因此研制开发的主要精力可集中于优化工艺以制备优质的沉积坯和优化零件制造工艺以制造出合格的零件。

(3) 其他

柱形坯适于用除少数高性能涡轮盘合金和板材合金以外的众多牌号的变形高温合金制造。但这些原材料昂贵，技术要求高，生产工艺复杂。采用喷射成形可以消除偏析等冶金缺陷，取消长时间高温扩散退火。铸锭晶粒结构细化，热变形能力改善，扩大了热加工工艺的操作窗口，有利于对组织性能的更好控制。随着大尺寸柱形坯沉积装置和工艺的优化，坯件整体致密度、表面质量提高，柱形坯形状、尺寸控制精度和收得率提高。变形高温合金热轧棒材在性能和价格上，比常规工艺生产的合金更具竞争力。目前Osprey公司使用半生产型装置能够生产直径为ϕ400 mm×1 000 mm的锭坯，重量可达1 t。Special Melted Products公司在1996年内安装了1台大型专用装置，生产高温合金柱形坯，尺寸为ϕ600 mm×2 500 mm。一班生产，年产量可达2 000 t。

8.5 金属基复合材料

用喷射成形技术制备的复合材料可分为两类：金属颗粒增强型复合材料和双金属复合材料。

(1) 金属颗粒增强型复合材料

此种复合材料的性能比原基体合金性能有明显提高，例如，利用喷射成形方法获得的以20%碳化硅颗粒增强的6061铝合金，其强度从原合金的310 MPa提高到496 MPa，模量则从68 GPa增至103 GPa，但断裂伸长率却从原来的12%降至5.5%；此外，耐磨性、尺寸稳定性、耐热性也比原合金有很大改善。该种复合材料已经在超大规模集成电路基板、各种结构型材和耐磨部件方面获得满意使用效果。制备这种材料的另外一种方法是粉末冶金法，即将颗粒与粉状基体混合，经过球磨机机械混合、烧结、压制、再烧结、挤压、轧制或拉伸、锻造等工序。但由于成本较高而限制了发展。

(2) 双金属复合材料

根据冶金学原理，两种金属材料的结合应当在非氧化条件下进行，性能越接近，结合状态越好。双金属复合材料的成形方法最普通的是金属压力加工的方法，通过大变形轧制或拉伸，将两种金属结合层的晶粒相互嵌入，再经热处理来使原子扩散，达到紧密结合的目的。这要求两种金属都具有一定的加工变形的塑性，比较接近的再结晶温度、强度和伸长率及表面硬度。通过控制热处理温度和保温时间来控制原子扩散层的厚度，可以获得结合良好的复合材料。其次是喷射成形的方法，即将一种金属雾化后，通过控制过程参数，沉积到另外一种金属的表面，直接获得规定厚度要求的双金属复合材料。这种方法是制备双金属复合材料的新技术，已获得越来越广泛的实际应用，它可以制备一些不能通过压力加工方法获得的形状复杂、难以加工的金属复合材料，例如装甲板、轧辊、轴承环等。徐映坤等人利用喷射成形工艺制备了铝锡－钢双金属复合板，分析结果表明，在雾化压力0.8～1.0 MPa，沉积距离300 mm时，采用气动扫描辅助喷嘴，并在200℃预热基板，可得到最佳效果的双金属板材。根据GB/T 8896－1988中规定的黏结牢度检验标准，当铝合金

层大于10 mm厚度时，剥离长度不应大于12 mm，而检验的结果剥离长度平均在5 mm左右，符合国标要求。可以预计，这种方法为开发新型的复合材料提供了新的途径，将越来越显示其重要性，有极大的应用前景。

8.6　锌合金

铸造ZA27合金在许多工业场合被用作传统铸造巴氏合金和其他系列铜合金的替代材料。采用铸造ZA27合金制造的滑动轴承在一些钢铁生产设备上使用时，在润滑油供给临时中断状态下工作时有良好的耐磨性能，但由于铸造ZA27合金的屈服强度与传统铸造巴氏合金相比并未提高，因此在重载荷工况下，采用铸造ZA27合金制造的滑动轴承与传统铸造巴氏合金滑动轴承相比，使用寿命提高幅度不明显；另外在铸造生产过程中容易产生重力偏析缺陷，从而影响最终使用性能。张永安等人采用喷射成形工艺生产的Zn-27Al-1Cu合金具有非常细小的显微组织，经热挤压成形后，具有比传统铸造ZA27合金更高的力学性能和耐磨性能。Zn-27Al-Cu合金滑动轴承的综合成本比传统铸造ZA27合金提高110%，略低于传统铸造巴氏合金，但其使用寿命却比传统铸造ZA27合金提高150%以上，比传统巴氏合金提高了近180%，有利于钢铁生产企业减少设备维修及零部件更换时间，提高生产效率，同时降低总的设备零部件采购资金消耗，可形成最佳的性价比。

喷射成形技术经过30几年的发展，作为一种先进的金属成形工艺在世界范围内得到了认可。在某些方面已取代了传统铸造工艺和传统的粉末冶金工艺，进入了工业化生产的应用阶段。现在，随着喷射成形技术机理和工艺研究的不断深入，以及喷射成形技术设备的不断完善，其工业化应用进程正在不断加快，已显示出强大的生命力。预计，喷射成形技术不久将从一种新型的金属成形工艺，跻身于材料制备常规方法的行列。

编写：沈军（哈尔滨工业大学）

第 10 章　金属粉末的直接应用

1　金属粉末在材料连接中的应用

1.1　金属粉末在电弧焊中的应用

金属粉末在电弧焊中被广泛用作焊条药皮（手工电弧焊）和药芯焊丝药芯（药芯焊丝电弧焊）的添加剂、埋弧焊熔敷材料等。

焊条由焊芯和药皮组成。手工电弧焊时焊芯成分一般与母材相同或相近，主要用做电极和填充金属；焊条药皮主要由矿物粉末（硅酸盐矿、碳酸盐矿、金属矿及萤石矿等）、金属粉末（各种铁合金粉、铝粉、铬粉、锰粉等）、有机物（淀粉、糊精、纤维素等）和化工制品（水玻璃、钛白粉等）等组成，其作用主要包括以下几方面（表 7.10-1）。

表 7.10-1　常用焊条药皮的组分和作用

药皮原材料名称	基本组成	主要作用									
		稳弧	造渣	造气	脱氧	合金	稀渣	粘结	增塑	氧化	增氢
钛铁矿	$FeO\cdot TiO_2$	○	○				○			○	
金红石	TiO_2	○	○				○				
赤铁矿	Fe_2O_3	○	○							○	
锰矿	MnO_2	○	○				○			○	
大理石	$CaCO_3$	○	○	○						○	
菱苦土	$MgCO_3$	○	○	○						○	
白云石	$CaCO_3$、$MgCO_3$	○	○	○						○	
石英砂	SiO_2		○								
长石	$SiO_2\cdot Al_2O_3\cdot K_2O$	○	○				○				
高岭土	$SiO_2\cdot Al_2O_3\cdot 2H_2O$		○						○		○
白泥	$SiO_2\cdot Al_2O_3\cdot H_2O$		○						○		○
云母	$SiO_2\cdot Al_2O_3\cdot K_2O\cdot H_2O$	○	○						○		○
花岗石	长石、石英、云母	○	○						○		○
萤石	CaF_2		○				○				
磷酸钾	K_2CO_3（H_2O）	○							○		○
纯碱	Na_2CO_3（H_2O）	○							○		○
木粉	C、O、H			○					○		○
淀粉	C、O、H			○					○		○
钠水玻璃	$Na_2O\cdot SiO_2\cdot H_2O$	○	○					○			○
钾水玻璃	$K_2O\cdot SiO_2\cdot H_2O$	○	○					○			○
铝粉	Al				○						
合金	锰、硅、钛、铬、钼等的铁合金				○	○					
纯金属	金属锰、金属铬等				○	○					
钛白粉	TiO_2	○	○				○		○		

1）保护作用　药皮在焊接温度下熔化或分解后产生气体和熔渣，隔绝空气，防止熔滴和熔池金属与空气接触；熔渣凝固后形成的渣壳覆盖在焊缝表面，防止液态熔池和焊缝的高温金属被氧化，还可以减缓焊缝金属的冷却速率。

2）冶金处理　通过脱氧、脱硫、脱磷、去氢、合金化、变质处理等改善焊缝的组织结构和力学性能。

3）改善工艺性能　通过造气、造渣，提高电弧稳定性、减少飞溅，控制熔滴过度行为、改善焊缝成形。

焊条药皮中金属粉末的作用主要是冶金处理（脱氧、脱硫、脱磷、去氢、合金化、变质剂等）和增加熔敷率，常用的金属粉末包括铁合金粉（硅铁、钛铁、铬铁、硼铁、锰铁、钒铁、铌铁等）、铁粉、铝粉、镍粉、铬粉、钼粉、钨粉等，如表 7.10-2。焊条药皮常用粉末的粒度见表 7.10-3。

表 7.10-2　焊条药皮常用金属粉末的成分和作用

名　称	牌　号	化学成分（质量分数）/%	在焊条药皮中的作用
低碳锰铁	Mn0（锰 0）	Mn≥80；C≤0.5；Si≤2.0；P≤0.3；S≤0.03	脱氧剂；合金剂
中碳锰铁	Mn1（锰 1）	Mn≥78；C≤1.0；Si≤2.0；P≤0.3；S≤0.03	脱氧剂；合金剂 能降低热裂纹倾向
	Mn2（锰 2）	Mn≥75；C≤1.5；Si≤2.5；P≤0.3；S≤0.03	
高碳锰铁	Mn3（锰 3）	Mn≥78；C≤7.0；Si≤2.5；S≤0.03；P≤0.33	脱氧剂；合金剂
高炉锰铁	Mn7（锰 7）	Mn≥75；C≤7.0；Si≤2.0；P≤0.6；S≤0.03	—
硅铁	Si45（硅 45）	Si≥40～47；Mn≤0.8；Cr≤0.5；P≤0.05；S≤0.04	脱氧剂；合金剂 不宜用 Si75，因其会使涂料变质
钛铁	Ti25（钛 25）	Ti≥25；Al/Ti≤0.25；Si/Ti≤0.18；C≤0.10；P≤0.05；S≤0.05；Ca≤3.0	主要用作脱氧剂；极少用于合金化
	Ti231（钛 231）	Ti≥23；Al/Ti≤0.27；Si/Ti≤0.2；C≤0.15；P≤0.08；S≤0.05	
铬铁	Cr4（铬 4）	Cr≥5；C4.1～6.5；Si≤3.0；P≤0.07；S≤0.04	主要是合金剂；有时也起脱氧作用；不宜用低碳铬铁，因其破碎困难
	Cr5（铬 5）	Cr≥50；C6.6～9.0；Si≤3.0；P≤0.07；S≤0.07	
钼铁	Mo551（钼 551）	Mo≥55；Si≤1.2；S≤0.1；P≤0.10；C≤0.20；Cu≤0.8；Sb≤0.05；Sn≤0.06	合金剂；细化晶粒；降低焊缝形成热裂纹的倾向
	Mo552（钼 552）	Mo≥55；Si≤1.5；S≤0.15；P≤0.10；C≤0.25；Cu≤1.5；Sb≤0.08；Sn≤0.08	
钒铁	V351（钒 351）	V≥35；C≤0.75；Si≤2.0；P≤0.10；S≤0.10；Al≤1.0；As≤0.05	合金剂
	V352（钒 352）	V≥35；C≤0.75；Si≤2.0；P≤0.20；S≤0.10；Al≤1.5；As≤0.05	
钨铁	W701（钨 701）	W≥70；Mn≤0.2；Cu≤0.15；S≤0.08；P≤0.04；C≤0.2；Si≤0.5	合金剂
	W702（钨 702）	W≥70；Mn≤0.4；Cu≤0.2；S≤0.15；P≤0.05	
铌铁	铌铁 50%级	Nb≥50；C≤0.12；Si≤10；Al≤70；S≤0.03；P≤0.27	合金剂
硼铁	B51（硼 51）	B≥5；Si/B≤2.0；Al/B≤1.0；C≤0.1；S≤0.01	
	B52（硼 52）	B≥5；Si/B≤4.0；Al/B≤1.0；C≤0.1；S≤0.01	
铝铁	—	Al≥50；C≤0.1；S≤0.04；P≤0.04	脱氧剂
铁粉	—	C 约 0.24；S 约 0.07；P 约 0.033；余量滩铁	加在铁粉高效率焊条中
	—	C 约 0.04；S 约 0.027；P 约 0.05%；余量为铁	
钼粉	—	Mo99.7～99.8	加在不锈钢焊条中，降低热裂纹倾向
金属锰	JMn00（金属锰 00）	Mn≥99.9	脱氧剂及合金剂
	JMn0（金属锰 0）	Mn≥99.7；C＜0.10	
	JMn1（金属锰 1）	Mn≥95；C＜0.10	
金属铬	JCr1（金属铬 1）	Cr≥98；C＜0.03	合金剂
	JCr2（金属铬 2）	Cr≥97.5；C＜0.05	
	JCr3（金属铬 3）	Cr≥96.6；C＜0.06	
铝粉	—	Al＞95；Fe＜1.2；Cu＋Zn＜0.6；Si＜1.5；水份≤0.2	脱氧剂
碳化铬	Cr_3C_2	Cr 约 87；C 约 13	合金剂
碳化硼	B_4C		合金剂
硼化铬	—	Cr 约 87；B 约 11	合金剂

表 7.10-3 焊条药皮常用粉末的粒度

名 称	规定的筛目数	名 称	规定的筛目数
钛铁矿	60~75	花岗石	100~125
金红石	60	白泥	120~200
赤铁矿	75~80	钛白粉	140
锰矿	60~75	石墨	75
大理石	100~125	锰铁	60~75
白云石	100~125	钛铁	60~75
菱镁矿	100~125	钼铁	60~75
长石	100~125	钒铁	60~75
萤石	100~125	钨铁	60~75
石英砂	100~125	铬铁	60~75

药芯焊丝主要用于气体保护药芯焊丝电弧焊。气体保护药芯焊丝电弧焊的原理与普通熔化极气体保护焊基本一样，区别在于所用焊丝内部装有焊剂，如图 7.10-1 所示。焊接时，在电弧热作用下熔化状态的焊剂材料、焊丝金属、母材金属和保护气体之间发生冶金反应，同时形成一层较薄的液态熔渣包覆熔滴并覆盖熔池，对熔化金属形成了又一层保护。实质上气体保护药芯焊丝电弧焊是一种气渣联合保护焊方法（保护气通常为 CO_2 或 CO_2+Ar），兼有手工电弧焊和普通熔化极气体保护焊的优点。表 7.10-4 是药芯焊丝与实芯焊丝的性能比较。综合起来其优点主要表现在以下几方面：

表 7.10-4 药芯焊丝和实芯焊丝的比较

项 目		药芯焊丝	实心焊丝
焊接工艺性	焊道外观	平滑美观	稍呈凸状
	电弧稳定性	很好	较好
	熔滴过渡	微细粒过渡	颗粒状过渡
	电弧	软弧	硬弧
	飞溅量	粒小且少	粒大稍多
	熔渣熔敷性	覆盖均匀	覆盖不均匀
	脱渣性	良好	稍差
	熔深	较深	深
	送丝性能	稍差	良好
	焊接烟尘量	稍多	一般
	全位置焊接	良好	稍差
焊缝性能	抗拉强度/MPa	550~580	560~580
	冲击韧度	一般	良好
	扩散氢量/mL·$(100\ g)^{-1}$	低（2~4）	极低（0.5~1）
	抗裂性	一般	良好
	X射线探伤	优秀	良好
效率及经济性	熔敷速度（焊接电流相同）	极快	快
	熔敷效率/%	一般（83~87）	良好（94~96）
	熔渣、飞溅的去除	容易	困难
	适用电流范围	大	一般
	焊丝价格	高	一般

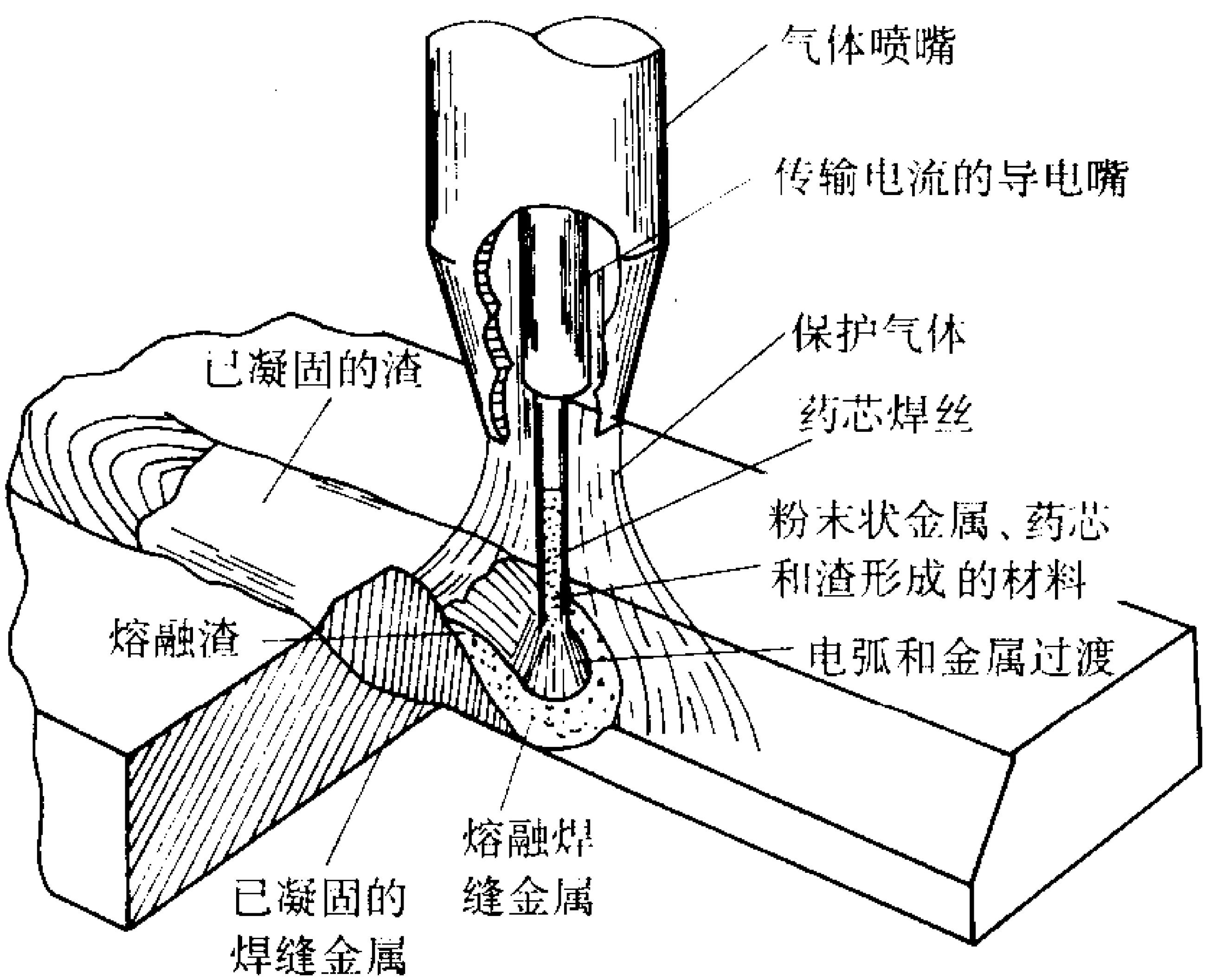


图 7.10-1 气体保护药芯焊丝电弧焊原理示意图

① 采用气渣联合保护，焊接工艺性能好，焊缝成形美观，电弧稳定性好，飞溅少；

② 焊丝熔敷快，熔敷效率和生产率较高（熔敷效率约为 85%~90%；生产率比手工电弧焊高 3~5 倍）；

③ 对母材适应性强，可以通过调整焊剂的成分获得所需要的焊缝金属化学成分（可用低碳钢外皮制造各种不锈钢、耐热钢及堆焊用焊丝）；

④ 焊接综合成本低，约为焊条的 1/2，埋弧焊的 1/3，CO_2 实芯焊丝的 90%。

另一种使用药芯焊丝的方法是自保护药芯焊丝电弧焊，如图 7.10-2 所示。本质上，自保护药芯焊丝电弧焊的原理与普通手工电弧焊相同，焊接过程的保护也是通过焊剂（药芯）造气、造渣来完成，所不同的是前者使用的是药芯焊丝，焊接过程可以连续地进行，而且更有利于实现自动化，因此，较使用焊条的手工电弧焊具有更高的生产率。

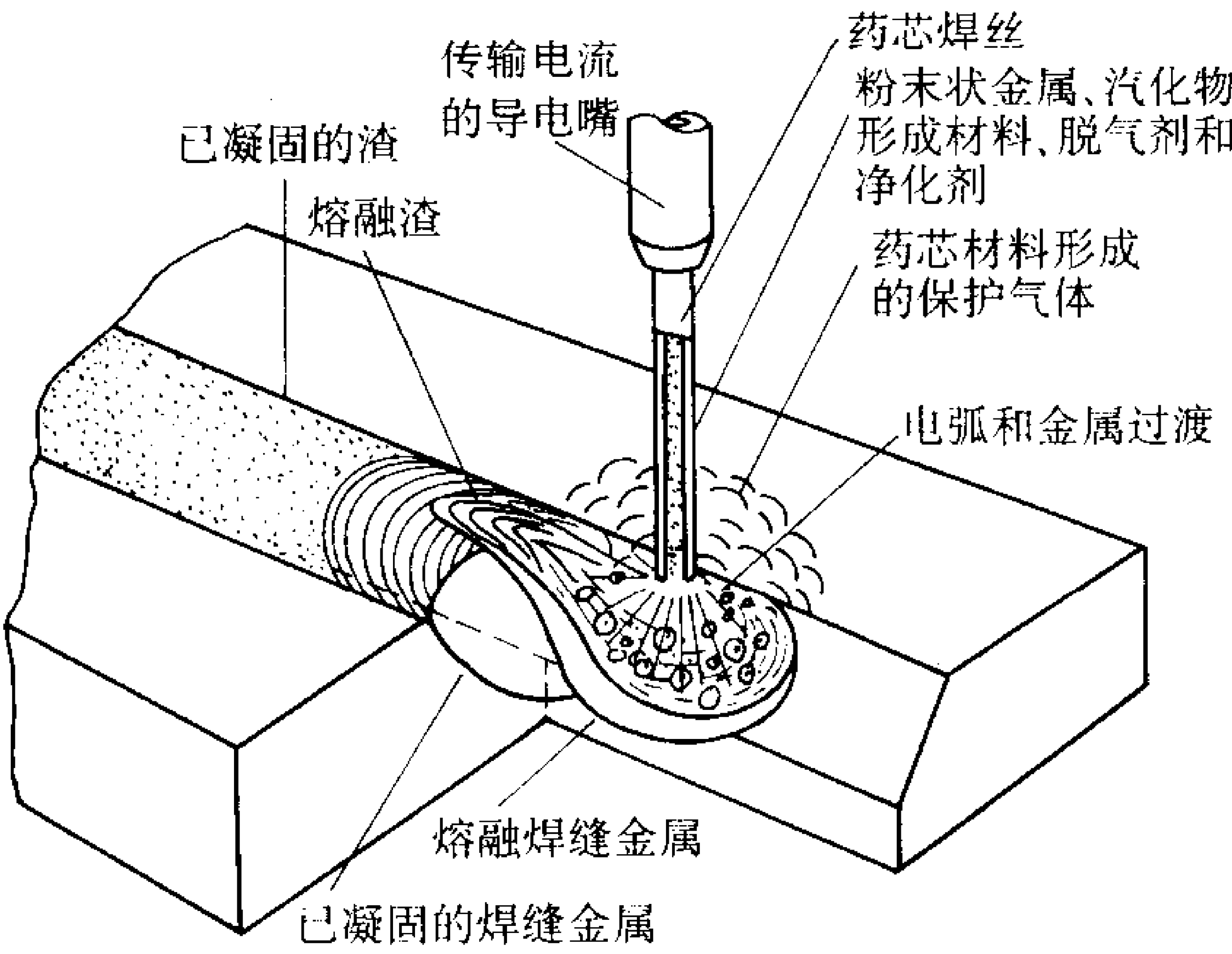


图 7.10-2 自保护药芯焊丝电弧焊原理示意图

药芯焊丝由金属外皮及其包裹的药芯（焊剂）组成。金属外皮材质一般是低碳钢或低合金钢，其作用与焊条中的焊芯相同，主要用作电极和填充金属。为了改善焊丝的焊接工艺性能，焊丝的金属部分被加工成不同的结构，如图 7.10-3 所示为几种常见的药芯焊丝断面结构。O 型结构的焊丝由于内部焊剂不导电，电弧易沿钢皮旋转，稳定性差，飞溅大，焊缝成分不均匀；而梅花型、T 型、E 型和中间填丝型等折叠型结构焊丝因焊丝内部也能导电，所以电弧燃烧稳定，焊丝熔化均匀，冶金反应充分，容易获得优质的焊缝。由于小直径折叠型药芯焊丝制造比较困难，因此，一般直径小于 2.4 mm 的焊丝为 O 型结构，直径大于 2.4 mm 的焊丝为折叠

型结构。常见的药芯焊丝直径规格有 1.2 mm、1.6 mm、2.0 mm、2.4 mm、2.8 mm、3.2 mm 等几种。

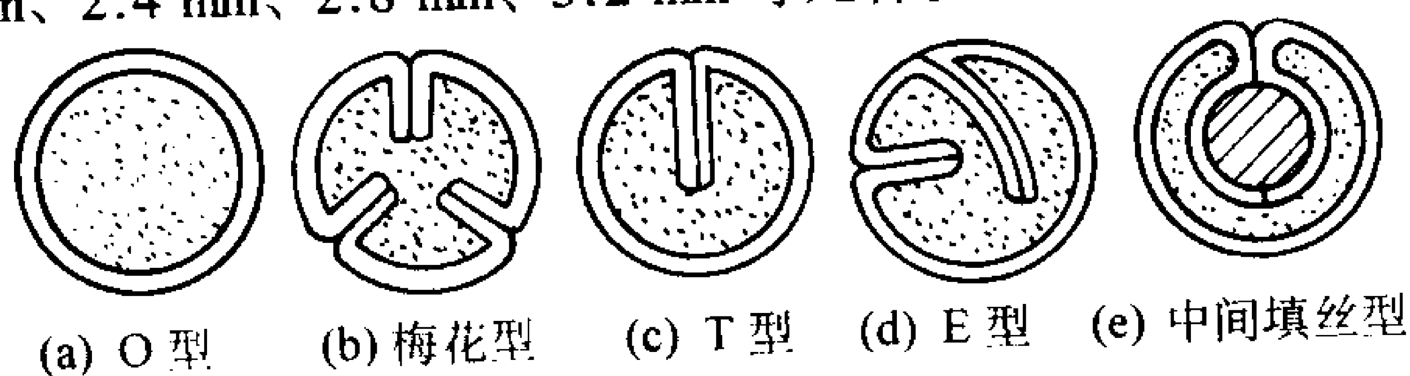


图 7.10-3　药芯焊丝截面形状

药芯焊丝的药芯（焊剂）成分与焊条药皮成分类似（如表 7.10-5），作用也基本相同，主要有以下几方面：

① 使电弧稳定燃烧，减小飞溅，接头区域平滑、干净；

② 保护焊接区液态金属不受空气中氧和氮的污染，提高焊缝金属致密性；

③与焊接区液态金属发生冶金反应，清除熔化金属中的杂质。形成的渣壳可以保护正在凝固的金属，并改善全位置焊接时的焊缝成形；

④ 调整焊缝金属化学成分，使焊缝金属具有所需要的物理和力学性能。

药芯焊丝焊剂（药芯）中需要大量的金属粉末。表 7.10-6 列出了药芯焊丝焊剂的常用元素及其来源、形态和作用。

表 7.5-5　国产药芯焊丝的主要成分（质量分数）　%

牌　号	钛白粉	金红石	钛铁矿	大理石	冰晶石	长石	石英	碳酸钾	锰铁	硅铁	铁粉	填充系数
YT502-1	17	5	—	2	2	4	6	1	12	3	50	30
YT506-2	5	5	15	2	2	14	9	1	9	6	30	25

表 7.10-6　药芯焊丝中常用的药芯（焊剂）元素、形态及作用

元素	一般状态	在焊缝中的作用
铝	金属粉末	脱氧和脱氮
钙	矿石，如萤石（CaF_2）和石灰石（$CaCO_3$）	提供保护和造渣
碳	铁合金中的元素，如锰铁	提高硬度和强度
铬	铁合金或金属粉末	合金化是为改善抗蠕变性能（硬度、强度）和抗腐蚀性能
铁	铁合金和铁粉	铁基熔敷金属中的合金基体，镍基和其他有色熔敷金属中的合金
锰	铁合金，如锰铁或金属粉末	脱氧：由于与硫形成 MnS 而防止热脆性
钼	铁合金	合金化是为提高硬度、强度并且在奥氏体不锈钢中提高抗点腐蚀性能
镍	金属粉末	合金化是为改善硬度、强度、韧性和耐蚀性
钾	矿石，诸如含钾长石和含钾硅酸盐并且是玻璃状	稳定电弧和造渣
硅	铁合金，如硅铁和硅锰合金；矿石硅酸盐，如长石	脱氧和造渣
钠	矿石，如含钠长石、含钠硅酸盐，呈玻璃状	稳定电弧和造渣
钛	钛合金，如钛铁；矿石，如金红石	脱氧和脱氮，造渣、稳定某些不锈钢的碳
锆	氧化物或金属粉末	脱氧和脱氮
钒	氧化物或金属粉末	提高强度

金属粉末在埋弧焊中也有重要的应用。图 7.10-4 是埋弧焊原理和焊缝形成过程示意图，其特点是电弧被埋在一层颗粒状的可熔化的焊剂下燃烧，电弧光不外露（"埋弧焊"由此得名）。焊接时电弧热将焊丝端部及电弧附近的母材和焊剂熔化，熔化的金属形成熔池，熔融的焊剂成为熔渣，熔池受熔融熔渣和熔渣分解出的气体的保护。随着电弧向前移动，熔池金属凝固形成焊缝，熔渣则凝固成渣壳覆盖于焊缝表面继续保护高温焊缝不被氧化。焊接过程中，焊剂的另一个作用是与液态熔池金属发生冶金反应，调节焊缝金属的化学成分，获得所需要的物理和力学性能。

埋弧焊具有焊接电流大、熔深大、生产率高、机械化程度高等特点，主要适用于焊接中厚板、长缝结构（平缝），在船舶、锅炉与压力容器、桥梁、起重机械、铁路车辆、工程机械、重型机械、冶金机械、核电站结构、海洋结构和武器等制造部门具有广泛的应用，是焊接生产中应用最普遍的方法之一。随着焊接冶金和焊接材料的发展，埋弧焊可焊材料已从碳素结构钢发展到低合金结构钢、不锈钢、耐热钢及

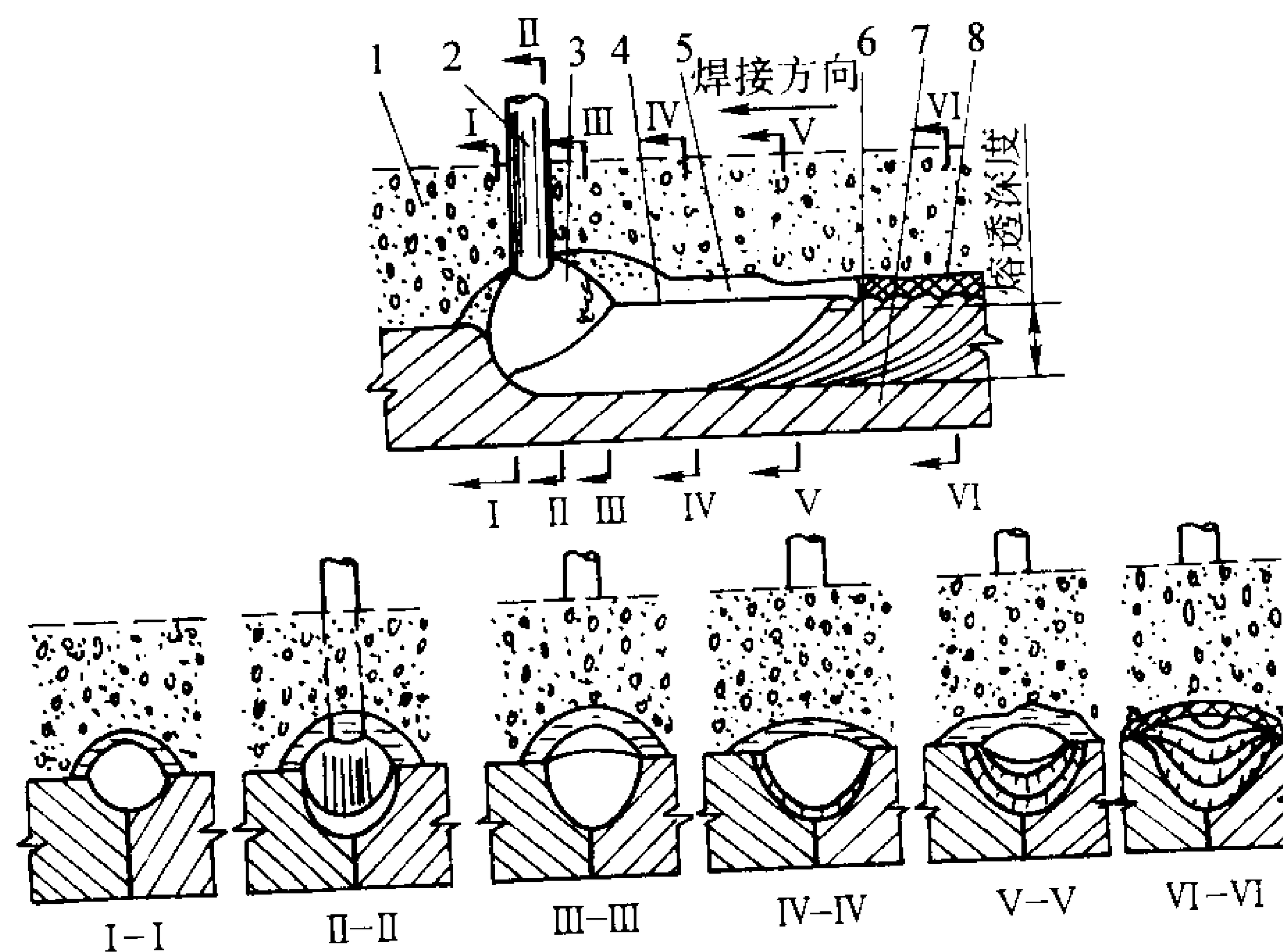


图 7.10-4　埋弧焊原理和焊缝形成过程示意图

1—焊剂；2—焊丝；3—电弧；4—金属熔池；5—熔池；6—焊缝；7—工件；8—渣壳

某些非铁金属合金，如镍基合金、钛合金、铜合金等。除金属结构构件连接外，埋弧焊还可应用于在基体金属表面堆焊耐磨或耐腐蚀涂层。

为了进一步提高焊接生产率或适应特殊结构焊接需要，在实际应用过程中，埋弧焊派生了几种特殊的形式，如多丝埋弧焊、带极埋弧焊和金属粉末埋弧焊等，其中，金属粉末埋弧焊是为适应大厚件和异型结构件的焊接而发展起来的。

在满足焊接接头力学性能要求的前提下，提高熔敷率就可以提高生产率。在常规埋弧焊方法中，提高熔敷率意味着需要增加焊接电流，其结果是焊接熔池变大，母材熔化量增加，焊缝化学成分难于控制，同时焊接热影响区扩大、焊接应力和变形增加，接头性能恶化。所谓金属粉末埋弧焊是预先在坡口中填充金属粉末（铁粉等），然后进行埋弧焊。这种工艺上的巧妙改进很好地解决了提高熔敷率（生产率）与接头性能恶化间的矛盾，给焊接过程和接头性能带来了一系列优点。

① 节能，可充分利用电弧能量，相同能耗下焊接厚度大幅度提高。

② 熔敷率（生产率）高，单丝埋弧焊时熔敷率可提高60%～100%，可达85 kg/h。

③ 深坡口焊接时可减少焊接道次，降低焊剂消耗，减小焊接热输入、焊接热影响区和焊接变形。

④ 可根据需要调整焊缝金属化学成分，例如，在坡口中添加高铬和镍等金属粉末，配用普通低碳钢焊丝进行埋弧焊，可以得到不锈钢熔敷金属；同样的方法还可以方便地获得某些堆焊层，因为某些成分的合金很难加工成焊丝或钢带。

在上述应用于电弧焊（包括手工电弧焊、药芯焊丝电弧焊和埋弧焊）的金属粉末中，铁粉是用量最大的粉末。虽然铁粉的生产方法很多，但焊接中使用的都是还原铁粉和水雾化铁粉，表7.10-7列出了焊接用还原铁粉和水雾化铁粉的标准性能。

表7.10-7 焊接用还原铁粉和水雾化铁粉的标准性能

性能	1①	2①	3①	4②	5②
化学组成（质量分数）/%					
铁$_{总}$	98.20	98.0	98.0	98.0	98.0
氢$_{损}$	0.40	0.45	0.45	0.50	0.50
碳	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
硫	0.01	0.015	0.015	0.025	0.025
磷	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
美国标准筛分析（质量分数）/%					
+40目	—	微量	微量	2	2
-40+80目	1	54	55	61	62
-80+200目	48	44	43	32	33
-200目	—	2	2	5	3
-200+325目	24	—	—	—	—
-325目	27	—	—	—	—
松装密度/g·cm^{-3}	2.5	2.4	2.8	3.2	3.65

①还原铁粉；②水雾化铁粉。

不同性能的铁粉适合于不同的用途。通常，对于小直径碱性焊条和药芯焊丝，推荐使用松装密度为2.5 g/cm^{3}的细海绵铁粉（-100目），这种铁粉颗粒具有微孔且形状不规则，比表面积大，有利于提高电导率，改善电弧的稳定性；在低氢型焊条的生产中广泛应用松装密度为2.4 g/cm^3、粒度为-40～+200的海绵铁粉，这种铁粉也用于中等以下熔敷系统的钛型和酸性焊条；松装密度较高（2.8 g/cm^3）的海绵铁粉一般用于中等熔敷系数（120%～170%）的焊条。水雾化铁粉的松装密度较大，多用于制造高熔敷系数的焊条。

1.2 金属粉末在钎焊中的应用

钎焊是在一定温度下利用低熔点液态金属或合金对被连接材料的润湿，并在毛细力作用下填充间隙、形成材料间连接的一类材料连接方法，其特点是连接过程中仅填充材料（钎料）熔化，被连接材料（母材）并不熔化。

按照钎焊温度，钎焊方法大致可分为软钎焊（钎焊温度低于450℃）和硬钎焊（钎焊温度高于450℃）；按照钎焊时所用的能源或加热方式，钎焊方法可分为火焰钎焊、炉中钎焊、感应钎焊、电阻钎焊、激光钎焊、浸沾钎焊等；按照钎焊时的保护条件，钎焊方法可分为钎剂钎焊、气体保护钎焊和真空钎焊等。

在非真空条件下钎焊一般都需要钎剂。钎剂的作用主要是去除母材表面的氧化膜并保护钎焊区母材和液态钎料不被氧化。钎剂的组分可分成3类：①基体组分主要作用是使钎剂具有适当的熔点，作为钎剂其他组分的载体和溶剂，对母材和液态钎料起保护作用。这类组分大多是热稳定的金属盐或金属盐系，硼化物、碱金属和碱土金属氯化物等。②去膜剂如酸（有机酸和无机酸）、碱金属和碱土金属氟化物等，主要作用是去除（溶解）母材和钎料表面氧化膜。③活性剂主要作用是加速去膜过程，改善钎料的铺展。常用的活性剂有重金属卤化物（如氯化锌、氯化亚锡、氯化镉等）、氧化物（如硼酐等）。通常，钎剂可分为软钎剂、硬钎剂和铝用钎剂，其中软钎剂中又有无机软钎剂和有机软钎剂，前者主要成分是无机盐和无机酸，如盐酸、氢氟酸、磷酸、氯化锌等；后者主要成分是有机酸、有机胺盐、天然树脂等，松香和松香酒精溶液是最典型的有机软钎剂。硬钎剂的主要成分是硼砂、硼酸及作为活性剂的碱金属或碱土金属氟化物等。铝用钎剂又分铝用软钎剂和铝用硬钎剂，前者包括铝用有机软钎剂和铝用无机软钎剂，后者包括氯化物钎剂和氟铝酸盐钎剂（Nocolok钎剂）。铝用有机软钎剂主要成分是三乙醇胺和氟硼酸盐（氟硼酸镉、氟硼酸锌、氟硼酸铵等），其中，三乙醇胺为溶剂。铝用无机软钎剂又称铝用反应钎剂，主要成分是Sn、Zn等重金属氯化物和少量的碱金属卤化物（活性剂），一般还有一定量的氯化铵或溴化铵，以降低熔点、改善润湿。铝用氯化物钎剂主要成分是以碱金属或碱土金属氯化物的二元或三元低熔混合物为基体组分，加入氟化物作去膜剂，有时加入一定量的重金属氯化物作活性剂。铝用氟铝酸盐钎剂即俗称的Nocolok钎剂，其主要成分是钾系氟铝酸盐（K_3AlF_6和$KAlF_4$）。与氯化物钎剂相比，Nocolok钎剂的主要特点是不吸潮、无腐蚀性。

钎料是钎焊过程中实现连接的填充材料。与钎焊方法相对应，钎料可分为软钎料（钎焊温度低于450℃）和硬钎料（钎焊温度高于450℃）；按照钎料的成分，钎料又可分为锡铅钎料、铋基钎料、铟基钎料、镉基钎料、锌基钎料等软钎料和铝基钎料、银基钎料、铜基钎料、锰基钎料、镍基钎料、金基钎料、钯基钎料等硬钎料。钎料的应用形式有丝、棒、箔、带、粉末、膏和复合板等。

粉末态钎料为钎料的添加提供了一种简单方便的方法，在实际中有广泛的应用，尤其是Sn-Pb软钎料和镍基钎料、银基钎料、金基钎料、铜磷钎料、铝基钎料等硬钎料以粉末形式应用最为普遍。这些钎料合金粉末可以直接使用（有时需要添加少量的有机胶黏剂），也可以与钎剂复合后成形成片、棒等使用，还可以与钎剂、粘结剂等混合制成钎料膏使

用，其中 Sn－Pb 软钎料膏广泛应用于微电子组装技术领域。钎料合金粉末一般都采用雾化法生产，粒度在－100～＋300 之间。

表 7.10-8～表 7.10-15 给出了国内外常用钎料合金（粉末）的成分及特性。

表 7.10-8　国产镍基钎料合金（粉末）化学成分和钎焊温度

钎料型号	钎料牌号	化学成分（质量分数）/%							熔化温度范围/℃	钎焊温度范围/℃
		Ni	Cr	B	Si	Fe	C	其他		
BNi89P	NiP11	余量	—	—	—	—	—	P10～12	877	925～1 025
BNi76CrP		余量	13～15	0.01	0.1	0.2	0.08	P9.7～10.5	890	925～1 040
BNi71CrSi	QNi-7	余量	18.5～19.5	—	9.75～10.5	—	0.10	—	1 080～1 135	1 150～1 205
BNi93SiB		余量	—	1.5～2.2	3～4	1.5	0.06	—	980～1 065	1 010～1 175
BNi92SiB		余量	—	2.75～3.5	4～5	0.5	0.06	—	980～1 010	1 010～1 175
BNi82CrSiB	QNi-3	余量	6～8	2.75～3.5	4～5	2.5～3.5	0.06	—	970～1 000	1 010～1 175
BNi75CrSiB	HL-5	余量	13～15	2.75～3.5	4～5	4～5	0.06	—	975～1 075	1 075～1 205
BNi74CrSiB	QNi-8	余量	13～15	2.75～3.5	4～5	4～5	0.6～0.9	—	975～1 038	1 065～1 205
BNi66MnSiCu		余量	—	—	6～8	0.10	—	Cu4～5 Mn21.5～24.5	980～1 010	1 010～1 095

表 7.10-9　国产铝基钎料合金（粉末）化学成分和用途

钎料牌号	化学成分（质量分数）/%					熔化温度范围/℃	特点和用途
	Al	Si	Cu	Mg	其他		
H1AlSi7.5	余量	6.8～7.2	0.25	—	—	577～613	流动性差，对铝的熔蚀小。制成片状用于炉中钎焊和浸沾钎焊
H1AlSi10	余量	9～11	0.3	—	—	577～591	制成片状用于炉中钎焊和浸沾钎焊，钎焊温度比 H1AlSi7.5 低
H1AlSi12	余量	11～13	0.3	—	—	577～582	是一种通用钎料，适用于各种钎焊方法，具有极好的流动性和抗腐蚀性
H1AlSiCu10-	余量	9.3～10.7	3.3～4.7	—	—	521～583	适用于各种钎焊方法。钎料的结晶温度间隔较大，易于控制钎料流动
Al12SiSrLa	余量	10.5～12.5	—	—	Sr0.03 La0.03	572～597	锶、镧的变质作用使钎焊接头延性优于用 H1AlSi12 钎料钎焊的接头延性
HL403	余量	10	4	—	Zn10	516～560	适用于火焰钎焊、熔化温度较低，容易操作，钎焊接头的抗腐蚀性低于铝硅钎料
HL401	余量	5	28	—	—	525～535	适用于火焰钎焊、熔化温度低，容易操作。钎料性脆，接头抗腐蚀性比用铝硅钎料钎焊的低
B62	余量	3.5	20	—	Zn25 Mn0.3	480～500	用于钎焊固相线温度低的铝合金，如 LY11、钎焊接头的抗腐蚀性低于铝硅钎料
Al60GeSi	余量	4～6	—	—	Ge35	440～460	铝基钎料中熔点最低的一种，适用于火焰钎焊、性脆、价昂
H1AlSiMg7.5-1.5	余量	6.6～8.2	0.25	1～2	—	559～607	真空钎焊用片状钎料，根据不同钎焊温度要求选用
H1AlSiMg10-1.5	余量	9～10	0.25	1～2	—	559～579	
H1AlSiMg12-1.5	余量	11～13	0.25	1～2	—	559～569	真空钎焊用片状、丝状钎料，钎焊温度比 H1AlSiMg7.5-1.5 和 H1AlSiMg10-1.5 钎料低

表 7.10-10 国产银基钎料合金（粉末）化学成分和钎焊温度

牌号	化学成分（质量分数）/%									杂质总量/%	参考值①		
	Ag	Cu	Zn	Cd	Ni	Sn	Li	Al	Mn		固相线温度/℃	液相线温度/℃	钎焊温度/℃
Bag72Cu	71.0～73.0	余量	—	—	—	—	—	—	—	≤0.15	779	779	770～900
BAg94Al	余量	—	—	—	—	—	—	4.5～5.5	0.7～1.3		780	825	825～925
BAg72CuLi	71.0～73.0	余量	—	—	—	—	0.25～0.50	—	—		766	766	766～871
BAg72CuNiLi	71.0～73.0	余量	—	—	0.8～1.2	—	0.40～0.60	—	—		780	800	800～850
BAg10CuZn	9.0～11.0	52.0～54.0	36.0～38.0	—	—	—	—	—	—		815	850	850～950
BAg25CuZn	24.0～26.0	40.0～42.0	33.0～35.0	—	—	—	—	—	—		700	800	800～890
BAg45CuZn	44.0～46.0	29.0～31.0	23.0～27.0	—	—	—	—	—	—		665	745	745～845
BAg50CuZn	49.0～51.0	33.0～35.0	14.0～18.0	—	—	—	—	—	—		690	775	775～870
BAg60CuZn	59.0～61.0	余量	—	—	—	9.5～10.5	—	—	—		600	720	720～840
BAg35CuZnCd	34.0～36.0	25.0～29.0	19.0～23.0	17.0～19.0	—	—	—	—	—		605	700	700～845
BAg45CuZnCd	44.0～46.0	14.0～16.0	14.0～12.0	23.0～25.0	—	—	—	—	—		—	620	620～760
BAg50CuZnCd	49.0～51.0	14.5～16.5	14.5～18.5	17.0～19.0	—	—	—	—	—		625	635	635～760
BAg40CuZnCdNi	39.0～41.0	15.5～16.5	17.3～18.5	25.1～26.5	0.1～0.3	—	—	—	—		595	605	605～705
BAg50CuZnCdNi	49.0～51.0	14.5～16.5	13.5～17.5	15.0～17.0	2.5～3.5	—	—	—	—		630	690	690～815
BAg34CuZnSn	33.0～35.0	35.0～37.0	25.0～29.0	—	—	2.5～3.5	—	—	—		—	730	730～820
BAg56CuZnSn	55.0～57.0	21.0～23.0	15.0～19.0	—	—	4.5～5.5	—	—	—		620	650	650～760
BAg40CuZnSnNi	39.0～41.0	24.0～26.0	29.5～31.5	—	1.30～1.65	2.7～3.3	—	—	—		634	640	640～740
BAg50CuZnSnNi	49.0～51.0	20.5～22.5	26.0～28.0	—	0.30～0.65	0.7～1.3	—	—	—		650	670	670～770
BAg20CuZnMn	19.0～21.0	39.0～41.0	33.0～37.0	—	—	—	—	—	4.5～5.5		740	790	790～845
BAg49CuMnNi	48.0～50.0	15.0～17.0	余量	—	4.0～5.0	—	—	—	6.5～8.5		625	705	705～850

① 参考值不作为技术要求的内容。

表 7.10-11 国产铜和铜锌钎料合金（粉末）化学成分（质量分数） %

分类	牌号	化学成分										杂质总量 ≤
		Cu	Zn	Sn	Si	Fe	Mn	Ni	P	Pb	Al	
铜	BCu	≥99.90	—	—	—	—	—	—	0.075	0.02	0.01①	0.10
铜锌	BCu54Zn	52.0～56.0	余量	—	—	—	—	—	—	0.015①	—	0.50
	BCu58ZnMn	57.0～59.0	余量	—	—	0.15	3.70～4.30	—	—	0.015①	—	0.50
	BCu60ZnSn-R	59.0～61.0	余量	0.80～1.20	0.15～0.35	—	—	—	—	0.10①	—	0.50
	BCu58ZnFe-R	57.0～59.0	余量	0.70～1.0	0.05～0.15	0.35～1.20	0.03～0.09	—	—	0.20①	0.10①	0.50
	BCu48ZnNi-R	46.0～50.0	余量	—	0.04～0.25	—	—	9.0～11.0	0.25	0.05①	0.10①	0.50

注：1. 必须分析本表内规定有具体数据元素的含量。
2. 除作另行具体规定外，表中单个数据表示最大值。
3. 杂质总量内含标有①的元素含量。

表 7.10-12　国产铜磷钎料合金（粉末）化学成分

分类	牌号	化　学　成　分（质量分数）/%					杂质总量 /% ≤
		P	Ag	Sn	Sb	Cu	
铜磷	BCu93P	6.80～7.50	—	—	—	余	0.15
	BCu94P	5.80～6.70	—	—	—	余	0.15
	BCu92PSb	5.80～6.70	—	—	1.50～2.50	余	0.15
	BCu80PAg	4.80～5.30	14.50～15.50	—	—	余	0.15
	BCu80PSnAg	4.80～5.30	4.50～5.50	9.50～10.50	—	余	0.15

表 7.10-13　国产锡铅钎料合金（粉末）化学成分及特性

钎料牌号	化学成分（质量分数）/%			熔化温度范围/℃	抗拉强度/MPa	伸长率/%	电阻率/μΩ·m	用　途
	Sn	Sb	Pb					
HL600（HlSnPb39）	59～61	≤0.8	余量	183～185	46	34	14.5	是共晶型钎料，熔点最低，流动性好，用于无线电零件、电器开关零件、计算机零件及易熔金属制点、热处理（淬火）件的钎焊熔点较高，适宜于钎焊低温工作的工件
HL601（HlSnPb80-2）	17～18	2.0～2.5	余量	183～277	27	67	22	
HL602（HlSnPb68-2）	29～31	1.5～2.0	余量	183～256	32	—	18.2	用于钎焊电缆护套、铅管摩擦钎焊等应用较广
HL603（HlSnPb58-2）	39～41	1.5～2.0	余量	183～235	37	63	17.0	应用最广的锡铅钎料，用途5HL613 同
HL604（HlSnPb10）	89～91	≤0.15	余量	183～222	42	25	12	因含铅量低，特别适宜于食品器皿及医疗器材的钎焊
HL608	5.2～5.8	Ag2.2～2.8	余量	295～305	34	—	—	具有较高的高温强度，用于铜及铜合金、钢的烙铁钎焊及火焰钎焊
HL610	59～61	≤0.8	余量	183～185	46	—	—	化学成分力学性能及熔化温度与HL600 相同，是一种含松香弱活性料芯的锡焊丝
HL613（HlSnPb50）	49～51	≤0.8	余量	183～210	37	32	15.6	用于钎焊铜、黄铜、镀锌或镀锡铁皮等的常用钎料，可钎焊散热器、计算机零件及发动机过滤器等

表 7.10-14 美国常用硬钎料合金（粉末）的化学成分及特性

填充金属	组成[1]（质量分数）/%														固相线温度/℃	液相线温度/℃	钎焊温度范围/℃
	Cr	B	Si	Fe	C	P	S	Al	Ti	Mn	Cu	Zr	Ni	其他元素合计			
镍合金																	
BNi-1	13.0~15.0	2.75~3.50	4.0~5.0	4.0~5.0	0.6~0.9	0.02	0.02	0.05	0.05	—	—	0.05	余量	0.50	977	1 038	1 066~1 204
BNi-1a	13.0~15.0	2.75~3.50	4.0~5.0	4.0~5.0	0.06	0.02	0.02	0.05	0.05	—	—	0.05	余量	0.50	977	1 077	1 077~1 204
BNi-2	6.0~8.0	2.75~3.50	4.0~5.0	2.5~3.5	0.06	0.02	0.02	0.05	0.05	—	—	0.05	余量	0.50	971	999	1 010~1 177
BNi-3	—	2.75~3.50	4.0~5.0	0.5	0.06	0.02	0.02	0.05	0.05	—	—	0.05	余量	0.50	982	1 038	1 010~1 177
BNi-4	—	1.5~2.2	3.0~4.0	1.5	0.06	0.02	0.02	0.05	0.05	—	—	0.05	余量	0.50	982	1 066	1 010~1 177
BNi-5	18.5~19.5	0.03	9.75~10.50	—	0.10	0.02	0.02	0.05	0.05	—	—	0.05	余量	0.50	1 079	1 135	1 149~1 204
BNi-6	—	—	—	—	0.10	10.0~12.0	0.02	0.05	0.05	—	—	0.05	余量	0.50	877	877	927~1 093
BNi-7	13.0~15.0	0.01	0.10	0.2	0.08	9.7~10.5	—	—	—	—	—	0.05	余量	0.50	888	888	97~1 093
BNi-8	—	—	6.0~8.0	—	0.10	0.02	0.02	0.05	0.05	21.5~24.5	4.0~5.0	0.05	余量	0.50	982	1 010	1 010~1 093

填充金属	组成[1]（质量分数）/%														固相线温度/℃	液相线温度/℃	钎焊温度范围/℃
	Cr	Ni	Si	W	Fe	B	C	S	P	Al	Ti	Zr	Co	其他元素合计			
钴合金 BCo-1	18.0~20.0	16.0~18.0	7.5~8.5	3.5~4.5	1.0	0.7~0.9	0.35~0.45	0.02	0.02	0.05	0.05	0.05	余量	0.50	1 121	1 149	1 149~1 232

填充金属	组成[1]（质量分数）/%									固相线温度/℃	液相线温度/℃	钎焊温度范围/℃
	Ag	Cu	Zn	Cd	Ni	Sn	Li	Mn	其他元素合计			
银合金												
BAg-1	44.0~46.0	14.0~16.0	14.0~18.0	23.0~25.0	—	—	—	—	0.15	607	618	618~760
BAg-1a	49.0~51.0	14.5~16.5	14.5~18.5	17.0~19.0	—	—	—	—	0.15	627	635	635~760
BAg-2	34.0~36.0	25.0~27.0	19.0~23.0	17.0~19.0	—	—	—	—	0.15	607	702	702~843
BAg-2a	29.0~31.0	26.0~28.0	21.0~25.0	19.0~21.0	—	—	—	—	0.15	607	710	710~843
BAg-3	49.0~51.0	14.5~16.5	13.5~17.5	15.0~17.0	2.5~3.5	—	—	—	0.15	632	1 270	688~815
BAg-4	39.0~41.0	29.0~31.0	26.0~30.0	—	1.5~2.5	—	—	—	0.15	671	779	779~899
BAg-5	44.0~46.0	29.0~31.0	23.0~27.0	—	—	—	—	—	0.15	677	743	743~843
BAg-6	49.0~51.0	33.0~35.0	14.0~18.0	—	—	—	—	—	0.15	688	774	774~871
BAg-7	55.0~57.0	21.0~23.0	15.0~19.0	—	—	4.5~5.5	—	—	0.15	618	652	652~760
BAg-8	71.0~73.0	余量	—	—	—	—	—	—	0.15	779	779	779~899
BAg-9	64.0~66.0	19.0~21.0	13.0~17.0	—	—	—	—	—	0.15	671	718	718~843

续表 7.10-14

填充金属	组成[①]（质量分数）/%									固相线温度 /℃	液相线温度 /℃	钎焊温度范围 /℃
	Ag	Cu	Zn	Cd	Ni	Sn	Li	Mn	其他元素合计			
银合金												
BAg-10	69.0~71.0	19.0~21.0	8.0~12.0	—	—	—	—	—	0.15	691	738	738~843
BAg-13	53.0~55.0	余量	4.0~6.0	—	0.5~1.5	—	—	—	0.15	718	857	857~968
BAg-13a	55.0~57.0	余量	—	—	1.5~2.5	—	—	—	0.15	771	893	871~982
BAg-18	59.0~61.0	余量	—	—	—	9.5~10.5	—	—	0.15	602	718	718~843
BAg-20	29.0~31.0	37.0~39.0	30.0~34.0	—	—	—	—	—	0.15	677	766	766~871
BAg-21	62.0~64.0	27.5~29.5	—	—	2.0~3.0	5.0~7.0	—	—	0.15	691	802	802~899
BAg-22	48.0~50.0	15.0~17.0	21.0~25.0	—	4.0~5.0	—	—	7.0~8.0	0.15	680	699	699~830
BAg-24	49.0~51.0	19.0~21.0	26.0~30.0	—	1.5~2.5	—	—	—	0.15	660	707	750~843
BAg-25	19.0~21.0	39.0~41.0	33.0~37.0	—	—	—	—	4.5~5.5	0.15	738	790	790~845
BAg-26	24.0~26.0	37.0~39.0	31.0~35.0	—	1.5~2.5	—	—	1.5~2.5	0.15	707	802	800~870
BAg-27	24.0~26.0	34.0~36.0	24.5~28.5	12.5~14.5	—	—	—	—	0.15	607	746	745~860
BAg-28	39.0~41.0	29.0~31.0	26.0~30.0	—	—	1.5~2.5	—	—	0.15	649	710	710~843

填充金属	组成[①]（质量分数）/%					固相线温度 /℃	液相线温度 /℃	钎焊温度范围 /℃
	Au	Cu	Pd	Ni	其他元素合计			
金合金								
BAu-1	37.0~38.0	余量	—	—	0.15	991	1 016	1 016~1 093
BAu-2	97.5~80.5	余量	—	—	0.15	891	891	891~1 010
BAu-3	34.5~35.5	余量	—	2.5~3.5	0.15	974	1 029	1 029~1 091
BAu-4	81.5~82.5	—	—	余量	0.15	949	949	949~1 004
BAu-5	29.5~30.5	—	33.5~34.5	35.5~36.5	0.15	1 135	1 166	1 166~1 232
BAu-6	69.5~70.5	—	7.5~8.5	21.5~22.5	0.15	1 007	1 046	1 046~1 121

填充金属	组成[①]（质量分数）/%				固相线温度 /℃	液相线温度 /℃	钎焊温度范围 /℃
	P	Ag	Cu	其他元素合计			
铜-磷合金							
BCuP-2	7.0~7.5	—	余量	0.15	710	703	732~843
BCuP-3	5.8~6.2	4.8~5.2	余量	0.15	643	813	718~816
BCuP-4	7.0~7.5	5.8~6.2	余量	0.15	643	718	691~788
BCuP-5	4.8~5.2	14.5~15.5	余量	0.15	643	802	704~816
BCuP-6	6.8~7.2	1.8~2.2	余量	0.15	643	788	732~816
BCuP-7	6.5~7.0	4.8~5.2	余量	0.15	643	771	704~816

续表 7.10-14

填充金属	组成①（质量分数）/%											固相线温度/℃	液相线温度/℃	钎焊温度范围/℃
	Cu	Zn	Sn	Fe	Mn	Ni	P	Pb	Al	Si	其他元素合计			
铜														
BCu-1a	99.0 min	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.30	1 083	1 083	1 093～1 149
BCu-2	86.5 min	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.50	1 083	1 083	1 093～1 149

填充金属	组成①（质量分数）/%									固相线温度/℃	液相线温度/℃	钎焊温度范围/℃
	Si	Cu	Fe	Zn	Mg	Mn	Al	每一种	其他元素合计			
铝-硅合金												
BAlSi-4	11.0～13.0	0.30	0.8	0.20	0.10	0.15	余量	0.05	0.15	577	582	582～604

① 除指明者外，单一值都是最大百分率。资料来源：AWS A5.8，“硬钎焊充金属的技术规范”。

表 7.10-15 美国常用软钎料合金（粉末）的化学成分及特性

ASTM 牌号	组成（质量分数）/%									固相线温度/℃	液相线温度/℃	钎焊温度范围/℃
	Sn	Ag	Sb	Bi①	Cu①	Fe①	Al①	As①	Pb①			
10B	8～12	—	0.2～0.5	0.25	0.08	0.02	0.005	0.02	余量	268	299	329～369
20B	18～22	—	0.2～0.5	0.25	0.08	0.02	0.005	0.02	余量	183	277	307～347
30B	28～32	—	0.2～0.5	0.25	0.08	0.02	0.005	0.02	余量	183	255	285～325
40B	38～42	—	0.2～0.5	0.25	0.08	0.02	0.005	0.02	余量	183	238	268～308
50B	48～52	—	0.2～0.5	0.25	0.08	0.02	0.005	0.03	余量	183	216	213～282
60B	58～62	—	0.2～0.5	0.25	0.08	0.02	0.005	0.03	余量	183	190	220～282
63B	61～65	—	0.2～0.5	0.25	0.08	0.02	0.005	0.03	余量	183	183	212～253
62P	61.5～67.5	1.75～2.25	0.3～0.5	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	余量	179	179	209～249
96.5TS	95～96	3.3～3.7	0.2～0.5	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	—	221	221	251～291

注：其他软钎焊合金也可以糊状使用。ASTM B 32 中列出了典型组成、杂质含量及牌号。
① 最高含量。

2 金属粉末在火焰切割中的应用

切割作为一种分割或分离金属材料的加工方法，是工业加工中常用的技术。按照切割过程中所用的热源，切割技术可分为氧-燃气（火焰）切割、电弧切割和高能束（激光切割）等3大类，如表7.10-16所示。虽然在切割质量、精度等方面火焰切割都不如电弧（等离子）切割和激光切割，但火焰切割使用方便、灵活、设备投资小，仍是工业加工应用最广泛的切割方法。

表7.10-16 热切割方法的分类及适用范围

切割方法		定义及其主要适用范围
利用氧化反应热的切割法	气割	利用预热火焰加热切割区并送进高纯度切割氧流，借助氧与铁（或金属）的反应使金属迅速氧化，同时用高速切割氧流的动理将熔渣排除，从而形成割缝的切割方法 主要适用于切割磷钢、低合金钢和钛
	氧-熔剂气割	在气割过程中，通过氧流向切割反应区供送熔剂（铁粉等），利用熔剂的燃烧热将高熔点金属氧化物熔化，同时借高速切割氧流排除熔渣和熔融金属，从而形成割缝的切割方法 主要适用于切割高铬钢和铬镍不锈钢、铸铁的浇冒口以及钢渣等
利用电弧热的切割法	空气碳弧切割	利用磷极电弧的热量使金属局部熔化，借助压缩空气流将熔化金属吹除从而形成槽道或割缝的切割方法 主要适用于各种金属焊接接头的开坡口、封底焊缝的清根和开槽及清除焊缝中的焊接缺陷，也可用于割断有色金属及其合金
	MIG电弧切割	利用熔化极气体保护电弧的热量使金属局部熔化，并借保护气体的气流吹除熔化金属，从而形成割缝的切割方法 主要适用于水下切割金属，也用于接缝开槽
	等离子弧切割	利用等离子弧的高温使金属局部熔化，并借高速等离子焰流的动量将熔化金属排除，从而形成割缝的切割方法 适用于切割所有金属材料和部分非金属材料，是切割不锈钢、铝及铝合金、铜及铜合金等有色金属的有效方法。最大切割厚度可达180～200 mm。现已推广用于碳钢的切割，目前已用来切割厚度35 mm以下的低碳钢和低合金结构钢
同时利用电弧热和氧化反应热的切割法	氧-弧切割	利用电弧热加热切割区，借助氧流使金属燃烧，并将熔渣和熔化金属排除，从而形成割缝的切割方法。与气割相比，其特点是切割速度快，但切断面的质量较差 主要适用于金属的穿孔和水下切割
利用光能的切割法	激光切割	利用聚集成直径很小的激光束照射切割区，使被切割材料迅速地升化和熔化，从而形成割缝的切割方法 主要适用于切割薄金属以及陶瓷、塑料和布等非金属，是一种高速、高质量、高精度切割法，正在不断发展之中

火焰切割是利用被火焰加热的金属在高温下与氧的热化学反应（氧化），并借助高速氧流排除熔渣和熔融金属而形成割缝的。金属的火焰切割过程大致可分为3个阶段：①预热—气割开始时利用氧-燃气焰将工件切割处预热到能发生剧烈氧化的温度；②燃烧—喷出高速切割氧流使已预热的金属燃烧生成氧化物；③熔化与排除—金属燃烧生成的氧化物及与反应表面毗邻的一部分金属被燃烧热熔化后由高速气流吹除，完成切割过程。金属的燃烧（氧化）在切割过程中是重要的，一方面，金属氧化形成熔渣有利于割缝的形成；另一方面，金属氧化放出的热量可进一步加速切割过程。因此，可进行火焰切割的金属应满足下述条件：

①金属氧化物熔点可低于金属熔点；

②金属与氧气燃烧（氧化）能放出大量的热，而且金属本身的导热性较差。

符合上述气割条件的金属主要有：纯铁、低碳钢、中碳钢、低合金钢和钛等，其他金属材料如铸铁、不锈钢、铝和铜等必须采用特殊的氧-燃气切割方法——金属粉末切割或熔剂切割。各种金属的气割性见表7.10-17。

金属粉末切割是在氧-燃气割炬中附加有富铁粉末材料喷流的一种切割技术。用干压缩空气或氮气送入割炬的细铁粉在切割过程中剧烈燃烧（氧化），释放出大量的热量（表7.10-18和表7.10-19），可以增加切割区的温度，强化切割过程。熔剂切割是氧-燃气切割过程中同时向切割区喷射熔剂（金属粉末等）的一种切割技术。切割过程中熔剂可以与被切割材料中的合金元素（如铬、镍等）的氧化物发生反应，并形成熔点接近氧化铁熔点的化合物，从而有利于切割过程中熔渣的吹除，强化切割过程。熔剂切割主要用于切割不锈钢、铸铁、非铁金属和混凝土等普通氧-燃气切割难以切割的材料。金属粉末切割和熔剂切割在原理和过程上很难严格区分，因此，国内通常将两者统称为“熔剂切割”或“氧-熔剂切割”。

表 7.10-17 各种金属及其氧化物的熔点与金属的气割性

金属	熔点/℃	氧化物	氧化物的熔点/℃	纯金属（或材料）的气割性
Fe	1 535	FeO	1 380	良好
		Fe_2O_3	1 539	
		Fe_3O_4	1 565	
C	> 3 550	CO	- 205	不可气割
		CO_2	- 57	
Si	1 410	SiO_2	1 710	不可气割
Mn	1 260	MnO	1 785	良好
Cr	1 615	Cr_2O_3	2 275	差（需预热至高温）
Ni	1 455	NiO	1 950	差
Mo	2 620	MoO_3	795	非常差（需预热至高温）
W	3 370	WO_3	1 470	差
Al	660	Al_2O_3	2 048	不可气割
Cu	1 082	CuO	1 021	不可气割
		Cu_2O	1 230	
Ti	1 727	TiO_2	1 775	良好

表 7.10-18 各种金属燃烧（氧化）时生成的氧化物及其放热量

金属氧化物化学式	FeO	SiO_2	TiO_2	CuO	Cu_2O	Al_2O_3	NiO
生成热/$kJ\cdot mol^{-1}$	268	849	912	157	170	1 646	244
金属氧化物化学式	Cr_2O_3	MnO	Mn_2O_3	Mn_3O_4	WO_2	V_2O_3	MoO_2
生成热/$kJ\cdot mol^{-1}$	1 142	390	974	1 408	546	1 340	544

表 7.10-19 铁-氧燃烧反应时的单位放热量

生成的氧化物	1 g 铁的燃烧热/kJ	1 cm^3 铁的燃烧热/kJ
FeO	4.77	37.66
Fe_2O_3	7.07	55.86
Fe_3O_4	6.57	51.88

金属粉末广泛应用于氧-熔剂切割，如表 7.10-20 ~ 表 7.10-25。用于氧-熔剂切割的熔剂粉末（包括金属粉末和非金属粉末）应具有以下特性：

① 不吸潮；

② 燃烧（氧化）时放热量大；

③ 燃烧（氧化）生成的氧化物能与切割过程中形成的难熔氧化物反应形成低熔点化合物（造渣）；

④ 生成的燃烧（氧化）产物无毒、无刺激性；

⑤ 成本低，经济性好。

表 7.10-20 常用氧-熔剂切割用熔剂（粉末）

类型	熔剂组成	用途	附 注
常用熔剂	低碳铁粉或低碳铁粉 + 铝粉 铁粉 65% ~ 70% + 高炉磷铁 30% ~ 35%	切割不锈钢 切割铸铁	内送粉用粒度 0.5 ~ 1.0 mm，外送粉用粒度 0.1 ~ 0.3 mm
高效熔剂	铁粉 56% + 铝粉 17% + 环氧树脂 18.9% + 聚丙烯树脂 2.97% + 甲苯 2.97% + 聚乙烯胺 2.15%	切割不锈钢	上述成分充分混合后制成 0.3 ~ 1.2 mm 的粒状

表 7.10-21 1Cr18Ni9Ti 钢板氧-熔剂切割工艺参数（内送粉）

参 数	钢板厚度/mm					
	10	20	30	40	70	90
割嘴号码	1	1	2	2	3	3
氧气压力/kPa	440	490	540	590	690	780
1 m 割缝氧气消耗量/m^3	1.1	1.3	1.6	1.75	2.3	3.0
1 m 割缝燃气(天然气)用量/m^3	0.11	0.13	0.15	0.18	0.23	0.29
1 m 割缝熔剂消耗量/kg	0.7	0.8	0.9	1.0	2.0	2.5
切割速度/$mm\cdot min^{-1}$	230	190	180	160	120	90
割缝宽度/mm	10	10	11	11	12	12

表 7.10-22 直径 1 000 ~ 1 300 mm 不锈钢冒口氧-熔剂切割工艺参数（外送粉）

熔剂	铁粉流量/$kg\cdot h^{-1}$	切割氧		预热氧压力/kPa	乙炔		送粉氮气		割嘴与工件的距离/mm	预热时间/s	切割速度/$mm\cdot min^{-1}$
		压力/kPa	流量/$m^3\cdot h^{-1}$		压力/kPa	流量/$m^3\cdot h^{-1}$	压力/kPa	流量/$m^3\cdot h^{-1}$			
铁粉	18	780	200	980	10	20	50	2	40 ~ 50	120	20 ~ 25

表 7.10-23 铸铁氧-熔剂切割工艺参数

参 数	铸铁厚度/mm					
	20	50	100	150	200	300
1 m 割缝氧气消耗量/m^3	0.7 ~ 1.8	2 ~ 4	4.5 ~ 8	8.5 ~ 14.5	13.5 ~ 22.5	27.5 ~ 43
1 m 割缝乙炔消耗量/m^3	0.1 ~ 0.16	0.16 ~ 0.25	0.3 ~ 0.45	0.45 ~ 0.65	0.6 ~ 0.87	0.9 ~ 1.3
1 m 割缝熔剂消耗量/kg	2 ~ 3.5	3.5 ~ 6.0	6 ~ 10	9 ~ 13.5	11.5 ~ 14.5	17
切割速度/$mm\cdot min^{-1}$	130 ~ 80	90 ~ 60	50 ~ 40	35 ~ 25	30 ~ 20	22 ~ 15

表 7.10-24　非铁金属及合金氧-熔剂切割工艺参数（外送粉）

金属材料			气体压力/kPa		切割速度/m·h⁻¹	消耗量			备注
种类	厚度/mm	割前状态	氧气	乙炔		氧气/m³·h⁻¹	乙炔/m³·h⁻¹	铁粉/kg·h⁻¹	
纯铜 99.99%	40	常温	343	40	9.0	37.0	3.0	15	预热时间 25 s
		加热至暗红色	343	40	10.0	35.0	3.0	15	预热时间 5 s
		加热至通红	343	30	24.0	37.0	2.0	15	不需预热
	70	常温	343	50	4.0	40.0	4.5	20	预热时间 45 s
		加热至暗红色	343	40	7.0	44.0	4.0	20	预热时间 10 s
		加热至通红	343	40	15.0	40.0	4.0	20	不需预热
硬铝	30	常温	245	20	12.0	7.0	0.6	6	—
	60		343	30	10.0	13.5	1.0	6	
	120		490	40	6.0	22.0	1.5	14	
青铜	10	常温	294	30	18.0	8.3	0.8	12.5	—
	40		343	40	7.0	13.6	1.16	18.0	
	80		392	40	5.0	19.9	1.48	20.0	
	150		343	50	2.7	27.6	2.06	25.0	
蒙乃尔合金	70	常温	343	50	6.0	18.0	1.6	18.0	—
	120		343	40	5.0	27.0	1.8	20.0	
铁铬合金	100	常温	343	25	6.0	14.0	1.0	15	—
	250		588	40	4.0	27.0	1.5	15	

表 7.10-25　混凝土板氧-熔剂切割工艺参数

混凝土板厚度/mm	氧气压力/kPa	乙炔压力/kPa	切割速度/mm·min⁻¹	1 m 割缝铁粉耗量/kg	铁粉粒度
40	390～490	50	30	2	80～100 目
110	390～490	50	9.2	—	
40（穿孔）	390～490	50	(2.5 min)	—	

最适合于氧-熔剂切割应用的金属粉末是铁粉和铁-铝混合粉。不锈钢可以用铁粉进行切割，而混凝土、耐火砖、非铁金属及合金等难切割材料必须用铁粉与铝粉（-100～+325 目）的混合粉末进行切割。氧-熔剂切割用的铁粉通常采用水雾化给合一定的化学还原工艺方法生产，而铝粉通常采用空气雾化法生产。表 7.10-26、表 7.10-27 是用于氧-熔剂切割的典型铁粉和铝粉的特性。

表 7.10-26　用于氧-熔剂切割的典型铁粉特性

筛分析		
U.S. 目	网眼/μm	（质量分数）/%
70 以上	212	微量
-70+100	150	5
-100+140	106	28
-140+200	75	23
-200+325	45	24
-325	—	20
化学组成（质量分数）/%		
铁		98
碳		0.20 max
锰		0.10 max
氢损		1.0 max
二氧化硅酸不溶物		0.3 max
物理性能		
松装密度/g·cm⁻³		2.9
流动性/s·(50 g)⁻¹		26

表 7.10-27　用于氧-熔剂切割的典型铝粉特性

筛分析	
U.S. 目	（质量分数）/%
100 以上	微量
-100+200	52～67
-200+325	31～42
-325	0.4
化学组成①/%	
铝	99.7
铁	0.18～0.25 max
硅	0.12～0.15 max
其他金属，每种	0.01～0.03 max
合计	0.15 max
物理性能	
松装密度/g·cm⁻³	1.1
振实密度/g·cm⁻³	1.4
表面积/m²·g⁻¹	0.10～0.20

①化学组成中未包括存在于颗粒表面的 0.4% 氧化铝。

氧-熔剂切割有两种送粉方式：①内送粉式。熔剂由切割氧流通过割炬送入切割区，一般用于切割厚度小于 500 mm 的工件；②外送粉式。熔剂由压缩空气或氮气从割炬外部送入切割区，一般用于切割厚度大于 500 mm 的工件。

3 金属粉末在表面工程中的应用

材料表面加工技术种类繁多，按照所加工的表面层与基体材料在成分或结构上的关系，大致可将表面技术分为表面改性技术和表面覆层技术两大类。表面改性技术是指根据使用要求，通过物理的或化学的方法使基体材料表面一定范围内的物理化学或力学性能（性质）发生改变（改善）的一类加工技术，其特点是仅对基体材料自身的表层进行组织结构或成分上的改变和调整，如激光表面淬火、激光表面非晶化、电子束表面淬火、感应加热表面淬火、喷丸处理、化学热处理、激光表面合金化、电子束表面合金化、离子注入等都属于这一类加工技术。表面覆层技术是指根据使用要求，采用物理的或化学的方法在基体材料表面重新涂覆一层新的涂层的表面加工技术，其特点是新的涂层在成分和结构上与基体材料基本无关，如电镀、化学镀、气相沉积、堆焊、热喷涂、钎涂、高能束（激光、电子束）熔敷等。本节首先简要介绍几种以粉末为耗材的表面涂层技术，然后说明金属粉末在这些涂层技术中的应用。

3.1 粉末涂层技术

（1）氧-乙炔火焰喷涂与喷熔

火焰喷涂是一种以氧-燃气火焰为热源，将喷涂材料加热到熔化或半熔化状态，并在高速焰流驱动下喷射到基体表面上，从而形成具有一定性能的涂层的表面加工技术。常用的燃气有乙炔（燃烧温度 3 260℃）、氢气（燃烧温度 2 871℃）、液化石油气（燃烧温度 2 500℃）和丙烷（燃烧温度3 100℃）等，其中尤以乙炔效果最佳，应用也最广泛，通常所说的火焰喷涂即是指氧-乙炔火焰喷涂。由于所消耗的喷涂材料形态不同，氧-乙炔火焰喷涂有氧-乙炔丝材喷涂、氧-乙炔粉末喷涂和氧-乙炔棒材喷涂 3 种。

氧-乙炔丝材喷涂以氧-乙炔火焰为热源将金属丝端部连续加热到熔化状态，并借助于压缩空气将熔化的丝材金属雾化成微粒，高速喷射到基体材料表面而形成具有一定结合强度的涂层。氧-乙炔丝材喷涂具有装置简单、操作方便、容易实现连续均匀送料、喷涂质量稳定、喷涂效率高、孔隙率低等特点，主要用于锌、铝、铜、锡和不锈钢等防腐涂层的喷涂。如图 7.10-5 所示。

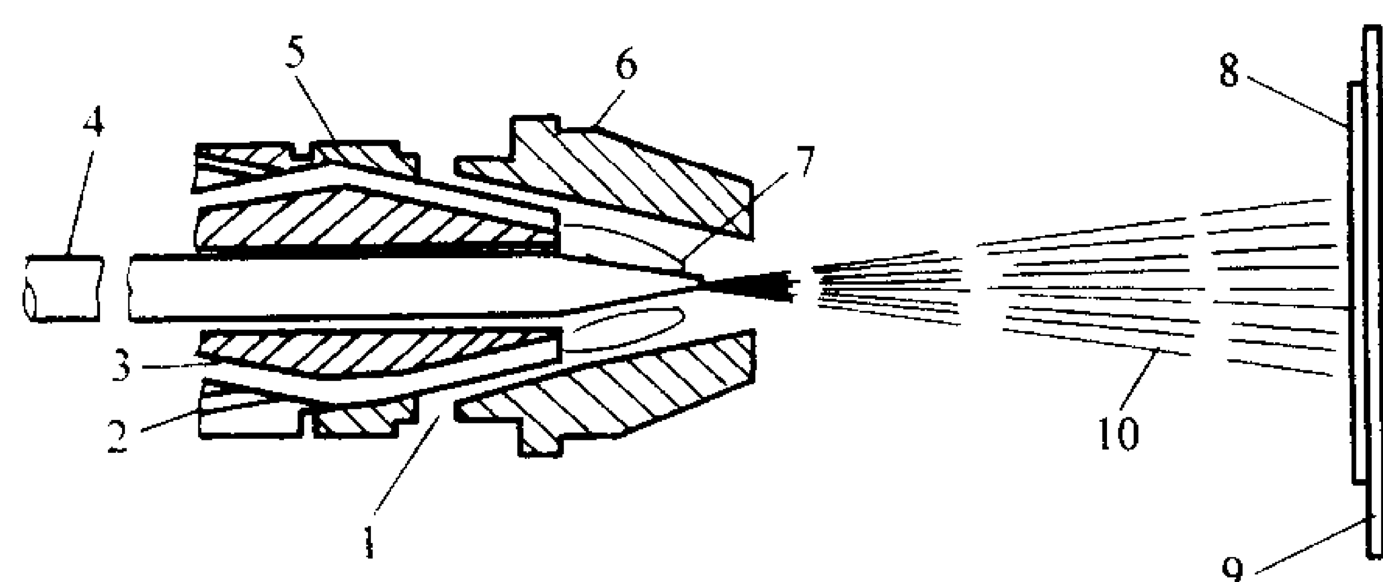


图 7.10-5 氧-乙炔丝材喷涂原理示意图

1—空气；2—燃气；3—氧气；4—丝材；5—气体喷嘴；6—空气罩；7—火焰；8—喷涂层；9—基体材料；10—喷涂射流

氧-乙炔粉末喷涂仍以氧-乙炔火焰为热源，但喷涂材料为粉末，如图 7.10-6。送粉方式有普通的射吸式送粉，也有采用送粉气送粉的专门送粉装置，后者比前者送粉均匀性更好。氧-乙炔粉末喷涂具有设备简单、工艺操作方便、应用广泛灵活、适应性强、经济性好、噪声小等特点，是目前普遍应用的一种热喷涂技术，但随着电弧喷涂、等离子喷涂和高速火焰喷涂等先进喷涂技术的发展，氧-乙炔火焰喷涂的应用正在逐渐减少。

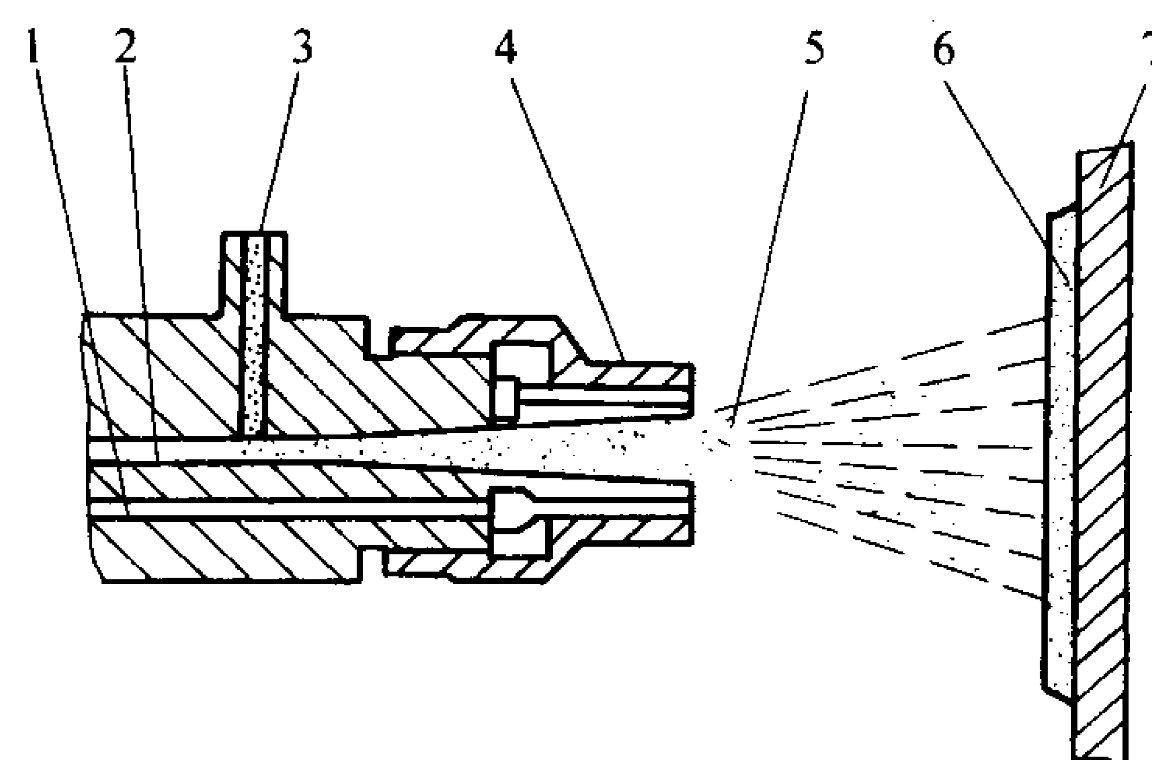


图 7.10-6 氧-乙炔粉末喷涂原理示意图

1—氧-乙炔气体；2—送粉气；3—喷涂粉末；4—喷嘴；5—火焰；6—涂层；7—基体材料

氧-乙炔棒材喷涂以特制的陶瓷棒材为喷涂材料，主要用于喷涂陶瓷涂层，如图 7.10-7 所示。目前能喷涂的陶瓷涂层有 Cr_2O_3、Al_2O_3、$ZrSiO_4$、ZrO_2 等。

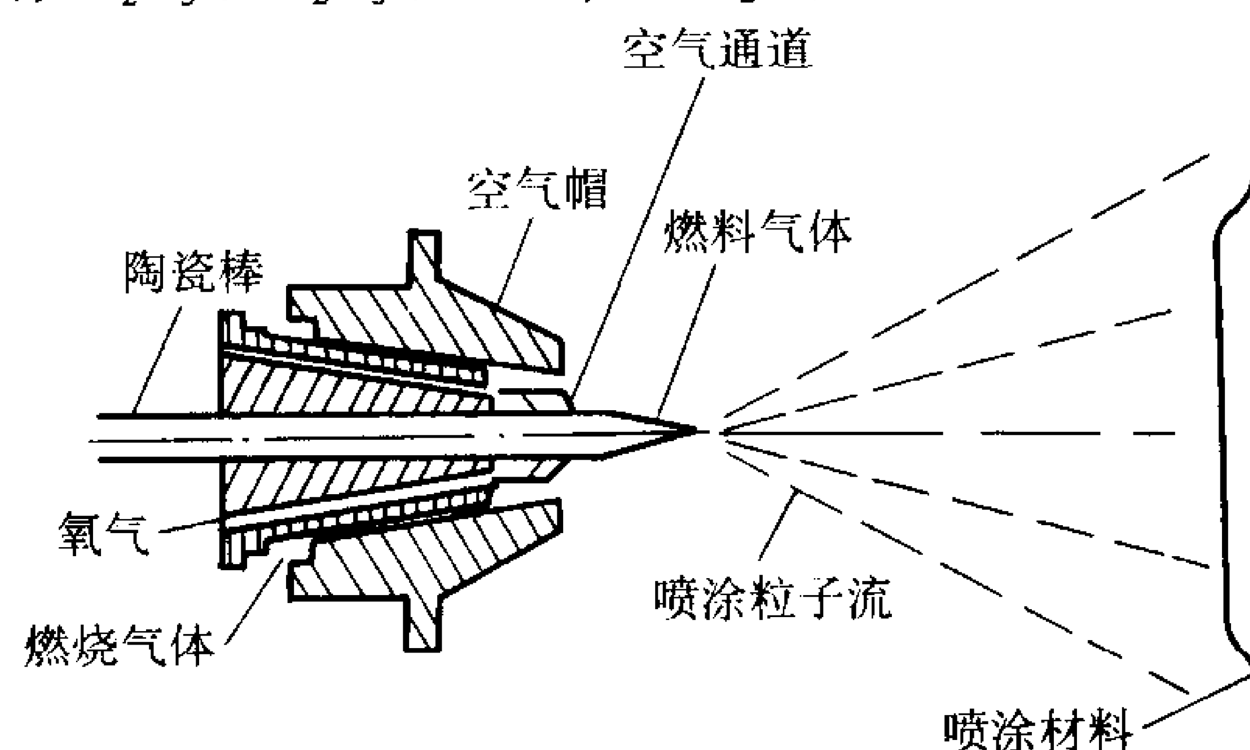


图 7.10-7 氧-乙炔棒材喷涂原理示意图

氧-乙炔火焰粉末喷熔技术是在喷涂技术的基础上发展起来的，其基本过程是：以氧-乙炔火焰为热源，把涂层材料（自熔合金粉末）喷涂在基体材料表面，然后再对涂层加热并使其熔化、润湿固态基体材料表面而形成致密的涂层。与氧-乙炔火焰喷涂相比，喷熔技术具有涂层表面光滑、结合强度高、孔隙率低等优点，其缺点是热输入量大、涂层材料种类有限（自熔合金）。

（2）爆炸喷涂

爆炸喷涂又称气体爆燃式喷涂，20 世纪 50 年代由美国联合碳化物公司发明，其原理如图 7.10-8 所示。喷涂时将一定比例的氧和乙炔气送入喷枪内，同时用氮气将喷涂粉末从另一入口送入，当枪内充有一定量的混合气体和粉末后，由电火花塞点火使氧-乙炔混合气爆燃产生热量和压力波，喷涂粉末被加热并同时获得加速后从枪口高速喷出，沉积在基体材料表面形成涂层，如此反复进行（4～8 次/s）形成连续的喷涂过程。

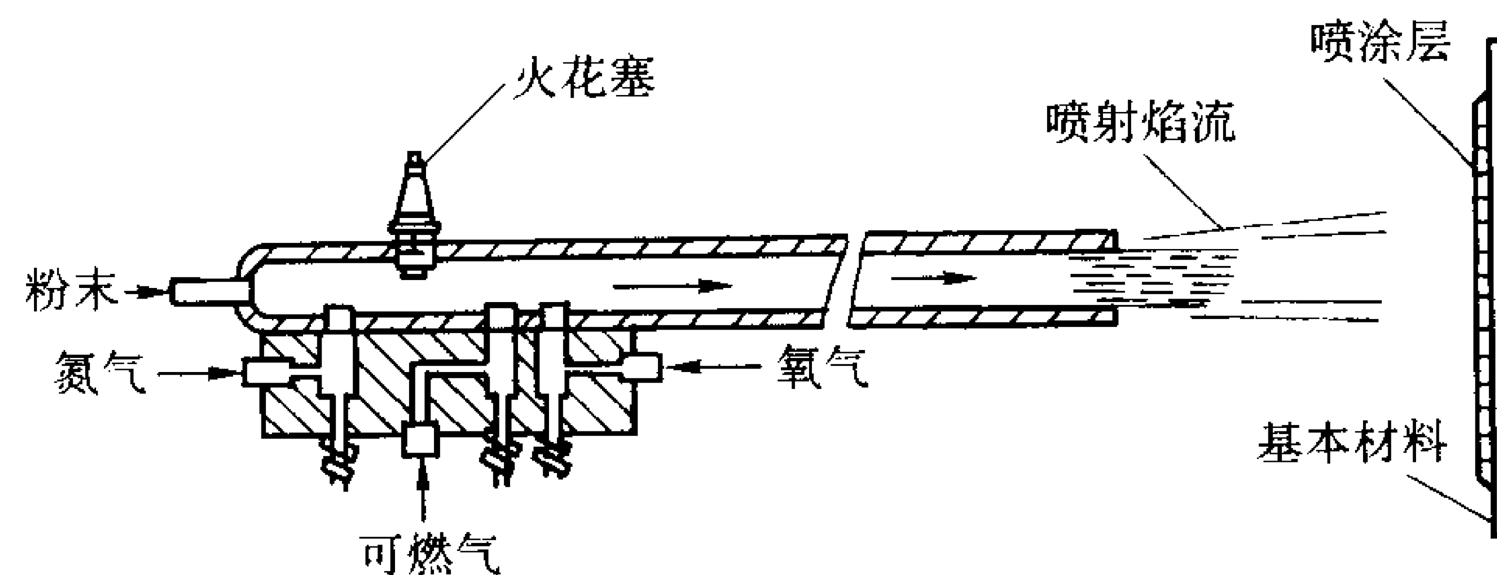


图 7.10-8 爆炸喷涂原理示意图

与普通的氧-乙炔火焰喷涂相比，爆炸喷涂具有如下特点：

1）喷涂微粒速度大（可达 700～800 m/s），焰流温度高（4 000℃），涂层孔隙率小（≤2%）、结合强度高（对金属-

陶瓷涂层可达到 175 MPa)；

2）过程为脉冲式，基体材料受热时间短，温度低（可控制在 150℃以下)；

3）对喷涂材料的适应性强，可喷涂的材料包括金属及合金、金属陶瓷和陶瓷等各种材料；

4）由于基体温度低，粉末颗粒撞击基体后被强制急冷，在涂层中可形成超细组织或非晶态组织，涂层耐磨性能高。

表 7.10-28 是常用氧-乙炔火焰喷涂（熔）方法的特性比较。图 7.10-10 示各种热喷涂技术的加热温度及火焰流速的概值分布。

表 7.10-28 氧-乙炔火焰喷涂（熔）的特性

项　目	丝材喷涂	棒材喷涂	粉末喷涂	粉末喷熔	爆炸喷涂
喷涂材料	熔点低于 2 900℃的金属或复合材料	熔点低于 2 900℃的陶瓷材料	熔点低于 2900℃的合金和陶瓷材料	自熔性合金粉末	金属合金陶瓷等粉末
基体材料	金属、非金属、陶瓷	金属、非金属	金属、非金属、陶瓷	金属	金属、陶瓷
火焰温度/℃	2 700 ~ 3 200	2 700 ~ 3 200	2 700 ~ 3 200	2 700 ~ 3 200	4 000
基体表面温度/℃	260 ~ 320	260 ~ 340	260 ~ 320	1 010 ~ 1 180	200
微粒速度/$m \cdot s^{-1}$	65 ~ 140	170	50 ~ 130	50 ~ 130	700 ~ 800
喷涂效率/$kg \cdot h^{-1}$	2.5 ~ 3.0	0.5 ~ 1.0	陶瓷 1.5 ~ 2.5 金属 3.5 ~ 10	3.5 ~ 10	1 ~ 3
喷涂厚度/mm	0.05 ~ 5.0	0.025 ~ 0.05	0.10 ~ 5.0	0.12 ~ 5.0	0.03 ~ 0.30
结合形态	机械、物理、化学	机械	机械、物理、化学	冶金结合	显微冶金结合
孔隙度/%	5 ~ 8	1 ~ 20	8 ~ 10	无孔隙	1 ~ 2
基体组织有无变化	无	无	无	有	无
基体有无变形	无	无	无	有	无

(3）超音速火焰喷涂

超音速火焰喷涂（HVOF）是热喷涂领域继等离子之后的又一重大进展，1981 年由美国的 J.A.Browning 发明。其原理是将大量燃气和氧气在高压下送入喷枪燃烧室并引燃，燃烧后的高压焰流经一种被称作“Laval 喷嘴”的喷嘴提速后以超音速喷出，见图 7.10-9。Laval 喷嘴的结构是按流体力学原理设计的，其流道由细的喉管和逐渐扩张的锥管组成。

超音速火焰喷涂具有如下优点：

1）喷涂粒子的飞行速度高（可达 1 400 m/s），冲击能量大，可形成致密的、结合强度高的涂层；

2）火焰温度不超过 3 000℃，粉末在火焰中被加热的时间短，喷涂材料的相变、氧化和分解受到抑制，因此特别适合于喷涂碳化物和硼化物等金属陶瓷涂层；

3）喷涂效率高，喷涂距离和角度可在较大范围内变动而不影响喷涂质量。

超音速火焰喷涂的缺点是噪声大、粉末粒度要求严、成本较高。

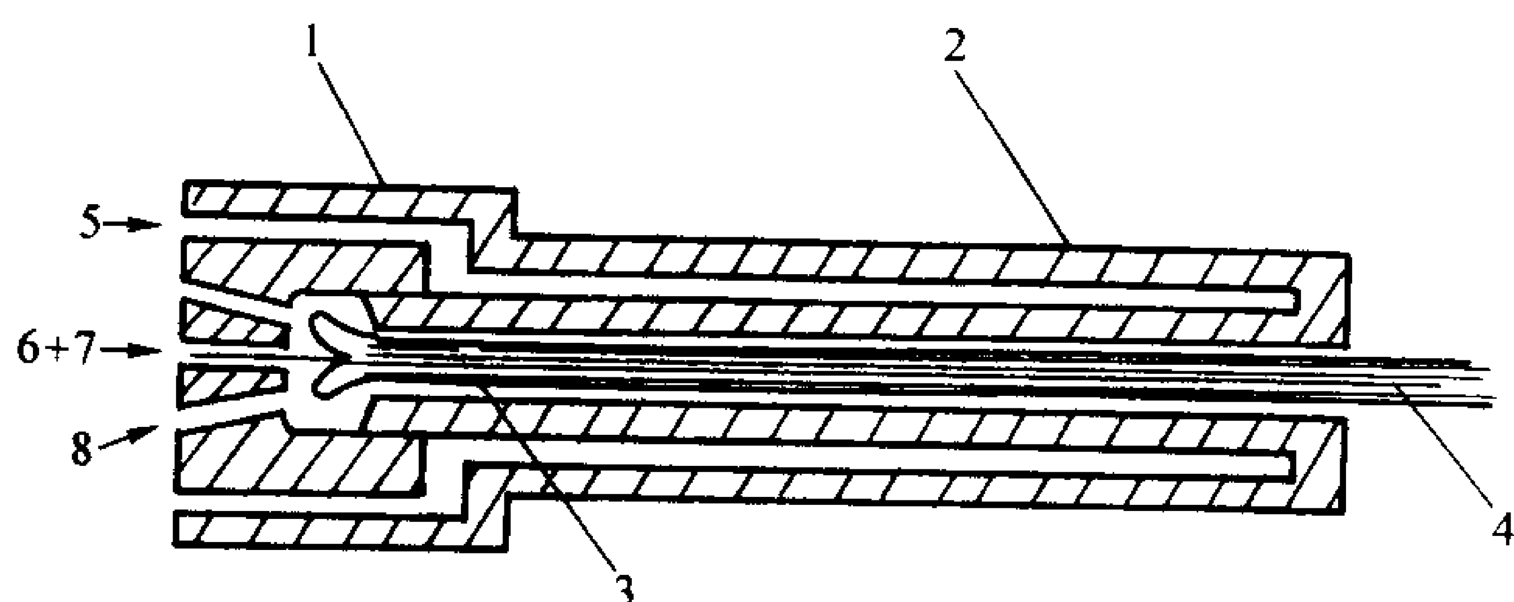


图 7.10-9 超音速火焰喷枪原理示意图

1—燃烧室；2—喷嘴；3—火焰；4—粒子流；5—冷却水；6—粉末；7—可燃气；8—送粉气

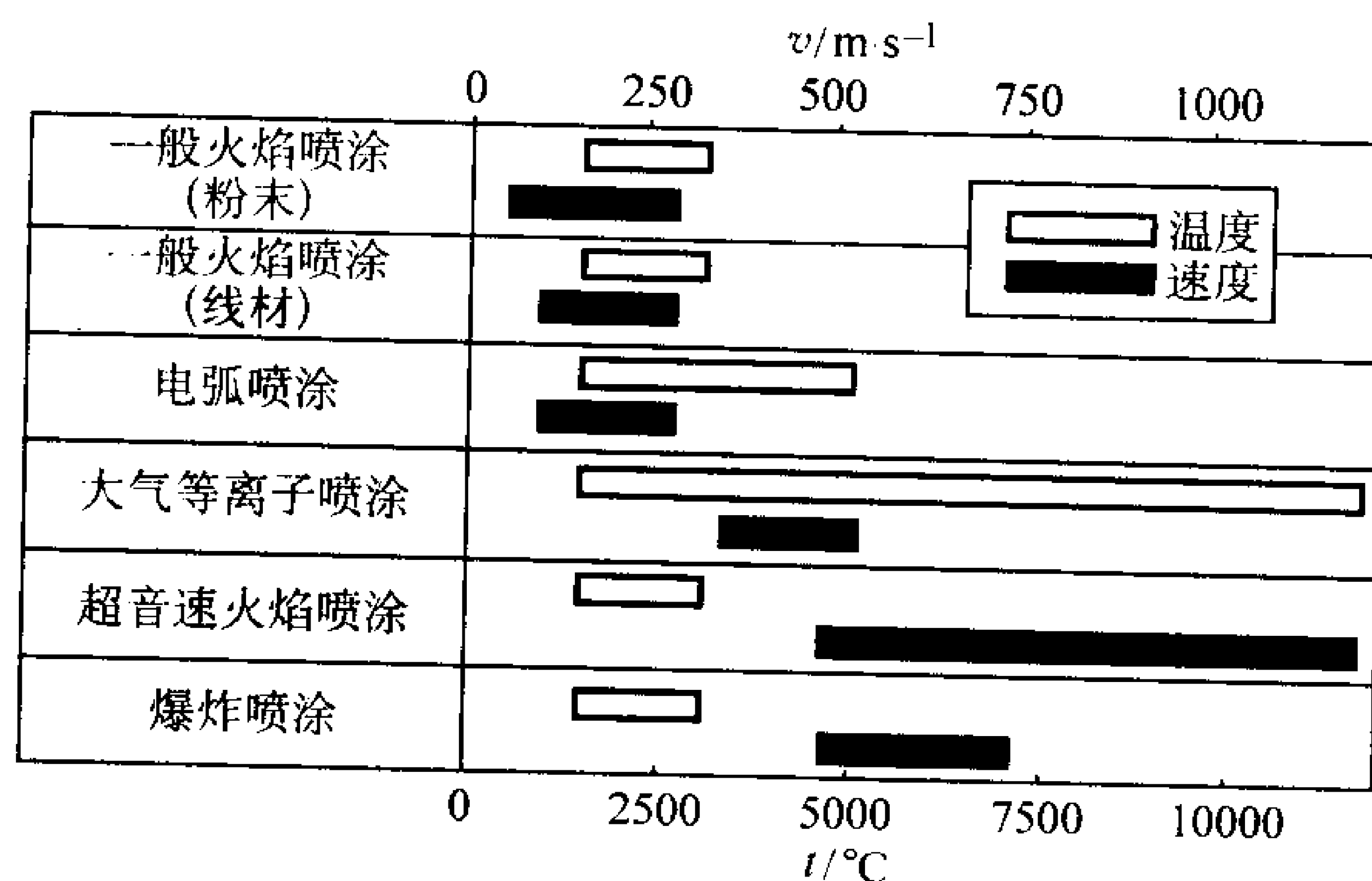


图 7.10-10 各种热喷涂技术的加热温度及火焰流速的概值分布

(4）等离子喷涂

等离子喷涂是采用非转移型等离子弧为热源，以喷涂粉末材料为主的热喷涂方法。等离子体是指气体在超高温状态下被部分或全部电离，形成正负离子（电子）数量相等而整体呈电中性的导电体。电弧本身是等离子体，但只有当电弧通过热收缩效应、自磁压缩效应、机械压缩效应被压缩成为具有更高温度的压缩电弧时才称为等离子体弧，等离子弧中心温度可达 10 000 ~ 50 000℃，这样高的温度使得所有的陶瓷材料都能够喷涂。

图 7.10-11 示等离子弧喷涂的原理示意图。由等离子喷枪在阴极和阳极（喷嘴）之间产生一直流电弧，该电弧把导入的工作气体加热电离成高温等离子体并从喷嘴喷出，体积迅速膨胀形成高温高速等离子焰流。粉末由送粉气体送入火焰中迅速被熔化、加速、喷射到母材上形成涂层。工作气体可以用氩气、氮气，或者在这些气体中再掺入氢气，也可采用氩气和氦气的混合气体。

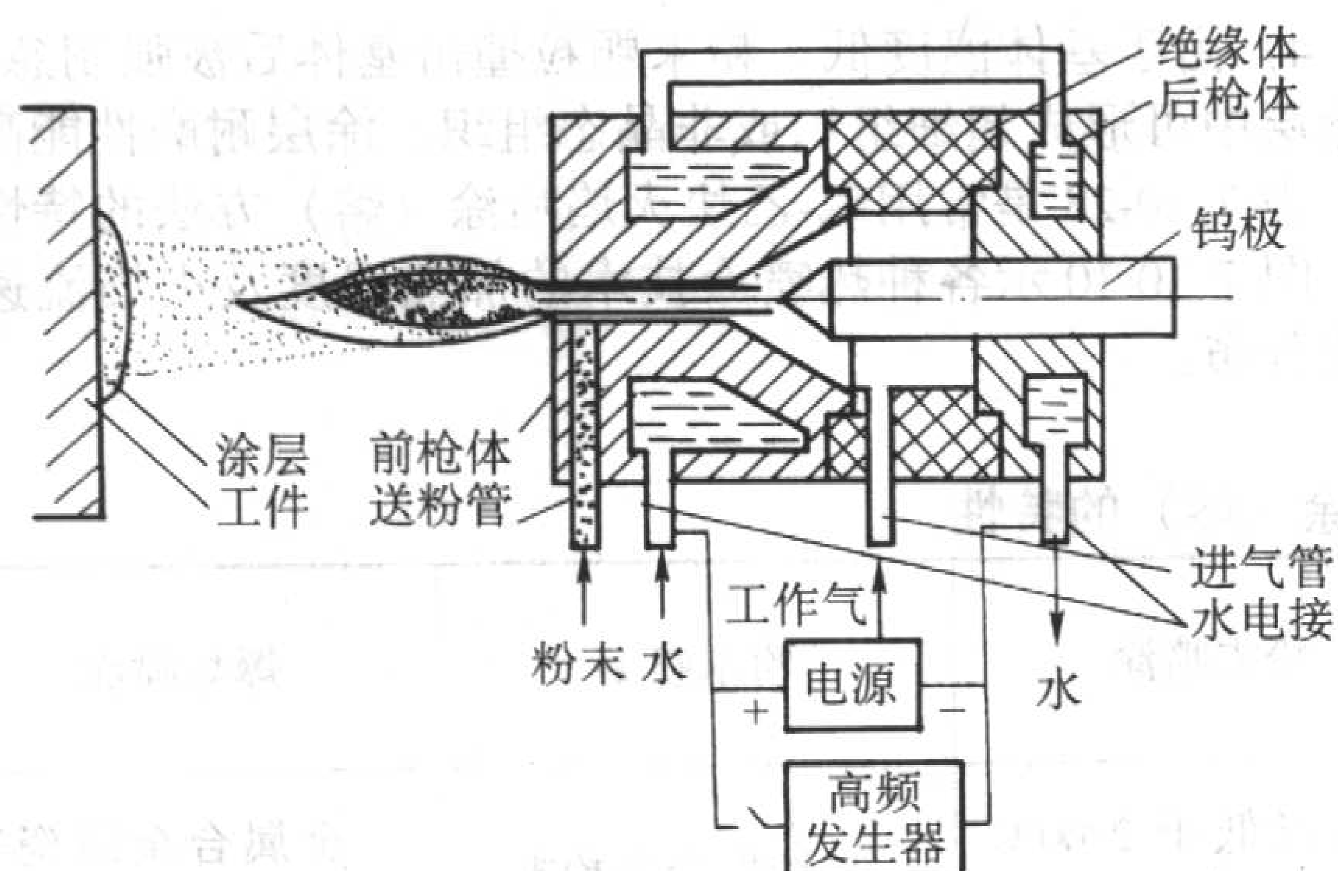


图 7.10-11 等离子弧喷涂原理示意图

等离子喷涂设备比较复杂，由喷枪、送粉器、整流电源、高频振荡器、控制柜、水冷系统和供气系统等构成，投资较大，但其喷涂质量远优于火焰喷涂。

等离子喷涂工艺具有以下特点：①等离子喷涂时的焰流温度高，热量集中，能够熔化一切高熔点和高硬度的粉末材料，这是一般氧乙炔火焰喷涂和金属电弧喷涂所不能达到的；②由于等离子喷涂时的焰流喷射速度高，粉末微粒能获得较大的动能，所以喷涂后的涂层致密度高，一般在88%～99%之间，结合强度高达30～80MPa；③喷涂后涂层平整光滑，并可精确控制涂层厚度，因此切削加工涂层时可直接采用精加工工序；④等离子喷涂采用惰性气体作为工作气体，能可靠地保证工件表面和粉末材料不受氧化，从而获得含氧化物少、杂质少的涂层；⑤在等离子喷涂过程中，工件表面不带电，不熔化，再加上粉末的喷射速度高，工件与喷枪的相对位移速度快，所以对工件表面的热影响区很小；⑥喷涂效率高。采用高能等离子喷涂设备时，喷涂效率高达8 kg/h，充分显示了等离子喷涂的高效性；⑦喷涂工艺规范稳定，调节性能好，容易操作。

(5) 钎涂

钎涂技术是近年发展起来的一种材料涂层新技术，它是在一定温度下利用液态钎料合金在基体金属材料上的润湿和铺展，而在基体表面形成一种具有特殊性能的涂层的材料表面加工技术。利用钎涂技术既可以制备具有特定性能的金属涂层，也可以通过在涂层材料中添加陶瓷增强相（如碳化物、硼化物、氧化物等）方便地制备陶瓷/金属复合耐磨涂层。钎涂材料通常为粉末状，目前已研究用于钎涂的陶瓷增强相（硬质相）主要有WC（包括钴包碳化钨）、Cr_3C_2、Al_2O_3等，钎料合金主要有镍基钎料（BNi82CrBSiB、BNi76CrP）、CuMnNi合金等，其液相线温度约为900～1 000℃之间。

根据钎涂过程中钎涂材料的施加方法，钎涂工艺可分为悬浮法和片状法两种。悬浮法将硬质相粉末和钎料合金粉末与粘结剂和溶剂混合配成悬浮液，通过刷涂、喷涂或直接将工件浸入悬浮液等方法将钎涂材料涂覆在待钎涂工件表面。其中，粘结剂可使用聚丙烯酯、聚丁烯、聚苯乙烯或纤维素衍生物等；溶剂可以是碳氢化合物、乙二醇、乙醇等。悬浮法主要用于制备0.05～0.5 mm的薄涂层。片状法原理如图7.10-12。其过程如下：将钎料合金粉末和硬质相粉末配以一定的粘结剂分别压制或轧制成片状，然后用有机粘结剂将硬质相片和钎料合金片先后贴在钎涂表面。在钎涂加热过程中，当温度达到450～500℃时粘结剂挥发，继续升温至钎料合金熔点，液态钎料合金在毛细力作用下填充硬质相粉末颗粒之间的间隙而形成致密的钎涂涂层。片状法主要用于制备0.5～3 mm的厚涂层。

与传统的涂层技术相比，钎涂技术具有如下特点：①涂层与基体之间为冶金结合，结合强度高；②涂层中陶瓷相含量范围宽（0～70%）且组织均匀、致密、孔隙率低（<1%）；③可制备的涂层厚度范围大，既可制备50～60 μm的薄涂层，也可获得3～4 mm的厚涂层（图7.10-13）；④涂层表面光滑、质量好、加工精度高，对于一般应用只需少量加工甚至无需加工。研究表明：WC/BNi82CrBSiB（Bni76CrP）、Cr_3C_2/BNi82CrSiB（BNi76CrP）等陶瓷/金属复合钎涂涂层耐磨性能优于等离子堆焊50% WC/Ni-Cr-Fe-Si-B-C涂层；WC-17Co/NiCrBSi钎涂涂层耐磨性高于火焰堆焊WC-17Co/NiCrBSi涂层和CoCrW涂层。典型的钎涂涂层组织结构如图7.10-14。

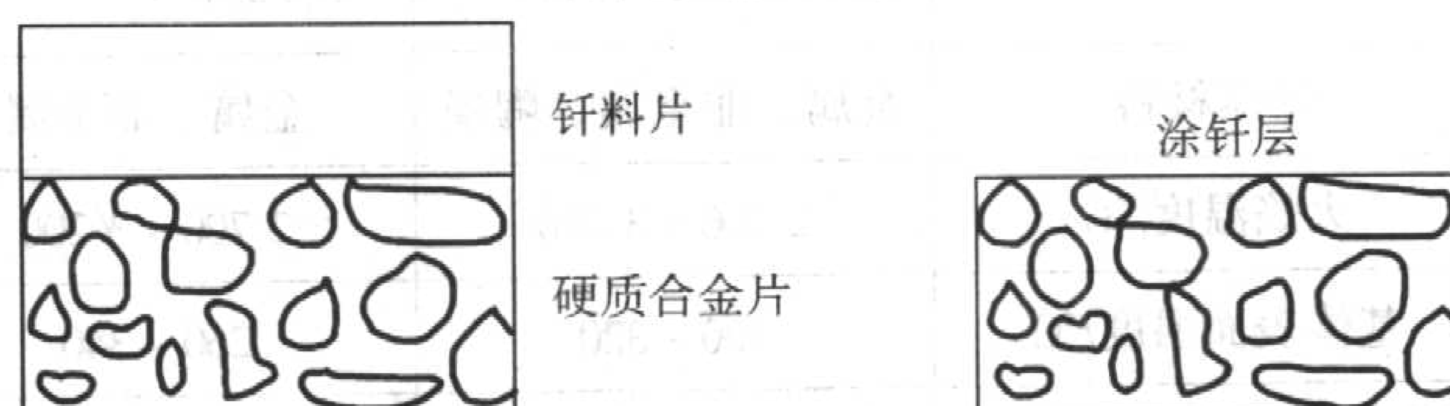


图 7.10-12 片状钎涂法示意图

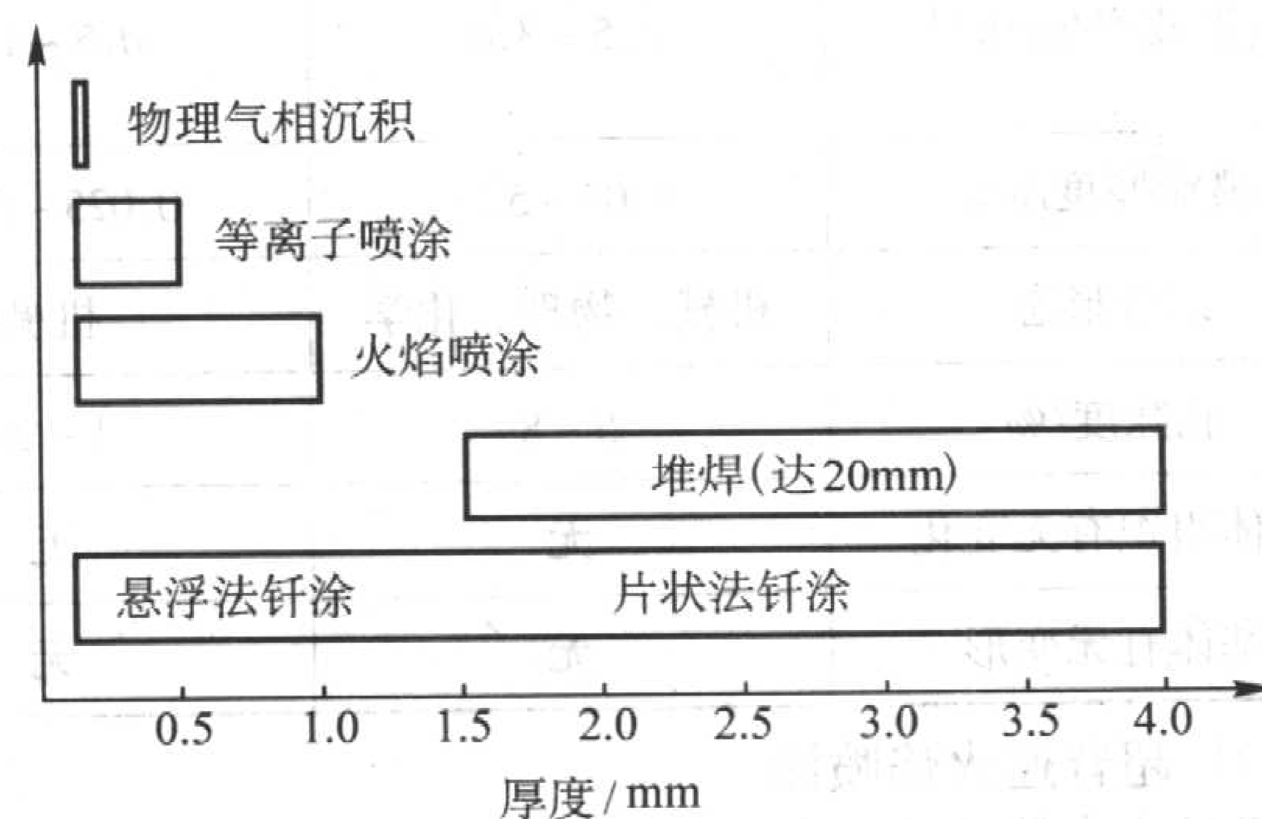
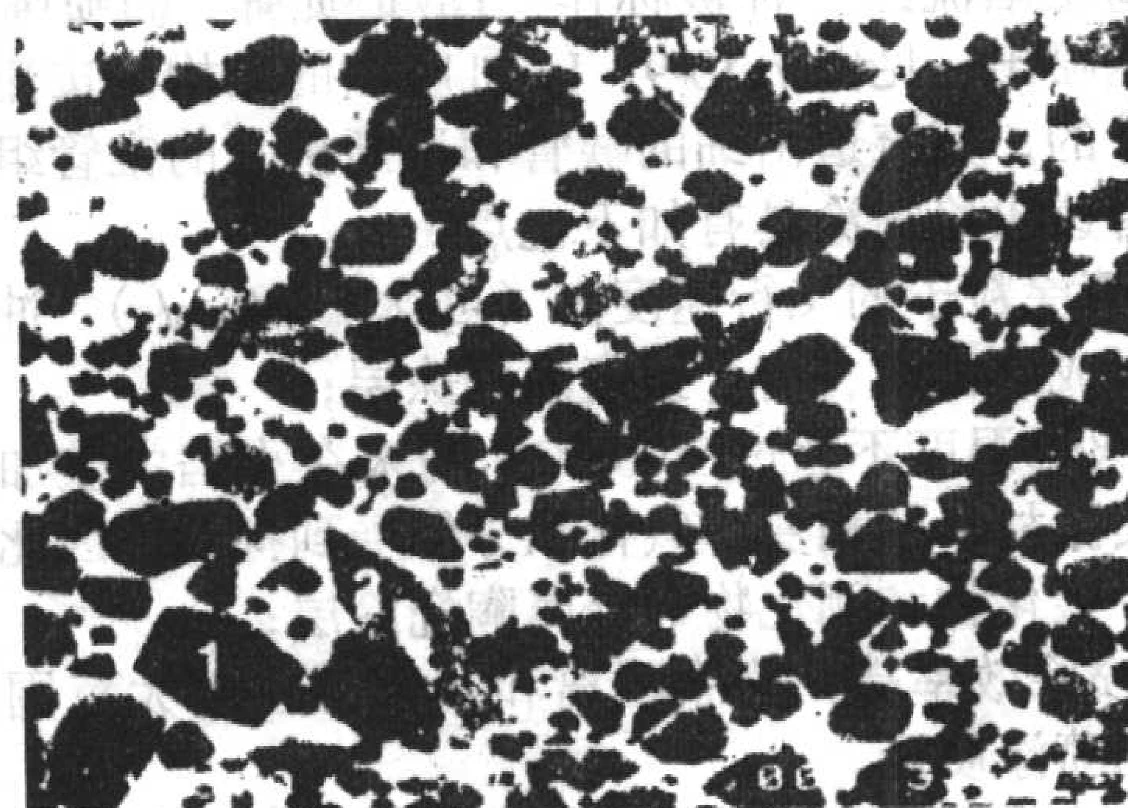
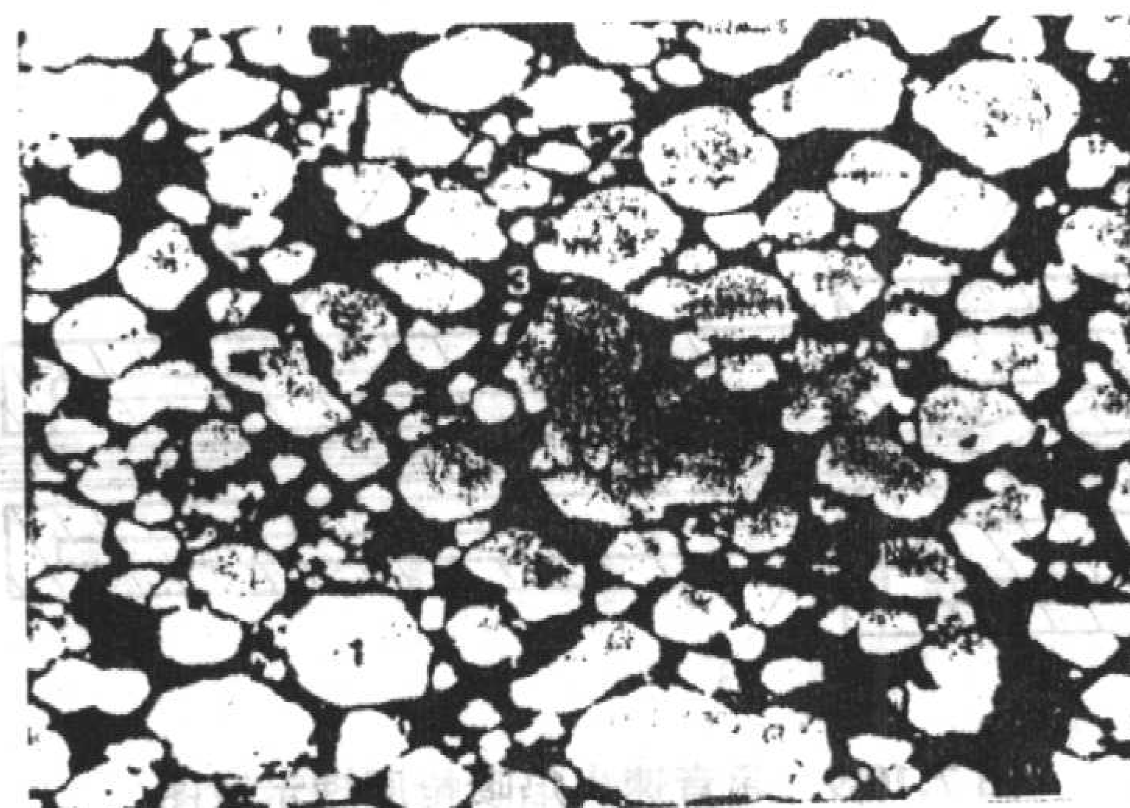


图 7.10-13 各种方法所能获得的涂层厚度



(a) Cr_3C_2/BNi82CrSiB 涂层



(b) WC/BNi82CrBSiB 涂层

图 7.10-14 钎涂涂层的 SEM 照片

3.2　金属粉末在涂层技术中的应用

按成分和结构热喷涂材料可分为金属及合金、自熔合金、复合材料、陶瓷和塑料等 5 类；按涂层性能和用途热喷涂材料大致可分为耐磨喷涂材料、耐腐蚀喷涂材料和结合底层材料（打底材料）3 类；按材料的形态热喷涂材料有丝材和粉末两种。

金属粉末是上述涂层技术中广泛应用的材料，表 7.10-29～表 7.10-32 给出了国内外热喷涂用金属粉末的化学成分、涂层性能及用途。在要求耐磨的场合，应用最多的喷涂材料是镍基、钴基和铁基喷涂合金（包括自熔合金）、陶瓷材料和复合材料。对于不要求耐高温而只要求耐磨的场合，特别是在要求耐磨粒磨损的条件下，最理想的喷涂材料是碳化物（碳化钨、碳化钛、碳化铬等）与镍基合金的混合物。碳化钨喷涂涂层的工作温度在 480℃以下，对于更高的环境温度，应选择碳化钛、碳化铬或陶瓷材料。在滑动磨损条件下，高碳钢、马氏体不锈钢、镍铬合金等可以获得很好的耐磨性能。在耐腐蚀喷涂材料中，锌、铝、奥氏体不锈钢、钴基和镍基合金等喷涂涂层的在封孔处理后都具有较好的耐大气腐蚀性能，其中锌、铝、奥氏体不锈钢等多以丝材喷涂，钴基和镍基合金用于粉末喷涂。有些喷涂材料可以在范围很宽的工艺条件下与工件表面形成良好的结合，并对随后喷涂的另一种喷涂涂层（工作层）起到良好的结合作用，这一类材料被称为结合底层材料，在喷涂中其作用主要是作为打底材料。可作为喷涂打底材料的金属及合金粉末有钼、镍-铬复合粉末和镍-铝复合粉末等。在选择打底材料时应考虑环境的温度和腐蚀性，常见打底层的最高工作温度为：

Mo	315℃	80Ni-20Al	620℃
94Ni-6Al	980℃	95Ni-5Al	1 010℃
80Ni-20Cr	1 260℃		

在选择喷涂材料时主要从以下几方面考虑：①根据涂层的工作环境和使用要求选择性能适当的喷涂材料；②涂层的热膨胀系数应与基体材料匹配；③喷涂材料的经济效益。

表 7.10-29　常用国产喷涂合金粉末

合金类型	粉末牌号	化学成分（质量分数）/%								粒度/目	涂层硬度	生产单位	涂层性能及应用
		Ni	Cr	B	Si	Fe	C	Al	其他				
镍基	F111	余量	15			7				-150 +300	HV150	上海有色金属焊接材料厂	易切削。用于轴承喷涂
	F112	余量	15			7		3		-150 +300	HV200		涂层致密。用于泵轴喷涂
	F113	余量	10	1.5	3					-150 +300	HV250		耐磨性较好。用于活塞喷涂
	F105Fe	余量	14～18	3～4.5	3.5～5.5	≤5	0.6～1		WC 35		400HV		用于耐磨粒磨损涂层
	G101	余量	11～14	1.5～2.5	1.5～2.5	11～14	0.5～1.0			-150 +320	30～40 HRC	上海冶炼厂	耐磨损，耐腐蚀。用于轴承面，轴套，活塞等的喷涂
	G102	余量	14～17	0.5～1.0	1.0～2.0	5～8	<0.5			-150 +320	10～20 HRC		易加工，用于泵套、轴承座、轴的喷涂
	G103	余量	9～12	1.0～2.0	2.0～3.0	7～10	0.5～1.0			-150 +320	20 HRC		耐磨损。用于机床轴、曲轴、偏心轮等的喷涂
	Ni170	余量	23		1.2		0.1			-120	170 HBS	上海钢铁研究所	耐热，耐高温氧化。可用做陶瓷涂层的结合层
	Ni180	余量	15		0.8	≤7.0	0.1	≤0.3		-120	180 HBS		易加工，耐磨损。用于轴承面、轴类的喷涂
	Ni222	余量	15		0.8	7.0	0.1	5.0		-120	220 HBS		耐腐蚀。用于印刷辊，电枢轴的喷涂
	Ni320	余量	15	1.5	3.0	7.0	0.8	1.5		-120	320 HBS	上海钢铁研究所	耐磨损。用于机床轴、曲轴、轧轴轴颈的喷涂
	G-Ni-01	余量	15～16	≤1.0	0.8～1.5	5～7	0.1～0.2	3.5～4.5		-140	446HV	钢铁研究总院	涂层致密，耐腐蚀。用于化学工业中泵轴的喷涂
	G-Ni-02	余量	9.0～11.0	1.5～2.0	2.0～3.0	≤6	0.5～1.0	≤1.0		-140			耐磨损，耐腐蚀。用于风扇叶片及轴类零件
	G-Ni-03	余量	14～16	0.2～0.5	<1.0	5～7	0.3～0.5	≤0.5		-140			易加工。用于轴承面的喷涂

续表 7.10-29

合金类型	粉末牌号	化学成分（质量分数）/%								粒度/目	涂层硬度	生产单位	涂层性能及应用
		Ni	Cr	B	Si	Fe	C	Al	其他				
镍基	G-Ni-11	余量	80 ~ 79	20 ~ 19						-140		钢铁研究总院	耐腐蚀，耐氧化。用做结合层
	LNi-02	余量	15		0.8	7	<0.5	5		-140 +300	210 ~ 230 HBS	湖南省钢铁研究所	易加工。用于轴类零件及轴承面的喷涂
	LNi-03	余量	15	2.0	2.0	12	0.7			-140 +300	30 ~ 40 HRC		耐磨损，耐腐蚀。用于轴承面及轴套的喷涂
	LNi-04	余量	15	0.7	1.5	7	0.3			-140 +300	163 ~ 170 HBS		易加工，耐腐蚀。用于泵套、轴承座及轴类零件的喷涂
	LNi-05	余量	10	1.5	2.5	3	0.7			-140 +300	20 ~ 30 HRC		耐腐蚀。用于轴套，轴承以轴类零件的喷涂
	Ni-12	余量	9 ~ 10	1 ~ 2	2 ~ 3	≤6	<0.5			-150 +320	250 HBS	浙江省冶金研究所	用于修复各种超差的轴类零件
钴基	G-Go-11	9.5 ~ 11.5	24.5 ~ 24.6	≤0.01	≤0.5	≤2	0.8 ~ 0.9	W7.2 ~ 7.8 Mn≤0.5 Co 余		120 +320	1 000HV	钢铁研究总院	耐磨损，耐高温，耐腐蚀。用于内燃机车进排气阀喷涂
铁基	Fe250	9	17	1.5	1.8	余量	0.2			-120	250HBS	上海钢铁研究所	易加工。用于轴承面及汽车箱体密封面
	Fe280	37	13	1.0	2.5	余量	0.5		Mo 4.5	-120	280HBS		耐磨损
	Fe320		15	2.0	1.0	余量	0.1			-120	320HBS		
	Fe450	13	15	1.6	2.5	余量	1.4		Mo 5.0	-120	450HBS		
	LFe-02	5	15	0.9	0.9	余量	2.0			-140 +300	320 ~ 350HBS	湖南省钢铁研究所	易加工。用于轴套及轴类零件的喷涂
	LFe-03	9	15	2	2.5	余量	0.5			-140 +300	320 ~ 240HBS		易加工。用于轴类零件的喷涂
	LFe-04	4	15	2	0.8	余量	≤0.2			-140 +300	300 ~ 350HBS		易加工。用于活塞、传动齿轮和轴的喷涂
	F314	10	18	1.5	2	余量	—			-150 +300	250HV	上海有色金属焊接材料厂	耐磨损。用于轴类零件的喷涂
	F316	—	15	1.5	2	余量	2			-150 +300	400HV		耐磨损。用于滚筒的喷涂

表 7.10-30 常用国产喷涂复合粉末

粉末类别	粉末牌号	化学成分（质量分数）/%								粒度/目	生产单位	涂层性能及应用
		Ni	Al	Co	C	Cu	Cr	Wc	其他			
镍包铝复合粉末	KF-1	余	4 ~ 6						<1	-140 +300	矿冶研究总院	用作结合层
	KF-2	余	17 ~ 20						<1	-140 +260		
	KF-3	余	17 ~ 20						<2	-200 +320		
	KF-4	余	30 ~ 33						<1	-140 +300		
	F501	≥78	18 ~ 22							-150 +320	上海冶炼厂	

续表 7.10-30

粉末类别	粉末牌号	化学成分（质量分数）/%								粒度/目	生产单位	涂层性能及应用
		Ni	Al	Co	C	Cu	Cr	Wc	其他			
镍包铝复合粉末	F502	≥87	9~12							-150+320	上海冶炼厂	用作结合层
	F503	90	8~9					Si1		-150+320		
	F504	90	10							-250+400		
铝包镍复合粉末	KF-5	85	7						Si、Ti 余	-140+300	矿冶研究总院	
	KF-6	95	5							-140+260		
	F505	85~90	6~9							-150+320	上海冶炼厂	
钴包碳化钨	KF-12			8~10				余量		-200+400	矿冶研究总院	涂层结合强度高，耐磨损，使用温度<820 K
	KF-13			15~17				余量		-200+400		
	KF-14			16~18				余量		-400		
镍包石墨	KF-21	75~80			余量				<2	-150+320		涂层结合强度高，润滑性能好。可用作770 K以下工作的减摩材料
铜包石墨	KF-24				余量	75~80			<2	-150+320		
铜包铬						30~70	余量			-150+300		导电，耐磨损，耐氧化

表 7.10-31　常用国产自熔合金粉末

合金类型	粉末牌号	化学成分（质量分数）/%										粒度/目	涂层硬度/HRC	生产单位	涂层性能及应用
		C	Cr	B	Si	Fe	Ni	Co	Cu	Mo	W				
镍基	G-Ni-04	0.5~0.6	15~16	3.0~4.0	3.8~4.2	≤12	余量		2.8~3.2	2.8~3.2		-140	50~60	钢铁研究总院	耐热，耐磨损，耐腐蚀
	G-Ni-05	0.5~0.6	10~13	2.0~3.0	3.0~3.5	≤10	余量				15~16	-140	50±5		耐磨损，耐高温
	G-Ni-06	0.4~0.5	10~12	2.0~3.0	2.5~3.5	≤1.0	余量					-160+320	35~40		用于喷涂工作层或轧辊辊颈的工作层
	Ni25	0.1		1.5	3.5	≤8.0	余量					-150	25	上海钢铁研究所	易加工，耐高温腐蚀。用于玻璃模具
	Ni35	0.15	10	2.1	2.8	≤14	余量					-150	25		耐冲击，耐腐蚀，耐磨损，耐热。用于模具、中头、齿轮面
	Ni45	0.4	16	3.0	3.5	≤14	余量	10				-150	45		耐高温，耐磨损。用于排气阀密封面
	Ni55	0.8	16	3.5	4.0	≤14	余量		3.0	3.0		-150	55		耐磨损，耐腐蚀，耐热。用于金属加工模具、链轮、凸轮及排气阀密封面
	Ni60	0.8	16	3.5	4.5	≤15	余量					-150	60		耐磨损，耐腐蚀，耐热，表面光洁。用于金属加工模具、链轮、凸轮、排气阀密封面、拉丝滚筒
	Ni62	1.0	16	3.5	4.0	≤14	余量			10		-150	62		用于造纸机磨盘、破煤机叶轮片、铲车铲齿

续表 7.10-31

合金类型	粉末牌号	化学成分（质量分数）/%										粒度/目	涂层硬度/HRC	生产单位	涂层性能及应用
		C	Cr	B	Si	Fe	Ni	Co	Cu	Mo	W				
镍基	G111	0.5～1.0	9～12	3.0～4.0	2.5～3.5	10～13	余量					-150 +300，-300	40～50	上海钢铁研究所	用于石油化工阀门、泵转子、活塞杆、汽门、凸轮轴、齿轮
	G112	0.5～1.0	15～18	3.5～4.5	3.0～4.0	14～17	余量					-150 +300，-300	50～60		用于密封环、摩擦环、阀门、叶轮、凸轮轴、刮板
钴基	Co42	1.0	19	1.2	3	≤7	15	余量			7.5	-60 +200	42	上海钢铁研究所	耐磨损，耐高温燃气腐蚀。用于排气阀
	FCo-05	0.2～0.3	18～20	2.5～3.5	3.5～4.5	2～3	28～30	余量		5～6		-140 +300	45～50	湖南省钢铁研究所	耐高温腐蚀。用于飞机发动机
	FCo-06	0.8～1.0	28～32	2.5～3.5	3.5～4.5	2～3	10～20	余量			5～6	-140 +300	50～55		耐高温。用于高压阀门、内燃机气阀、风机叶片
	粉 204		21	3				余量			15	-150	60	上海有色金属焊接材料厂	耐高温，耐磨损，耐腐蚀
铁基	FFe-07	0.15～0.25	14～16	2.5～3.5	2.5～3.5	余量	18～22			2～3		-140 +300	25～30	湖南省钢铁研究所	耐冲击。用于钢轨、轮箍
	FFe-03	0.5～0.7	9～11	1.8～2.2	2.8～3.2	余量	34～36			4～6		-140 +300	25～30		铁轨专用
	FFe-04	0.6～0.8	4～6	2.8～3.8	4～5	余量	28～30			4～6		-140 +300	40～50		耐腐蚀，耐磨损。用于轴类，内燃机气阀
	FFe-05	5～0.65		2～3	3～4	余量	2～4			2～3	8～10	-140 +300	50～55		耐磨损。用于各种模具、齿轮
	F303	0.4～0.8	5	1.5	3	余量	30					-150	25	上海有色金属焊接材料厂	易加工。用于齿轮、铸件
	Fe02	0.38～0.45	14～26	1.5～2.5		余量	14～16					-140	32～36	天津机械局通用公司计量站	用于 $\phi60$ mm 以下小阀门
	Fe03	0.35～0.45	15～18	1.8～2.2	2.5～3.0	余量	22～25					-140	32～36		用于齿轮、轴类零件
	Fe04	0.6～0.7	14～16	1.8～2.5	3.0～3.5	余量	22～25					-140	36～42		用于石油钻杆接头
	Fe07	0.75～0.85	15～18	2.8～3.5	3～4	余量	6～9					-140	51～58		用于矿山机械和工程机械

表 7.10-32 美国常用喷涂合金粉末化学成分和性能

合金	组成（质量分数）/%										硬度	
	B	C	Co	Cr	Fe	Mo	Mn	Ni	Si	W	HRC	金刚石角锥
钴基合金												
No.1 合金	—	2.5	余量	30	3max	1max	1max	3max	1	12.5	51 ~ 58	550 ~ 685
No.6 合金	—	1.1	余量	28	3max	1max	1max	3max	1	4	39 ~ 43	380 ~ 425
No.12 合金	—	1.4	余量	29	3max	1max	1max	3max	1.4	8	47 ~ 51	480 ~ 550
No.21 合金	—	0.25	余量	27	2max	5.5	1max	2.8	2max	—	28 ~ 32	285 ~ 320
No.SF1 合金①	2.2	1.3	余量	19	3	—	1max	13	3	13	54 ~ 58	600 ~ 685
No.SF6 合金①	1.7	0.7	余量	19	3	—	1max	13.5	2.3	7.5	43 ~ 46	425 ~ 460
No.SF12 合金①	1.8	1	余量	19	3	—	1max	13	2.8	9	48 ~ 50	490 ~ 540
No.SF20 合金①	3	1.3	余量	19	2max	—	1max	13	2.8	15	60 ~ 65	740 ~ 900
镍基合金												
No.22 合金	1.5	0.2max	—	—	1max	—	—	余量	2.8	—	19 ~ 24	200 ~ 250
No.35 合金	1.6	0.3	—	3.7	1.2	—	—	余量	3.1	—	32 ~ 27	320 ~ 365
No.40 合金	1.7	0.35	—	7.5	1.5	—	—	余量	3.5	—	35 ~ 42	350 ~ 415
No.50 合金	2.4	0.45	—	11	3	—	—	余量	4	—	49 ~ 52	525 ~ 575
No.60 合金	3.5	0.8	—	15.5	4	—	—	余量	4.3	—	59 ~ 62	710 ~ 790

① 喷涂与熔化粉末。

4 金属粉末的特殊用途

4.1 金属粉末用途归纳

金属粉末除了用于传统生产压制—烧结零件外，还可用于其他许多领域。铁粉和铜粉在粉末冶金领域中占粉末总需求量的份额最大。铁粉的主要用途是制造粉末冶金零件，这个市场占铁粉总产量的 80%。铜和铜基合金粉末仅次于铁粉，约 45%的铜粉用于制造自润滑含油轴承。铜粉也可用作铁基粉末冶金零件的添加剂，另外 40%的铜粉用于制造建筑五金，例如锁的零件、门的碰锁及装饰表面和耐腐蚀的其它零件。

虽然目前铁粉和铜粉的最大市场是粉末冶金零件制造行业，但它们并不能代表粉末应用的全部领域。表 7.10-33 列出了金属粉末的主要用途，除了粉末冶金零件的生产以外，有 10%的铁粉用于焊接电极，2%用于切割、火焰清理及切割作业（将铁粉喷射到氧乙炔火焰中以增高切割区火焰温度）。其余的 8%用于其他各种用途，其中包括制药、食品增铁、复印机用粉末，等等。

表 7.10-33 金属粉末的主要用途

用途	所用粉末	用途	所用粉末
研磨抛光		草场和园艺设备	铁、钢、铁合金、铜、青铜
喷丸清理	铁、钢、不锈钢	种子净化	铁
磨轮	铁、钢、铜、锡、镍	种子涂敷	铝
合金生产		土壤改良	铁、铜
钢、电渣钢、易切削钢	镍、铅、钨铁、硅铁、钼铁、锰铁、铁、铝	**航空、航天**	
铸铁、球墨铸铁	钨、钼、硒、碲	制动器衬面	铜、铅、锡、高镍合金、石墨、铁
农业		磁芯（电子元件）	铁、钼坡莫合金
动物饲料	铁	平衡块	钨、铜、镍、铁
兽药	钴	过滤燃料、液压流体、空气用的过滤器	青铜、不锈钢、镍
螯合物肥料	铁	五金件	铝、铍、钛、铁
农业机械	铁、钢、铜、青铜	隔热屏	铍、钨
食品添加剂	铜、铁、锰	隔热屏涂层	铝
杀菌剂	铜		

续表 7.10-33

用 途	所 用 粉 末
喷气发动机零件	高温合金
磁屏蔽	铝、镍、钴
测量飞机偏航	铝
火箭燃料	铝
零件修复	镍铬、镍铝、不锈钢
腐蚀/磨损的喷涂	钼、铜镍合金、钴合金、碳化铬
汽车	
空调器	铁、铜
交流电动机触头、极靴	铂合金、铁
车身焊料	钢、铝、铅、铜合金
轴套，轴承	铜、铅、锡、铁、铝、石墨、青铜
触头	钨、银
过滤器	不锈钢、青铜
燃料泵零件	铁、铜、工具钢
车身彩饰涂料	铝
减震器	铁、铝
火花塞（体）	铁
火花塞（防腐）	锌
变速器零件	铁、铜、钢
卡车信号灯	铝
带式制动器、衬面	铜、铁、铅、锡、石墨、黄铜、锌
轮胎防滑钉	硬质合金
阀座圈	工具钢、不锈钢
建筑和结构	
加气混凝土	铝、铁
沥青屋顶涂料	铝
填缝料	铝
传导性的无火花地板	铜
地板、墙壁用的装饰性塑料和油毡，以及防火屋顶	铁、黄铜、铜、铝、不锈钢
切缝	铁、铝
帐蓬、遮蓬和盖板的保护涂料	铝、锌
管道接头填料	锌、铅、铜
碳化物	钨、钛、钽、铌
催化剂	
汽油合成	铂、镍
氢化作用	铂、铂合金、钨、钼、铼
促进空间对流加热器中燃烧	铂
烷基类	铝
纯化氢	钌、钯
氢和氧反应	钯
镍铝合金催化剂	镍、铝
火箭燃料	铁
一般化学催化剂	铁、铜、铜氧化物
硬质合金	钴、钼、钛、钨、镍、钽、铌
化学制品	铝、铅、锡、铜、铁、镍、锰
涂料	
防污涂料	铜、氧化铜
传导性涂料和塑料	银、铜、镍
防腐蚀涂料	不锈钢、铝、锌、铅
装饰性涂料	铝、黄铜、青铜、锌、不锈钢、铅、铜
织物涂层	铝
热反射涂料	铝
硬面材料	钴合金、镍合金、钨、钼、不锈钢、碳化钨
油漆	银、黄铜、青铜、铝
机械（喷丸）渗镀	锌、铝、锡、黄铜、铜、镉
粉浆涂敷	镍
屋顶涂料	铝
喷涂	铁、铝、锌、锡、镍合金、铜、青铜、不锈钢、碳化钨、碳化钛、银、镉
真空金属蒸镀	铝、铜、锌
制币	镍、铜-镍、钛
扩散涂层	铝-钛合金、铬、锌、铪
电工和电子技术	
改进话筒灵敏度的声学元件	不锈钢
蓄电池	镍、锌、银、铁、铅、石墨
通气阀	不锈钢
电刷	铜、银、石墨
阴极射线管	石墨、银
触头	铜、银、钨、钼、铁、锡、铂合金、石墨、碳
晶体支座	银、铜、钨
延迟线，计算机	铁、钼坡莫合金
燃料电池	镍、锌
马达极靴	铁、硅铁
印刷电路	铜、银、钯、金、铂
继电器	铁、镍、钼

续表 7.10-33

用　　途	所　用　粉　末
半导体	铅
螺线管	铁
电话机零件	铁、青铜、黄铜、钯、不锈钢
接线柱	镍
薄膜电阻	钯、银
电火花加工	
电极，预成形件	钨、铜、银
电化学加工	
电极	铜、银、钨
五金件	
锁的零件	黄铜、青铜、铁、不锈钢
热处理	
炉子加热元件	铂合金、钨、钼
炉子屏蔽	铝、钨
熔渗	铜、黄铜、银、锰
保护套管	铂合金
热电偶	铂合金、钨、钼、铼
工业（通用）	
气动工具排气消声器	不锈钢、青铜
轴承和轴套	铜、锡、铅、青铜
粘结石棉制动器衬面	锌、石墨、黄铜
切削工具	钨、钴
过滤器（液体，气体）	青铜、镍、不锈钢、高温合金、钛
火焰切割	铁、铝
磁性离合器的流体	（磁性的）不锈钢
摩擦材料	铜、锡、锌、铁、铅、石墨
汽油发动机排气净化	铂
研磨轮	黄铜、青铜
隔音塑料	铅、石墨
工业炸药	
矿业	铝
连接	
钎焊	铜、镍、银、钴、黄铜、金、铝、镍-钴-铁-铬合金、镍-硅合金
电弧焊用包剂焊条和管状焊丝电极	铁、镍、铬
电阻焊电极	钨、铜、银、钼、锰
软钎焊	铅、锡、软铅焊合金
热剂焊	铝
润滑剂	
抗磨损管接缝填料	铜、铅、锌、石墨
铜润滑剂	铜
润滑脂	铅、石墨
高温润滑剂	铝、石墨
塑料填充金属	铁、铜
磁性应用	
离合器	不锈钢（磁性的）、铁
纸和记录纸用油墨	铁
永磁体	铁、镍、钴、铝、钡、铁氧体、铁铝合金、钼
极靴，继电器零件	铁、铁-钴、硅-铁
软磁零件	铁、镍-铁、硅-铁
行波管永磁体	铂、钴
医疗和牙科	
补齿汞合金	银，金、合金
假肢（弥补术）	高温合金
胰岛素生产	锌
手术室空气过滤器	不锈钢、蒙乃尔铜-镍合金、钴合金
药物的最终过滤器	不锈钢、蒙乃尔铜-镍合金
补牙的瓷料表层	钯
预防外露伤口感染	铝
外科手术用丝网和针	钽，锆
外科手术植入	镍和钴合金
矫形术外部固定系统	钛
放射性屏蔽	钨
金属回收	
置换铜	铁
置换金	锌
由溶液中回收金属	铝
无损检测	
磁性粉末探伤	铁
核工程	
控制棒和中子反射器	锆、铍、铪、铀
过滤液态钠-钾，气体、重水用的过滤器	不锈钢、镍合金
燃料元件	铁、不锈钢
高密度混凝土	铁
高密度橡胶	铅、黄铜
屏蔽	铝
屏蔽（伽马射线）	钨、镍、铜、铅
屏蔽（中子）	硼、镍、铁、铅
计算机	铁

续表 7.10-33

用　　途	所 用 粉 末	用　　途	所 用 粉 末
办公设备		工具和模具	铁、铝
复印机零件	铁、不锈钢、青铜、铝	**印刷油墨**	
传真设备	铝、钢、青铜、不锈钢	胶印、活版印刷、轮转凸版印刷等用的金属油墨	铜、黄铜、铝
录音磁带	铁		
静电复印机的着色剂	铁	**加工工业**	碳化钨、钨合金
商务机械	钢、铁、不锈钢、黄铜、铝	烷基铝	铝
武器		促使水合成用的催化剂	钯
弹药	石墨	纸的涂层	铝、铜、锡
穿甲弹芯	钨、铜、镍、钴	控制啤酒发酵	不锈钢
杀伤弹	铁	明矾溶液脱色	铝
引火药和引信	铝、石墨	化学反应器中的过滤器	不锈钢
燃烧弹	铁、铝	氢化作用等	铂族金属、铝、镍
引信零件	黄铜、不锈钢、铁、钢	光学玻璃加工	铂合金
燃烧弹、照明弹、曳光弹、鱼雷等	铁、铝、铜、铈、镁、锌、硅	人造纤维生产	铂合金
		咖啡碱合成	铁
导弹过滤器	镍基合金	碳氢化合物合成	铁
炮弹弹带	铜、铁、黄铜	**烟火制造**	铝、石墨、铁、镁
近爆引信罩	镍	**收音机和电视**	
火箭发射架零件	不锈钢、铝	磁芯	铁、钼坡莫合金
导弹固体燃料	铝、镁	吸气剂（TV管）	钡、镍
日用品		永磁体	铁、镍、钴、铝、钡、铁氧体、稀土
香烟打火机火石	铈合金		
手持式电动牙刷和剃须刀	铜、镍、黄铜、铁、青铜	印刷线路	铜、银
棒状发膏	锌、铝	接收管	钨、钼、镍
富铁食物原料和谷物	铁	**娱乐**	
指甲油	铝、铜	高尔夫球棍	钨、铁、黄铜
流体肥皂	铝	运动镖枪	钨
镜面镀银	铁	猎刀	黄铜、不锈钢、铁、镍、银
笔尖	铂、钌、钨、不锈钢	猎枪	铁、不锈钢
照相闪光灯	锆、铈	钓鱼杆卷线轮	铁、黄铜、不锈钢
烙画用刀片	黄铜、青铜、铜、镍	外装马达	黄铜、钢
维生素	铁	帆船五金零件	不锈钢、青铜
石油和石油化工产品		**自润滑零件**	
氢化裂解	铂合金	含油的	铜、锡、铅、铁、铝、石墨、青铜
烯族烃的氢化作用	铂		
石油燃料重整	铂	充填塑料的	铁、铜、银
氢净化	钌	**板材和带材**	
石油钻探	碳化钨、钨合金	合金	钴、铁、镍、铝、钨、钼
塑料增强		玻璃密封	铁、钴、镍合金
体结合物	钢、铝、铅	镍、钴	镍、钴
修复铸件和金属零件的胶合剂	铁、不锈钢、铝、银	钢	铁
		船舶	
船体镘平胶合剂	铁、铝	抗污涂料	铜、氧化铜

续表 7.10-33

用　　途	所　用　粉　末	用　　途	所　用　粉　末
船身镘平胶合剂	铁	混凝土	铁、铝
船底涂料	铝、锌	防水涂料	铁、铝
隔音		全部粉末冶金零件的 50% 左右用于汽车，主要用于发动机和变速器	
消音塑料	铅、石墨		
防水			

非铁金属粉末也在许多领域中得到应用。例如，铜粉用于航海涂料中的颜料和片状金属涂料的添加剂。铝粉也广泛用于炸药和烟火。本文简要介绍了铁粉和非铁粉末的各种应用。

在此主要强调金属粉末的各种化学应用。通常，对于化学反应速率要求严格的场合，表面积非常高的海绵状粉末很有价值。通过应用该类粉末，不仅能增大反应速率，而且可通过改变颗粒尺寸、粒度分布和形貌能非常精确地控制反应速率。例如，在许多应用中，采用细铁粉可以置换金属溶液中的铜。这时选用的铁粉的特性是粒度小（< 325 目），表面积大，并且成本低。

铁粉应用的另外一个领域是制镜工业。在玻璃的背面涂敷一层硝酸银溶液，随后在含糖溶液中对硝酸银还原。细铁粉悬粉在硫酸铜水溶液中，由从溶液中沉淀的铜置换银，非常薄的一层银就沉积在镜子的背面。这种工艺早在 100 年前就研究出来了，目前仍用于生产镜子。

由于铜具有毒性，从环保的观点看，人们日益增加对铜的关注。通过添加细铁粉，铜能从很多化学处理废液中沉淀出来。这样不仅保护了环境，而且回收了有用资源。相反，铜的毒性也能够得到好的应用。铜是一个有效的生物杀灭剂，在船底的涂料中加入铜，可以防止各种海洋生物的结壳。过去用氧化铜，但它仅仅适合环氧基的、有限的颜色涂料。最近开发了用加金属铜的乳胶基涂料，扩展了涂料颜色的范围。

4.2　复印机用粉末

复印机用粉末在静电图像显色中有三种基本功能：①使较细的着色剂颗粒带适量的电荷，并具有适当的极性，从而使着色剂颗粒能被吸引到静电潜隐图像上；②将着色剂从显色剂储存器或贮槽转移到光感受器表面，在光感受器表面进行显色，最终涂覆在带电成像区；③起净化介质的作用，以除去附带涂覆在非图像区的着色剂颗粒。在净化功能方面，依据机器的设计结构，复印机用粉末还用来净化本底着色剂涂覆物。要实现这些功能，静电载体粉末必须具有适当的化学、物理和电磁学性能。

(1) 载体芯的组成

大部分复印机用粉末都涂有一层薄树脂，以提高复印质量和寿命。在粉末显色中，载体是由砂、玻璃、铁、钢、镍、铝或铁氧化材料制成的颗粒。直径约为 40 ~ 600 μm，这些小颗粒的形状是不规则的或球形的（常称为“丸”）。这些显色剂颗粒表面都有许多微小的着色剂颗粒（直径为 3 ~ 30 μm）。它们相当紧密地将着色剂粉末涂到带电的潜隐图像上，以进行显色。静电引力将细的着色剂颗粒从载体颗粒上剥离下来，然后涂覆在光感受器鼓或复印版面上的成像区。

1) 铁和钢　在 20 世纪 60 年代，不规则状铁粉首先用于早期的（电子摄影）复印机。其中磁刷装置需要一种导电的铁磁性团粒来承载着色剂。60 年代后期，使用球形钢粉的级联显色剂成为主流。现今，磁刷装置采用了各种不同形状的金属粉末，其中包括海绵状、碎片状和片状铁粉。

2) 铁氧体　采用复印机用球形铁氧体粉，是载体颗粒工艺领域的一项重大进展。球形铁氧体和球化的磁性粉与铁载体芯材料相比，具有一定的优点。这些粉末由于剩磁低，其流动性都较好。磁场减弱时，能迅速从磁刷辊上脱开。因为材料已处于完全氧化状态，所以即使无涂层时，它们的电阻率都较稳定。电阻率增大时，填实减弱。此外，球形铁氧体复印机用粉末，都较易用溶剂洗涤或用高温焙烧，从废显色剂混合粉中进行回收。然而，因是金属氧化物，故它们的电阻率比复印机用金属粉末高。

3) 砂　均一的分级砂，是用于以级联显色为基础的办公复印机的最早的载体芯材料。在这些复印机中，原料砂或铅玻璃丸皆涂有一层着色树脂漆组合物。在美国，这种老式的复印机和复制机都已用磁刷型显色剂总成进行了改装。较新的机型都是采用铁颗粒，所以，对铅玻璃丸的需求量较小。但在美国以外的市场上，砂的级联式复印机仍在使用。

4) 玻璃　在级联显色剂系统中，玻璃珠是砂的取代品。这种玻璃珠是由极细的球珠组成。虽然改进了的颗粒形状使其在混合和流动性方面有较大的改善，但价格较高一直限制了它的应用。

5) 铝　在级联显色中使用的另一种复印机用粉末是铝丸。铝的松装密度低，一开始就引起复印机设计者的浓厚兴趣，混合时，需要的转矩最小。另外，价格低，导电性能也具有吸引力。导电性能好，这使其复印的质量比绝缘型级联载体芯材料好。然而，铝并没有广泛用作芯体材料，因为它是非磁性的，现已被较先进的磁刷型静电印刷系统所取代。

6) 镍　球形或瘤状镍粉作为载体芯材料得到了有限的应用。虽然材料较贵，但不易氧化，同时在显色剂混合粉的整个使用寿命期间，其电阻常保持不变。

(2) 涂层和表面处理

载体涂层起松脱层的作用，可防止着色剂撞击在颗粒表面（形成薄膜）。另外，还为吸引着色剂提供了一个光滑而均匀的载体表面。载体涂层可抑制钢粉的氧化，并可减低显色剂混合粉对湿度的敏感性。

载体涂层可延长显色剂混合粉的寿命，并可防止载体芯材料磨损光感受器。通过采用某些染料，或可混入涂层中的其他电荷控制剂，来控制电荷的极性。载体涂层还可加强静电的效果。

可控放电是静电印刷的基础。合适的载体涂层是实行这种控制的有效途径。依据载体颗粒的孔隙度，涂层重量约为芯材重量的 0.2% ~ 4.0%。例如还原（海绵）铁粉之类的多孔性载体，涂层的重量就需要重一点。

控制放电的另一种方法是：采用将外部添加剂同显色剂混合粉干混合。添加剂的加入量通常都很少，其重量为显色剂的 0.25% ~ 2.0%。它们可改善粉末的流动性，改进摩擦电荷的产生，延长载体的寿命，以及改善光感受器的使用性能。此外，合适的添加剂可防止着色剂聚集在载体表面、光感受器鼓或者两者之上。最常用的添加剂是非晶硅，因为它是一种性能极佳的粉末流动促进剂或流动润滑剂。在着色剂工业中，常常用硬脂酸锌作为抗结块剂和鼓的清理剂。

载体的涂层和处理包括各种各样的方法和材料，从采用原始的或溶剂洗涤过的显色剂颗粒，到采用可控氧化工艺处理铁粉和钢粉表面。常采用发蓝的铁粉和钢粉作为静电复印机的载体。

无涂层的或未经氧化处理过的载体的表面电阻率最低。随着表面涂层增厚，电阻率增大。从而使得颗粒通过磁刷接地使显色图像完全放电的能力减弱。涂漆载体既有最好的印刷质量（低电阻率），又有最长的显色剂寿命（良好的松脱性能）。实际上，一直在用各种聚合物材料作为载体芯涂层。最通用的大概有苯乙烯丙烯酸共聚物、氯乙烯醋酸纤维素共聚物、纤维素醋酸，纤维素丁酸酯及硝化纤维素复合物。

1）粉末涂层工艺　常用四种方法涂覆复印机用粉末：表面氧化法、涂漆法、氟化聚合物涂覆法和粉末涂覆法。现今，前三者最为流行。一些复印机生产商都采用氧化和涂漆相结合的复合工艺。

2）表面氧化　可用热处理使复印机用钢粉“发蓝”，以形成一铁氧化物表面层。这个过程在炉内于约285～290℃下进行，保温15～20 min。为保证颜色均匀，控制空气流量和水分含量至关重要。

同样重要的是要使粉末流动，流动可使每个颗粒的整个表面都均匀地暴露于氧化环境中。这可用在周期性搅拌的条件下，在浅的敞口料盘中处理粉末来完成。料盘震动使钢粉一直处于运动状态。另一方面，在使用管式炉内，将载体装在缓慢旋转的筒体内进行氧化处理。

3）涂漆　通常用下列四种设备之一：振动槽、粘结剂溶解机、真空滚动干燥器或流化床涂敷机，将含10%～20%固体的树脂溶液，涂敷在原始的或氧化处理过的载体芯材料上。每一种方法都是单独制备清漆。清漆是用在高温下，将适当的树脂、电荷定向的染料及其他添加剂溶解在挥发性溶剂中，通常是在甲苯或丁酮中制备的。

将复印机用粉末加入到热的清漆溶液中之前，先将之单独加热到约80～95℃。把清漆迅速加入到振动槽，或粘结剂溶解机中。对于安全生产而言，良好的通风十分重要。干燥清漆时，固-液体混合操作要经过一个关键阶段。在这一阶段，粉末有团聚趋向。必须将干粉进行筛分，以除去双粒、三粒及其他多颗粒结块。

用真空滚动干燥器或流态化床涂敷机，来控制颗粒的团聚。这些设备都是密闭系统，为回收清漆溶剂提供了一种方法。回收操作比振动槽或粘结剂溶解机经济，因为后两种方法都将溶剂排放到大气中去了。通常漆溶液是缓慢注入的，同时对粉末料进行强烈搅拌，为在涂敷和干燥循环期间，将颗粒分开提供了较好的机械作用。

4）氟化聚合物涂敷　几乎都用流态化床涂敷机，将聚四氟乙烯涂层涂敷在载体芯材料上。聚四氟乙烯树脂需要高温固化。固化温度通常为285～345℃。该温度超过了大多数滚动干燥器容许的温度范围。

5）静电粉末涂敷　与用于器具、灯具和各种金属零件的粉末喷漆工艺相同。这是一种无溶剂涂敷法。在室温下，将细粉末状的涂敷树脂，喷射到或混入到搅拌的载体颗粒中，外加的电场或摩擦电力使细的树脂颗粒粘着在每一颗粒的表面上。随后加热，使树脂颗粒熔化和聚合，从而生成均匀涂层。

4.3　片状金属粉末颜料

金属片状颜料是一种能直接同油漆或其他漆料载体相混合的添加剂。在美国销售的绝大多数片状金属粉末颜料制品是铝、铜和金色青铜。还生产其他金属的片状粉末颜料。

（1）片状不锈钢粉末颜料

自20世纪40年代末以来，就使用这种颜料。起初，使用各种不同合金的不锈钢粉，而现在仅只使用316L不锈钢粉。不锈钢粉末是用在受强腐蚀气氛作用下的耐久性好的涂料。风化作用可抛光涂层，从而改善不锈钢的外观，使涂层变得更平滑更光亮。

（2）片状锌粉

鉴于锌的化学性质，片状锌粉一直被用于耐腐蚀涂料。超细锌粉价格不贵，可用于耐腐蚀涂料。

（3）镍和银

它们也以片状粉末应用。鉴于导电性极好，主要用于电工应用。

（4）片状铝粉颜料

通常将涂料用的铝颜料分为4类：悬浮膏、悬浮粉、非悬浮膏和非悬浮粉。还可将这4类进一步按细度分类。美国材料试验学会（ASTM）颁发了铝粉颜料的技术条件（ASTM D 962，Part 28）。在ASTM D480中描述了检测方法。技术条件中规定了产品的粗粉部分的筛分析、非挥发物的百分含量和悬浮值。但没有给出粉末的比表面积和每一类粉末的光学性能。技术条件中也没有包括用于非涂敷性应用的片状铝粉，例如用于烟火技术和工业炸药。

细铝粉与酸、碱、氯化溶剂和水的反应性极强。反应的副产品是氢气，氢气可使密封的生产容器胀大和断裂。细铝粉在空气中形成粉尘云时，有可能发生爆炸。若有火种存在，铝粉尘云就会突然燃烧。若浓度位于爆炸极限时，就会发生爆炸。

混合时，不得使铝粉颜料受到大的切力和高速搅拌作用。因为这会将脆弱的片状粉末撕裂，将颗粒表面的润滑剂保护涂层剥掉，生成反应点。这种搅拌会减小悬浮量，同时会减小悬浮铝颜料涂层的光泽。混合时产生的高温会影响悬浮颜料上的薄的硬脂酸层，导致丧失悬浮性能和光泽。

悬浮是指片状粉末上浮至涂料表面和保持在表面的能力。尽管片状粉末的密度比涂料载体大，片状粉末都有一薄层润滑剂，如硬脂酸。溶剂挥发产生的流动，使粉末上浮到涂料表面。由于载体的表面张力，粉末就保持在表面上。要有效地进行悬浮，表面张力不得小于25×10^{-5} N/cm。表面张力较高的溶剂，例如高芳香族溶剂，都适用于悬浮。

铅和锌的催干剂都减低片状粉末的悬浮性。一直用它们将悬浮级粉末变成非悬浮的膏剂。通常，好的悬浮载体都是简单组合物，如清漆。硝化纤维是复合物，可使非悬浮的铝粉变成悬浮的铝粉。

1）屋面涂料　是悬浮铝膏应用的最大市场。屋面铝涂料是纤维化或非纤维化的沥青。在非纤维化体系中，采用粗级铝膏（ASTM D 9622类C级）。粗悬浮级铝膏悬浮速度快，在非纤维化沥青表面上形成一连续金属膜。使用细级片状粉末趋向于生成斑点状外观。通常，非纤维化沥青的铝膏颜料沉积量为240～360 g/L。

在含5%纤维（如石棉）的纤维化体系中，要得到光亮的金属外观，需使用细级铝膏。将纤维化涂料涂上厚厚一层，悬浮速度不像片状粉末颜料的表面积那么重要。然而，在屋面涂料中，可使用各种不同的溶于石油馏出物中的沥青。在纤维化涂料中，通常颜料沉积量为120～360 g/L，大部分为180 g/L左右。

铝非常适用于屋面应用。因为铝能提供一防潮层和高反射率。黑色的沥青屋面涂料吸收热，同时将热传导到建筑物内，会使夏天的空调费用增大。铝可反射大量的热；从而降低建筑物内部的温度，还能延长屋面的寿命。

2）铝粉涂料　具有一些特殊性能，如抗潮性，耐用性好、反射率高等，在工业上得到广泛应用。抗潮性可增强对钢结构的防护；而反射率高，可增高公路桥梁和护栏上铝粉涂料涂层的有效性。铝粉涂料不具备锌粉之类颜料的耐腐蚀

性，因此，通常铝粉涂料只用作外保护涂层。

然而，含非悬浮铝的尿烷底漆正在获得认可。尿烷涂料可增高涂层的寿命和耐化学腐蚀性。钢结构涂料一般都含有标准衬里膏（ASTMD 9622 类 B 级）。铝的颜料沉淀速率为 180～240 g/L。

铝粉涂料用来作烟道之类的表面耐热涂料。硅树脂的应用，使铝粉涂料在高达 400℃ 的温度下，具有良好的耐用性。铝粉涂料应是标准的悬浮衬里膏（ASTM D 9622 类 B 级），或细衬里膏（ASTM D 962 2 类 A 级）。对于这些衬里膏，涂料的铝颜料淀积量一般为 120～180 g/L。

片状粉末级涂料都加有表面活化剂，使得涂料中的矿物油可与水相混合。

3）汽车涂料　是非悬浮涂料的最大市场。这种应用所要求的性能有抗酸锈蚀、闪光、粒点、覆盖率和光泽。标准级非悬浮铝在工业上是由纯铝（至少 99% Al）生产的。当涂料中的铝颗粒受大气作用时，如在汽车涂料中通常采用的一次涂敷层一样，铝颗粒可能产生反应，从而使涂层锈蚀。高纯铝（99.98% Al）的活性比工业纯铝小，同时具有一定的抗锈蚀能力。采用高纯铝的非悬浮铝颜料级为“耐酸蚀”级。

当片状颗粒平行于涂料膜表面排列时，其外观具有标准悬浮颜料的特征。当片状粉末对表面以不同角度取向时，光以散射花纹状反射，叫做“闪光”。闪光效应使非常细小的片状粉末显得大得多，呈现一种较鲜亮的金属外观，同时无粒点问题。当片状颗粒突出在涂料膜表面之上时，会产生粒点问题。

采用直径小的片状颗粒的铝粉颜料时，汽车涂料的光泽强。要想兼有优良的金属外观和强烈的光泽，常常需要在涂料中加入几种铝颜料。

4）印刷油墨　为了在非常低的价格下仿制银色，印刷油墨采用了铝粉颜料。铝粉颜料油墨可用于胶印、油版印刷、曲面凹版印刷术及轮转凹版印刷术。含 10～20% Al 颜料的轮转凹版印刷油墨，可用极快的速度进行印刷。铝的光亮度取决于片状颗粒的尺寸。片状颗粒的尺寸越大，涂层的光亮度就越高。可采用片状颗粒的最大尺寸，取决于印刷滚筒表面的蚀刻的深度和宽度。

油墨黏附在蚀刻处，然后转移到纸上。粗颗粒将高出蚀刻处，在转移到纸上之前，刮浆刀会将之刮去。在这种应用中，油墨的涂敷和干燥都很快。所以，悬浮无关紧要。但是，在轮转凹版印刷中，使用的大部分着色金属油墨，需用悬浮级片状铝粉。

曲面凹版印刷油墨与轮转凹版印刷相似。推荐采用标准衬里级涂料。若需要覆盖率最大的话，应采用细的衬里级。

含 20%～30% Al 颜料的活版印刷油墨，需要用细衬里级悬浮膏或片状粉末。在这项应用中，油墨转移较多。同时，使用直径较小的片状颗粒颜料时，转印的性能最好。与转轮凹版印刷和曲面凹版印刷相比，活版印刷油墨干燥较慢。因此，悬浮性能十分重要。所有膏剂都含有矿物油或者矿物油和高芳香族溶剂的组合物，胶印需要用细的衬里级。同时，在直径较小的片状颗粒和高度悬浮的重要性方面皆与活版印刷相似。

5）塑料　在塑料中，采用铝是为了获得银色和不透明。通常是将片状铝粉与相容的增塑剂混合成糊剂。然后，出售给合成生产商。将这种产品先与塑料相混合，后挤压，通常是挤压成丸粒状。然后，将低浓度颗粒状着色剂与熔化温度较高的塑料相混合，随后加热和挤压成最终形状。所用粉末的细度取决于所要求的效能、粗级粉末可获得高的光亮度；采用细级粉末时，不透明度较高，但光亮度较差。

（5）铜和金色青铜料

金属青铜颜料由片状黄铜合金粉末构成，成分范围为 70Cu-30Zn 到 90Cu-10Zn。铜和金色青铜粉颜料都是用捣磨法或用干球磨法制造的。现在的发展趋势倾向于球磨。

金色青铜的颜色色调，取决于采用的合金成分和后续热处理。加热片状铜粉时，片状颗粒表面部分氧化，从而使颜色变深。锌含量高时，色调发绿；锌含量低时，色调发红。通常，将稍发红者叫做“弱金色”，而将发绿者叫作“强金色”。将部分氧化的或热处理的粉末叫做“深金色”或“着色青铜色”。

与铝不同，金色青铜粉末的颜色不稳定，易受周围环境作用而变色。在生产不变色级的金色青铜粉时，热处理通常都会减低光亮度和增加不透明度。

1）装饰性应用　金色青铜粉主要用于装饰性用途。例如香烟盒、雪茄盒、包装纸、祝贺卡和画框。粗级粉末（+325目高达 60%）用于平版印刷撒粉，这时要将一种粘合剂涂在要印刷的表面上，然后将干粉撒在湿的粘合剂上。随后，将多余的粉末轻轻刷去，粉末仅只存留在涂有粘合剂处。

2）涂料　颜料加入量约为 360 g/L 的调和漆，都采用标准细度的颜料，从而可形成平滑光亮的表面。对于这种应用，需要悬浮。同时，标准细粒度级（+325 目者占 1%～5%）的悬浮性能很好。铝调和漆需要不产生反应的涂料载体，例如清漆。

气溶胶喷射涂料，需要用悬浮性能好的细衬里粉末（+325目的小于 0.1%）。不得用较粗级粉末，因为它们可能含有阻塞喷射喷嘴的大颗粒。喷射涂料膜在其表面上（悬浮）应有一层连续的片状粉末金属膜。光亮度取决于片状粉末的尺寸、悬浮值和制备时对片状粉末的抛光量。

金色青铜粉和铜粉都与乙烯树脂起反应，从而引起胶凝。采用多种稳定剂，例如有机锡、有机锌及钡、镉和锌的络合物。稳定剂应根据用途来选择。

金色青铜和铜与硝化纤维漆相反应，使漆变绿和胶凝。柠檬酸可有效地改善稳定性。但对每一项应用都必须进行鉴定。鉴于产品的先天性不稳定，大多数金色青铜硝化纤维漆混合物都是在生产后立即使用。

3）塑料　由于美学的原因，塑料中加入了金色青铜和铜颜料。与铝不同，这些颜料通常都经受过一个加热周期。金色青铜和铜粉没有铝粉那样的爆炸危险性，可同塑料相混合，而不必成形为颗粒状。再则，金色青铜加热时发生氧化，所以必须在最低温度下进行加热。否则，片状粉末将发生变色。所用粉末的细度取决于所要求的性能。使用粗级粉末时，光亮度高，而使用细级粉末时，不透明度高。

4）印刷油墨　它的颜料淀积与铝油墨相似，但颜料的沉积速率高得多。由于黄铜与铝的密度不同，典型的曲面凹版印刷和轮转凹版印刷的油墨都含有 30%～40% 金色青铜。胶版印刷和活版印刷用油墨颜料含量约 50%。几乎所有用于印刷油墨金色青铜粉都是 −325 目占 99.9%。

评定片状粉末颜料的一种方法是水覆盖技术。用水覆盖技术测定的值与片状粉末涂料的表面积可能近似。一定重量的片状粉末撒在水面上，然后同水进行混合，一直到片状粉末层接近单片的厚度。然后，测量片状粉末的面积，并按 cm^2/g 进行计算。也可根据光学或机械法测定的粒度来评定粉末。

粒度和水覆盖面积两者都是重要的控制因素。在曲面凹版印刷和轮转凹版印刷中，颗粒尺寸大时，光亮度高；而粉末的水覆盖面积大时，不透明度高。在活版印刷和胶印用油墨中，片状粉末小时，转印性能最佳，印刷的表层不透明度较高和较光亮。

4.4 燃料和推进剂

金属粉末作为燃料，用于固体推进剂、烟火装置、炸药，和其他希望每消耗单位燃料能产生高密度、高火焰温度、高能量参数的应用。应用最广的一类金属粉末是铝粉，用于推进剂、烟火和炸药。使用的其他金属，尤其是烟火中，还有镁、锆、钛、钨、锰、铍和铈。表 7.10-34 列出了铝、镁、锆和钛的性能。

表 7.10-34 活性材料的性能

材料	密度/$g \cdot cm^{-3}$	熔点/℃	沸点/℃	熔解热 /$kJ \cdot mol^{-1}$	热容量 /$J \cdot (g \cdot K)^{-1}$	燃烧温度① /℃
铝	2.70	660	2 467	0.790	0.90	3 500
镁	1.74	649	1 090	8.954	1.02	3 100
钛	4.54	1 660	3 287	6.90	0.27	3 000
锆	6.51	1 852	4 377	15.450	0.52	4 500②

① 在 100 kPa（1个大气压）压力下，氧中绝热（热量无增减）的燃烧温度。
② 锆之类金属产生的温度接近化学反应中最高的可能温度。

在燃料应用中，金属发生强烈的放热性化学反应，然后生成稳定的氧化物。表 7.10-35 列出了一些氧化物的生成热的数据。比较给出的金属与碳的氧化物热生成值，表明：所有四种金属，单位重量所产生的热量都比碳高。碳是多种通用燃料的基本成分。同时，碳容易点燃、安全、相当稳定、资源丰富、便宜，而且其燃烧产物是气体。

表 7.10-35 无机氧化物的生成热

反 应	生 成 热 /$kJ \cdot mol^{-1}$
$2Al$(固体) + $3/2O_2$(气体) = Al_2O_3	−1 691.5
Mg(固体) + $1/2O_2$(气体) = MgO	−603.2
$Ti(\alpha)$ + O_2(气体) = TiO_2	−955.9
$Zr(\alpha)$ + O_2(气体) = ZrO	−1 100.8
C(石墨) + O_2 = CO_2	−392.2

注：负值表示放出热量。

许多金属-氧系统，它们的燃烧温度都限制在氧化物的沸点以下。铝和镁生成氧化物时都产生大量的生成热，同时分解压很低。所以它们都非常稳定。如下列反应的分解压：



$$Al_2O_3(\text{固体}) \longrightarrow 2Al(\text{固体}) + 3/2O_2(\text{气体})$$

在给定温度下，氧的分压与金属和氧化物相是平衡的，这个平衡氧压力就叫作氧化物的分解压力。同时，它是该氧化物的热稳定性的一个指标。

(1) 固体燃料

为了得到较高的能量，在固体推进剂可加入铝、硼或铍之类的金属粉末。由于铍有毒，现在未使用。用于火箭推进系统的固体推进剂都具有复合结构。它们是由固体氧化剂、固体燃料和聚合燃料粘结剂组成。将之混合、成形为整块药柱。这些药柱的长度为几毫米到几米。通常为圆柱体状，同时具有不同的构型，以利于形成所希望的燃烧形式和速率。近年的进展是开展了混合氧化剂-燃料系统，在金属粉末存在下可自发燃烧。

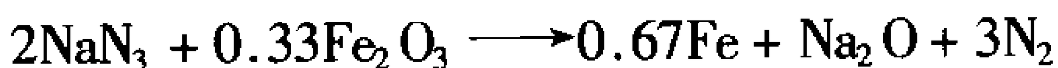
高氯酸铵是用于固体推进剂的主要氧化剂，但硝酸铵也有一些特殊应用。粘结剂的实例有末端是羧基或羧基之类化学活性基的聚酯、聚醚及聚丁二烯。用铝作固体推进剂的燃料有两个优点，它的燃烧能高和在燃烧时能将水和二氧化碳还原成分子量（MW）较小的气体。气体分子量小是所希望的，因为，推进剂产生的能量与生成气体的平均分子量的平方根成反比。例如，双原子氢（MW = 2)，一氧化碳（MW = 28）和双原子氮（MW = 28）的混合物的能量比水（MW = 18)、二氧化碳（MW = 44）和双原子氮（MW = 28）的混合物大。缺点是汽化和点火困难，燃烧速率低，生成的反应产物密度比金属高，而且常常燃烧效率较低。

宇宙飞船用固体火箭助推器的燃料，是在橡胶粘结剂中将铝粉同高氯酸铵相混合制成的。其重要之处在于粘结剂混合物中铝粉的粒度，特别是颗粒分布。作为火箭燃料的铝具有非常高的比推力。但是，铝在固体火箭应用中，也存在一些明显的缺点，铝缺少可控性，不能加快或减慢。为控制速度，推荐发动机使用浆状铝粉，即将铝粉同合适的氧化剂相混合使用。

(2) 铁粉

作为燃料源，铁粉有几项新颖的应用。在用氢还原铁氧化物的可逆反应中，建议将铁粉看作能量储存介质。在接近 1 000℃的温度下，易于发生还原反应，并产生水蒸气。然而，在 300℃附近，有利于发生逆向反应，水蒸气将铁氧化，同时释放出氢。这是粉末冶金零件蒸气处理的原理。曾建议将铁粉用作汽车燃料，使水蒸气通过加热的铁粉床和燃烧产生的氢，再将氧化的铁粉集中起来重新进行还原。

汽车气囊增压泵使用叠氮化钠和二氧化二铁作推进剂。在这项应用中，产生的气体是惰性的，这一点很重要，因为在使用时气体将排放到车的内部。反应方程式如下：



$$2NaN_3 + 0.33Fe_2O_3 \longrightarrow 0.67Fe + Na_2O + 3N_2$$

早期的增压泵要么放气时太容易爆炸，要么燃烧太慢。通过调整粉末组分的粒度分布，可以控制燃烧速率。

在寒冷气候下用的取暖炉手就是用铁粉作为燃料。因为铁在缓慢速率和易控的方式进行氧化，所以这类装置容易制造，成本低廉和安全。这项应用的一种推广是现在用的封装食品的自身加热容器。这些产品起初是为军队开发的，但在消费者市场上得到了广泛应用。

(3) 铝的技术要求

在推进剂、炸药、烟火和燃烧弹方面，使用最广的金属粉末是雾化铝粉。影响铝粉性能的最重要因素是制造方法、化学纯度或等级、粒度或粒度分布、表面积及松装密度。球形和片状粉末都在使用。片状铝粉是在可控条件下，用研磨普通的雾化铝粉生产的。一些片状粉末都涂覆有一层硬脂酸。因此，在含水的环境中，具有良好的不生成气体的稳定性。

采用特殊处理除掉超细粉末，以减少片状粉末中超细粉尘的危害。处理方法是加入标称值为 0.1% 的聚四氟乙烯。加工后，聚四氟乙烯将片状铝粉轻微地粘在一起，从而可防止产生粉尘。进一步加工成浆料时，将破坏聚四氟乙烯的连结，将粉末恢复至其有效状态。这种处理不会破坏片状颗粒

上硬脂酸涂层的完整性，同时粉末仍保持良好的促燃性能。

(4) 镁粉

第二次世界大战期间，镁粉被大量地用于信号弹和炸药，从而受到重视。现在镁粉用于：

1) 制造格氏 (Grignard) 试剂，有机金属卤化物，如氯化镁乙酯 (C_2H_5MgCl)，用于有机合成、生产药品，香料和其他精细化学制品；

2) 进行化学还原，如在铍和铀制造中；

3) 用作闪光灯和闪光弹的光源；

4) 改变其他金属的冶金性能，如在生产球墨铸铁中和用于高炉热铁水的脱硫；

5) 用作电焊条熔剂中的添加剂。

一度曾用镁粉挤压过结构用型材。但现在已不再用镁粉生产这类零件了。

虽然一些含铝高达 50% 的镁-铝合金粉也用于制造照相闪光弹和用于热铁水脱硫。但几乎所有镁粉都是由纯镁生产的。镁粉是用各种方法粉碎固态或液态金属生产的。

用刨削和铣削生产的镁粉都用于军用信号弹，焰火和铀的生产。另外，这些粉末还在化学和医药工业与在炼铁和炼钢工业中，用作脱硫剂及用作灰口铸铁球化的孕育剂。制造照明弹用的 -325 目的镁粉，是用研磨法生产的。

在小范围内，一直在用镁粉作为固体燃料推进剂。同铝粉相比，镁粉的比推力小，并且在处理细镁粉时，危险性大。采用镁-铝混合粉颗粒可降低团聚的趋势。而比推力随镁含量增加而降低。

镁粉的重要性能有形状、化学成分、粒度及松装密度。关于形状和化学成分要求分别见表 7.10-36 和表 7.10-37。

表 7.10-36 镁粉的类型和形状

类 型	镁①/%	形 状
Ⅰ类，牌号 A	99.80 min	刨屑、车屑、薄片或三者的组合物
Ⅰ类，牌号 B	②	刨屑、车屑、薄片或三者的组合物
Ⅱ类	99.80 min	边缘圆滑的长方形碎屑状颗粒
Ⅲ类	99.80 min	粒状或球状颗粒
Ⅳ类	95.50 min	刨屑、车屑、薄片或三者的组合物

①在生产的库存产品；②满足技术条件要求。

表 7.10-37 对镁粉化学成分的要求

化学成分要求	组成/% (质量分数)				
	Ⅰ类		Ⅱ类	Ⅲ类	Ⅳ类
	牌号 A	牌号 B			
105℃下的挥发物 max	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
油和脂 max	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
碳化物 max	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
硫酸不溶物 max	0.15	—	0.15	0.15	0.15
金属铁 max	0.05	—	0.05	0.05	0.05
三氧化二铁 max	0.25	—	0.25	0.25	0.25
铝① max	—	0.10	—	—	2.50
金属镁 min	96.0	—	96.0	98	95.50
铝加金属镁 min	—	96.0	—	—	—

① 按纯铝的百分数计算，而不是按氧化铝 (Al_2O_3) 或其他化合物计算。

(5) 锰

锰粉用于延迟炸药筒 (牌号 1) 和烟火混合物 (牌号Ⅱ和Ⅲ)。延迟炸药筒是由点火药 (一种用撞击可起爆的炸药)、以预定速度燃烧的点火药 (延迟柱或延迟导火线)、将延迟柱的能量传递给主炸药的传送药和主炸药本身所组成。表 7.10-38 中列出了对锰粉的要求。

表 7.10-38 对锰粉的要求

化学和粒度要求	组成 (质量分数) /% ≥		
	牌号 1	牌号 2	牌号 3
总锰量	99.5	98.0	95.0
金属锰	99.0	—	—
粒度			
-200 目筛	—	98.0	99.0
-230 目筛	100	—	—
-325 目筛	98	—	—
颗粒直径 < 10 μm	50 max		

(6) 钨

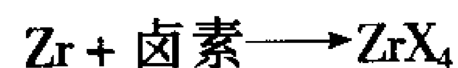
钨粉主要用作长时间燃烧延迟组合物中的燃料。在这一部分后面，将讨论这些组合物，其燃烧时间都大于 8 s/cm。粒度分布列于表 7.10-39。

表 7.10-39 钨粒的粒度分布

粒 度 分 布	质量分数/%			
	供货状态		实验室球磨	
	min	max	min	max
Ⅰ型，团聚钨粉				
0~5	6	18		
5~10	22	38		
10~15	20	35		
15~20	12	25		
20~25	0	25		
Ⅱ型，非团聚钨粉				
0~1	0	2	0	5
1~2	1	5	1	11
2~3	5	14	10	20
3~4	10	20	15	27
4~5	11	23	15	27
5~6	11	21	10	20
6~7	8	17	4	12
7~25	余量	余量	余量	余量

(7) 锆

锆粉用于烟火和特种点火组合物。在某些方面，锆粉的燃烧性状与铝不同。锆燃烧时，氧化物 (ZrO_2) 是一种稳定的燃烧产物，它溶于熔融锆金属中，并可能与氮反应生成不稳定的中间化合物。锆比铝容易着火，这可能是由于氧化锆的保护层不如氧化铝。铝是在着火前熔化，而锆颗粒是在熔化前着火。锆与各种氧化剂都发生强烈反应。反应式为



$$Zr + 卤素 \longrightarrow ZrX_4$$

上式是一种自持放热性反应，可在较低温度下起始。

对锆的化学成分的要求列于表 7.10-40。表 7.10-41 中列出了两种极为重要的锆粉的粒度与粒度分布，Ⅱ类 1 级锆粉的平均粒度要求为 2.5 μm ± 1.0 μm，2 级为 2.0 μm ± 0.3 μm，

3级为3.0 μm±1.0 μm，灼烧增重百分率是锆粉的另一重要参数。灼烧增重百分率是锆试样于坩埚中以Meker燃烧器充分加热15 min时增加的重量百分数。Ⅱ类1、2、3级锆粉的灼烧增重要求为30.2%～33.0%，4级为30.0%～33.0%。

表7.10-40 对锆粉的化学成分要求

化学成分要求	化学成分（质量分数）/%				
	Ⅰ类	Ⅱ类			
		1级	2级	3级	4级
总锆 min	96.0	94.0	95.0	95.0	94.0
钙 max	0.05	0.05	0.05	0.05	0.10
铁 max	0.30	0.20	0.03	0.05	0.20
铝 max	0.10	0.30	0.15	0.10	0.30
氧 max	0.20	0.20	0.20	—	0.17
氯化物中Cl max	0.03	—	—	—	—
硅 max	0.10	—	—	—	—
锡 max	0.75	—	—	—	—

表7.10-41 对锆粉的粒度要求

颗粒尺寸/μm	筛/目	组成（质量分数）/%		
		1级	2级	3级
Ⅰ类				
840	-20	99 min		
250	-60	5max		
177	-80	—	100	—
149	-100	—	98 min	—
88	-170	—	…	100
74	-200	—	50 max	98 min
44	-325	—	25 max	—
<20	①	—	—	—
<10	①	—	2.0 max	10.0 max
Ⅱ类				
125	-120	100	100	99.5 min
74	-200	99 min	99 min	—
20	-26②	96 min	96 min	—
<9	①	85 min	85 min	—
3	①	70～90 min	70～90 min	—
0.75	①	12～30	12～30	—

①亚筛颗粒尺寸。②Buckbee Mears筛。

在锆的储存和运送中都有安全问题，所以在容器上贴上特殊标记和商标很重要。对于锆的这些特殊标记和商标要求写明：

1）锆金属粉（至少含25%水）；

2）危险！可燃固体。若含水量等于或低于10%时，可能发生爆炸；

3）仓库中保持潮湿——干粉会由于摩擦、静电或发热而着火；

4）不得用任何工具从容器中分散或取出材料；

5）远离灼热、火花和明火；

6）防止冷冻；

7）泄漏时，要保持潮湿并小心搬开；

8）起火时，用泡沫型灭火器或砂子焖熄；

9）不得用四氯化碳、二氧化碳灭火器或水灭火；

10）搬运时要戴好护目镜或面罩，并穿上防火服。

（8）钛

钛基烟火的热点火可通过将金属分装在钛氧化物中来控制。当加热粉末时，氧化物溶解形成活性表面。

4.5 填充物

许多材料都用金属粉末作填充物，例如聚合物、环氧树脂或其他黏结剂系统。金属粉末作为聚合物的添加剂是最常见的。用30%普通水泥同70%铁粉相混合能制成强度极高的油灰腻子填料。这种廉价材料可用来修补机器底座、水泥中的孔洞、及固定柱子与支撑座。有些核反应容器外壳使用的混凝土也添加有铁粉，以提高密度、强度和吸收中子的能力。

在聚合物和粘结剂中，大量使用金属粉末作为填料。将预合金化青铜粉加入到聚四氟乙烯和其他塑料中，以赋予强度和耐磨性。许多高强度环氧树脂粘结剂也含有细小的金属粉末颗粒。和任何金属颗粒增强系统一样，金属颗粒的作用是，在裂纹扩展期间，增加裂纹路径长度和吸收能量。除此之外，由于增高了导热性和抗蠕变性，还可改进材料的高温性能。高温硅酮粘结剂和密封胶为了增大导热性也加有铜粉或纤维。生产硅酮时也用铜粉作为催化剂。

最价廉的青铜铸件，尤其是青铜铸像和雕像，都不是用熔融青铜铸造的，而是用掺加于塑料黏结剂中的铜粉、青铜粉、或黄铜粉充填于橡胶模中制造的。

用掺加在塑料粘结剂中的铁粉和其他金属粉末可制造吸收雷达的隐身涂层。雷达波由于在涂层内反复进行内部反射和吸收而被截留与消除。

将金属粉末加入聚合物中，主要是为了改变聚合物的外观和/或物理性能。随着汽车工业和相关领域对重量轻的高性能零件需要的增长，导致用聚合物基复合材料。这些复合物许多都含有金属粉末，以使之具有与被它们取代的零件相同的金属外观。

在其他应用中，为某种特定的最终用途而改进聚合物的物理性能，可用加入金属粉末来改变共价结合的聚合物的绝缘性质或增高电子密度。特种聚合物受影响的物理性能和功能有：

1）导电性；

2）导热性；

3）电磁屏蔽；

4）抗静电表面。

依据最终用途，将金属粉末填充塑料制成了各种不同的形状和尺寸。有薄板状、膜状、棒状、纤维状、模压零件状和液体状。用金属成形工艺，诸如模压、挤压、注射成形、冷拔、深拔、热成形和冲压，生产聚合物。当要求金属粉末在聚合物内形成特定的网络状时，最好选用模压，因为它不会打乱颗粒的相对位置。在这些复合材料中采用的典型聚合物有：聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯（有机玻璃）、聚乙烯、聚碳酸酯、聚氨酯、聚醋酸乙烯酯、聚四氟乙烯、酰胺纤维（尼龙）、环氧树脂和酚醛树脂。填充的金属粉末因用途而异，可能是纯金属粉末，诸如铜粉、镍粉、银粉、铝粉和铁粉，或者是合金粉，如不锈钢粉。

模压的零件通常都是用下列方法制造的。将金属粉和聚合物粉充分混合足够的时间（如在V形混料机内），以便在聚合物粉末表面产生静电荷，而有助于吸引较小的金属颗粒。为使切应变减至极微，将均质混合料模压之后，进行充分加热和加压，以使聚合物颗粒融合在一起，制成要求的形

状。将聚合物的温度控制在高于玻璃转变温度，但不得太高于熔点，以免使聚合物分解。对于分子量极高的（平均分子量为 $2\times10^7\sim8\times10^7$）聚乙烯，成形温度至少应高于熔点50~70℃，以保证颗粒-颗粒的充分熔合和孔隙度最小。一般说来，分子量大时，聚合物的黏度大，成形温度高。聚氯乙烯的典型成形条件是150℃和压力70~100 MPa。要将成形零件中的孔隙度减至极小，控制压力、温度和时间很重要。这种工艺特别适用于成形酚醛树脂之类的热固性聚合物。这时，最终固化发生于加热周期之中。

对于金属和聚合物的混合物也广泛采用挤压和注射成形，因为这些工艺都可以连续生产，同时比模压经济得多。然而，在这些工艺中，聚合物要经受高剪切比，这会使金属颗粒偏析和沿流线取向。当熔融聚合物的两种独立的流型汇合时，剪切通常会使充填的注射成形零件中出现裂纹状发裂线。这些发裂线都位于密度最小区，而且几乎都没有填料颗粒。在凝固时，由于液态聚合物黏附在冷模型表面，注射成形零件表面上成为一层无填料的聚合物层，若需要外表面具有传导性时，则必须将这个表面层除去。

也可将金属粉末弥散于液态聚合物或溶液中，如象含片状铝粉的金属颜料。另外，环氧树脂、聚酯、聚氨酯和硅橡胶之类的注塑树脂的液相中都可含以金属颗粒。在粘稠浆料浇入模型中之前，要用搅拌来进行分散。虽然可调节树脂的粘度，以使偏析最小，但预计还会有一些偏析。然后，加入适当的催化剂，在室温或高温下使树脂固化。为提高复合材料的导电性，曾报道过这种工艺的一种附加精制处理，即用外加磁场使镍颗粒在液相中取向。

4.6 食物增铁用铁粉

现今，估计用于食物加铁的铁用量，约40%为硫酸亚铁（干的），50%为元素铁粉，10%是其他铁盐。水溶性硫酸亚铁资源丰富，且价格便宜，似乎是合适的铁源，但硫酸亚铁和其他盐的反应性太强，会产生诸如臭味、气味、变色、在烘烤或烹调加工中发生化学变化或反应的问题。用氢化植物油之类的食用甘油三酸脂封装硫酸亚铁，可克服其中的一些困难。但实际上并没有得到广泛应用，可能是由于增加成本费用。通常，硫酸亚铁仅只用于贮藏期短的食品。

相反，在食物加铁中，元素铁粉占了用量的50%。这主要是因为在所有食品加铁剂中，铁粉的稳定性较高。铁粉在加铁面粉和面包中用量最大，相应地加铁量约为37 mg/kg和29 mg/kg。看起来数量不大，但美国每年仅用于这些和其他食品的元素铁粉数量就达到了1 000 t。因世界其他各国采用美国标准，铁粉总用量一直在快速增加。铁粉的另一新应用就是家养牲畜饲料增铁，该市场比人类食物增铁的用量更大。

元素铁粉在性能上也有缺陷（虽然不太严重）。例如，使面粉和面包的颜色稍微发灰色；其密度比磨碎的谷物高，如果混合不充分，可能产生偏析。最后，无论什么地方报道的各类工业元素铁粉的相对生物利用率（RBV）都为硫酸亚铁的10%~90%。相对生物利用率（RBV）是用来表示一种铁源医治或防止贫血症的效率。相对生物利用率是指铁源的吸收量与硫酸亚铁之比。经验规定硫酸亚铁的RBV值为100。RBV值较高表明是一个较好的铁源。通常，表面积大的粉末（例如海绵状粉末）RBV值较高。

4.7 改善环境

（1）铁作为浮游生物增长的添加物

铁粉最引人注目的应用之一是与全球变暖问题相关。在大部分热带海洋内，清澈透明的海水是因水中缺少营养素的结果。在世界上，接受日光照射时间最长的地区，主要是由于缺铁，抑制了浮游生物增长。在最近的试验中很清楚地证明了这一点，500 kg可溶解的铁散布到100 km^2 的太平洋水面上，通过显著促进浮游生物增长，可吸收 CO_2 350 000 kg。希望通过埋葬在海底的含碳的浮游生物残骸，能使全球的 CO_2 含量持久性的降低。一直在推荐直接使用铁粉，如果使用较低密度的铁粉（例如海绵状铁粉），或者利用可使生物降解的涂覆，可使铁粉颗粒漂浮在海洋表面附近，然后慢慢地溶解。

（2）毒性排除

六价铬是一种毒性非常强的元素形态。通过在土壤中挖一条深沟，然后填满铁粉，就可将土壤中的六价铬除去。通过沟壁将有污染的水抽走，或者使之自然流去。Cr（V1）通过铁粉床时和Fe反应，生成Cr（Ⅲ）Fe（Ⅲ）羟氧化物，较易除出。通过铁粉催化从过氧化氢中释放出来的活性高的氧，也能有效氧化地下水的碳氢化合物。

4.8 材料替代

（1）制动器衬面

当发现石棉纤维能引起肺癌时，为摩擦材料寻找一种替代石棉的材料就变得很重要了，特别是对于使用量巨大的汽车制动器。现在，所有的前轮驱动的汽车使用的“金属制动器”都是由金属粉末制造的，使用的主要是铁粉，还有铜粉。发现海绵状铁粉，特别是用氢还原的低密度铁粉，不仅是合用的代用品，而且其性能在许多方面远优于石棉。当切开横断面时，就可看到海棉状铁粉末的优异摩擦特性来源于颗粒的许多棱边。不规则海绵状颗粒还具有很高的生坯强度，同球形颗粒相比，在更大程度上锁定在衬垫的粘结剂系统中。

即使容许用金属来代替汽车制动器中的石棉。但在这项应用中使用铜也还有自身的问题。在旧金山海湾地区，近年来铜的含量在增高。产生的原因是来自汽车制动器中的铜。因为制动器磨损时，通过排水管道由雨水将形成的粉尘冲刷到海湾中。铜是一种潜在的生物杀伤剂，但是铜能通过用铁粉置换而被有效地除去。一直在建议用这种工艺来处理排泄的污水。

（2）弹药

最近铅污染已成为人们关注的问题，这可能成为由环保驱动的材料替换的下一个焦点。含铅的弹药和子弹在几个方面严重地破坏环境。在大量的室内射击练习中，由于产生铅烟雾，现已禁止使用铅子弹。作为铅的替代物，在弹药领域中，特别是在运动、狩猎和射击练习等方面，钨-铜和钨-铁复合材料正快速地增长。在运动应用方面，钨组合材料能达到同铅相同的使用性能和射击特性，而早期的钢替代材料达不到这些性能。在军事应用方面，含钨量高的组合材料比其它材料产生的冲击和穿透能量要大得多。

在射击练习和训练方面，为了控制子弹的炸裂，也能将粉末组合材料的子弹制成具有各种不同的易碎性。已设计出对环境无害的钨-铜和钨-铁组合材料，同时提供了安全措施。设计的子弹具有铅的穿透特性，并恰巧在靶板后面炸裂，废料可回收利用。一些军事训练用的弹药，比日常弹药用量大，应离开武器后在短距离内炸裂。城市警察机关也使用易破碎弹药，以免在人群聚集的城市环境中发生子弹跳弹。

4.9 电磁应用

通过用水润湿和喷洒铁粉，可将杂草的种子从谷物种子中分离出来。杂草种子的特性是表面呈多纤维状且可润湿，因此黏附在铁粉上，从而进行磁性分离时，就能将种子中的杂草种子分离出来。

在含有和控制悬浮体的油中悬浮以铁粉，通过环绕的磁场，可进行流体密封。这种密封气密性好，几乎不渗漏油。

在油中悬浮以铁或铁素体不锈钢可制成磁流变流体。磁流变流体用于非常精密的和可调节扭矩的结构及可由电磁控制的制动装置。

由加入弹性聚合物基体内的铁粉颗粒制成磁流变固体。随着施加磁场的变化，这种固体的形状随之发生改变。

美国国家航空和航天管理局开发了一种无活塞压缩机，其原理是通过隔离的铁素体不锈钢粉末床贯序磁化作用使流体移动。

美国国家航空和航天管理局的另一发明：充填银的环氧树脂可用于几种电涌放电器。通过改变充填银的数量，可将这种材料制成在低电压时是绝缘体，而在预定的较高电压下，又可转变成低电阻导体，遇到任何意外的电压峰值时，会分流接地。

编写：黄继华（北京科技大学）
万新梁（北京有色金属研究总院）

参考文献

1 Peter K Johnson P/M Overpowers Competitive Materials. International Journal of Powder Metallurgy，2001，37（4）：43
2 日本粉末冶金工业会．粉末冶金．平成12年度日本粉末冶金工业会年报，2001
3 Peter Causemann. Shock Absorbers-a PM Success Story. PIPR，1997，52（1）：30
4 陈志钜，陈华生．粉末冶金避震器零件概要说明．（台）粉末冶金会刊，1994，19（1）：60
5 Konig W，Rober G，Vossen K et al. Powder Forging of Helical Gears for Car Manual Gear Boxes-concept and Properties. MPR，1990，45（4）：269～273
6 Whittaker D. Powder Metallurgy for Gear Production：Current status and Potential Future Trends. Material & Design，1991，12（2）：97～101
7 Saheb S and Gopinath K. Tooling for Powder Metallurgy Gears. Powder Metall. Sci. Technol，1991，2（3）：25～42
8 Prucher T and Sanderow H. Surface Fatigue of P/M Alloys，Characterization，Testing，and Quality Clntrol. Vol2. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials. MPIF，1994：99～111
9 渡边优尚．烧结含油轴承．粉末冶金技术，2002，20（3）：121
10 李柱国主编．内燃机滑动轴承．上海：上海交通大学出版社，2003
11 曲扬等．自润滑轴承的特性及其在水电站水轮机中的应用．水利科技与经济，2002，（3）：55～56
12 孙晓丽，刘勇兵，陆有等．粉末冶金高温金属基固体自润材料．粉末冶金技术，2003，21（2）：86～91
13 王莹等．含硫镍合金的研制及其高温摩擦学特性．摩擦学报，1996，16（4）：289～297
14 李溪滨等．粉末冶金金属固体自润滑材料摩擦学行为．润滑与密封，1999，（6）：53～55
15 美国金属学会主编．金属手册．第九版：第七卷，粉末冶金．韩凤麟主译．北京：机械工业出版社，1994
16 中国机械工程学会，中国机械设计大典编委会．中国机械设计大典：第4卷，机械传动设计．南昌：江西科学技术出版社，2002
17 袁国洲，张兆森．重载荷机械制动铁铜基摩擦材料的研制．粉末冶金技术，1999，19（3）
18 任志俊．粉末冶金摩擦材料的研究发展概况．机车车辆工艺，2001，（6）：12
19 张兆森．一种铁-铜基干式摩擦材料的研制．非金属矿，2002，21（1）
20 王零森等．基体成分对铜基摩擦材料性能的影响．中南工业大学学报，1996，27（2）
21 温诗铸，黄干著．摩擦学原理．北京：清华大学出版社，2002
22 汤慧萍，张正德．金属多孔材料发展现状．稀有金属材料科学与工程，1997，26（1）：1～6
23 严量力，魏寿庸．有色金属进展：第六卷，长沙：中南工业大学出版社，1995
24 文命清，隋贤栋等．金属膜的研究进展．材料导报，2002，16（1）：25～27
25 郝彤．赛普特不锈钢膜分离系统及应用［J］．膜科学与技术，1998，18（6）：25～27
26 郝继华，王世昌．气体分离膜成膜技术及成膜机理的研究进展．高分子通报，1997，（9）：166～172
27 Van Reis R，Zydney A. Membrane Separations in Biotechnology［J］. Current Opinion in Biotechnol，2001，12：208～211.
28 薛俊利，许锡恩．化学气机沉积法制备无机分离膜．膜科学与技术，1997，17（3）：19～29
29 Venkatara man V K，Rath L K，Stern S A. Potential Application of Microporous Inorganic Membranes to the Separation of In-Dustrial Gas Mixture. Key Eng Material，1991（61，62）：347
30 Li Z Y，Maeda H，KUSAKABE K，et al. Preparation of Palladium-silver Alloy Membranes for Hydrogen Separation by the Spray Hydrolysis Method［J］. J Membr Sci，1993，78：247～254
31 Shun J，Grandjeen B P A，Neste A V，et al. Catalytic Palladium-based Membrane Reactors：A Review［J］. Can J Chem. Eng，1991，69：1036～1060
32 顾林，邱世庭等．烧结金属多孔滤材技术综述［J］．流体机械，2002，30（2）：30～35
33 罗建军，赵长兴．大面积粉末烧结不锈钢多孔板的焊接裂纹．过滤与分离，1996，（2）：426～448
34 王建永，周济，汤慧萍．金属丝网与金属粉末复合制备多孔过滤元件．见：2003年全国粉末冶金学术会议文集．长沙：中南大学出版社，2003
35 张清，王建永，汤慧萍等．梯度复合型烧结多孔材料制备方法的研究，见：2003年全国粉末冶金学术会议文集．长沙：中南大学出版社，2003
36 黄培云．粉末冶金原理（第二版）．北京：冶金工业出版社，1999
37 曾德麟．粉末冶金材料．北京：冶金工业出版社，1999
38 史久熙．电触头材料的技术发展和回顾．粉末冶金工业，1999，9（3）：37～40
39 林景兴，刘崇琳．我国粉末冶金电工材料的现状及展望．粉末冶金技术，1992，10：36～43
40 H. Kippenberg. Use of Tungsten for Contacts in Slectrical Devices. Proceedings of the Tth Intermaltional Tungsten Symposium. Glslar：1996，312～316
41 吕大铭．我国的钨铜、钨银材料的应用与发展．中国钨业，1999，14（5～6）：182～185
42 Dr. Lukas Zehnder. Tungsten Based Materials in High-Valtage Switchgear. Proceedings of the Tth International Tungsten Symposium. Goslar：1996，317～335
43 吕大铭．真空开关和电子器件用钨铜材料．粉末冶金工业，1998，8（6）：32～35
44 周武平，吕大铭，张桂芬．CuCr、CuCrFe真空触头材料．高压电器，1992，28（5）：55～59
45 W P Zhou，D M Lü. Electric Characteristic of Cu-Cr-Fe System Vacuum Contact Materials. Proceedings of the Second International Conference on Slectrical Contacts，Arcs，Appratus and their Applications. Xi'An：Shanxi Scientific Technology Press，1993，368～372
46 周文元，吕大铭，周武平．热处理对CuCr，CuCrFe真空触头材料组织及性能的影响．高压电器，1998，34（2）：14～17

47 本間基文，杉本諭．ハード磁性材料Ⅱ．日本応用磁気學會志，2001，25（11）：1580～1588
48 本間基文，杉本諭．ハード磁性材料Ⅲ．日本応用磁気學會志，2001，25（12）：1625～1640
49 University of Dayton. High Temperature Permanent Magnets. 美國，授極的發明專利，US6451132.2002，9，7
50 金子裕治．高磁力·高耐熱性とモつNd-Fe-B系燒結磁石．工業材料，2003，51（2）：46～49
51 佐藤和生．Nd-Fe-B系燒結磁石の高特性·高機能化．工業材料，2003，51（2）：50～53
52 清水元治．濕式成形法による高性能Nd-Fe-B系燒結磁石．工業材料，2003，51（2）：42～45
53 御手洗，浩成，本藏桜信．水素處理による高磁力·高耐熱性をそづ自動車用异方性ボンド磁石．工業材料，2003，51（2）：28～33
54 大松澤亮，村重公敏，入山恭彦．趨急冷法により作制レたSmFeNの構造と磁気特性．電気制鋼，2002，73（4）：235～241
55 石川尚．高性能Sm-Fe-N系异方性ボンド磁性材料．工業材料，2003，51（2）：34～37
56 で世正博，新藤千夫，岩崎克典，岡島弘，谷川茂穗．耐食性，耐熱性に優れたSmFeNボンド磁石の開発．まていめ，2002，41（2）：117～119
57 入山恭彦．高磁力·高耐食、高耐熱性をそつSm-Fe-N系等方性ボンド磁石．工業材料，2003，51（2）：38～41
58 Capus J M. PM Soft Magnets in New Applications. Metal Powder Report，2002，(1)：20～21
59 草加勝司，今岡鍵，近藤鐵邊．Fe-Si系復合磁性合金の磁気特性とSi量および燒結條件の關系．粉體および粉末冶金，2000，47（2）：195～202
60 加藤哲男，倉田規義，包于畜，草加勝司．Fe-P添加燒結12.5Cr-Fe磁性合金の組織と磁気特性．粉體および粉末冶金，1997，44（2）：179～184
61 加藤哲男，草加勝司，包于畜，下條正隆．粉體および粉末冶金，1997，44（7）：678～685。
62 岸本芳久，槙田雅巳，山下治．スプレ一造粒粉末を用いた燒結センダストの磁気特性．粉體および粉末冶金，1998，45（1）：1036～1041
63 三浦秀士，藤田慎治，藤田政ロ，二宫隆二．MIMプロセスにおけるFe-50mass%Niの磁気特性改善．粉體および粉末冶金，2000，47（12）：1261～1266
64 Hideshi Miura，Mari Yonetsu，Junko Nuka. Effect of Different Types of Powder on the Magnetic Properties of Injection Molded Sendust Alloys. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy，1999，46（8）：858～864
65 尾崎由紀子，植田正輝，藤長政志．壓粉磁芯の初透磁率にぼす鐵粉の壓密化舉動の影響．粉體および粉末冶金，2000，47（7）：711～716
66 石原千生，淺香一夫，浦尾亮一．壓粉磁心の鐵損低減方法の研究．粉體および粉末冶金，2002，49（1）：14～18
67 Narasimhan K S. 'More Powder' Call Sparks Soft Compact Research. Metal Powder Report，2003，(5)：12～21
68 Capus J M. Soft Magnetics for the 42Volt Autos of the Future. Metal Powder Report，2003，(6)：40～42
69 田島伸，服部毅，堀田升次，近藤千夫，岡島博司，東山潔，岸本秀史．金型潤滑温間成形法によソ作制した高密度壓粉磁心（HDMC）の特性．粉體および粉末冶金，2003，50（7）：577～583
70 淺香一夫，石原千生，馬場升，三谷宏幸．直流送電システム用アノードソアクトル壓粉磁心．粉體および粉末冶金，2000，4（7）：705～710
71 大同特殊鋼（株）．Fe-Si-Al系壓粉磁芯用軟磁性粉末（Adjustalloy）．電気制鋼，2002，73（4）：287～288
72 Alves F，Ramiarinjaona C，Be'renguer S，Lebourgeois R，Waeckerle'T. High = Frequency Behavior Magnetic Composites Based on FeSiBCuNb Particles for Powder Electronics. IEEE Transactions on Magnetics，2002，38（5）：3135～3137
73 桜田新哉，津田井昭彦，新井智久．120（kJ/m³）等方性ボンド磁石の開発．粉體および粉末冶金，2003，50（8）：626～632
74 徐国财，张立德．纳米复合材料．北京：化学工业出版社，2002
75 张立德，牟季美．纳米材料和纳米结构．北京：科学出版社，2001
76 王世敏，许祖勋，傅晶．纳米材料制备技术．北京：化学工业出版社，2002
77 朱屯，王福明，王习东．国外纳米材料技术进展与应用．北京：化学工业出版社，2002
78 成会明．纳米碳管制备、结构、物性及应用．北京：化学工业出版社，2002
79 柯扬船．聚合物-无机纳米复合材料．北京：化学工业出版社，2003
80 李玲，向航．功能材料与纳米技术．北京：化学工业出版社，2002
81 朱静等．纳米材料和器件．北京：清华大学出版社，2003
82 顾宁，付德刚，张海黔．纳米技术与应用．北京：人民邮电出版社，2002
83 曹茂盛，关长斌，徐甲强．纳米材料导论．哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，2001
84 林增栋，高巧君．金刚石表面金属化技术．物理，1990，119（158）
85 林增栋，高巧君．金属与金刚石粘结技术及应用．物理，1990，119（7）
86 林增栋，高巧君，彭晓芙．金刚石表面金属化机理与金刚石薄膜的生长．超硬材料，1990，3：1～8
87 林增栋．金刚石—金属工具的发展与现状．粉末冶金技术，1992，10（增刊）：65～84
88 印红羽，张华诚．粉末冶金模具设计手册．二版．北京：机械工业出版社，2002
89 郭志猛等．超硬材料与工具．北京：冶金工业出版社，1996
90 王泰生．金刚石烧结制品．北京：中国标准出版社，2000
91 孙毓超．金刚石工具与金属学基础．北京：中国建材工业出版社，1999
92 罗锡裕等．提高金刚石及工具性能的一些技术思路．见：2003年全国粉末冶金学术会议论文集．长沙：中南大学出版社，2003
93 J J Fischer and J H Froes. Mechanical Alloying Spreads its Wings. Advanced Materials Processing，1990，(10)：43
94 K Schnizke，J Wecker and M Katter. Sm-Fe-Ti Magnets With Room Temperature Coercivities Above 50kOe. Appl. Phys. Lett.，1990，56（6）：587
95 G Le Caer，E B Grosse，A Pianelli，E Bouzy and P Matteazzi. Mechanically Driven Sythesis of Carbides and Silicides. J Mater Sci.，1990，25：4726

96 A Calka and A P Radinski. Universal High Performance Ball Milling Device and Its Application for Mechanical Alloying. Mater Sci Eng, 1991, 133: 415

97 C. Suryanarayana. Mechanical Alloying and Milling. Progress in Materials Science 46 2001, 1～184

98 梁国宪．机械合金化形成二元非晶态合金过程的研究：[博士学位论文]．哈尔滨：哈尔滨工业大学，1992

99 W Schlup and H Grewe. Nanocrystalline Materials by Mechanical Alloying. Int. J. of Materials and Product Technology, 1990, 5 (3): 281

100 B SMurty, M M Rao and S Ranganathan. Synthesis of Amorphous Phase in Ti-Ni-Cu System by Mechanical Alloying. Scripta Metallurgica, 1990, 24: 1819

101 H Miura, S Isa and K Omuro. Preparation of Fe-Ni-based Metal-Metalloid Amorphous by Mechanical Alloying and Mechanical Grinding Methods. Jpn J of Appl Phys, 1990, 29 (2): 339

102 于振兴．镁基纳米晶储氢复合材料性能研究：[博士学位论文]．哈尔滨：哈尔滨工业大学，2002

103 Yu Zhenxing, Liu Zuyan, Wang Erde. Hydrogen Storage Properties of the Mg-Ni-Cr-Cl_3 Nanocomposites. J Alloys Compo, 2002, 333: 207～214

104 赵韦人，王新林，李平等．一种新型的永磁材料-复相纳米永磁．金属功能材料，2000，7 (4)：29

105 K O' Donnell, J M Coey. Characterization of Hard Magnetic Two-Phase Mechanically Alloyed $Sm_2Fe_{17}N_3/\alpha$-Fe Nanocomposites. J Appl Phys., 1997, 81 (9): 6310

106 G Khelifati, J M Le Breton, L Aymard et al. Recombination of the $Nd_2Fe_{14}B$ Phase After Reactive Milling under Hydrogen of a Nd-Fe-B Powder. J Magn Mater, 2000, 218: 42

107 W Liu, Z D Zhang, X K Sun et al. Phase Transformation, Structure and Magnectic Properties of Nd-Fe-B-V Alloys and their Nitrides Prepared by Mechanical Alloying. J Magn Mater, 2000, 219: 253

108 A G Leatham and A Lawley. The Past, Present and Future Developments of the Osprey Preform Process. In: J V Wood. ed. Proceedings of the First International. Conference on Spray Forming. Neath, U K: Osprey Metals Ltd, 1991, 235

109 李阳，杨滨．金属雾化喷射沉积技术．云南大学学报（自然科学版），2002，24 (1A)：228～235

110 E J Lavernia, J D Ayers, T S Srivatsan. Rapid Solidification Processing with Specific Application to Aluminium Alloys. Inter Mater Rev, 1992, 37 (1): 1

111 A G Leatham. A Progress Review of the Osprey Process since ICSF1. In: J V Wooded. Proceedings of the second Inter Conf on Spray Forming. Camdridge, U K: Woodhead Publishing, 1993, 249

112 张淑英．喷射沉积铝基复合材料组织及性能的研究：[学位论文]．哈尔滨：哈尔滨工业大学，1998

113 范洪波．喷射成形 Al98-3XCu2XFeXNiCe0.5Zr0.5 合金微观组织及力学性能：[学位论文]．哈尔滨：哈尔滨工业大学，1998

114 W kual and J Leupp. Spray Deposition of High Performance Aluminium Alloys via the Osprey Process. Swiss Mater. 1990, 2 (4): 17

115 J Forrest. The Manufacture of Clad Produces Using Osprey Process. In: Proceedings of the third Int Conf on Spray Forming. Cardiff, UK. 1996, 131

116 R D Payne, M A Matteson and A L Moran. The Application of Neural Networks to Spray Forming Technology. Int J Powder Metall, 1993, 29 (4): 345

117 S J Pien, H Ding and M K Chyu. Modeling of the Multi-Phase Transport Phenomena and Solidification in the Spray Formin Process with A Linear Nozzle. In: Proceedings of the third Int Conf on Spray Forming. Cardiff, UK. 1996, 207

118 H K Seok, H I Lee et al. A 3-Dimensional Forming Model of Rod in Spray Forming Method. In: Process of the third Int Conf on Sprey Forming. Cardiff, UK. 1996, 107

119 P C Mathur, S Annavarapu, D Apelian and A lawley. Spray Forming: An Integral Model for Process Understanding and Control, Mater Sci Eng A, 1991, 142: 261

120 G M Trapaga, E F Matthys, J J Valencia and J Szekely. Fluid Flow, Heat Transfer and Solidification of Molten Metal Droplets Impinging of Substrates: Comparison of Numerical and Experimental Results. Metall Trans, 1992, 23: 701

121 P S Grant, B Cantor and L Katgerman. Modeling of Droplet Dynamics and Thermal Histories during Spray Forming. Acta Metall Mater, 1993, 41: 3091

122 P S Grant, P P Maher and B Cantor. Heat Folw in Spray Formed Al-4Cu. Mater Sci Ent A, 1994, 179: 72

123 C Cai, S Annavarapu and R D Doherty. In: J V Wood. ed. Modeling-Based Microstructural Control in Spray Forming. Proceedings of the Second International Conference on Spray Forming. Camdridge, UK: Woodhead Publishing, 1993, 67

124 A Lawley. Atomization: The Production of Metal Powders. Monographs in P/M. Metal Powder Industries Federation, 1992

125 A J Yule and J J Dunkley. Atomization of Melts for Powder Production and Spray Desposition Clarendon Press. Oxford, UK. 1994

126 E J Lavernia and Y Wu. Spray Atomization and Deposition. John Wiley & Sons, 1996

127 C Chen. A Modeling Study for the Design and Control of Spray Forming: Dissertation. Dreel University, 1995

128 V Uhlenwinkel and K Bauckhage. Mass Fluid Profile and Local Particle Size in the Spray Cone During Spray Forming of Steel, Copper and Tin. In: J V Wood. ed. Proceedings of Second International Conference on Spray Forming. Cambridge, JK: Woodhead Publishing, 1993, 25

129 孙剑飞、沈军等．喷射成形镍基高温合金冷却速率的评价．粉末冶金技术，2002，20 (3)：151

130 曹福洋，崔成松等．喷射成形过程工艺参数作用规律的理论预测．中国有色金属学报，1999，9 (2)：213

131 甄子胜，赵爱民等．喷射沉积高硅铝合金显微组织及形成机理，中国有色金属学报，2000，10 (6)：815

132 李周，张国庆等．高温合金特种铸造技术——喷射铸造的研究和发展．金属学报，2002，38 (11)：1186

133 A K Srivastava, R C Anandani et al. Effect of Thermal Conditions on Microstructural Features during Spray Forming. Materials Science & Engineering A, 2001, 587

134 陈振华，蒋向阳，杨伏良等．多层喷射沉积工艺．中国有色金属学报，1995，5 (4)：66

135 傅定发，陈振华．多层喷射沉积工艺的研究现状．材料开发与应用，2001，16 (2)：26

136 徐晓坤，陈桂云．喷射沉积及气体扫描技术制备铝锡-钢双金属复合板材．材料科学与工艺，2001，9 (3)：243

137 杨滨，王锋，黄赞军等．喷射沉积成型颗粒增强金属

基复合材料制备技术的发展．材料导报，2001，15（3）：4

138 杨滨，王锋，黄赞军等．原位反应TiC颗粒对喷射沉积Al-20Si-5Fe合金微观组织的影响．北京科技大学学报，2001，23（1）：24

139 熊柏青．喷射成形技术的产业化现状及应用发展方向．稀有金属，1999，23（6）：425

140 袁晓光，徐达鸣．喷射成形Al-Si-Fe-Cu-Mg合金的微观组织和力学行为．金属学报，1997，33（3）：248

141 崔成松，范洪波．喷射沉积过程对快速凝固Al-Li合金组织形态的影响．兵器材料科学与工程，1996，19（3）：15

142 A G Leatham and A Lawley. The Osprey Process: Principles and Applications. Int J Powder Metall，1993，29：325

143 沈军，李振宇等．喷射成形Cu-Cr-Zr-Mg合金的显微组织及性能．中国有色金属学报，1999，9（Suppl.1）：136

144 田世藩，李周等．喷射成形的发展及其产业化趋势．粉末冶金工业，1999，9（3）：41

145 王军，严彪等．喷射成形技术的发展应用．上海有色金属，2002，23（3）：133

146 孙剑飞，沈军等．喷射成形技术在涡轮盘高温合金的应用．宇航材料与工艺，1999，（2）：12

147 张永安，熊柏青等．喷射成形Zn-27Al-1Cu合金制备滑动轴承．中国有色金属学报，2001，11（3）：438

148 傅积和，孙玉林主编．焊接数据资料手册．北京：机械工业出版社，1997

149 中国机械工程学会焊接学会．焊接手册：第1卷，焊接方法与设备．北京：机械工业出版社，1992

150 徐滨士，刘世参．表面工程．北京：机械工业出版社，2001

151 韩忠，赵晖．热喷涂发展趋势——新型高能高速喷涂方法．材料工程，1996，（3）：8～10

152 周长华，张孝彬．热喷涂技术的现状和发展．材料科学与工程，1998，16（4）：71～73

153 张启运，庄鸿寿．钎焊手册．北京：机械工业出版社，1999